

**INTERDYSCYPLINARNE
BADANIA MŁODYCH
NAUKOWCÓW**

**Pod redakcją naukową
Barbary BALON**

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2024
UIW 48600

Opiniodawcy

Dr hab. inż. Ewa Dostatni, prof. Politechniki Poznańskiej

Dr hab. inż. Adam Marciniak, prof. Politechniki Rzeszowskiej

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**

Zawartość niniejszej monografii stanowią publikacje pokonferencyjne przygotowane przez uczestników konferencji InterTechDOC'24

Redakcja językowa

Mgr Joanna BULSKA

Redakcja techniczna

Ewa TENEROWICZ

Skład i łamanie

Dr inż. Barbara BALON

Projekt okładki

Mgr inż. Adriana Dowbysz

ISBN 978-83-7880-983-8

Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2024

SPIS TREŚCI

Wpływ kompetencji przywódczych na zarządzanie przedsiębiorstwem w Przemśle 4.0	
Barbara Balon	
Rozwój farm wiatrowych w Polsce na przestrzeni lat	
Oliwia Baszczeńska	
Rola mikrocząsteczek płytkowych w regeneracji szpiku kostnego u pacjentów hematologicznych po przeszczepiekrwiotwórczych komórek macierzystych	
Paulina Borzdziłowska, Marcin Wilkiewicz, z Andrzej Smagur	
Pył wulkaniczny jako ryzyko podczas operacji lotniczych	
Katarzyna Brzeska, Iga Przytuła	
Analiza katastrof lotniczych: przyczyny, skutki i strategie zapobiegania	
Artur Budzyński, Adam Jabłoński, Kamil Ulman	
Badania sondażowe opinii społecznej na temat pojazdów elektrycznych	
Wioletta Cebulska	
Polimerowe materiały elektroprzędzone w efektywnej biokatalizie	
Wiktoria CHROMY, Anna WOLNY	
Wspomaganie hydrolizy celulozy obecnej w osadach ściekowych jako metoda intensyfikacji fermentacji metanowej	
Magdalena Ćwierniewicz-Wojciechowska, Grzegorz Cema, Aleksandra Ziemińska-Buczyńska	
Mikroobróbka laserowa w asyście cieczy: projektowanie procesu	
Michał Ćwikła, Jacek Reiner	
Analiza zastosowania wybranych tlenków metali w fotokatalizie błękitu metylowego na przykładzie TiO₂	
Afrodyta Daskalakis, Patrycja Suchorska-Woźniak, Ryszard Korbutowicz	
Kwas borowy jako środek uniepalniający do laminatów poliestrowo-szklanych	
Adriana Dowbysz, Mariola Samsonowicz, Bożena Kukfisz, Piotr Koperniak	
Badania nad wytwarzaniem i charakterystyką dwufunkcyjnego urządzenia na bazie nanodrutów srebra i celulozy do wyczuwania temperatury i wilgotności	
Muhammad Omer Farooq, Almudena Rivadeneyra, Grzegorz Dzido	
Wybrane rodzaje pocisków artyleryjskich o kalibrze 155 [mm]	
Piotr Fudalewski, Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta	
Optymalizacja procesów przetwarzania skanów 3D kikuta przedramienia na zaawansowane modele CAD	
Łukasz Gałeczka, Małgorzata Muzalewska, Marek Wyleżoł	

- Modyfikacja folii LDPE: rola regranulatu i węgla wapnia w strukturze i wytrzymałości wielowarstwowych materiałów opakowaniowych**.....
Tomasz Gliński, Tomasz Tański, Marcin Bilewicz
- Tomografia komputerowa ze skolimowaną wiązką stożkową w celu zmniejszenia niekorzystnych skutków promieniowania rozproszonego**.....
Emilia Grochowska, Grzegorz Ziółkowski, Tomasz Kurzynowski
- Numeryczna ocena wpływu zmiany parametrów geometrycznych skaffoldu na proces różnicowania się komórek mezenchymalnych**.....
Anita Gryko, Piotr Prochor, Eugeniusz Sajewicz, Paulina Bajno
- Porównanie niobu, tytanu i skandu w zastosowaniu jako pierwsza warstwa metalicznych kontaktów omowych do heterostruktur AlGaIn/GaN**.....
Grzegorz Ilgiewicz, Wojciech Macherzyński, Joanna Prażmowska-Czajka, Andrzej Stafiniak, Regina Paszkiewicz
- Badania teorii funkcjonału gęstości pirochlorów RE₂Zr₂O₇: przegląd**.....
Muhammad Jahangir Khan
- Synteza sonochemiczna chalkohalogenków bizmutu i ich właściwości fotoelektryczne**.....
Jakub Jała
- Udoskonalanie procesu logistycznego z wykorzystaniem map procesów**.....
Magdalena Jarzyńska
- Własności mechaniczne napoin z multidrutów CuAl₁₂ oraz CuAl₁₀Ni₁₀ wytworzonych metodą druku 3D**.....
Jarosław Kalabis
- Szkolenie personelu pokładowego jako element systemu zarządzania bezpieczeństwem przewoźnika lotniczego**.....
Ewa Kałużna
- Zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako katalizatorów w syntezie cyklicznych węglanów**.....
Piotr Kania, Agnieszka Siewniak
- Prognozowanie granicy plastyczności dla polipropylenu przy użyciu modelu Cowpera-Symonds'a w niskim zakresie prędkości odkształcenia**.....
Adam Kasprzak
- Nowe pochodne gemcytabiny z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi jako alternatywa celowanego leczenia nowotworu trzustki**.....
Agata Kawulok (Hadryś), Violetta Kozik, Dominika Kwandrans
- Porównanie skuteczności sieci neuronowych typu YOLO w procesie adaptacji grafik dostosowanych do potrzeb osób niewidomych**.....
Mateusz Kawulok, Michał Maćkowski
- Laserowe zgrzewanie transmisyjne w zastosowaniu łączenia polimerów**.....
Maurycy Kempa, Jacek Reiner
- Energia z biomasy odpadowej**.....
Alina Krokoszyńska, Piotr Rutkowski
- Określenie głównych wymagań w odniesieniu do systemu optymalizacji ustawień Układu zawieszenia hydropneumatycznego w bojowych pojazdach gaśnicowych**.....
Krzysztof Ludian, Krzysztof Herbuś, Jacek Szuba
- Budowa strukturalna złączy FSW ze stopu aluminium EN AW-6082**.....
Damian Miara

Pochodne 2-piranonu: zastosowania i możliwości	Angelika Mieszczanin
Zastosowanie enzymów jako katalizatorów w wybranych reakcjach tworzenia wiązania węgiel-węgiel	Wiktoria Mokrosz, Agnieszka Siewniak
Zwiększanie dostępności i użyteczności przestrzeni rekreacyjnych na świeżym Powietrzu dla osób niepełnosprawnych: studium przypadku Strefy Aktywności w Chorzowie, Polska	Najmaldin Al-Taesh, Katarzyna Ujma-Wąsowicz
Ekonomiczne aspekty zastosowania bentonitu jako dodatku paliwowego w bezpośrednim spalaniu biomasy pochodzenia zwierzęcego	Kamil Niesporek, Izabella Maj
Właściwości piezoelektryczne fotoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych	Bartłomiej Nowacki, Krystian Mistewicz, Albert Smalcerz
Hybrydowe źródła energii i systemy magazynowania dla pojazdów elektrycznych zasilanych akumulatorem	Olaseinde David Olagbegi, Jarosław Michalak, Mariusz Stępień
System Bi-modularnych ładunków miotających stosowanych przy wystrzeliwaniu pocisków o kalibrze 155 [mm]	Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta
Analiza parametrów pracy wahaczy hydropneumatycznych w stanach symulowanych usterek w celu określenia założeń do budowy układu przewidywania stanów awaryjnych	Paweł Radzik, Kamil Dworak, Mariusz Galiński
Komercjalizacja w perspektywie finansowej: trendy, wyzwania i możliwości	Wioleta Rakowska, Magdalena Jarzyńska
Wpływ przygotowania powierzchni na klejenie stopów aluminium o wysokiej zawartości magnezu	Beata Rams, Beata Leszczeńska-Madej
Warunki atmosferyczne a celność strzelania	Rafał Sońta, Tadeusz Przygoda
Jak Przemysł 4.0 ograniczył cyfrowe piractwo w świecie muzyki	Magdalena SZCZYRBA
Enzymatyczny rozdział kinetyczny jako zielona metoda produkcji leków	Anna Tabaszewska, Anna Wolny
Wpływ ekstrakcji zębów na transfer obciążeń w żuchwie – analiza numeryczna z wykorzystaniem metody elementów skończonych	Anna Tomaszewska, Piotr Prochor
Logistyczne operacje terminalu kontenerowego portu morskiego jako problem programowania liniowego ze zmiennymi reprezentującymi stopnie prawdy	Daniel Wojtowicz, Krzysztof Puszyński, Adam Gałuszka
Wytrzymałość na ściskanie cementogrunty domieszkowanych pyłem odpadowym oraz włóknami polipropylenowymi	Piotr Wyborski

CONTENTS

The impact of leadership competencies on enterprise management in Industry 4.0	Barbara Balon
Development of wind farms in Poland over the years	Oliwia Baszczeńska
The role of platelet-derived microparticles in the bone marrow of hematooncological patients after hematopoietic stem cell transplantation	Paulina Borzdziłowska, Marcin Wilkiewicz, Andrzej Smagur
Volcanic ash as a risk during flight operation	Katarzyna Brzeska, Iga Przytuła
Aircraft crash analysis: causes, effects and prevention strategies	Artur Budzyński, Adam Jabłoński, Kamil Ulman
Surveys of public opinion on electric vehicles	Wioletta Cebulska
Electrospun polymeric materials for efficient biocatalysis	Wiktoria Chromy, Anna Wolny
Improvement of cellulose hydrolysis present in sewage sludges as a method for intensification of methane fermentation process	Magdalena Ćwiertniewicz-Wojciechowska, Grzegorz Cema, Aleksandra Ziemińska-Buczyńska
Water-assisted laser micromachining: process design	Michał Ćwikła, Jacek Reiner
Application usage of chosen metallic oxides in photocatalysis of methyl blue on example of TiO₂	Afrodyta Daskalakis, Patrycja Suchorska-Woźniak, Ryszard Korbutowicz
Boric acid as an environmentally friendly additive flame retardant for glass/polyester Laminates	Adriana Dowbysz, Mariola Samsonowicz, Bożena Kukfisz, Piotr Koperniak
Research on fabrication and characterization of dual-purpose, silver nanowires (AgNWs)-cellulose-based devices for temperature and humidity sensing	Muhammad Omer Farooq, Almudena Rivadeneyra, Grzegorz Dzido
Selected types of artillery shells of 155 [mm] calibre	Piotr Fudalewski, Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta
Optimization of processing 3D scans of the forearm stump into advanced CAD models	Łukasz Gałeczka, Małgorzata Muzalewska, Marek Wyleżoł

- Modification of LDPE films: the role of regranulate and calcium carbonate in the structure and strength of multilayer packaging materials**
Tomasz Gliński, Tomasz Tański, Marcin Bilewicz
- Collimated cone beam computed tomography to reduce the adverse effects of scattered Radiation**
Emilia Grochowska, Grzegorz Ziółkowski, Tomasz Kurzynowski
- Numerical evaluation of the influence of the changes in scaffold's geometrical parameters on the differentiation of mesenchymal cells**
Anita Gryko, Piotr Prochor, Eugeniusz Sajewicz, Paulina Bajno
- Niobium, Titanium and Scandium comparison in application as first layer to metallic ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures**
Grzegorz Ilgiewicz, Wojciech Macherzyński, Joanna Prażmowska-Czajka, AndrzejStafiniak, Regina Paszkiewicz
- Density Functional Theory Studies of RE₂Zr₂O₇ Pyrochlores: A Review**
Muhammad Jahangir Khan
- Sonochemical synthesis of Bismuth chalcogenides and their photoelectric properties**
Jakub Jała
- Improving the logistics process using process maps**
Magdalena JARZYŃSKA
- Mechanical properties of padding welds produced from CuAl₁₂ and CuAl₁₀Ni₁₀ multiwires by 3D printing**
Jarosław Kalabis
- Cabin crew training as part of an air carrier's safety management system**
Ewa Kałużna
- Use of deep eutectic solvents as catalysts in the synthesis of cyclic carbonates**
Piotr Kania, Agnieszka Siewniak
- Tensile yield strength prediction for Polypropylene using Cowper-Symonds model in the low range of strain rates**
Adam Kasprzak
- Novel gemcitabine derivatives with non-steroidal anti-inflammatory drugs as an alternative targeted treatment for pancreatic cancer**
Agata Kawulok (Hadryś), Violetta Kozik, Dominika Kwandrans
- Comparison of the effectiveness of YOLO-type neural networks in the process of adapting graphics adjusted to the needs of blind people**
Mateusz Kawulok, Michał Maćkowski
- Laser Transmission Welding for Polymer Joining**
Maurycy Kempa, Jacek Reiner
- Energy from waste biomass**
Alina Krokoszyńska, Piotr Rutkowski
- Determining the main requirements for the system for optimizing the settings of the hydropneumatic suspension system in tracked combat vehicles**
Krzysztof Ludian, Krzysztof Herbuś, Jacek Szuba

Structure of FSW joints made of EN AW-6082 aluminium alloys	Damian Miara
2-pyranone derivatives: applications and possibilities	Angelika Mieszczanin
Use of enzymes as catalysts in selected carbon-carbon bond formation reactions	Wiktoria Mokosz, Agnieszka Siewniak
Enhancing Accessibility and Usability of Outdoor Recreation Spaces for Individuals with Disabilities: A Case Study of the Activity Zone in Chorzów City, Poland	Najmaldin Al-Taesh, Katarzyna Ujma-Wąsowicz
Economic aspects of using bentonite as a fuel additive in the direct combustion of animal-derived biomass	Kamil Niesporek, Izabella Maj
Piezoelectric properties of photocurable polymer nanocomposites	Bartłomiej Nowacki, Krystian Mistewicz, Albert Smalcerz
Hybrid Energy Sources and Storage Systems for Battery Electric Vehicles	Olaseinde David Olagbegi, Jarosław Michalak, Mariusz Stępień
Bi-modular propelling charge system used in the launch of 155 [mm] calibre projectiles	Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta
Analysis of the operating parameters of hydropneumatic suspension unit in simulated fault states in order to determine the assumptions for the construction of a failure prediction system	Paweł Radzik, Kamil Dworak, Mariusz Galiński
Commercialization in the new financial perspective: trends, challenges and opportunities	Wioleta Rakowska, Magdalena Jarzyńska
Influence of surface preparation on the bonding of aluminium alloys with high magnesium content	Beata Rams, Beata Leszczyńska-Madej
Weather conditions and shooting accuracy	Rafał Sońta, Tadeusz Przygoda
Industry 4.0 has reduced digital piracy in the world of music	Magdalena Szczyrba
Enzymatic kinetic resolution as a green method of drug production	Anna Tabaszewska, Anna Wolny
The impact of tooth extraction on load transfer in the mandible – numerical analysis using the finite element method	Anna Tomaszewska, Piotr Prochor
Seaport container terminal logistic operations as a linear programming problem with variables representing degrees of truth	Daniel Wojtowicz, Krzysztof Puszyński, Adam Gałuszka
The influence of polypropylene fibers and waste dust on the compressive strength of cement soils	Piotr Wyborski

Barbara BALON¹

THE IMPACT OF LIDERSHIP COMPETENCIES ON ENTERPRISE MANAGEMENT IN INDUSTRY 4.0 INTRODUCTION

The agility of the environment, rapid technological changes, and the strong development of globalization mean that manufacturing companies, in order to remain visible on the market, must achieve the highest possible competitive advantage. The most important goal of modern manufacturing companies is to maintain the productivity potential of a mature industrial economy using information technologies, particularly machine learning [1] and intelligent devices. In addition, continuous technological progress, the introduction of innovative products, the use of innovative technologies, as well as the information revolution and breakthrough technologies create conditions that require changes in the way companies are managed. These phenomena are referred to as the fourth industrial revolution or Industry 4.0. The key factors driving Industry 4.0 are technology, human capital, global trade, and networks [2]. These technologies, especially artificial intelligence, are replacing human work wherever it involves routine tasks (mainly those related to working with data). Previous industrial revolutions transformed the skills and competencies of manual labor, and the same process will characterize the current digital revolution. Competencies once considered essential are now less important. Competencies that distinguish human work from the work of IT systems, robots, or artificial intelligence are becoming increasingly important because these competencies will allow companies to succeed in building a factory that is consistent with the assumptions of Industry 4.0. Industrially developed countries are already experiencing the effects of the transformation caused by the implementation of Industry 4.0 in their production environments. It is expected that in the next few years, changes will spread throughout the world, including developing countries. The areas affected by the transformation concern the production environment, but will also affect the work of management staff and employees themselves [3]. According to a study by [4] there is no way to completely replace human work with machines or artificial intelligence, but automation and robotics will significantly change the labor market. Automation, robotics and artificial intelligence create new opportunities for employees, new

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

jobs and eliminate difficult working conditions for humans. Following the assumptions of Industry 4.0 by manufacturing companies leads to strengthening and creating an accelerated change in productivity by organizations, which can be achieved thanks to the new leadership style of Industry 4.0. The fourth industrial revolution motivates leaders to create a diverse network of internal and external stakeholders in order to provide different perspectives of action, access to new information, and use innovative approaches to solve problems [5].

In the context of digital transformation, knowledge has become a mandatory resource, and the key competence of employees is the way and speed of its acquisition and proper use. The labor market, which is shaped by the processes of automation and robotization, needs employees who, based on advanced cognitive, social, and technical competencies (including digital ones), will be able to adapt their skills to the dynamically changing expectations of employers.

The aim of this review article is to present, based on the literature and available social and scientific research, the impact of management leadership competencies and requirements for employees on the changes taking place in modern industry.

Management in Industry

Comprehensive and agile enterprise management consists of two main elements: the selection of appropriate management instruments and adaptation to changes in the external environment, taking into account the competitiveness of companies. The most commonly used tools in the framework of functioning in Industry 4.0 are [6]:

- devices operating on the basis of robotization and production automation;
- development and prototyping;
- highly advanced analytical tools;
- introduction of new products to the market.

The fourth industrial revolution has accelerated the implementation of modern solutions in the area of production competitiveness and has given additional dynamics to the processes of constant adaptation of enterprises to technological changes. The use of modern technologies and supplementing them with available knowledge, skills, and experience of employees allows for the implementation of new directions of activity and the development of effective business models in the management of the organization [7]. In terms of process management of an industrial enterprise, it is necessary to implement modern tools, which has become an obligation. The tools that are key to implementing and operating in the area of Industry 4.0 are all those that support the digitization and computerization of production processes. Without implementation and mastering them by leaders, and subsequently, industrial workers, there is no possibility of efficient functioning within the modern production space. Conscious leaders

realize that omitting these tools will result in a lack of competitiveness among the industrial sector and will lead to the bankruptcy of companies. The most important tools used in Industry 4.0 include:

- Cyber-Physical-Systems;
- Internet of Things;
- Internet of Everything;
- Internet of Service;
- Big Data;
- Manufacturing Execution System;
- Cloud Computing;
- Digital Twin;
- Cybersecurity Systems;
- Advanced Simulations;
- Virtual Reality;
- Augmented Reality;
- Integration of IT Systems;
- Artificial Intelligence;
- Industrial Internet of Things;
- Radio Frequency Identification;
- Open Communication Standard.

It is worth emphasizing that a necessary requirement for the development of modern enterprises is also the development of a development strategy that operates on the basis of a process management approach. In process management, talent management systems should be created and a human resources management strategy should be used while ensuring the necessary resources used in the change processes [8].

Human resources and their competencies

Industry 4.0 has caused a change in the market demand among employees. Modern employers in the manufacturing industry recruit employees who possess the skills to combine automation and robotics with IT. They undertake these activities mainly to prepare their companies and staff for the new challenges brought by Industry 4.0. "Intelligent enterprises" increasingly employ experts in the area of forecasting and simulation, remote operation of devices, supervision of fully automated technological, control, transport, and storage devices. A very important element of employee development is their ability to adapt and develop in a new environment. In modern enterprises, there is a trend to define the competencies of the future. In the definitions [9-10] the most common terms used to describe competencies are

knowledge, skills, and attitude. Competencies are further divided into hard (knowledge, knowledge of foreign languages, operation of high-tech equipment) and soft (personality traits, psychophysical traits, relationships and social skills, adaptation to change, creativity). The most valuable competencies that will determine the future and usefulness of an employee are considered to be soft skills such as: [11]:

- creativity;
- teamwork;
- critical thinking;
- crisis management skills;
- ability to solve complex problems;
- cognitive flexibility;
- negotiation skills;
- technical competences;
- human resources management;
- emotional intelligence;
- basic and advanced digital competencies;
- mediation skills and problem-solving skills;
- systemic thinking skills.

Competencies of the future

Competencies that distinguish human work from the work of IT systems, robots, or artificial intelligence applications are becoming increasingly important. Collaboration with machines and systems based on algorithms will require employees to have technical and digital skills, and basic programming skills will soon be considered a common skill. Working in decentralized and geographically dispersed project teams, including tools based on artificial intelligence, will require the ability to efficiently manage, coordinate, and make decisions, often in an environment of uncertainty [12].

The most important competencies, referred to as the competencies of the future, are those that algorithms and robots will not possess because it is difficult to automate tasks that have the ability for flexible perception, creativity and social and emotional intelligence [13]. An equally important competence will be emotional intelligence combined with entrepreneurship and critical thinking.

The most important competencies sought in the near future include:

- the ability to work with technology – in other words, digital competences, which include not only the operation of computers and systems cooperating with them but also the ability to program, analyze data, artificial intelligence, design and maintain websites;

- creativity and innovation – the ability to think creatively and introduce innovative solutions;
- knowledge of many foreign languages – this skill increases the attractiveness of the employee on the labor market, mainly due to the freedom of movement in the international business environment;
- intercultural communication skills – a skill that gives the freedom to effectively transfer information and cooperate in multinational teams, which is the norm in the era of universal globalization;
- the ability to adapt quickly in a changing environment – the dynamically changing job market requires staff to be ready for change, flexible, and determined to develop themselves.

In [14] the current employment space was identified and the expected trends regarding employers' expectations regarding the competences of the future for valuable employees were listed. It was recognized that the demand for employees who are responsible for performing repetitive, monotonous activities is decreasing, in favor of multi-competence employees with the ability to operate complex technological mechanisms and machines and a combination with interpersonal skills, including free and objective contact with the customer in the use of new technologies (an example of such a position could be Customer Help Desk) and from the area of business intelligence. Competencies in the area of data analysis, customer journey, and customer experience, as well as those related to the awareness of pro-ecological and pro-social activities are sought more often.

The way in which employers should shape the competencies needed on the market is defined in the 70:20:10 model [15].

The presented method of defining competencies has shown that:

- 70% of employees' knowledge and skills are developed through experience and learning in practice;
- 20% of employees' knowledge and skills are acquired through cooperation with others, e.g. mentoring, shadowing, and coaching;
- 10% of employees' knowledge and skills are acquired through participation in training, courses, and by reading industry literature.
- In [16] trends regarding the competencies of the future have been summarized. These are:
 - over 60% of children will work in professions that have not yet been created;
 - over 47% of current professions will disappear from the labor market in the next 20 years;
 - over 50% of employees in the world will be forced to acquire competencies in the field of robotization and digitization of companies by 2025;
 - currently, the most sought-after skills are teamwork skills, enthusiasm and energy, focus on the goal, and consistency in action;
 - in the IT industry, the ability to solve problems is a more sought-after competence than knowledge of programming languages.

In [17] the contemporary labor market has been defined as a "VUCA world" (V-volatility; U-uncertainty; C-complexity; A-ambiguity), which poses new tasks not only to the labor market but also to education.

The identified competency deficits of employees are presented in [18]. In the cited study, cognitive competences (creativity, ease of finding non-obvious solutions) were considered the most deficient. Then social competences (teamwork) and adaptive competences, as well as a lack of critical thinking skills. Figure 1 presents all identified deficient competences.

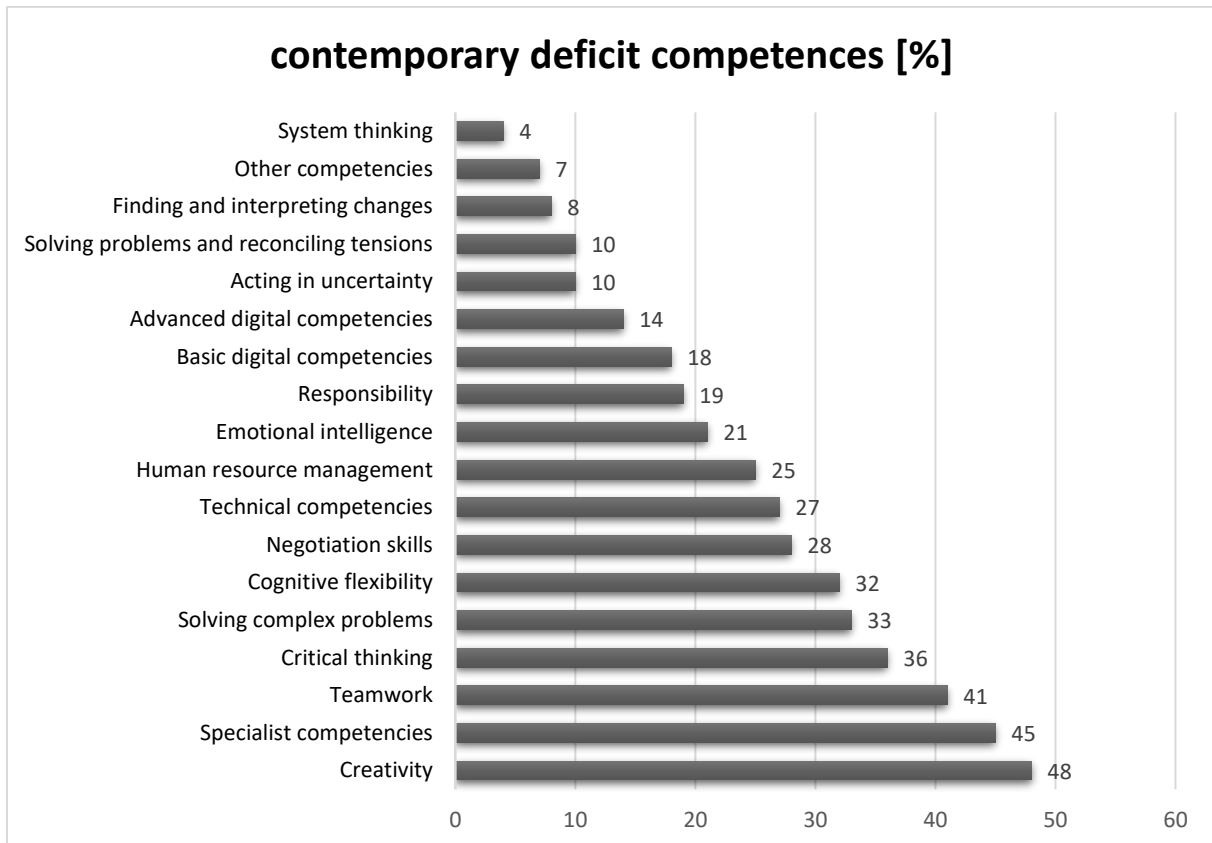


Fig. 1. Identified deficit competences (own study based on [41])

Rys. 1. Zidentyfikowane deficyty kompetencji (opracowanie własne na podstawie [41])

Leadership 4.0

M. Armstrong believes that leadership is achieved through their teams, inspiring or encouraging them to work together. The ultimate goal of leaders is to accomplish tasks with the help of their group, with the most beneficial adaptation of the skills, energy, and talent of team members. [19]. P.G. Northouse in his publication considered that "leadership is a process in which an individual influences a group of people to achieve a common goal" and classified leadership into four key elements [20]:

- Leadership is a process;
- Leadership takes into account influences;
- Leadership occurs in teams;
- Leadership takes into account common goals.

The approach to leadership has changed over time. Numerous research analyses aimed at finding the relationship between leadership behaviors and effectiveness have allowed us to distinguish two basic types of leader behaviors [21]:

- task-related - related to the effective performance of tasks;
- relational - based on contacts with people by supporting them.

There are many concerns about the development of Industry 4.0 because technological changes usually lead to a significant reduction in employment in a short period. Even if forecasts predict an increase in employment due to the transformation of economies to the requirements of Industry 4.0 (approx. 6% in the period 2015–2025), this will certainly be associated with a change in the structure of employment. [22]. Changes in the labor market will cause greater polarization than before between highly skilled and low-skilled workers, whose work may be partially replaced by automation of production processes. The greatest beneficiaries of innovation are usually the suppliers of capital, including intellectual capital - innovators, shareholders, and investors [23]. New jobs, those that meet the requirements of Industry 4.0, will require, among other things, database processing, preparing data for analysis, conducting advanced analyses, and applying the results of these analyses in production processes. Employees with these competencies must understand the production process itself and have skills in working with IT systems, know programming languages and statistical tools that allow for the analysis of large amounts of data. In addition, they should have analytical skills and network thinking to cope with information and obtain a quick overview of the production process. Having employees with multi-skills in industrial enterprises is helpful for innovative activities in the implementation of the assumptions of modern industry [24]. The roles assigned to an employee in the automation process can be defined as support for production processes, including, for example, the functions of a supervisor, supplier, or maintenance technician, responsible for maintaining the system and intervening in emergencies.

Currently, when talking about leadership, the ability to partner should be included, because it is an integral part of every leader. The role of a leader is crucial and this function should be performed by people who have a number of competencies. A leader must provide his team with support, coaching and constantly motivate them to expand their own skills and work for the benefit of their company. Leadership in the fourth industrial revolution turns out to be a fundamental element in an organization, used to manage employees in such a way that they are employees with unique competencies and extensive specialist knowledge for the company [25]. Leadership in the 4th Industrial Revolution is defined as the ability to quickly align and engage networked teams with clarity of purpose and solutions to achieve them [26]. The Leadership

4.0 approach focuses on the ability of leaders to generate strategies within the digital era [27] and its development is considered the most important challenge facing companies worldwide.

Deloitte Global Report "HR Trends 2014 - How to Attract and Retain Employees in the 21st Century" [28] indicates that there is a huge demand for basic and new leadership skills such as:

- effectiveness in global operations;
- comprehensive understanding of business;
- teamwork;
- showing employees the direction to follow changes and personal development and development of the company;
- customer focus;
- preventing exclusion;
- creativity;
- managing diversity.

Another Deloitte study entitled "Leaders for Today - Leaders for Tomorrow" [29] outlined a new model of leadership competencies that addresses the current and future challenges facing companies. The report showed that nine out of ten Polish managers considered adopting a broad perspective, leading change and skillfully managing the company from an economic perspective to be the most important practical competencies for board members. The leadership competencies of the new leaders are presented in Figure 2.

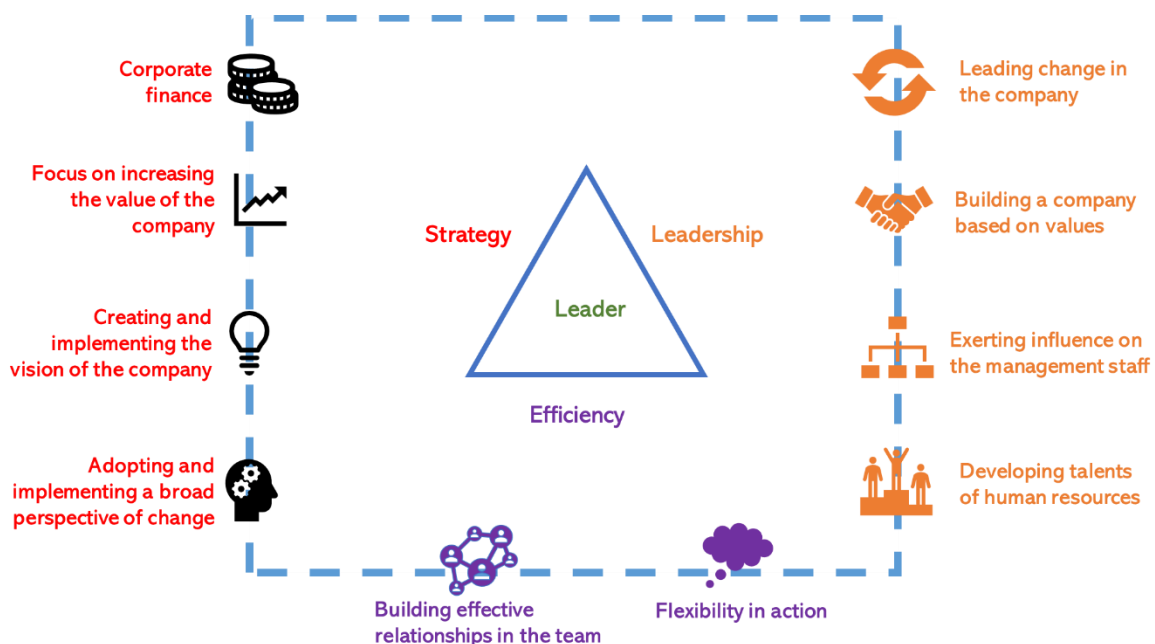


Fig. 2. Summary of leadership competencies of new leaders (source [42])

Rys. 2. Zestawienie kompetencji przywódczych nowych liderów (źródło [42])

In addition, Industry 4.0 promotes a digital lifestyle in which automation, information technology, and operational technology are used in almost all aspects of everyday life. The 4.0 trend aims to automate and exchange data in technologies and production processes, including cyber-physical production systems, the Internet of Things, the Industrial Internet of Things, cloud computing, and artificial intelligence [30]. In addition, there is a revolution in the previously used business models of designing, manufacturing, and delivering products and services [31], which requires special attention of leaders and managers. A leader should act through trust in his team. This trust consists of:

- social capital [32];
- organizational resource [33];
- the foundation of social interactions in the organization [34];
- mental state [35];
- a state expressed by positive expectations regarding the motives of other people's actions [36];
- expectation of the outcome of the interaction [37];
- willingness to accept the other party's behavior [38].

G.C. Avery believes that the success of a modern organization will depend on the effective adaptation of people to the conditions of the changing environment. This is associated with a great challenge that HR leaders in companies must take up [39]. Leadership is one of the most important elements leading to the success of an organization. Proper management of human resources encourages employees to cooperate with each other in a structured and coordinated manner and leads to the achievement of intended and often difficult goals [40]. The link between leadership in contemporary organizations and achieving success in these organizations stems from the belief that leadership is linked to:

- the process of necessary changes;
- the need to quickly adapt to market needs;
- the need to achieve a lasting competitive advantage;
- stabilizing employee behavior in pursuit of the intended organizational goals;
- motivating employees to work in a dynamically changing environment;
- motivating employees to work in conditions of growing uncertainty;
- increasing operational efficiency.

Summary

The considerations contained in this article, which were made on the basis of the literature review and available research results on topics related to the competencies of the future, the role of the leader in the 4.0 enterprise, allow us to state that the concept of Industry 4.0 and the rapidly spreading digitalization resulting from its application mean that enterprises must change

the current model of company management. Effective leadership in an organization is a major challenge for modern managers who have to work in a dynamically changing environment. The constantly evolving reality forces constant adaptation to changes taking place in both the internal and external environment of enterprises.

These facts suggest that the actions of the industrial sector will lead to the development of a management model and the leader's influence on the management of production and human resources in enterprises. This management will be even more focused on the use of universal and soft skills. All this will result in further changes in the management structures of companies and the methods of operation of project teams, and the coordination of production resources of companies with a focus on digitalization and globalization. This forces leaders to change their approach to employees with an emphasis on less management and more leadership and joint implementation of tasks. In order to remain competitive in the industry, leaders are still looking for the best competencies among employees so that their skills and functioning in an environment of dynamic changes and transformations will help companies achieve the best financial and substantive results.

The article reviews issues related to the role of the leader in the era of Industry 4.0 and identifies employee competencies that will be most often required from human resources in the near future. The article is an introduction to the next stages of developing, conducting, and summarizing research on the competencies of the future with particular emphasis on the skills possessed by effective industrial leaders.

Direction of further research

The content of this article is an introduction and background for the development of survey research on the skills of contemporary and future leaders and the competencies of the future. The survey research is planned to be conducted on three groups of respondents: students of technical fields, employees in industry, and management staff of industrial enterprises. The results can be a source of multi-dimensional perception of the changes taking place today.

Bibliography

1. Castells M., *Spółeczeństwo sieci*. PWN, Warszawa 2007.
2. Götz M., Gracel J. (2017), *Przemysł czwartej generacji (Industry 4.0) – wyzwania dla badań w kontekście międzynarodowym*. *Kwartalnik Naukowy Uczelni Vistula*, 51 (1), s. 221.
3. Kazançoğlu Y., Ozkan-Özen Y.D. (2018), *Analyzing workforce 4.0 in the fourth industrial revolution and proposing a road map from operations management perspective with fuzzy DEMATEL*. *Journal of Enterprise Information Management*, 31 (6), pp. 891–907.

4. WEF (2020). Jobs of Tomorrow Mapping Opportunity in the New Economy, <https://www.weforum.org/agenda/2020/01/reskilling-revolution-future-of-work>
5. Cote R. (2017). Vision of Effective Leadership. *International Journal of Business Administration*, 8 (6)
6. Raport Smart Industry Polska, 2018, s. 35.
7. Kiełtyka L. (2017), Narzędzia i technologie multimedialne wspomagające pracę menedżera we współczesnych organizacjach, „Przegląd Organizacji”, nr 8, s. 33–42.
8. Wyrwicka M.K., Mrugalska B. (2017), Industry 4.0 – Towards Opportunities and Challenges of Implementation, 24th International Conference on Production Research, pp. 382–387.
9. OECD (2005), The definition and selection of key competencies. Executive Summary, <https://www.oecd.org/pisa/35070367.pdf>
10. Bombiak, E. (2014), Kompetencje pracownicze – istota pomiar i sprawozdawczość, „Zeszyty Naukowe UP-H w Siedlcach”, nr 103, https://repozytorium.uph.edu.pl/bitstream/handle/11331/446/Bombiak.E_Kompetencje_pracownicze.pdf?sequence=1
11. Dębowska K., Kłosiewicz-Górecka U., Szymańska A., Ważniewski P., Zybortowicz K. (2022), Kompetencje pracowników dziś i jutro, Polski Instytut Ekonomiczny, Warszawa.
12. M. Yate, The 7 Transferable Skills To Help You Change Careers, “Forbes” 09.02.2018, <https://www.forbes.com/sites/nextavenue/2018/02/09/the-7-transferable-skills-to-help-you-change-careers/#386f8a634c04>
13. K. Fleming et al., The digital future of work: What skills will be needed?, McKinsey Global Institute, 2017, <https://www.mckinsey.com/featured-insights/future-of-work/the-digital-future-of-work-what-skills-will-be-needed>
14. IFTF (2011), Future Works Skills 2020, Palo Alto, https://www.iftf.org/uploads/media/SR-1382A_UPRI_future_work_skills_sm.pdf
15. Oliver D., Church A., Lewis R., Desrosiers E. (2009), An integrated framework for assessing, coaching and developing global leaders. 10.1108/S1535-1203(2009)0000005012
16. Frey O. (2013), World Economic Forum (2020); BIGRAM (2017); HackerRank (2018)
17. Foks M. (2020), Jak żyć w świecie VUCA?, <https://pl.aleteia.org/2020/02/20/jak-zyc-w-swiecie-vuca/>
18. Dębowska K., Kłosiewicz-Górecka U., Szymańska A., Ważniewski P., Zybortowicz K. (2022), Kompetencje pracowników dziś i jutro, Polski Instytut Ekonomiczny, Warszawa.
19. Armstrong M., Jak być lepszym menedżerem, Warszawa 1997, s. 226.
20. Northouse P.G., Leadership. Theory and Practice, Thousand Oaks 2013, p. 5
21. Kanarski L., Przywództwo we współczesnych organizacjach, Warszawa 2005, s. 100.
22. Boston Consulting Group (2015), Industry 4.0: The Future of Productivity and Growth in Manufacturing Industries.
23. Schwab K. (2016), The Fourth Industrial Revolution. World Economic Forum, Cologny/Geneva.
24. Silva H.C., Lima F. (2017), Technology, employment and skills: A look into job duration. *Research Policy*, vol. 46, no. 8, pp. 1519–1530.
25. Sarros J.C., Cooper B.K., Santora J.C. (2011), Leadership vision, organizational culture, and support for innovation in not-for-profit and for-profit organizations. *Leadership & Organization Development Journal*, 32 (3), pp. 291–309.
26. Herder-Wynne F., Amato R., Uit de Weerd F. (2017), Leadership 4.0 A review of the thinking, Oxford: Oxford Leadership.
27. Korzyński P. (2018), Przywództwo w erze cyfrowej. Sposoby pokonywania ograniczeń na platformach społecznościowych. Warszawa: Wydawnictwo Poltext.

28. www.deloitte.com/pl/kompetencje
29. Raport Deloitte „Liderzy na dziś – Liderzy na jutro”, sierpień 2014, <http://www.deloitte.com/pl/kompetencje>
30. Gajdzik B. (2021), Changes in Employment and Working Conditions from the Perspective of Industry 4.0. *Zarządzanie Zasobami Ludzkimi*, 138–139 (1–2), s. 11–26.
31. Sanders A., Elangeswaran C., Wulfsberg J. (2016), Industry 4.0 implies lean manufacturing: research activities in industry 4.0 function as enablers for lean manufacturing. *Journal of Industrial Engineering and Management*, 9 (3), pp. 811–833.
32. Prusak L., Cohen D. (2001), How to Invest in Social Capital, „Harvard Business School Press”, no. 79(6), pp. 86–93.
33. Gambetta D. (1988), Can we trust trust? [in:] *Trust: Making and breaking cooperative relations*, ed. D.G. Gambetta, Basil Blackwell, New York, pp. 213–237.
34. Weber M.J., Deepak M., Murnighan K.J. (2005), Normal Acts of Irrational Trust: Motivated Attributions and the Trust Development Process, „*Research in Organizational Behavior*”, no. 2(26), pp. 75–101.
35. Pillutla Madan M. (2005), Trust [in:] *Blackwell Encyclopedic Dictionary of Organizational Behavior*, p. 1.
36. Lewicki R., Bunker B.B. (1996), Developing and maintaining trust in work relations [in:] *Trust in organizations*, ed. R. Kramer, T. Tyler, Newbury Park, CA: Sage, pp. 114–139.
37. Rotter J.B. (1980), Interpersonal trust, trustworthiness and gullibility, „*American Psychologist*”, no. 35(1), pp. 1–7.
38. Mayer R.C., Davis J.H., Schoorman F.D. (1995), An Integrative Model of Organizational Trust, „*Academy of Management Review*”, no. 20(3), pp. 709–734.
39. Avery G.C., *Przywództwo w organizacji. Paradygmaty i studia przypadków*, Warszawa 2009, s. 95.
40. Griffin R., *Podstawy zarządzania organizacjami*, Warszawa 2002, s. 35.
41. Dębowska K., Kłosiewicz-Górecka U., Szymańska A., Ważniewski P., Zybortowicz K. (2022), *Kompetencje pracowników dziś i jutro*, Polski Instytut Ekonomiczny, Warszawa.
42. Badanie Deloitte „Kompetencje Przywódcze Nowych Liderów”.

THE IMPACT OF LEADERSHIP COMPETENCIES ON ENTERPRISE MANAGEMENT IN INDUSTRY 4.0

Abstract

The aim of the content presented in this article is to analyze and describe the issue of the impact of the leader's competences on the management of the enterprise in the era of the fourth industrial revolution. The introduction explains the issues of Industry 4.0 and characterizes its environment. The following chapters provide an overview of the personnel employed in the industrial sector, define deficit competencies, and identify and discuss the competencies of the future that will be key in the development of intelligent factories. The issue of the role of leadership in the area of Industry 4.0 is also discussed.

Keywords: competencies, leadership 4.0, Industry 4.0, human resources management

WPLYW KOMPETENCJI PRZYWÓDCZYCH NA ZARZĄDZANIE PRZEDSIĘBIORSTWEM W PRZEMYSŁE 4.0

Streszczenie

Celem treści przedstawionych w niniejszym artykule jest analiza oraz opisanie zagadnienia dotyczącego wpływu kompetencji lidera na zarządzanie przedsiębiorstwem w dobie czwartej rewolucji przemysłowej. We wstępie wyjaśniono zagadnienia przemysłu 4.0 oraz scharakteryzowano jego środowisko. W kolejnych rozdziałach dokonano analizy przeglądowej w zakresie personelu zatrudnianego w branży przemysłowej, zdefiniowano kompetencje deficytowe oraz zidentyfikowano i omówiono kompetencje przyszłości, które będą kluczowe w rozwoju inteligentnych fabryk. Omówiono również zagadnienie roli przywództwa w obszarze przemysłu 4.0.

Słowa kluczowe: kompetencje przyszłości, przywództwo 4.0, Przemysł 4.0, zarządzanie zasobami ludzkimi

Oliwia BASZCZEŃSKA¹

ROZWÓJ FARM WIATROWYCH W POLSCE NA PRZESTRZENI LAT

1. Wprowadzenie

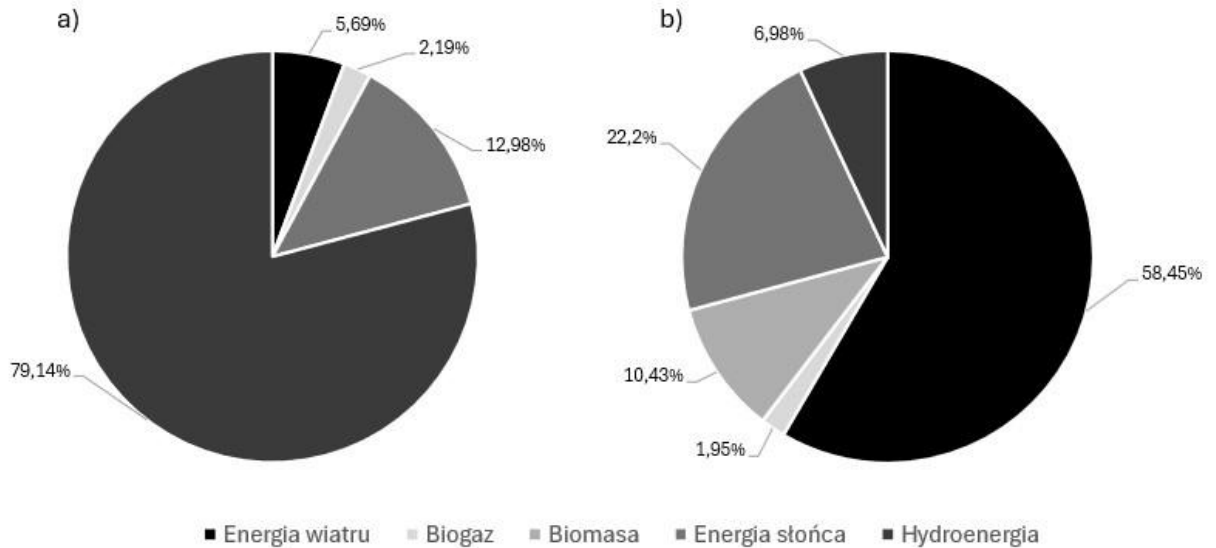
Wprowadzanie restrykcyjnych ograniczeń dotyczących emisji oraz pogarszający się stan klimatyczny na świecie zmuszają do inwestowania w odnawialne źródła energii. Działania Unii Europejskiej w zakresie transformacji energetycznej w kierunku bardziej zrównoważonej doprowadziły do rozwoju OZE i zwiększenia świadomości dotyczącej zagrożeń związanych ze zmianami, jakie zachodzą na świecie wskutek globalnego ocieplenia. Energetyka wiatrowa lądowa oraz morska stanowi więc podstawę do ograniczenia emisji dwutlenku węgla oddawanego do atmosfery podczas produkcji energii. Do głównych zalet tych instalacji można zaliczyć koszty wytwarzania energii oraz jej czystość, a także prostotę konstrukcji instalacji wiatrowej w przypadku umiejscowienia na lądzie. Pomimo wielu zalet można dopatrzeć się też wad. Głównymi z nich są zależność produkcji energii od panujących warunków atmosferycznych oraz niekorzystny wpływ na krajobraz [1]. Elektrownie wiatrowe muszą być zatem stawiane w odpowiednio wcześniej przeanalizowanych miejscach pod względem średniej prędkości wiatru w ciągu roku oraz w odpowiedniej odległości od zabudowań i obszarów chronionych, a także terenów krajobrazowych.

W ostatnich latach widać ogromną zmianę w udziale mocy zainstalowanej z odnawialnych źródeł energii (OZE) na świecie. Można zauważyć, że moc ta sukcesywnie wzrasta. W Polsce w 2013 roku udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto wynosił 11,37%, a 8 lat później wzrósł do 15,62% [2].

W 2005 roku dominowały instalacje wykorzystujące hydroenergię. Całkowita moc zainstalowana z elektrowni wodnych w 2005 roku wynosiła 0,85 GW i jest to o 0,17 GW więcej niż w 2022 roku. Można więc zauważyć spadek wykorzystania energii wody w ostatnich latach. Moc zainstalowana z energetyki wiatrowej w 2005 roku wynosiła 0,083 GW i pod względem udziału znajdowała się na trzecim miejscu, zaraz za instalacjami wykorzystującymi biogaz. Warto zaznaczyć, że w 2005 roku nie produkowało się energii przy wykorzystaniu

¹Oliwia.Baszczenska@polsl.pl, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl>

promieniowania słonecznego. Udział farm słonecznych w produkcji energii z OZE pojawia się dopiero w 2009 roku [3], [4]. W 2022 roku najczęściej mocy zainstalowano z farm wiatrowych i wynosi ona 8,29 GW, a drugi co do wielkości udział należy do farm słonecznych i wynosi 3,15 GW [3], [4]. Warto wspomnieć, że w 2022 roku odnawialne źródła energii stanowiły ponad 37,6% całkowitej mocy zainstalowanej w Polsce [5].

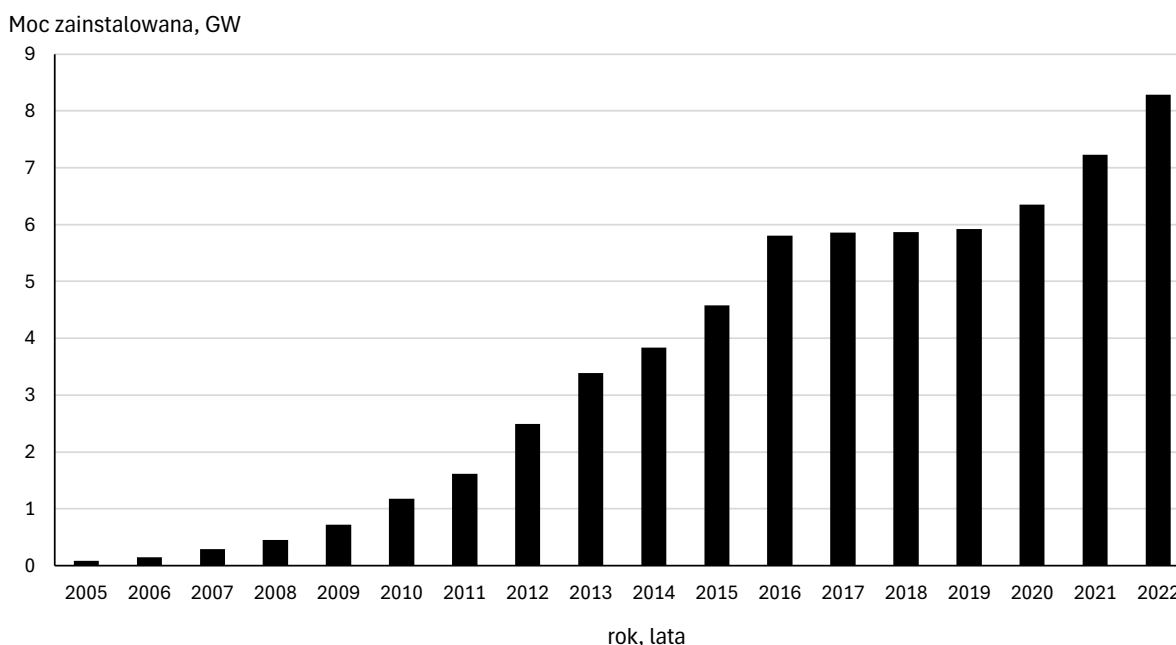


Rys. 1. Udział poszczególnych źródeł w całkowitej mocy zainstalowanej z OZE: a) w 2005 roku, b) w 2022 roku [3]
Fig. 1. Share of individual sources in total installed capacity from RES: a) in 2005, b) in 2022 [3]

2. Energetyka wiatrowa w Polsce

Energetyka wiatrowa odgrywa kluczową rolę w transformacji energetycznej w Polsce. Pierwsza komercyjna farma wiatrowa została zbudowana, a następnie uruchomiona w 2001 roku. Znajdowała się ona we wsi Barzowice w województwie zachodniopomorskim. Łączna moc zainstalowana pierwszej farmy wiatrowej wynosiła 5 MW i składała się ona z 6 turbin wiatrowych [6], [7]. Kolejne lata charakteryzowały się dynamicznym rozwojem farm wiatrowych. Od 2005 do 2016 roku moc zainstalowana z tego źródła wzrosła z 0,083 GW do 5,8 GW. Po 2016 roku nastąpił zastój i w następnych trzech latach można zauważyć bardzo mały przyrost mocy zainstalowanej, który wynosił zaledwie 0,11 GW [3]. Za te niekorzystne zmiany odpowiada wprowadzona 20 maja 2016 roku Ustawa o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych (Dz.U. 2016 poz. 961) [8]. Ustawa ta, potocznie zwana „odległościową”, wprowadziła nowe przepisy dotyczące wymaganych odległości budowy turbin wiatrowych od budynków mieszkalnych lub pełniących funkcję mieszaną, obszarów ochrony przyrody oraz kompleksów leśnych. Ustawa ta zakłada, że wiatraki mogą być lokalizowane i budowane w odległości, która jest równa bądź większa od dziesięciokrotności

całkowitej wysokości elektrowni wiatrowej (10 h). Za całkowitą wysokość elektrowni przyjmuje się wysokość od poziomu gruntu do najwyższego punktu tej elektrowni (najwyższy punkt, w którym wirnik turbiny zakreśla łuk) [8], [9]. Od 2020 roku moc zainstalowana ponownie stopniowo zaczęła wzrastać, a w 2022 osiągnęła 8,29 GW [3]. W 2023 roku w życie weszła nowelizacja ustawy o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych. W rezultacie między innymi zmniejszona została odległość, w której można budować elektrownie wiatrowe, od wcześniej wspomnianych obiektów i wynosi ona minimum 700 metrów [10]. Z najnowszych raportów wynika, że moc zainstalowana farm wiatrowych w Polsce pod koniec stycznia 2024 wynosiła 9,41 GW, a w planach są już kolejne inwestycje, które mogą zwiększyć ten przyrost na przestrzeni zbliżających się lat [11]. Zmiany w mocy zainstalowanej z farm wiatrowych w Polsce w latach 2005-2022 na podstawie danych zaczerpniętych ze strony Urzędu Regulacji Energetyki (URE) zostały przedstawione na rysunku 2 [3].



Rys. 2. Moc zainstalowana z farm wiatrowych w Polsce w latach 2005-2022 [3]

Fig. 2. Installed capacity from wind farms in Poland between 2005 and 2022 [3]

Polska jako kraj charakteryzuje się dobrym położeniem geograficznym w odniesieniu do budowy elektrowni wiatrowych. Według najnowszych danych z Instytutu Energetyki Odnawialnej w marcu 2024 roku w Polsce funkcjonowało 1400 instalacji wiatrowych, które miały przyłącze do sieci elektroenergetycznej [12], [13]. Największą liczbą instalacji wiatrowych w Polsce charakteryzują się województwa takie jak kujawsko-pomorskie, wielkopolskie i łódzkie. Mimo że liczba instalacji wiatrowych w tych obszarach jest znacząca, to większość z nich ma poniżej 1 MW. Największą mocą zainstalowaną z energetyki wiatrowej może pochwalić się województwo zachodniopomorskie i wynosiła ona w 2024 roku 2,19 GW. Warto wspomnieć, że trzy największe elektrownie wiatrowe w Polsce (stan na 2023 rok) znajdują się właśnie w tym województwie. Największa z nich – farma wiatrowa

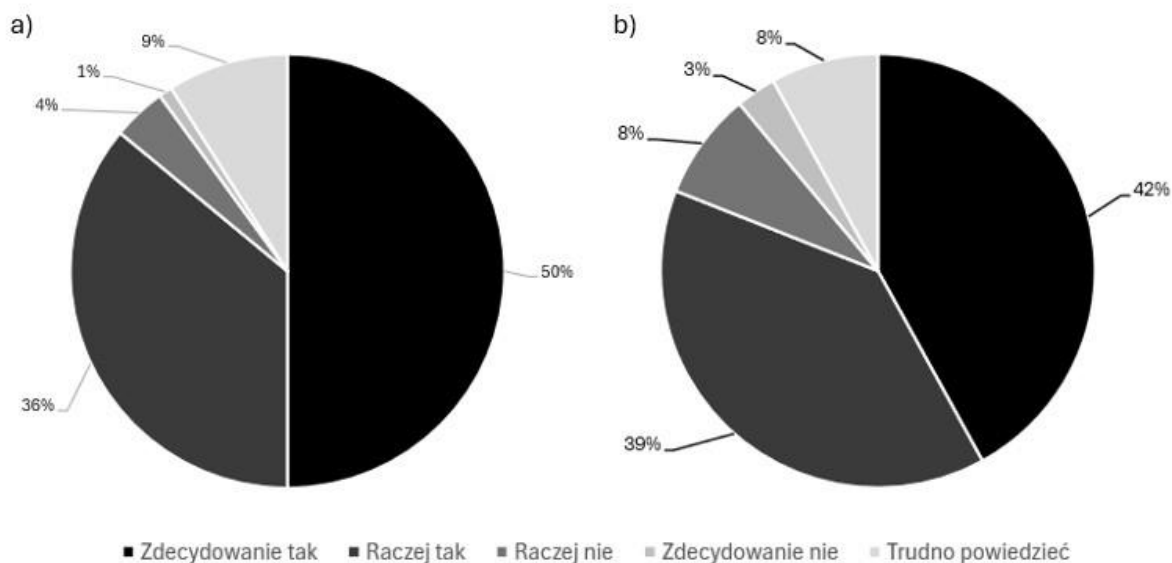
Potęgowo – składa się z 81 turbin wiatrowych o łącznej mocy zainstalowanej 291 MW [14], [15]. Kolejne co do udziału wielkości w mocy zainstalowanej są województwo pomorskie oraz województwo wielkopolskie [12]. Na ich terenach również znajdują się jedne z największych farm wiatrowych w Polsce i należą do nich między innymi farma wiatrowa Jasna lub Pomerania [14], [16], [17].

W ostatnich latach oprócz lądowej energetyki wiatrowej rząd kładzie nacisk na rozwój morskiej energetyki wiatrowej. Jest to obiecujący kierunek transformacji energetycznej oraz możliwość zwiększenia rozwoju gospodarczego w kraju. W 2021 roku został opublikowany przez polski rząd dokument strategiczny Polityka Energetyczna Polski do 2040 roku (PEP2040) [18]. Zawiera on kierunek rozwoju sektora energetycznego w Polsce i zakłada, że do 2030 roku moc zainstalowana z morskich turbin wiatrowych będzie wynosiła 5,9 GW, a do 2040 roku 11 GW [18]. Morskie farmy wiatrowe będą ulokowane na Morzu Bałtyckim w obszarach Ławicy Słupskiej, Ławicy Środkowej oraz Ławicy Odrzanej. Odległość instalacji od linii brzegowej będzie nie mniejsza niż 22 km, co pozwoli wyeliminować negatywny wpływ na krajobraz nadmorskich miast [18], [19]. W najbliższych planach, które zaczęły już być realizowane, jest dziewięć projektów morskich farm wiatrowych, a w dwóch z nich (Baltic Power oraz Baltica 3) pierwsze wyprowadzenie energii planuje się na 2026 rok [20]. Dalszy rozwój i budowa kolejnych morskich farm wiatrowych będą odgrywały kluczową rolę w ograniczeniu emisji i tworzeniu nowej, bardziej zrównoważonej i ekologicznej gospodarki w Polsce.

3. Energetyka wiatrowa w opinii Polaków

Transformacja energetyczna jest niezbędna do poprawy sytuacji klimatycznej w Polsce i na świecie, a energetyka wiatrowa stanowi tego nieodłączny element. W 2021 roku Centrum Badania Opinii Społecznej (CBOS) przeprowadziło badania wśród Polaków dotyczące postawy społeczeństwa wobec transformacji energetycznej. Blisko trzy czwarte badanych odpowiedziało się za stopniową rezygnacją z energetyki opartej na węglu, a zaledwie co piąty ankietowany stwierdził, że Polska energetyka powinna w dalszym ciągu opierać się na tym surowcu [21]. Badania te dowodzą, że Polacy są świadomi zmian, które trzeba poczynić, aby zmierzać w kierunku tworzenia zrównoważonej gospodarki. Do tych zmian należy między innymi ciągły rozwój odnawialnych źródeł energii, które mogą się znacznie przyczynić do poprawy klimatu. Energetyka wiatrowa w 2022 roku miała największy udział w mocy zainstalowanej z OZE (patrz punkt 1), a jej dalszy rozwój jest niezbędny do osiągnięcia założonych celów związanych z neutralnością klimatyczną w ramach Porozumienia Paryskiego [22], [23]. W 2021 roku CBOS zapytało również o poparcie dla energetyki wiatrowej morskiej i lądowej. Centrum Badania Opinii Społecznej zadało ankietowanym następujące pytanie „Czy

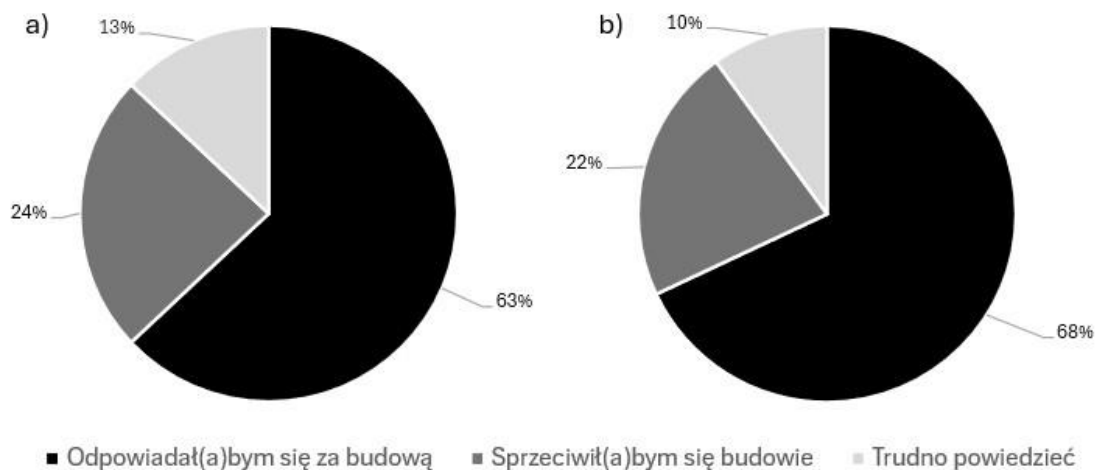
popiera Pan(i) rozwój morskich i lądowych farm wiatrowych w Polsce?”. W obu przypadkach ponad 75% badanych popiera rozwój energetyki wiatrowej morskiej oraz lądowej. W przypadku morskiej energetyki wiatrowej przeciwnych jest 5%, a w lądowej 11% ankietowanych. Pozostała liczba badanych nie ma zdania na ten temat. Istotną kwestią odnoszącą się do inwestowania i rozbudowy farm wiatrowych w Polsce są przepisy dotyczące wymaganej odległości farm wiatrowych od zabudowy mieszkalnej i obszarów ochrony przyrody. Wyniki ankiety zostały przedstawione na rysunku 3 [21].



Rys. 3. Odpowiedzi ankietowanych na pytanie: Czy popiera Pan(i) rozwój: a) morskich, b) lądowych farm wiatrowych w Polsce? [21]

Fig. 3. Respondents' answers to the question: do you support the development of: a) offshore, b) onshore wind farms in Poland? [21]

W 2023 roku CBOS przeprowadziło kolejne badania na temat lądowych farm wiatrowych. Ankietowanym zostało zadane następujące pytanie: „Gdyby lądowa farma wiatrowa miała powstać w okolicy Pana(i) miejsca zamieszkania, to czy był(a)by Pan(i) za czy przeciw tej decyzji?”. Wyniki ankiety zostały przedstawione na rysunku 4 i porównane z odpowiedziami na to samo pytanie z 2021 roku [24].



Rys. 4. Odpowiedzi ankietowanych na pytanie: Gdyby lądowa farma wiatrowa miała powstać w okolicy Pana(i) miejsca zamieszkania, to czy był(a)by Pan(i) za czy przeciw tej decyzji? a) 2021 rok, b) 2023 rok [24]

Fig. 4. Respondents' answers to the question: if an onshore wind farm were to be built near where you live, would you be for or against this decision? a) in 2021, b) in 2023 [24]

Zdecydowana większość ankietowanych w 2021 oraz w 2023 roku odpowiedziała się za budową lądowej farmy wiatrowej w okolicy miejsca zamieszkania. Dodatkowo w 2023 roku można zauważyć, że liczba osób popierających tę decyzję wzrosła o 5% w stosunku do poprzednich dwóch lat. Zmniejszyła się za to liczba osób, które sprzeciwiłyby się budowie, oraz osób, które nie potrafiły odpowiedzieć jednoznacznie na zadane pytanie.

4. Podsumowanie

Energetyka wiatrowa będzie odgrywała kluczową rolę w transformacji polskiego sektora energetycznego. Zmiana w przepisach dotyczących zmniejszenia odległości budowy elektrowni wiatrowych od zabudowań (z dziesięciokrotności wysokości turbiny do 700 metrów) może pozytywnie wpłynąć na liczbę stawianych farm wiatrowych lądowych w kolejnych latach. Zwiększanie mocy zainstalowanej i produkcja energii z tych instalacji zwiększają udział odnawialnych źródeł energii w polskim miksie energetycznym i pozwalają na ograniczenie wykorzystania konwencjonalnych źródeł takich jak węgiel. Wdrażanie nowych projektów dotyczących morskich farm wiatrowych przyczyni się do stworzenia nowych miejsc pracy oraz zwiększenia dochodów państwa.

Na podstawie danych zebranych przez CBOS można zauważyć, że rozwój energetyki wiatrowej jest pozytywnie postrzegany przez społeczeństwo, bo aż ponad 75% ankietowanych popiera budowę zarówno morskich, jak i lądowych elektrowni wiatrowych. Warto wspomnieć, że w ciągu ostatnich kilku lat zwiększyła się liczba osób, które zgodziłyby się na postawienie farmy wiatrowej w pobliżu miejsca zamieszkania.

Bibliografia

1. „Energia Wiatrowa W Polsce – Wady i Zalety! – maj 2024 – FinanceAdvisor.PL”. Accessed: May 07, 2024. [Online]. Available: <https://financeadvisor.pl/energia-wiatrowa-w-polsce-wady-i-zalety/>
2. „Statystyczny udział energii z OZE w Polsce – Otwarte Dane”. Accessed: May 07, 2024. [Online]. Available: https://dane.gov.pl/pl/dataset/1597,odnawialne-zrodla-energii-monitoring/resource/44565/table?page=1&per_page=20&q=&sort=
3. „Moc zainstalowana (MW) – Potencjał krajowy OZE w liczbach – Urząd Regulacji Energetyki”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.ure.gov.pl/pl/oze/potencjal-krajowy-oze/5753,Moc-zainstalowana-MW.html>
4. „Ilość energii elektrycznej wytworzonej z OZE w latach 2005-2022 potwierdzonej wydanymi świadectwami pochodzenia – Potencjał krajowy OZE w liczbach – Urząd Regulacji Energetyki”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.ure.gov.pl/pl/oze/potencjal-krajowy-oze/5755,Ilosc-energii-elektrycznej-wytworzonej-z-OZE-w-latach-2005-2020-potwierdzonej-wy.html>
5. „Ponad 21% energii pochodziło z OZE! Miks energetyczny i struktura produkcji energii w Polsce w 2022 r. – GLOBENERGIA”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://globenergia.pl/ponad-21-energii-pochodzilo-z-oze-miks-energetyczny-i-struktura-produkcji-energii-w-polsce-w-2022-r/>
6. „Szlakiem polskich elektrowni wiatrowych – GLOBENERGIA”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://globenergia.pl/szlakiem-polskich-elektrowni-wiatrowych/>
7. „POLSKA GEOTERMALNA ASOCJACJA”, Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: [.org.pl/biblioteka/artykuly/Energetyczna_Farma_Wiatrowa_Barzowice_o_mocy_5MW.pdf](https://www.geoterm.pl/biblioteka/artykuly/Energetyczna_Farma_Wiatrowa_Barzowice_o_mocy_5MW.pdf)
8. „Ustawa o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych (Dz.U. 2016 poz. 961)”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://eli.gov.pl/api/acts/DU/2016/961/text/T/D20160961L.pdf>
9. „Inwestycje w zakresie elektrowni wiatrowych. – Dz.U.2024.317 t.j. – OpenLEX”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzu-dziennik-ustaw/inwestycje-w-zakresie-elektrowni-wiatrowych-18320622>
10. „Ustawy o inwestycji w zakresie obiektów energetyki jądrowej i wiatrakach zostały przyjęte przez Sejm – Ministerstwo Klimatu i Środowiska – Portal Gov.pl”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.gov.pl/web/klimat/ustawy-o-inwestycji-w-zakresie-obiektow-energetyki-jadrowej-i-wiatrakach-zostaly-przyjete-przez-sejm>
11. „Moc zainstalowana farm wiatrowych w Polsce”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.rynekelektryczny.pl/moc-zainstalowana-farm-wiatrowych-w-polsce/>
12. „Rekordowe przyrosty mocy wiatrowych w latach 2022-2023 – EC BREC Instytut Energetyki Odnawialnej | Fotowoltaika”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://ieo.pl/pl/aktualnosci/1676-energetyka-wiatrowa-w-polsce-marzec-2024-rekordowe-przyrosty-mocy-wiatrowych-w-latach-2022-2023>
13. „Green-news.pl – Taki potencjał mają polskie OZE. Policzone wielkoskalowe farmy fotowoltaiczne i wiatrowe”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.green-news.pl/3371-ile-jest-w-polsce-farm-wiatrowych-fotowoltaicznych-2023-ieo>
14. „Największe farmy wiatrowe w Polsce 2023 – TOP 10 – Inżynieria.com”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available:

- <https://inzynieria.com/budownictwo/rankingi/66685,najwieksze-farmy-wiatrowe-w-polsce-2023-top-10>
15. „Największe farmy wiatrowe w Polsce”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://swiatoze.pl/najwieksze-farmy-wiatrowe-w-polsce-5/>
 16. „Farma wiatrowa Jasna | Sevivon”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.sevivon.pl/portfolio/polska/jasna/>
 17. „Rusza Pomerania, jedna z największych farm wiatrowych w Polsce”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://300gospodarka.pl/news/rusza-pomerania-jedna-z-najwiekszych-farm-wiatrowych-w-polsce>
 18. „Polityka energetyczna Polski do 2040 r. – Ministerstwo Klimatu i Środowiska – Portal Gov.pl”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski>
 19. „Program rozwoju Morskich Farm Wiatrowych – Morska Energetyka Wiatrowa – Portal Gov.pl”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.gov.pl/web/morska-energetyka-wiatrowa/program-rozwoju-morskich-farm-wiatrowych>
 20. „Obecnie realizowane projekty w Polsce – Morska Energetyka Wiatrowa – Portal Gov.pl”. Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://www.gov.pl/web/morska-energetyka-wiatrowa/obecnie-realizowane-projekty-w-polsce>
 21. „Transformacja energetyczna – oczekiwania i postulaty”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.cbos.pl/SPISKOM.POL/2021/K_070_21.PDF
 22. „Paryskie porozumienie klimatyczne – Consilium”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/climate-change/paris-agreement/>
 23. „Neutralność klimatyczna. Czy to możliwe? – Edukacja Ekologiczna – Portal Gov.pl”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.gov.pl/web/edukacja-ekologiczna/neutralnosc-klimatyczna-czy-to-mozliwe>
 24. „Opinie o energetyce wiatrowej”. Accessed: Apr. 29, 2024. [Online]. Available: https://www.cbos.pl/SPISKOM.POL/2023/K_027_23.PDF

ROZWÓJ FARM WIATROWYCH W POLSCE NA PRZESTRZENI LAT

Streszczenie

Energetyka wiatrowa w 2022 roku miała największy udział mocy zainstalowanej z odnawialnych źródeł energii w Polsce. Energia wytwarzana z tego źródła przyczynia się do poprawy sytuacji klimatycznej, ograniczając emisje dwutlenku węgla i innych szkodliwych substancji do atmosfery. W przeciągu ostatnich dwudziestu lat moc zainstalowana z elektrowni wiatrowych lądowych wzrosła z 0,083 do 9,41 GW. Dodatkowo powstawanie nowych projektów dotyczących budowy morskich farm wiatrowych może w znacznym stopniu podnieść wartość mocy zainstalowanej z tych źródeł w kolejnych latach. Tak szybki rozwój elektrowni wiatrowych w Polsce ma bardzo duży wpływ na transformację energetyczną w tym kraju. Badania pokazują, że Polacy są świadomi korzystnych zmian płynących z tych inwestycji i popierają rozwój zarówno morskich, jak i lądowych farm wiatrowych. Dodatkowo można

zauważyć, że w stosunku do poprzednich lat coraz to więcej Polaków zgodziłoby się na budowę elektrowni wiatrowych w miejscu zamieszkania.

Słowa kluczowe: energetyka wiatrowa, lądowe farmy wiatrowe, morskie farmy wiatrowe, OZE, transformacja energetyczna

DEVELOPMENT OF WIND FARMS IN POLAND OVER THE YEARS

Abstract

Wind power in 2022 had the largest share of installed capacity from renewable energy sources in Poland. Energy generated from this source contributes to climate improvement by reducing emissions of carbon dioxide and other harmful substances into the atmosphere. Over the past two decades, installed capacity from onshore wind power plants has increased from 0.083 to 9.41 GW. In addition, the emergence of new projects for the construction of offshore wind farms may significantly increase the value of installed capacity from these sources in the coming years. Such rapid development of wind power plants in Poland has a very strong impact on the country's energy transition. Surveys show that Poles are aware of the beneficial changes coming from these investments and support the development of both offshore and onshore wind farms. In addition, it can be noted that, compared to previous years, more and more Poles would agree to the construction of wind farms at their place of residence.

Keywords: wind energy, on-shore wind farms, off-shore wind farms, RES, energy transition

Paulina BORZDZIŁOWSKA³, Marcin WILKIEWICZ⁴, Andrzej SMAGUR⁵

ROLA MIKROCZĄSTECZEK PŁYTKOWYCH W REGENERACJI SZPIKU KOSTNEGO U PACJENTÓW HEMATOONKOLOGICZNYCH PO PRZESZCZEPIE KRWIOTWÓRCZYCH KOMÓREK MACIERZYSTYCH

Biogeneza mikrocząstek

Chęć poznania przez naukowców coraz mniejszych struktur biologicznych doprowadziła do odkrycia: liposomów, ciałek apoptotycznych, retikulocytów czy egzosomów. Jeszcze do niedawna każdy z tych elementów funkcjonował jako oddzielna struktura, często bez dokładnej definicji czy określonej funkcji. Z czasem jednak elementy te zostały zakwalifikowane jako tzw. pęcherzyki zewnątrzkomórkowe (EV, extracellular vesicles). Jest to wciąż zróżnicowana grupa cząstek, pochodząca z komórek otoczonych błoną komórkową. Najważniejsze ich cechy to naturalne uwalnianie z komórki – matki, brak możliwości replikacji oraz posiadanie dwuwarstwy lipidowej [1]. EV różnią się pochodzeniem oraz wielkością i zdolne są przenosić między komórkami różne cząsteczki aktywne biologicznie [2]. Na swojej powierzchni mają antygeny charakterystyczne dla komórki, z której powstały (CD, cluster of differentiation). Nie mają jądra komórkowego, mogą przenosić RNA oraz białka i lipidy determinujące komórki dawcy [3]. Dzięki występowaniu w ich błonie cząstek adhezji międzykomórkowej (ICAM-1, intercellular adhesion molecule 1) oraz cząstek adhezji komórkowej naczyń (VCAM-1, vascular cell adhesion molecule 1) z łatwością łączą się z innymi komórkami oraz uczestniczą w międzykomórkowym transporcie materiału cytoplazmatycznego [4]. Ze względu na mechanizm ich powstawania podzielono je na: egzosomy (30–150 nm), mikropęcherzyki (inaczej: mikrocząsteczki, ektosomy, MP – microparticles, MV – microvesicles; 100–1000 nm) i ciała apoptotyczne (1–5 μ m) [5]. Mikropęcherzyki i ciała apoptotyczne są uwalniane przez pączkowanie na zewnątrz błony komórkowej z żywych lub apoptotycznych komórek. Mogą

³ paulina.borzdzilowska@gliwice.nio.gov.pl, Narodowy Instytut Onkologii im. Marii Skłodowskiej-Curie Państwowy Instytut Badawczy Oddział w Gliwicach; Akademia Śląska, Wydział Nauk Medycznych w Zabrze, Katedra Biochemii

⁴ marcin.wilkiewicz@gliwice.nio.gov.pl, Narodowy Instytut Onkologii im. Marii Skłodowskiej-Curie Państwowy Instytut Badawczy Oddział w Gliwicach

⁵ andrzej.smagur@gliwice.nio.gov.pl, Narodowy Instytut Onkologii im. Marii Skłodowskiej-Curie Państwowy Instytut Badawczy Oddział w Gliwicach

transportować białka, lipidy, kwasy nukleinowe i inne aktywne składniki, które mogą wpływać na komórki docelowe [6]. Powstawanie egzosomów jest kilkietapowym procesem. Rozpoczyna się od sortowania ładunku wewnątrznego i przemiany wczesnego endosomu w późny endosom. Błona endosomalna przekształcana jest w tym czasie w tzw. pęcherzyki w świetle (ILV) wewnątrz ciałek wielopęcherzykowych (MVB). Kolejno zachodzą ich transport i fuzja z błoną komórkową, czego efektem jest uwolnienie egzosomów. Cały proces regulowany jest przez dwa mechanizmy: ESCRT-zależny i ESCRT-niezależny [7, 8].

Tabela 1

Rodzaje mikrocząstek i występujące na ich powierzchni markery powierzchniowe

Komórki układu krążenia	Markery powierzchniowe
płytki krwi	PS, CD41, CD42a, CD42b, CD61, CD62P
komórki śródbłónka	PS (fosfatydyloseryna), TF (czynnik tkankowy), CD31, CD51, CD62E, CD105, CD144
erytrocyty	CD235a
monocyty	PS, TF, CD14
neutrofile	CD66b

Źródło: opracowanie własne na podstawie [4].

Charakterystyka mikrocząstek ze szczególnym uwzględnieniem mikrocząstek płytkowych

Uwalnianie MP z komórek jest normalnym fizjologicznym procesem, który zachodzi w trakcie dojrzewania i starzenia się komórek. Zwiększone uwalnianie zachodzi, gdy komórki matki ulegają aktywacji pod wpływem zmiany ciśnienia, temperatury, stresu, działania cytokin lub sygnałów apoptotycznych [9]. Obecność MP zaobserwowano w płynach ustrojowych takich jak: osocze, krew pełna, krew pępowinowa, mocza, ślina, płyn mózgowo-rdzeniowy. Coraz częściej stwierdza się, że mikrocząsteczki odgrywają ważną rolę w procesach fizjologicznych i stanach patologicznych. Mogą nie tylko działać jako transportery cząstek aktywnych biologicznie, lecz także wpływać na właściwości innych komórek przez zmianę ich aktywności, a czasem funkcji.

Mikrocząsteczki płytek (PMP, platelet-derived microparticles) stanowią najliczniejszą grupę mikrocząstek pochodzenia komórkowego. PMP definiowane są na podstawie obecności na powierzchni fosfatydyloseryny oraz antygenu specyficznego dla płytek krwi: CD41 lub CD42b. Prezentowanie receptorów CD62P i CD63 na powierzchni PMP jest dyskusyjne i zależne od bodźca aktywującego płytkę. Wykazano, że fenotyp mikrocząstek różni się

w zależności od czynnika indukującego [10]. Mówiąc dokładniej, wytwarzanie wysoce prokoagulacyjnych mikrocząstek następuje, gdy płytki krwi są aktywowane przez połączenie kolagenu i trombiny, dopełniacza C5b-9 lub wyzwalacza jonoforu wapniowego. O niższej aktywności prokoagulacyjnej mówimy, jeśli płytki są aktywowane przez trombinę, ADP lub epinefrynę [11].

Powstawanie mikrocząstek płytkowych

Aktywacja płytek krwi następuje pod wpływem czynników zewnętrznych. Obecność antagonistów, jak trombina, kolagen, kompleks aktywujący układ dopełniacza C5b-9, lipopolisacharydy, kompleksy immunologiczne oraz wirusy, powoduje utratę asymetrycznego ułożenia fosfolipidów w błonie komórkowej. W konsekwencji dochodzi do wytworzenia mikrocząstek płytkowych [12]. Aktywacja płytek krwi jako donora PMP jest warunkiem koniecznym do wytworzenia mikrocząstek. Ich wyższe stężenie we krwi obwodowej obserwuje się w chorobach, w których znaczącą rolę odgrywają płytki krwi, takich jak małopłytkowość, zakrzepica, reumatoidalne zapalenie stawów czy zespół antyfosfolipidowy.

Obecnie uważa się, że powstawanie PMP to trzy połączone ze sobą etapy. Pierwszy obejmuje modyfikację aktywności w cytoszkielecie. Drugi to tworzenie pęcherzyków płytkowych przy udziale glikoprotein powierzchniowych IIb/IIIa. Na trzecim dochodzi do wzrostu stężenia jonów wapnia, które aktywują proteazę wapniową i białkową kinazę C [13].

Utrata asymetrii błony komórkowej zbiega się z powstawaniem mikrocząstek. Faktem jest, że błony komórkowe są aktywnymi uczestnikami szlaków sygnalizacyjnych, procesów syntezy oraz transportu komórkowego. Zbudowane są z białek i lipidów, które mają charakter dwuwarstwy z asymetrycznym rozłożeniem fosfolipidów. Pomiedzy znajdują się w różnej ilości i w różny sposób umiejscowione białka powierzchniowe i transbłonowe – w taki sposób, że większość lipidów pozostaje w bezpośredniej interakcji z tymi białkami. Obecność białek (w szczególności transbłonowych) stanowi istotny element procesu modyfikacji błony komórkowej, do przebiegu którego nie wystarczy jedynie zmiana składu lipidów. Białka aktywnie uczestniczą w tych procesach. Dzięki swoim domenom łączą się z lipidami (bezpośrednio lub pośrednio za pomocą innych białek transbłonowych) i wpływają na zmianę kształtu błony komórkowej. W warstwie zewnętrznej znajdują się głównie fosfatydyloetanolamina (PE) i fosfatydylocholina (PC), podczas gdy w warstwie wewnętrznej (cytosolowej monowarstwie błony komórkowej) głównie fosfatydyloseryna (PS), kwas fosfatydowy, fosfatydyloinozytol (PI), a zwłaszcza fosforany fosfatydyloinozytolu [14]. W nieaktywnych płytkach fosfatydyloseryna występuje jedynie w wewnętrznej części błony komórkowej i ma ujemny ładunek elektryczny. Pomiedzy dwiema warstwami błony lipidowej znajdują się białka enzymatyczne odpowiedzialne za translokację aminofosfolipidową [15].

Flipaza utrzymuje normalny rozkład fosfolipidów w stanie spoczynku. Pojawienie się PS w monowarstwie zewnętrznej trombocyty powoduje jego transport do monowarstwy wewnętrznej. Aktywność flipazy jest niezależna od katalizatorów, w związku z czym asymetria lipidów jest stabilna w komórkach w stanie spoczynku. Flopaza to białko ATP-zależne. Przenosi PS w przeciwnym kierunku z monowarstwy wewnętrznej do zewnętrznej. Pośredniczy w szybkiej translokacji i jest bezpośrednio odpowiedzialna za zaburzenie asymetrii podczas aktywacji płytek. Skramlaza natomiast odpowiada za dwukierunkowy, nieswoisty transport lipidów. Jej aktywność zależna jest od jonów wapnia i umożliwia wszystkim fosfolipidom przepływ zgodny z gradientem stężeń [16].

Molekularnym sygnałem, który poprzedza przebudowę błony komórkowej, jest wewnątrzkomórkowe podwyższenie stężenia jonów wapnia przez mitochondrialny wypływ Ca^{2+} . Proces ten zachodzi w odpowiedzi na bodźce takie jak: obecność wolnych rodników, ADP uwalniany z aktywowanych płytek lub eksponowany ligand CD40 na powierzchni limfocytów.

Wzrost stężenia jonów wapnia w płytkach krwi przebiega dwutorowo. Z jednej strony uwalniają się jony wapnia z magazynów komórkowych. W wyniku wzrostu stężenia agonistów dochodzi do aktywacji fosfolipazy C w błonie trombocytów. Aktywowana fosfolipaza C rozkłada 4,5-difosforanfosfatydyloinozytol wewnętrznej błony komórkowej do trifosforanu inozytolu i diacyloglicerolu. Jest to istotne, ponieważ trifosforan inozytolu łączy się z receptorem w gęstym systemie kanalików i powoduje uwolnienie wewnątrzkomórkowego magazynu jonów wapnia. Z kolei diacyloglicerol nasila aktywację fosfolipazy C, przyspieszając cały proces.

Z drugiej strony zachodzi kontrolowane pobieranie jonów wapnia z osocza za pomocą kanałów jonowych wbudowanych w błonę białkowo-lipidową. Rozróżnia się różne typy kanałów jonowych. Ich aktywacja (otwarcie) zależy od pH, temperatury, fizycznej zmiany kształtu, obecności ligandu bądź wzrostu potencjału błonowego (aktywacja przez depolaryzację). Wzrost stężenia jonów wapnia prowadzi w konsekwencji do aktywacji enzymów odpowiedzialnych za rearanżację F-aktyny i białek cytoszkieletowych mikrotubul. Zaburzeniu ulega asymetryczny rozkład fosfolipidów, następuje transport fosfatydyloseryny z wewnętrznej warstwy błony komórkowej do zewnętrznej, w wyniku czego następuje destabilizacja cytoszkieletu.

Ekspozycja mikrocząstek na PS jest konsekwencją szybszej translokacji wywieranej przez flopazy i hamowania aktywności flipazy przez zwiększenie się stężenia jonów wapnia. Pojawia się przejściowa nierównowaga masy fosfolipidów pomiędzy dwoma listkami, co sprzyja powstawaniu i wydalaniu MP [15].

Badania wykazały, że w aktywowanych płytkach krwi powstają długie pasma błonowe o długości nawet do 250 μm , zawierające powierzchniową fosfatydyloserynę, która w późniejszym etapie rozpada się na mikrocząsteczki [12].

Oddziaływanie mikrocząstek płytkowych z innymi komórkami oraz ich możliwości przekazywania sygnałów międzykomórkowych

Wewnątrz PMP mają charakterystyczne ziarnistości α , które zawierają unikalne białka oraz lipidy powstałe z przebudowy i częściowego uszkodzenia cytoszkieletu macierzystej płytki, z której powstały. PMP oddziałują na komórki w dwojaki sposób: przez receptory błonowe lub za pomocą ligandów. Konsekwencje tego typu oddziaływań mogą być różne, zależne od przenoszonej informacji oraz rodzaju komórki docelowej. Wewnętrzny ładunek PMP stanowią głównie białka zawieszone w cytoplazmie, cząsteczki RNA lub mi-RNA. Przenoszona informacja może dotrzeć zarówno do prawidłowych, jak i nieprawidłowych komórek. Konsekwencją tego zjawiska może być całkowite przeprogramowanie komórki docelowej i zmiana jej fenotypu, transformacja komórki prawidłowej w nowotworową, ale także różnicowanie komórek macierzystych [17].

Najbardziej narażone na wpływ PMP są krążące komórki krwiotwórcze krwi obwodowej. Ilość PMP wzrasta, jak wspomniano, w stanach patologicznych, ale również u zdrowych dawców poddawanych procesowi leukaferozy [18]. Powstaje pytanie, jak dokładnie PMP oddziałują z poszczególnymi komórkami układu krwiotwórczego oraz czy wykazują one większe powinowactwo do jednych w stosunku do innych komórek. Do tej pory nie ma jednoznacznej odpowiedzi na to pytanie, a dokładny mechanizm działania PMP nie jest jeszcze znany. Wiadomo natomiast, że przeniesienie antygeny CD41 z PMP do krwiotwórczych komórek macierzystych zwiększało połączenie z fibrynogenem przez mostkowanie GP IIb/IIIa – fibrynogen [17, 19]. Właściwość ta jest potwierdzona w badaniach nad udziałem PMP we wspomaganiu procesu krzepnięcia. Co ciekawe, wykazano, że aktywność prokoagulacyjna PMP jest od 50 do 100 razy wyższa niż samych trombocytów dzięki obecności dużej ilości PS na ich powierzchni. Mikrocząsteczki płytkowe mogą łączyć się bezpośrednio z odkrytym kolagenem lub przez białka takie jak selektyna P [20]. Wpływają również na fibrynolizę, wiążąc inhibitor aktywatora plazminogenu (PAI-1) [21]. Wspomaganie procesów adhezji komórek przez PMP jest już potwierdzone. Wiadomo, że PMP aktywują ekspresję COX-2 w monocytach i neutrofilach, co wspomaga ich adhezję do komórek śródbłonna [22]. Rola mikrocząsteczek płytkowych w oddziaływaniach międzykomórkowych została również potwierdzona w badaniach dotyczących ich roli w arterogenezie. Mimo że dokładny mechanizm oddziaływania nie jest do końca jasny, wiadomo, że PMP zwiększają ekspresję ICAM-1, CD11a/CD18 i stymulują monocyty [20].

Potencjalna rola mikrocząstek płytkowych u pacjentów hematoonkologicznych

Opisane powyżej zdolności mikrocząstek płytkowych do adhezji i ich potencjalna rola w procesie zasiedlania niszy szpikowej przez komórki macierzyste stanowi punkt wyjścia do opisanie funkcji, jaką MP mogą pełnić u pacjentów onkohematologicznych. Pacjenci, dla których jedyną i najlepszą, obecnie dostępną, metodą leczenia jest allogeniczny przeszczep hematopoetycznych komórek macierzystych (allo-HSCT), często muszą się mierzyć z uciążliwymi powikłaniami [23, 24]. Jednym z nich jest małopłytkowość, której mechanizm jest wieloczynnikowy, ale wciąż mało poznany. Po HSCT szpik u pacjentów pozostaje bezkomórkowy przez około tydzień, a liczba komórek w układzie krwiotwórczym jest skrajnie niska. Z czasem rozpoczyna się odbudowa poszczególnych linii komórkowych układu krwiotwórczego, co następuje stopniowo pomiędzy 8. a 40. dniem po przeszczepie. Hematopoetyczne komórki macierzyste (HSC, CD34+) dawcy z czasem zasiedlają niszę szpikową biorcy i regenerują cały układ krwiotwórczy [25]. Niestety odbudowa poszczególnych linii komórek układu krwiotwórczego nie jest równomierna. Zdarza się, że szpik dawcy nigdy nie podejmuje prawidłowej trombopojezy. U pacjentów tych rozwija się stała, utrzymująca się małopłytkowość, która może przyczyniać się do zwiększonej śmiertelności, postępującej choroby GVHD (choroby przeszczep przeciw gospodarzowi) lub wystąpienia wznowy choroby. Warto zauważyć, że problem ten jest wieloczynnikowy i rozległy, zależny od wielu zmiennych [26]. W niniejszej pracy chcemy się skupić na podwójnej roli, jaką w tym kontekście mogą odgrywać MP, tj. ograniczeniu częstości występowania małopłytkowości u pacjentów po allo-HSCT oraz skuteczniejszym zasiedlaniu niszy szpikowej przez komórki macierzyste dawcy.

Przeszczepianie hematopoetycznych komórek krwiotwórczych (CD34+) od dawców niespokrewnionych obejmuje procedurę pobrania hematopoetycznych komórek krwiotwórczych (HSC) w drodze aferezy oraz podanie komórek biorcy. Naukowcy, prowadząc badania i analizując immunofenotyp pozyskiwanych i podawanych komórek, wykazali, że poza cząsteczką adhezyjną CD34 na części komórek występuje również glikoproteina CD41 [27]. Antygen CD41 to integryna płytkowa, która wraz z antygenem CD61 tworzy kompleks na aktywowanych płytkach, pośrednicząc w adhezji komórek przez łączenie się z fibrynogenem [28]. W prawidłowych warunkach komórki CD34+ nie mają na swojej powierzchni antygeny CD41, który jest charakterystyczny dla trombocytów. Płytki krwi, a szczególnie mikrocząsteczki płytkowe, jako najmniejsze elementy układu krwiotwórczego, mają zdolność przylegania i pokrywania powierzchni innych komórek, w tym komórek blastycznych. Z uwagi na ograniczenia metody cytometrii przepływowej, stosowanej jako złoty standard do immunofenotypizacji komórek, możliwe jest wykrywanie obecności antygeny CD41 lub CD61, charakterystycznego dla płytek krwi, na komórkach CD34+. W rzeczywistości immunofluorescencyjne znakowanie antygenów powierzchniowych CD41 i CD61 pozwala na

wykrycie antygenów płytkowych na trombocytach lub MP przylegających do komórek blastycznych. W codziennej diagnostyce zjawisko to uznawane jest za wynik fałszywie pozytywny [29, 30]. Jednak w przypadku badania możliwości wspomaganie MP w zasiedlaniu się komórek CD34+ w niszy szpikowej odgrywa to istotną rolę.

Źródłami komórek CD34+ mogą być krew obwodowa bez lub po stymulacji czynnikiem wzrostu (GCS-F) oraz szpik kostny. Dowiedziono, że komórki CD34+ w zależności od metody ich pozyskania w różnym stopniu wykazują ekspresję antygeny CD41. Co więcej, Janowska-Wieczorek i wsp. [27] wykazali, że komórki CD34+ pozyskane w procesie leukaferazy od pacjentów przyjmujących wcześniej GCS-F cechuje najsilniejsza ekspresja antygeny CD41. Ponadto stawiają oni hipotezę, że na pozyskanych komórkach hematopoetycznych przyklejone są nie płytki krwi, ale mikrocząsteczki płytkowe, które w dużej mierze są aktywowane i wydzielane w samym procesie aferezy [27]. Łącząc ze sobą całą dostępną wiedzę na temat MP (opisaną częściowo w niniejszym przeglądzie), tj.: zdolności adhezyjne komórka-komórka i zwiększony odsetek regeneracyjny u pacjentów hematoonkologicznych po podaniu komórek macierzystych izolowanych od dawców symulowanych GCS-F metodą leukaferazy, jak również fakt, że w wyniku aferezy komórki macierzyste są w największym stopniu oblepione mikrocząsteczkami płytkowymi, można wysnuć hipotezę, iż to właśnie mikrocząsteczki płytkowe w dużym stopniu wspomagają proces wszczepu i zasiedlenia przez komórki macierzyste niszy szpikowej. PMP odgrywają wciąż niejednoznaczną rolę w rozwoju nowotworów. Interesujący staje się temat zależności pomiędzy liczbą MP w materiale przeszczepowym a odnową i regeneracją szpiku kostnego u pacjentów hematoonkologicznych. W przyszłości warto rozważyć ten aspekt prowadzenia badań w celu zwiększenia odsetka przeżywalności i czasu wolnego od choroby u pacjentów hematoonkologicznych. Być może materiał uzyskany w procesie leukaferazy wzbogacony o MP, które nie wykazują pełnej aktywności trombocytarnej, przyczyni się do lepszego wszczepu i zagnieżdżenia komórek macierzystych w niszy szpikowej, a tym samym do regeneracji i odbudowy pełnej zdolności szpiku kostnego.

Jak wspomniano, tempo odnowy poszczególnych linii komórek krwiotwórczych jest różne, a u pacjentów stosunkowo często rozwija się małopłytkowość [31]. Rolę, jaką w tym kontekście odgrywają MP, opisują między innymi Qu, Mingyi i wsp. [32]. Zasadniczym czynnikiem stymulującym trombopoezę jest trombopoetyna (TPO) produkowana głównie w wątrobie i działająca aktywująco na megakariocyty w szpiku kostnym [33]. Qu, Mingyi i wsp. [32] pokazali, że MP mają zdolność wytwarzania płytek krwi, w sytuacji gdy aktywacja lub wydzielanie TPO jest zaburzone. Aktywowane płytki krwi wydzielają większe ilości MP. Wpływając na komórki HSC, mogą ukierunkowywać ich różnicowanie na linię megakariocytarną przez specyficzną cząsteczkę miRNA (miR-1915-3p) [32]. Wyniki tych badań mają bardzo istotne znaczenie i pokazują, jak ważna może być rola MP nie tylko w regeneracji całego szpiku, lecz także w zapobieganiu lub zmniejszaniu powikłań, jakimi są przypadki stałej małopłytkowości u pacjentów po przeszczepach.

Bibliografia

1. Théry C., Witwer K.W., Aikawa, E., Alcaraz M.J., Anderson J.D., Andriantsitohaina R., Antoniou A., Arab T., Archer F., Atkin-Smith G.K., et al.: Minimal information for studies of extracellular vesicles 2018 (MISEV2018): A position statement of the international society for extracellular vesicles and update of the MISEV2014 guidelines. *J Extracell Vesicles*; 7(1):1535750, 2018.
2. Sheta M., Taha E.A., Lu Y., Eguchi T.: Extracellular vesicles: new classification and tumor immunosuppression. *Biology (Basel)*; 12(1):110, 2023.
3. Han C., Yang J., Sun J., Qin G.: Extracellular vesicles in cardiovascular disease: biological functions and therapeutic implications. *Pharmacology & Therapeutics*; 233:108025, 2022.
4. Gąsecka A., Tomaniak M.: Mikrocząsteczki błon komórkowych - nowy gracz na scenie chorób układu sercowo-naczyniowego. *Folia Cardiol.*; 11(2):128–133, 2016.
5. Amin S., Massoumi H., Tewari D., Roy A., Chaudhuri M., Jazayerli C., Krishan A., Singh M., Soleimani M., Karaca E.E., et al.: Cell Type-specific extracellular vesicles and their impact on health and disease. *International Journal of Molecular Sciences*; 25(5):2730, 2024.
6. Davidson S.M., Boulanger C.M., Aikawa E., Badimon L., Barile L., Binder C.J., Brisson A., Buzas E., Emanuelli C., Jansen, F., et al.: Methods for the identification and characterization of extracellular vesicles in cardiovascular studies: from exosomes to microvesicles. *Cardiovasc. Res.*; 119:45–63, 2023.
7. Borzdziłowska P., Bednarek I.: Biogeneza i znaczenie egzosomów w komunikacji międzykomórkowej. *Postępy biologii komórki*; 48(4):345-364, 2021.
8. Raposo G., Stoorvogel W., Raposo G., Stoorvogel W., Raposo G., Stoorvogel W., Raposo G., Stoorvogel W.: Extracellular vesicles: exosomes, microvesicles, and friends. *J. Cell Biol.*; 200:373–383, 2013.
9. Maślanka K.: Fizjologiczna i patogenna aktywność mikrocząstek błon komórkowych. *J. Transfus. Med.*; 3:9–17, 2010.
10. Johnson L., Raynel S., Seghatchian J., Marks D.C.: Platelet microparticles in cryopreserved platelets: potential mediators of haemostasis. *Transfus. Apher. Sci.*; 53:146–152, 2015.
11. Puhm F., Boilard E., MacHlus K.R. Platelet extracellular vesicles. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.*; 41:87–96, 2021.
12. Boilard E., Duchez A.C., Brisson A. The diversity of platelet microparticles. *Curr. Opin. Hematol.*; 22:437–444, 2015.
13. Wang Z.T., Wang Z., Hu Y.W.: Possible roles of platelet-derived microparticles in atherosclerosis. *Atherosclerosis*; 248:10-16, 2016.
14. Walczewska A., Dzedzic B., Stulczewski D., Zgórzyńska E.: Błony biologiczne. molekularne terapie błon. *Postępy Hig. Med. Dosw.*; 71:1239-1250, 2017.
15. Nakao H, Nakano M.: Flip-Flop promotion mechanisms by model transmembrane peptides. *Chem Pharm Bull.*; 70(8):519-523, 2022.
16. Morel O., Jesel L., Freyssinet J.M., Toti F.: Cellular mechanisms underlying the formation of circulating microparticles. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.*; 31:15-26, 2011.
17. Italiano J.E., Mairuhu A.T., Flaumenhaft R.: Clinical relevance of microparticles from platelets and megakaryocytes. *Curr. Opin. Hematol.*; 17:578-584, 2010.
18. Baj-Krzyworzeka M., Majka M., Pratico D., Ratajczak J., Vilaire G., Kijowski J., Reca Janowska-Wieczorek A., Ratajczak M.Z.: Platelet-derived microparticles stimulate proliferation, survival, adhesion, and chemotaxis of hematopoietic cells. *Exp. Hematol.*; 30:450-459, 2002.
19. Chen F., Liao Z., Peng D., Han L. Role of Platelet Microparticles in Blood Diseases: Future Clinical Perspectives. *Ann Clin Lab Sci.*; 49:2 161-170, 2019.

20. Nomura S.: Function and clinical significance of platelet-derived microparticles. *Int. J. Hematol.*; 74:397-404, 2001.
21. Tan K.T., Lip G.Y.H.: Platelet microparticles and platelet adhesion: therapeutic implications for the prevention and treatment of stroke. *Curr. Treat. Options Cardiovasc. Med.*; 8:251-258, 2006.
22. Varon D., Shai E.: Platelets and their microparticles as key players in pathophysiological responses. *J. Thromb. Haemost.*; 13:40-46, 2015.
23. Majhail N.S.: Long-term complications after hematopoietic cell transplantation. *Hematol. Oncol. Stem Cell Ther.*; 10:220-227, 2017.
24. Gómez-Almaguer D., Gómez-De León A., Colunga-Pedraza P.R., Cantú-Rodríguez O.G., Gutierrez-Aguirre C.H., Ruíz-Arguelles G.: Outpatient allogeneic hematopoietic stem-cell transplantation: a review. *Ther. Adv. Hematol.*; 13:20406207221080739, 2022.
25. Wilton K.M., Hasserjian R.P.: The dynamics of engraftment after stem cell transplant: clonal expansion by chance. *Hematol.*; 20(6), 2023.
26. Bento L., Canaro M., Bastida J.M., Sampol A.: Thrombocytopenia and therapeutic strategies after allogeneic hematopoietic stem cell transplantation. *J. Clin. Med.*; 11:1364, 2022.
27. Janowska-Wieczorek A., Majka M., Kijowski J., Baj-Krzyworzeka M., Reca R., Robert Turner A., Ratajczak J., Emerson S.G., Anna Kowalska M., Ratajczak M.Z.: Platelet-derived microparticles bind to hematopoietic stem/progenitor cells and enhance their engraftment. *Blood*; 98:3143-3149, 2001.
28. Keller Ceconello D., Spagnol F., Alegretti A.P., Pilger D.A., Farias M.G.: Flow cytometry immunophenotyping of healthy platelets and hospitalized patients with suspected platelet dysfunction: challenges for establishing a cutoff value. *Hematol. Transfus. Cell Ther.*; 28:2531-1379, 2023.
29. Baccini V., Geneviève F., Jacqmin H., Chatelain B., Girard S., Wulleme S., Vedrenne A., Guiheneuf E., Toussaint-Hacquard M., Everaere F., et al.: Platelet counting: ugly traps and good advice. Proposals from the french-speaking cellular hematology group (Gfhc). *J. Clin. Med.*; 9(3): 808, 2020.
30. Li W.: Flow Cytometry in the Diagnosis of Leukemias. *Leukemia*; 53-77, 2022.
31. Mackall C., Fry T., Gress R., Peggs K., Storek J., Toubert A.: Background to hematopoietic cell transplantation, including post transplant immune recovery. *Bone Marrow Transplant.*; 44:457-462, 2009.
32. Qu M., Zou X., Fang F., Wang S., Xu L., Zeng Q., Fan Z., Chen L., Yue W., Xie X., et al.: Platelet-derived microparticles enhance megakaryocyte differentiation and platelet generation via MiR-1915-3p. *Nat. Commun.*; 11:1-15, 2020.
33. Kaser A., Brandacher G., Steurer W., Kaser S., Offner F.A., Zoller H., Theurl I., Widder W., Molnar C., Ludwiczek O., et al.: Interleukin-6 stimulates thrombopoiesis through thrombopoietin: role in inflammatory thrombocytosis. *Blood*; 98:2720-2725, 2001.

ROLA MIKROCZĄSTECZEK PŁYTKOWYCH W REGENERACJI SZPIKU KOSTNEGO U PACJENTÓW HEMATOONKOLOGICZNYCH PO PRZESZCZEPIE KRWIOTWÓRCZYCH KOMÓREK MACIERZYSTYCH

Streszczenie

Pęcherzyki zewnątrzkomórkowe (EV) to jeszcze do niedawna mało uszeregowana, bardzo liczna grupa. Obecnie funkcjonuje kilka ich podziałów ze względu na rozmiar średnicy, funkcje czy mechanizm powstawania. Jednym z przedstawicieli EV są mikrocząsteczki (MP), w tym najbardziej liczne mikrocząsteczki płytkowe (PMP). Są to małe, zewnątrzkomórkowe pęcherzyki o średnicy poniżej 1 μm pochodzące z megakariocytów lub płytek krwi. Ich właściwości i pełnione funkcje są szeroko dyskutowane, a ostateczna rola wciąż nie jest do końca poznana. Podjęliśmy rozważania dotyczące wykorzystania PMP u pacjentów hematoonkologicznych. Istnieje kilka dowodów wskazujących, że PMP ze względu na swoją charakterystyczną budowę, w tym obecność antygenów CD41 i CD61, mogą zwiększać adhezję komórek macierzystych. Dla pacjentów hematoonkologicznych często ostatnim wyjściem jest przeszczep hematopoetycznych komórek macierzystych. Niestety u dużej grupy pacjentów występują ciągle powikłania, mimo utrzymującej się ujemnej choroby resztkowej. Do najważniejszych powikłań należą GvHD i powikłania infekcyjne oraz towarzysząca im utrzymująca się małopłytkowość. W naszym przeglądzie pokazujemy, jak zdolności adhezyjne PMP mogłyby potencjalnie wpływać na przyspieszenie zagnieżdżania się hematopoetycznych komórek macierzystych w niszy szpikowej. Dodatkowo szybsza regeneracja szpiku dzięki obecności PMP mogłaby zmniejszać objawy poprzyszczepowe, tj. małopłytkowość. Wciąż potrzeba nowych i bardziej szczegółowych badań w celu wyjaśnienia dokładnego mechanizmu, w jaki PMP mogą potencjalnie wspomagać terapię przeszczepową u pacjentów hematoonkologicznych.

Słowa kluczowe: pęcherzyki zewnątrzkomórkowe, mikrocząsteczki płytkowe, transplantacja komórek macierzystych

THE ROLE OF PLATELET-DERIVED MICROPARTICLES IN THE BONE MARROW OF HEMATOONCOLOGICAL PATIENTS AFTER HEMATOPOIETIC STEM CELL TRANSPLANTATION

Abstract

Extracellular vesicles (EVs) - until recently, a very numerous and poorly differentiated group. Currently, there are several divisions based on diameter, function and mechanism of formation. One of the representatives of EVs are microparticles (MPs), including the most

numerous (PMPs). These are small extracellular vesicles with a diameter of less than 1 μM , originating from megakaryocytes or platelets. Their properties and functions are widely debated, and their final role is still not fully understood. We considered the use of PMPs in hematooncology patients. There is a number of evidence indicating that PMPs, due to its characteristic structure, including the presence of CD41 and CD61 antigens, may increase stem cell adhesion. For hematooncology patients, the last option is often hematopoietic stem cell transplantation. Unfortunately, in a large group of patients, despite persistently negative results of residual disease, complications occur. The most important complications include GvHD and infectious complications, as well as the accompanying persistent thrombocytopenia. In our review, we show how the adhesive properties of PMPs have the potential to accelerate the implantation of hematopoietic stem cells in the bone marrow niche. Additionally, faster bone marrow regeneration due to the presence of PMPs could reduce post-transplant symptoms, i.e. thrombocytopenia. New and more detailed studies are still needed to elucidate the precise mechanism by which PMPs have the potential to support transplant therapy in hematooncology patients.

Keywords: extracellular vesicles, platelet microparticles, stem cell transplantation

Katarzyna BRZESKA⁶, Iga PRZYTUŁA⁷

PYŁ WULKANICZNY JAKO RYZYKO PODCZAS OPERACJI LOTNICZYCH

1. Wstęp

Zgodnie z dokumentem 9974 Międzynarodowej Organizacji Lotnictwa Cywilnego ICAO (ang. International Civil Aviation Organization) przez popiół wulkaniczny rozumie się minerały powstałe w wyniku erupcji wulkanu będące cząsteczkami krzemionkowymi oraz w mniejszej ilości z tlenków glinu, żelaza, wapnia i sodu. Z kolei chmura wulkaniczna jest to suma materiałów wyrzuconych z wulkanu, które unoszą się w powietrzu. Składa się ona z pyłu wulkanicznego, gazów oraz innych substancji chemicznych [1]. Do podstawowych zagrożeń wynikających z aktywności wulkanicznej dla operacji lotniczych wyróżnia się: nieprawidłowość w działaniu lub całkowite uszkodzenie silnika, uszkodzenie układów elektrycznych, pneumatycznych i hydraulicznych statku powietrznego, zablokowanie czujników (np. odbiorników ciśnienia), zanieczyszczenie powietrza w kabinie pilotów, problemy z łącznością oraz utratę widzialności przez zanieczyszczenie okien kokpitu. Wlot w obszar pyłu wulkanicznego stanowi poważne niebezpieczeństwo podczas wykonywanej operacji lotniczej. Zagrożenie dla silników lotniczych spowodowane przez obecność pyłu wulkanicznego jest szczególnie niebezpieczne, ponieważ jego wykrycie za pomocą radarów pogodowych bywa trudne. Wykrywalność zależy od wielkości i koncentracji stałych cząsteczek w powietrzu. Inne metody teledetekcji, takie jak LIDAR, umożliwiają ocenę rozmiaru, położenia oraz stężenia popiołu wulkanicznego w smugach [2]. Załogi lotnicze mają obowiązek znajomości wszelkich niezbędnych informacji dla danej operacji lotniczej i raportowania o wszystkich istotnych zaobserwowanych sytuacjach i zjawiskach w rejonie przelotu. Wyodrębnia się tutaj [3]:

- fazę ostrzegania – jest to wstępna faza reakcji i ostrzegania o spodziewanej erupcji wulkanu. Stosowne informacje zostają umieszczone w depezbach SIGMET, NOTAM, ASHTAM oraz równocześnie do agencji meteorologicznych/wulkanicznych,

⁶ Katarzyna.Brzeska@polsl.pl, Katedra Transportu Lotniczego, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

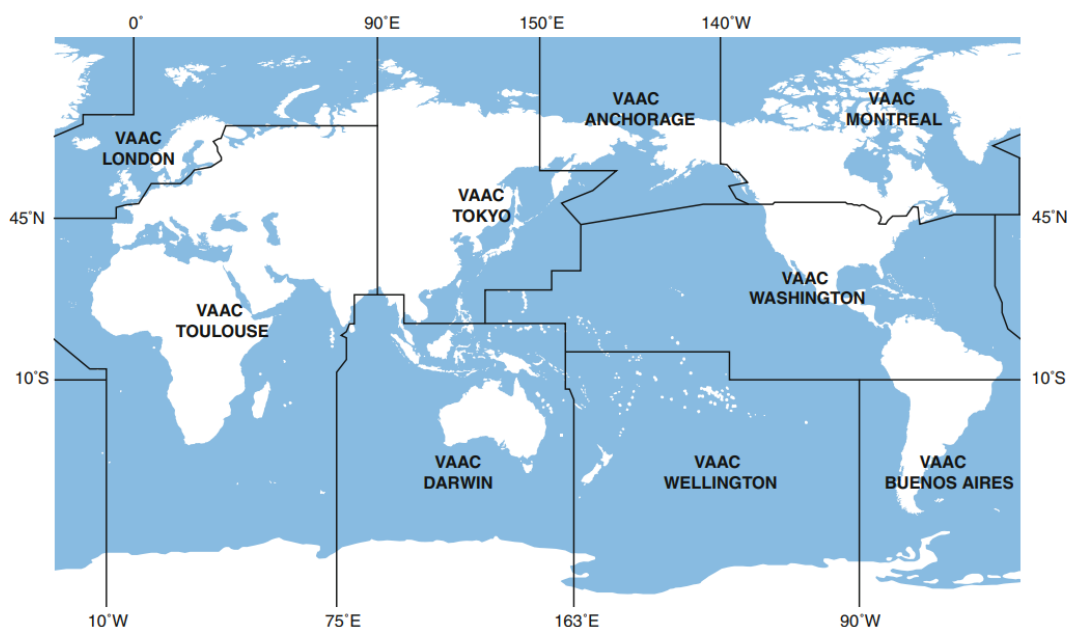
⁷ Iga.Przytuła@polsl.pl, Katedra Ruchu Drogowego, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

- fazę reakcji – następuje ona wraz z rozpoczęciem się erupcji wulkanu i podczas tej fazy nie wydaje się co do zasady zezwoleń na wykonywanie lotów,
- fazę reaktywną – początek tej fazy zaczyna się wraz z wydaniem komunikatów VAAC oraz wykresu VAG (ang. Volcanic Ash Graphic). Depesza SIGMET jest wydawana tak szybko, jak to jest możliwe, lecz nie później niż 12 godzin przed rozpoczęciem okresu ważności i jest ważna przez maksymalnie 6 godzin.

Wybuch wulkanu Eyjafjallajökull na Islandii, który nastąpił w 2010 roku, znacząco wpłynął na transport lotniczy. Początkowa faza erupcji miała miejsce 12 kwietnia, natomiast druga faza erupcji – dwa dni później. Od czasu wybuchu wulkanu na Islandii lotnictwo doświadczyło szybkiego rozwoju w kontekście zarządzania ryzykiem w lotnictwie [2].

2. Ocena ryzyka wpływu chmur wulkanicznych na bezpieczeństwo lotu

W odniesieniu do systemu zarządzania ryzykiem w lotnictwie w 1987 roku został utworzony system IAVW (ang. International Aviation Volcanic Watch) przez Organizację Międzynarodowego Lotnictwa Cywilnego (ICAO) we współpracy ze Światową Organizacją Meteorologiczną. Tym samym dla wszystkich państw członkowskich ICAO, na mocy konwencji chicagowskiej, system IAVW składa się z niżej wymienionych podstawowych komponentów: obserwacyjnego, doradczego i ostrzegawczego [4]. Centra Doradcze ds. Pyłu Wulkanicznego VAACs (ang. Volcanic Ash Advisory Centres) podzielone są na 9 regionów świata, co przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Obszary odpowiedzialności dziewięciu centrów doradczych ds. pyłu wulkanicznego [5]

Fig. 1. Areas of responsibility of the nine volcanic ash advisory centres [5]

Obieg wiadomości dotyczących aktywności wulkanicznej i wpływu na operacje lotnicze przede wszystkim opiera się na 4 obszarach, z których centrum VAAC otrzymuje informację. Na podstawie tokijskiego VAAC zaliczają się do nich informacje dotyczące wulkanów, raporty składane przez załogi lotnicze, satelitarne zobrazowania danych oraz numeryczne modele pogodowe [6]. Zadaniem tych centrów są monitorowanie i analiza chmur pyłu wulkanicznego, prognozowanie zmian pogodowych związanych z aktywnością wulkaniczną oraz następnie wydawanie ostrzeżeń w kontekście ich aktywności. Pierwsza informacja VAAC jest wydawana po ok. 30 min od erupcji. Wiadomości te są ściśle powiązane z wysokością, której sięga chmura pyłu wulkanicznego [7].

Bezpieczeństwo operacji lotniczych zakłada m.in. niezbędne przygotowanie załogi lotniczej do danego zadania. W to każdorazowo wlicza się również odpowiednie sprawdzenie warunków meteorologicznych na trasie przelotu oraz innych niezbędnych informacji dotyczących użytkowanej przestrzeni powietrznej.

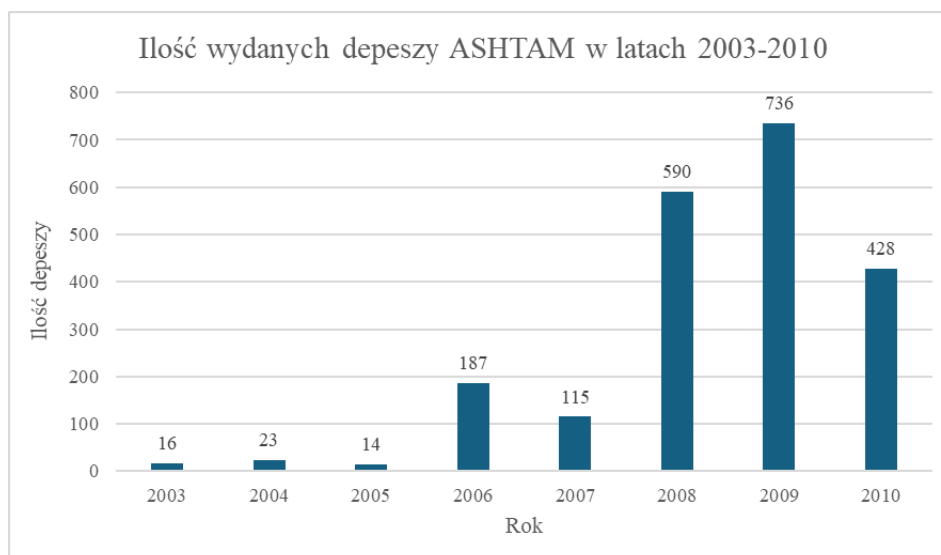
Tabela 1

Oznaczenia statusu aktywności wulkanicznej wg ICAO

Kolor	Status aktywności wulkanicznej
Zielony	Normalny stan aktywności wulkanicznej, niewpływający negatywnie na bezpieczeństwo lotu
Żółty	Czasowa aktywność wulkanu, gdzie odnotowany jest wzrost aktywności danego wulkanu, który nie uznaje się za niebezpieczny. Należy jednak zachować ostrożność podczas lotu w danym obszarze bądź też obserwować oznaczenie po erupcji wulkanu i zmiany poziomu alertu
Pomarańczowy	Trwająca erupcja wulkanu lub wulkanu uznawanego za niebezpieczny, gdzie chmura pyłu wulkanicznego nie powinna osiągać FL 250
Czerwony	Trwająca erupcja wulkanu lub wulkanu uznawanego za niebezpieczny, gdzie chmura pyłu wulkanicznego osiąga poziom wyższy niż FL 250

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

W tym celu pilotom wydaje się depesze NOTAM, które stanowią pisemną formę depeszy przeznaczoną do przekazania informacji, które mogą wpłynąć na bezpieczeństwo lotu, jak np. czasowe zamknięcie drogi kołowania na docelowym lotnisku. W celu uporządkowania depesz istnieją ich rodzaje; nie ma konieczności podawania wszystkich informacji w depeszy NOTAM. Powoduje to zwiększenie czytelności i przejrzystości odbioru informacji przez załogę pilotów.



Rys. 2. Liczba wydanych depesz ASHTAM w latach 2003-2010. Opracowanie własne na podstawie [9]
 Fig. 2. Number of ASHTAM dispatches issued in the period 2003 - 2010. Own compilation based on based on [9]

W rozpatrywanym kontekście aktywności wulkanicznej wydaje się ASHTAM. Wyróżnia się tutaj 4 oznaczenia kolorystyczne określające poziomy zagrożenia lotu w chmurze pyłu wulkanicznego, co przedstawiono na tabeli 1. W latach 2003-2010 w sumie zostało wydanych 2109 depesz ASHTAM, co pokazano na rysunku 2. W celu oceny rangi operacji lotniczych wykonywanych w obecności chmur wulkanicznych stosowana jest klasyfikacja składająca się z sześciu poziomów, z których każdy odpowiada adekwatnym skutkom po spotkaniu z chmurą pyłów. Klasy i kryteria, pod którymi kategoryzuje się dany przypadek lotu, zostały przedstawione w tabeli 2. Na podstawie tej klasyfikacji mamy możliwość prostego określenia, jak poważne było spotkanie samolotu z chmurą pyłów, co w dalszych statystykach pomoże ukazać częstotliwość niebezpiecznych zdarzeń [9].

Tabela 2

Klasy lotu w obecności chmur wulkanicznych

Numer klasy	Kryteria
0	<p>W kabinie wyczuwalny jest zapach siarki. Zaobserwowano anomalną mgłę atmosferyczną. Wyładowania elektrostatyczne na przedniej szybie, nosie lub osłonach silnika.</p>
1	<p>W kabinie zaobserwowano nieznaczne zapylenie. Zaobserwowano osady popiołu na zewnątrz samolotu. Wahania temperatury spalin z powrotem do normalnych wartości.</p>
2	<p>· Zauważono intensywne zapylenie w kabinie. Zanieczyszczenie instalacji wentylacyjnych spowodowało użycie dodatkowego tlenu. Zaobserwowano uszkodzenia przez ścieranie powierzchni zewnętrznych, wlotu silnika i łopatek wentylatora sprężarki. Wystąpiły wżery, oszronienie lub pęknięcie przedniej szyby lub szyb. Odnotowano nieznaczne zatkanie systemu odbiorników ciśnienia powietrza. Zaobserwowano osadzanie się popiołu w silniku.</p>

3	<p>Występowanie wibracji lub falowanie obrotów silnika lub silników. Zatkanie systemu odbiorników ciśnienia powietrza, skutkujące uzyskaniem błędnych wskazań przyrządów. Zanieczyszczenie oleju silnikowego lub cieczy układu hydraulicznego. Uszkodzenie systemów elektrycznych lub komputerowych. Uszkodzenie silnika.</p>
4	Chwilowa awaria silnika wymagająca ponownego uruchomienia silnika w locie.
5	Awaria silnika lub inne uszkodzenie prowadzące do katastrofy.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [10].

3. Statystyki lotnicze związane z wybuchem wulkanów w latach 1953-2009

Wybrany przedział czasowy do analizy statystycznej dotyczącej wpływu aktywności wulkanicznej na ruch lotniczy opiera się na ograniczeniach związanych z dostępnością danych. Po 2010 roku dane lotnicze związane z aktywnością wulkaniczną nie są dostępne w bazach publicznych, a jedynie po zakupie licencji. Ten stan rzeczy znacząco wpływa na możliwość przeprowadzenia pełnych i kompleksowych analiz, ograniczając badania do okresów, dla których dane są jeszcze dostępne.



Rys. 3. Liczba incydentów związanych z zagrożeniem pyłem wulkanicznym z podziałem na kategorie zdarzeń w latach 1959-2010. Opracowanie własne na podstawie [11]

Fig. 3. Number of incidents related to volcanic ash hazards by category of incidents in 1959-2010. Own compilation based on [11]

Dokładna analiza danych zebranych w okresie od 1953 do 2009 roku wskazuje na 129 zidentyfikowanych przypadków, z czego 94 zostały sklasyfikowane jako związane z określoną kategorią zagrożenia. Szczegółowe statystyki dotyczące incydentów związanych z pyłem wulkanicznym są przedstawione na rysunku 3. Oprócz tego zgromadzone informacje

uwzględniają również 35 sytuacji, które nie zostały przyporządkowane do żadnej konkretnej kategorii. Wśród nich znajduje się [11]:

- 20 przypadków sugerujących kontakt z popiołem lub gazami wulkanicznymi,
- 15 przypadków, w których brakuje wystarczających danych, by móc przypisać je do konkretnej klasy zagrożenia.

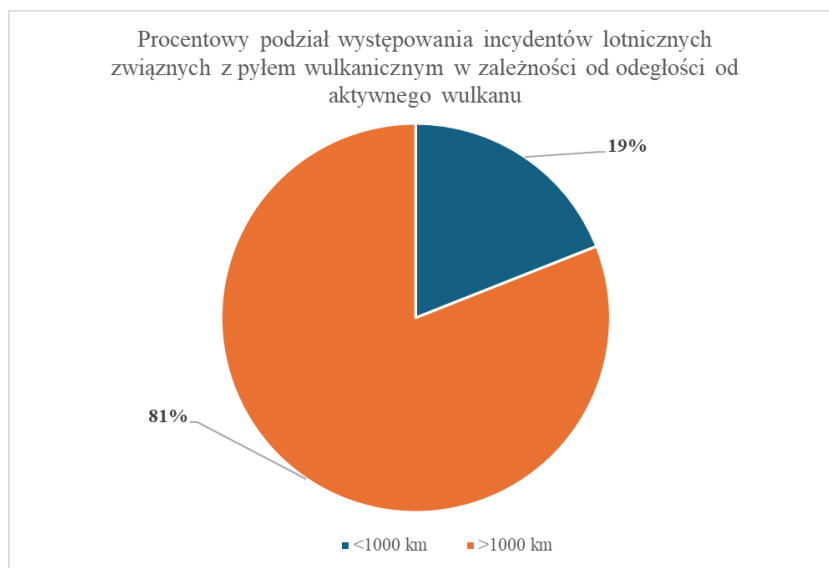
Zauważono bardzo rzadkie raportowanie przypadków klasy 0 ze względu na trudność jednoznacznego powiązania zaobserwowanych incydentów lotniczych z pyłem wulkanicznym, dlatego nie są one w większości przypadków uwzględniane w dalszych statystykach. Na podstawie analizowanych danych skupiono się szczególnie na przypadkach przypisanych do klas 2, 3, 4 i 5. Klasy te w uogólnieniu opisują stopień uszkodzenia samolotu, co pozwala na określenie niebezpieczeństwa związanego z wlotem w chmurę popiołu wulkanicznego. Mimo że do klasy 5 nie jest przypisany żaden wypadek, to wszystkie incydenty z kategorii 4 były niezwykle niebezpieczne ze względu na rozległe uszkodzenia statków powietrznych. Poniżej przeanalizowano informacje o szkodach wynikających z incydentów w badanym okresie. Na podstawie raportów odnotowano [11]:

- 54 przypadki uszkodzeń szyb w kokpicie,
- 30 przypadków uszkodzeń powierzchni zewnętrznych silników,
- 20 przypadków uszkodzeń wlotów powietrza do silników,
- 20 przypadków uszkodzeń silników.

Wyżej wymienione uszkodzenia nie tylko stanowią poważne zagrożenie dla bezpieczeństwa lotów, lecz także generują znaczne koszty naprawy, co skłania do szukania sposobów na zminimalizowanie ryzyka wystąpienia takich sytuacji. Na podstawie raportu obliczone zostały średnie odległości pomiędzy miejscem erupcji wulkanu a miejscem wystąpienia incydentu w związku z kontaktem statku powietrznego z pyłem wulkanicznym:

- klasa 1 – 877 km,
- klasa 2 – 829 km,
- klasa 3 – 329 km,
- klasa 4 – 347 km.

Wyższe klasy zagrożeń występowały w niskiej odległości od miejsca erupcji. Rysunek 4 przedstawia wykres z uwzględnionym podziałem incydentów na odległość powyżej oraz poniżej 1000 km. Tylko 13% przypadków, które miały wpływ na przebieg lotu, wystąpiło w odległości powyżej 1000 km. Na podstawie danych stwierdzono, że zachowanie odległości lotu powyżej 1000 km od aktywnego wulkanu znacząco zwiększa bezpieczeństwo lotu. Należy jednak pamiętać, że zmiana trasy, pozwalająca utrzymać 1000-kilometrową separację, może bardzo wydłużyć czas trwania lotu, a w niektórych przypadkach uniemożliwić go ze względu na zasięg samolotu. Dlatego też niezwykle ważne jest, aby monitorować na bieżąco erupcję wulkanu oraz przemieszczanie się chmury pyłu, tak aby uwzględnić konieczność zmiany trasy już na etapie planowania lotu, co pozwoli zatankować większą ilość paliwa.



Rys. 4. Procentowy podział występowania incydentów lotniczych związanych z pyłem wulkanicznym w zależności od odległości od aktywnego wulkanu. Opracowanie własne na podstawie [11]

Fig. 4. Percentage distribution of the occurrence of volcanic ash-related aviation incidents according to the distance from an active volcano. Own compilation based on [11]

Kolejnym istotnym czynnikiem w przypadku analizy wybuchu wulkanu i jego wpływu na lotnictwo jest czas od erupcji. Z danych opracowanych przez Departament Spraw Wewnętrznych USA wynika, że produkty erupcji wulkanu stanowią największe zagrożenie przez pierwszą dobę [11].



Rys. 5. Procentowy podział występowania incydentów lotniczych związanych z pyłem wulkanicznym w zależności od czasu od rozpoczęcia erupcji wulkanu. Opracowanie własne na podstawie [11]

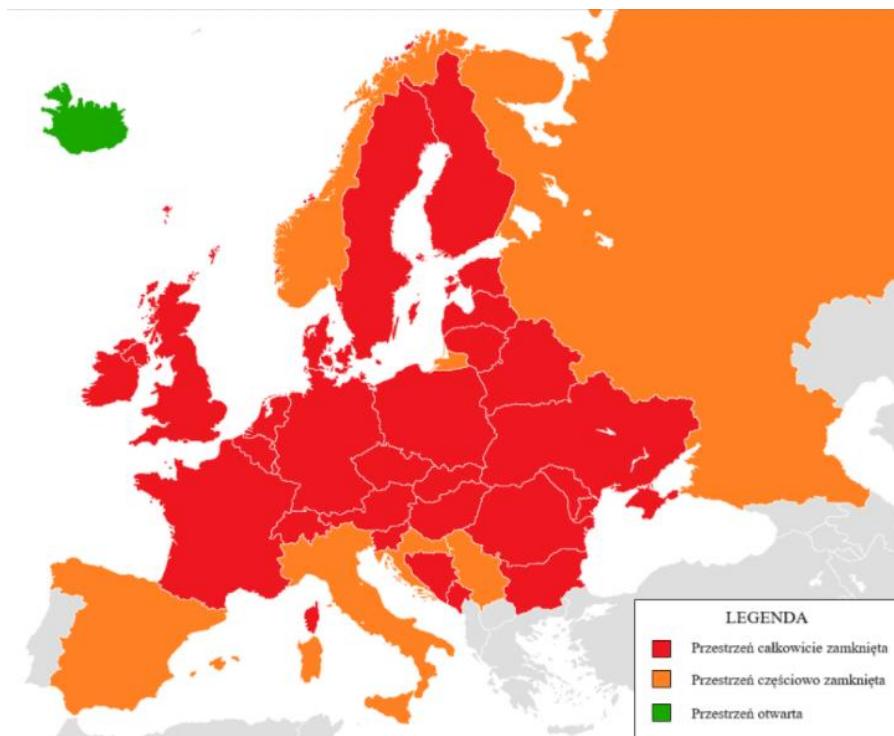
Fig. 5. Percentage distribution of the occurrence of volcanic ash-related aviation incidents according to the time since the volcanic eruption began. Own compilation based on [11]

Wykres znajdujący się na rysunku 5 przedstawia liczbę incydentów, które wystąpiły w danym przedziale czasowym od momentu wybuchu wulkanu. Około 91% incydentów lotniczych nastąpiło w ciągu 24 godzin od erupcji wulkanu. W kolejnej dobie zaobserwowano

znaczący spadek, co może być spowodowane zamknięciem przestrzeni powietrznej oraz wydawanymi zaleceniami dla pilotów. Z kolei wzrost liczby przypadków widoczny w trzeciej dobie może być przypisany błędnemu założeniu neutralizacji chmury pyłów i jej niedostatecznej obserwacji.

4. Skutki erupcji wulkanu Eyjafjallajökull na Islandii w 2010 roku dla transportu lotniczego w Europie

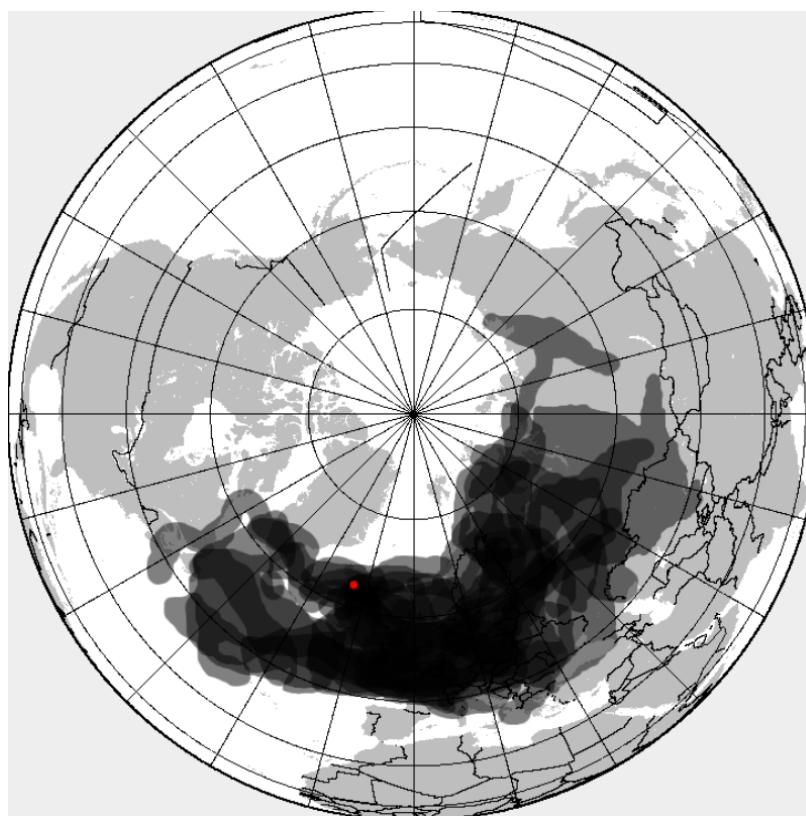
Erupcja wulkanu Eyjafjallajökull z kwietnia 2010 roku spowodowała wydostanie się znacznej ilości pyłu do atmosfery, co z kolei zakłóciło ruch lotniczy na obszarze całej Europy. Rysunek 6 przedstawia zamkniętą przestrzeń powietrzną z dnia 18.04.2010 roku w Europie, spowodowaną chmurą pyłu wulkanicznego. Rozciągająca się na tysiące kilometrów chmura zablokowała firmom lotniczym korytarze w przestrzeni wykorzystywane wcześniej do prowadzenia operacji lotniczych zarówno tych krótkodystansowych, jak i tych o znacznie większym zasięgu.



Rys. 6. Zamknięta przestrzeń powietrzna 18 kwietnia 2010 roku w Europie [12]
Fig. 6. Airspace closed on April 18, 2010 in Europe [12]

Już 15 kwietnia 2010 roku loty z głównych portów lotniczych w Belgii, Czechach, Danii, Estonii, Finlandii, Francji, Hiszpanii, Holandii, Islandii, na Litwie, na Łotwie, w Niemczech, Norwegii, Irlandii, Rosji, Szwecji i Wielkiej Brytanii zostały zawieszono. Łącznie zostało zamkniętych 313 lotnisk na terenie Europy. W najbardziej kryzysowym momencie odwołanych

zostało ponad 75% lotów [13] [14]. Przestrzeń powietrzna samej Islandii prawie nie została zakłócona w tym okresie, chociaż zmiana kierunku wiatru 23 kwietnia spowodowała zamknięcie jedynie jednego głównego lotniska w stolicy kraju. Jednym z krajów najbardziej narażonych na skutki blokady ruchu lotniczego wewnątrz krajowego oraz międzynarodowego była Wielka Brytania, której terytorium było całkowicie narażone na działanie chmury pyłowej. Podczas najintensywniejszej fazy erupcji wulkan Eyjafjallajökull emitował aż 400 ton pyłów i 300 metrów sześciennych magmy każdej sekundy. Łącznie z wulkanu wydobyło się 80 milionów metrów sześciennych magmy, a niemal 100 milionów metrów sześciennych pyłów dostało się do atmosfery [15]. Zasięg chmury pyłu w dniach 14-25 kwietnia przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Zasięg chmury pyłu w dniach 14-25 kwietnia 2010 roku po wybuchu wulkanu Eyjafjallajökull [16]
 Fig. 7. The extent of the ash cloud on April 14-25, 2010 after the eruption of the Eyjafjallajökull volcano [16]

W szczytowym momencie kryzysu zakłócenia wpłynęły na 30% globalnego ruchu lotniczego. Oszacowano, że w wyniku tych zdarzeń branża lotnicza poniosła straty finansowe na poziomie 1,7 miliarda dolarów w ciągu zaledwie sześciu dni. Analiza rynku wykazała, że największe obciążenie ekonomiczne spadło na europejskich przewoźników lotniczych, których odwołane loty stanowiły 70% wszystkich anulowanych przewozów w kwietniu 2010 roku. Te dane podkreślają znaczący wpływ regionalnych katastrof naturalnych na globalne łańcuchy dostaw i operacje logistyczne w sektorze lotniczym [17].

5. Podsumowanie

Erupcja wulkanu, oprócz znaczącego ograniczenia widoczności spowodowanego przez chmurę pyłu, wiąże się również z emisją popiołu wulkanicznego. Cząsteczki zawarte w chmurze mają bezpośredni wpływ na funkcjonowanie silników lotniczych oraz na pokrycie powierzchni płatu, co może prowadzić do znacznego ograniczenia efektywności aerodynamicznej i bezpieczeństwa lotu. Ze względu na wysoki poziom zagrożenia niezbędne jest ciągłe monitorowanie aktywności wulkanicznej. Dla celów komunikacyjnych i zarządzania kryzysowego w lotnictwie cywilnym wykorzystuje się cztery poziomy aktywności wulkanicznej, które są klasyfikowane i przekazywane za pośrednictwem depech takich jak NOTAM oraz ASHTAM. Te ostatnie dostarczają kluczowych informacji wulkanicznych niezbędnych do planowania operacji lotniczych. W badanym okresie od 1953 do 2009 roku odnotowano 129 incydentów związanych z aktywnością wulkaniczną, z których większość (53 przypadki) zakwalifikowano do klasy zagrożenia nr 2. Analiza geograficzna i czasowa wykazała, że 87% tych incydentów wystąpiło w odległości mniejszej niż 1000 km od aktywnego wulkanu, a 91% nastąpiło w ciągu pierwszych 24 godzin po erupcji. Te dane podkreślają znaczenie natychmiastowej reakcji na wszelkie sygnały ostrzegawcze oraz konieczność szybkiego dostosowania planów lotów. Monitoring aktywności wulkanicznej, realizowany nie tylko przez specjalistyczne ośrodki takie jak Volcanic Ash Advisory Centers (VAAC), lecz także za pośrednictwem raportów od załóg lotniczych, jest niezwykle istotny. Przykładem skutków erupcji dla lotnictwa był rok 2010, kiedy to po erupcji wulkanu Eyjafjallajökull na Islandii Europa musiała znacznie ograniczyć i zablokować swoją przestrzeń powietrzną w okresie od kwietnia do maja. W kontekście naukowym zrozumienie i przewidywanie wpływu erupcji wulkanicznych na bezpieczeństwo lotów wymaga interdyscyplinarnego podejścia, obejmującego geologię, meteorologię, inżynierię lotniczą i zarządzanie kryzysowe. Kontynuacja badań nad wpływem pyłu wulkanicznego na mechanikę lotu i systemy pokładowe samolotów jest kluczowa dla zwiększenia odporności sektora lotniczego na przyszłe erupcje.

Bibliografia

1. International Civil Aviation Organization. Flight Safety and Volcanic Ash, Risk management of flight operations with known or forecast volcanic ash contamination, First Edition, Doc 9974, 2012.
2. Alexander D.: Volcanic Ash in the Atmosphere and Risks for Civil Aviation: A Study in European Crisis Management. International Journal of Disaster Risk Science. Springer, 2013.
3. International Civil Aviation Organization. Volcanic ash contingency plan. Doc 019. 2014.
4. Romero R.: The International Airways Volcano Watch (IAVW). Proceedings Second International Conference on Volcanic Ash and Aviation Safety. Alexandria, Virginia 2004.

5. <https://www.ospo.noaa.gov/Products/atmosphere/vaac/other-vaacs.html> (dostęp: 29.03.2024).
6. Japan Meteorological Agency. Outline of the Operational Numerical Weather Prediction at the Japan Meteorological Agency. February 2022.
7. Lechner P., Tupper A., Guffanti M., Loughlin S., Casadevall, T.: Volcanic Ash and Aviation – The Challenges of Real-Time, Global Communication of a Natural Hazard. Observing the Volcano World. Advances in Volcanology. Springer, 2017.
8. Potter S., Jolly G., Neall V., Johnston D., Scott B.: Communicating The Status Of Volcanic Activity: Revising New Zealand’s Volcanic Alert Level System. Journal of Applied Volcanology. 3. 13. 2014.
9. International Civil Aviation Organization. Aeronautical Information Services-Aeronautical Information Management Study Group (AIS- AIMSG). DP-10. Bordeaux, France 2011.
10. Christmann C., Nunes R., Schmitt A.: Recent Encounters of Aircraft with Volcanic Ash Clouds. Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress, 2015.
11. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Encounters of Aircraft with Volcanic Ash Clouds: A Compilation of Known Incidents, 1953-2009, Data Series 545, Virginia 2010.
12. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Travel_crisis_in_Europe_2010.png
13. Gertisser R.: Eyjafjallajökull Volcano Causes Widespread Disruption to European Air Traffic. Geology Today, 2010.
14. www.eurocontrol.int. (dostęp: 09.04.2024).
15. <https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=372020> (dostęp: 11.04.2024).
16. http://www.metoffice.gov.uk/aviation/vaac/vaacuk_vag.html (dostęp: 11.04.2024).
17. IATA Economic Briefing. The Impact Of Eyjafjallajökull’s Volcanic Ash Plume. May 2010. <https://www.iata.org/en/iata-repository/publications/economic-reports/impact-of-ash-plume/> (dostęp: 16.04.2024).

PYL WULKANICZNY JAKO RYZYKO PODCZAS OPERACJI LOTNICZYCH

Streszczenie

Wlot w chmurę pyłu wulkanicznego i całokształt wykonywanych operacji lotniczych w obszarze o dużym nasileniu aktywności wulkanicznej stanowi bezpośrednio ryzyko dla bezpieczeństwa lotu. Autorzy niniejszego artykułu skupili się na analizie studium przypadku, który spowodował zastopowanie ruchu lotniczego na wielką skalę (w Europie), które wystąpiło w 2010 roku, kiedy 14 kwietnia nastąpił wybuch na Islandii wulkanu Eyjafjallajökull. W obszarach aktywności wulkanicznej stosuje się nieustanny nadzór. Na tej podstawie formułuje się odpowiedniego stopnia alerty w 4-stopniowej skali. Warunki pogodowe są jednym z obligatoryjnych obszarów sprawdzanych przez załogę lotniczą, tak samo jak przestrzeń powietrzna na trasie w depezbach NOTAM. W kontekście wulkanów, gdy istnieje wpływ aktywności wulkanicznej na operacje lotnicze, ogłasza się odpowiednie informacje w depezbach ASHTAM. Poza alertami wyróżnia się odpowiednio w 5-stopniowej skali klasę wybuchu, która

brana jest np. pod uwagę podczas analizowania incydentów i wypadków lotniczych. Znajomość informacji o ich aktywności pozwala uniknąć zagrożenia niepożądanymi skutkami w lotnictwie. W okresie 1953-2009 odnotowano 129 incydentów tego typu. Żaden z nich nie został zakwalifikowany do 5, najwyższej i najbardziej niebezpiecznej skali wybuchu.

Słowa kluczowe: bezpieczeństwo lotnicze, ryzyko, pył wulkaniczny, ASHTAM

VOLCANIC ASH AS A RISK DURING FLIGHT OPERATION

Abstract

Entering a volcanic ash cloud and all flight operations in an area of high volcanic activity pose direct risks to flight safety. The authors of this article focused on analyzing a case study that resulted in a large-scale European air traffic shutdown occurred in 2010 with the eruption of Iceland's EyjaPallajökull volcano on April 14. In areas of volcanic activity, constant surveillance of their activity is applied. On this basis, appropriate alerts are formulated on a 4-grade scale. Weather conditions are one of the mandatory areas to check by the flight crew, as is the airspace along the route in NOTAM. In the context of volcanoes, when there is an impact of volcanic activity on flight operations appropriate information is announced in ASHTAM. In addition to the alerts, a 5-grade scale is used to classify eruptions, which is taken into account when analyzing incidents and accidents. Knowledge of information about their activity allows to avoid the risk of undesirable consequences in aviation, where improper performance of flights in areas of volcanic activity, in the period 1953-2009 there were 129 incidents of this type recorded. None of these incidents were classified as 5, the highest and most dangerous scale of eruption. It is the same as Polish abstract above.

Keywords: aviation safety, risk, volcanic ash, ASHTAM

Artur BUDZYŃSKI⁸, Adam JABŁOŃSKI⁹, Kamil ULMAN¹⁰

ANALIZA KATASTROF LOTNICZYCH: PRZYCZYNY, SKUTKI I STRATEGIE ZAPOBIEGANIA

1. Wstęp

Wypadki lotnicze stanowią jedno z najpoważniejszych wyzwań w zakresie bezpieczeństwa lotniczego, mając daleko idące konsekwencje dla pasażerów, załogi i całej branży lotniczej. Pomimo znaczących postępów w technologii i protokołach bezpieczeństwa występowanie katastrof lotniczych nadal budzi powszechne zaniepokojenie i poddawane jest szczegółowej analizie. Zrozumienie przyczyn, skutków i strategii zapobiegania związanych z katastrofami lotniczymi jest niezbędne dla poprawy bezpieczeństwa lotniczego i minimalizowania ryzyka związanego z podróżami lotniczymi.

W ostatnich latach integracja sztucznej inteligencji (AI) stała się obiecującym podejściem do analizowania i przewidywania wypadków lotniczych. Wykorzystanie technologii AI oferuje potencjał odkrywania ukrytych wzorców i trendów w obszernych zbiorach danych, umożliwiając podejmowanie proaktywnych działań w celu zmniejszenia ryzyka wystąpienia przyszłych wypadków. Niniejszy artykuł naukowy ma na celu zgłębienie wieloaspektowych kwestii związanych z katastrofami lotniczymi, eksplorując ich źródła i dostarczając wskazówek dla podejmowania decyzji w zakresie zapobiegania wypadkom lotniczym przez analizę z wykorzystaniem technik pracy z dużymi zbiorami danych.

2. Przegląd literatury

Metody analizy dużych zbiorów danych są powszechnie stosowane w branży transportowej. Zastosowania dotyczą różnych problemów, w tym prognozowania cen za transport [1] (Budzyński i Sładkowski, Predykcja cen w transporcie drogowym z wykorzystaniem

⁸ Artur.Budzynski@polsl.pl, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>

⁹ Adam.Jablonski@polsl.pl, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>

¹⁰ Kamil.Ulman@polsl.pl, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>

sztucznych sieci neuronowych, 2021) (Budzyński i Sładkowski, The Use Of Machine Learning To Improve Road Transport Management Processes, 2022) (Budzyński i Sładkowski, Implementation Machine Learning Model into Web Application for Freight Price Prediction in Road Transport, 2022), popytu na usługę transportową [5], zużycia paliwa [6] (Budzyński i Sładkowski, Forecasting fuel consumption in means of transport with the use of machine learning, 2022) lub wypadków drogowych [8].

W marcu 2020 r. w Indiach przeprowadzono badania [9] wykorzystujące zbiór danych Kaggle, obejmujący wypadki na całym świecie w latach 1981–2019, podzielone na siedem ich przyczyn. Zastosowano różne algorytmy uczenia maszynowego, w tym CHAID, Neural Network, XGBoost Tree, Tree-AS i XGBoost Linear, wykorzystując 75% zbioru danych do szkolenia i 25% do testów przy użyciu programu IBM SPSS Modeler. W badaniu porównano dokładność różnych modeli, w szczególności sieci neuronowej, Quest 1 i C&R Tree 1. Największą dokładnością cechował się model Neural Network, a dominującą przyczyną wypadków z powyższego okresu był czynnik ludzki.

Inna grupa indyjskich naukowców przeprowadziła badanie [10], wykorzystując podobieństwa cosinusowe i grupowanie k-średnich, aby zidentyfikować podstawowe wzorce w zbiorze danych szczegółowo opisującym wypadki lotnicze na całym świecie w latach od 1908 do 2008. Algorytmy eksploracji danych i przetwarzania obrazów zostały zastosowane do oczyszczenia danych i identyfikacji klastrów. W wynikach badań podkreślono użycie algorytmu RapidMiner do klastrowania k-średnich z wartością klastra równą 5, skupiając się na wskaźnikach śmiertelności w różnych przyczynach katastrof i w różnych krajach. Na podstawie histogramu ofiar śmiertelnych przypisanych różnym liniom lotniczym określono linię lotniczą Pan American World Airways jako linię z najwyższą liczbą ofiar śmiertelnych.

W styczniu 2014 r. dwójka autorów opublikowała pracę [11] związaną z uproszczoną analizą dotyczącą największego regionu, kraju lub obszaru, w którym występuje najwięcej katastrof lotniczych. Dane pochodziły z różnych lat, a porównania wykonywane były ręcznie lub matematycznie. Wnioski wskazują na to, że Ameryka Północna to region, w którym występuje najwięcej wypadków lotniczych.

W kwietniu 2023 r., również w Indiach, przeprowadzono badanie [12], które miało na celu zidentyfikowanie fazy lotu, podczas której dochodzi do największej liczby wypadków lotniczych. Brane były pod uwagę następujące fazy lotów: lądowanie, trasa, manewrowanie na płycie lotniska, start, podejście do lądowania, zwiększanie poziomu lotu, zniżanie awaryjne, kołowanie, niekontrolowane zniżanie oraz nieznanne. Z wstępnej analizy naukowcom z Uniwersytetu PES wyszło, że do największej liczby incydentów/wypadków lotniczych dochodzi podczas lądowania oraz podczas lotu po trasie. Podczas badania zbudowano model, który potrafi przewidywać liczbę rocznych incydentów lotniczych. Wykorzystano bazę danych NTSB, która zawiera dane wypadków od 1962 r. Sam model został oparty na 3 modelach: Gradient Boosting Regressor, Random Forest Regressor oraz XGBOOST. Jakość dopasowania modelu została obliczona przy użyciu wartości RMSE (Root Mean Square Error – pierwiastek błędu średniokwadratowego) oraz współczynnika korelacji Pearsona.

Czterej naukowcy z Uniwersytetu w Belgradzie przeprowadzili badania [13], korzystając z bazy danych Narodowej Rady Bezpieczeństwa Transportu (NTSB), stosując dane dotyczące wypadków lotniczych od stycznia 2008 r. do lutego 2022 r. Zbadano 3 różne algorytmy: Gradient Boosting (XGBoost), Light Gradient Boosted Machine (LightGBM) oraz Multilayer Perceptron (MLP), w celu przewidywania wypadków lotniczych za pomocą 8 różnych modeli. Wyniki badania nie były satysfakcjonujące dla badaczy; przez dobór mało precyzyjnej techniki oceny dokładność nie przekraczała 70%.

Naukowcy z Wietnamu, z Concordia International School Hanoi, przeprowadzili badania [14] przy użyciu dwóch metod analitycznych: IBM Watson Analytics i Colognos Analytics. Opracowano 6 wzorców dotyczących katastrof lotniczych. Skorzystano z 2 baz danych: pierwsza z nich zawierała 5514 danych dotyczących incydentów lotniczych od 1908 do 2018, druga z nich zawierała o wiele więcej danych, bo 67 640, mieszcząc w sobie incydenty od 1987 do 2019 r. Badania pokazały trend występowania wypadków lotniczych. Najbardziej znaczącym wnioskiem jest to, że liczba wypadków i ofiar śmiertelnych spadła, podczas gdy liczba pasażerów wzrosła.

Kolejna grupa naukowców, pochodzących z Indii, w 2018 roku przeprowadziła badania [15] z wykorzystaniem algorytmu k-średniej, zwanego również algorytmem Lloyda. To badanie zagłębia się w główne przyczyny najbardziej tragicznych wypadków lotniczych w historii, eksplorując czynniki ludzkie, techniczne oraz sabotaż/terroryzm. Do zidentyfikowania klastrów i liczby ofiar śmiertelnych w badaniu katastrof lotniczych wykorzystano technikę klastrowania k-średnich. Skorzystano również z metody Latent Dirichlet Allocation (LDA). Ta metoda brała pod uwagę inne czynniki, takie jak efektywność, wpływ pogody i harmonogramy innych samolotów. Wyniki pokazały, że zaproponowany algorytm uzyskał prognozę na podstawie wejścia użytkownika z wysoką skutecznością.

W 2021 r. naukowcy z Indii przeprowadzili badania [16] dotyczące przyczyn występowania wypadków lotniczych oraz ich przewidywania. Zestaw danych zawierał wszystkie katastrofy do roku 2021, w wyniku których życie straciło co najmniej 100 pasażerów. Wielowymiarową analizę statystyczną wykonano głównie na 220 zestawach danych. Podczas analizy zbadano metodę wyboru zmiennych przez zastosowanie walidacji krzyżowej. Wykorzystano również metodę Artificial Neural Networks (ANN) oraz Drzewo decyzji (DTs); zintegrowano je z Principal Component Analysis (PCA).

Wnioskiem z przeprowadzonych badań była teza, że podczas gdy przyczyną niebezpiecznej sytuacji jest czynnik ludzki, szansa na przeżycie pasażerów jest o 9,895 razy większa, niż gdy sytuacja byłaby spowodowana przez czynnik techniczny. Ponadto wypadki, które nastąpiły w fazie lotu na wysokości przelotowej, zmniejszyły liczbę ocalałych pasażerów o 6,889 razy niż wypadki podczas fazy lądowania i 9,895 razy niż podczas fazy startu. Dokładność badania wyniosła ponad 50%. Kolejnym wnioskiem z tej pracy jest to, że algorytmy uczenia maszynowego mają lepszą wydajność niż modele statystyczne wielowymiarowe w klasyfikacji liczby ocalałych i ofiar wśród pasażerów w 220 wypadkach.

3. Metodyka

Zebraliśmy dane dotyczące 1309 zdarzeń lotniczych w formie tabelarycznej. Dane obejmują incydenty i wypadki lotnicze.

Wypadek lotniczy jest definiowany jako zdarzenie związane z operacją samolotu, które następuje w czasie od momentu wejścia na pokład samolotu jakiegokolwiek osoby z zamiarem lotu aż do momentu opuszczenia pokładu przez wszystkie osoby, podczas której osoba ponosi śmiertelne lub poważne obrażenia, samolot ulega uszkodzeniu lub dochodzi do awarii strukturalnej albo samolot jest zaginiony. Incydent to zdarzenie inne niż wypadek, związane z eksploatacją statku powietrznego, które ma wpływ lub mogłoby mieć wpływ na bezpieczeństwo operacji. Zasadniczą różnicę między wypadkiem a poważnym incydem definiuje jedynie wynik. Jeżeli udało się uniknąć poważnych obrażeń lub ofiar śmiertelnych, jest to poważny incydent, a nie wypadek. Przykładami poważnych incydentów mogą być sytuacje bliskie kolizji spowodowane czynnikiem ludzkim, pożary i dym w kabinie pasażerskiej lub przedziale załogi [17].

Do analizy danych wykorzystaliśmy bibliotekę Pandas [18] (McKinney W. , 2010), do obliczeń numerycznych Numpy [20] [21]. Podczas wizualizacji i analizy korzystaliśmy z biblioteki Matplotlib (McKinney W. , 2010). W ramce danych (Tabela 3) zawierającej informacje o wypadkach lotniczych znajduje się 1309 wpisów, co oznacza, że analizuje się 1309 różnych zdarzeń. W ramce danych znajduje się 6 kolumn, z których dwie ostatnie – „Ofiary” i „Ocaleni” – zawierają numeryczne dane dotyczące liczby ofiar i ocalałych w każdym zdarzeniu. Kolumny te nie zawierają wartości null, co oznacza brak danych w tych kategoriach. Pozostałe kolumny to „Data”, „Miejsce zdarzenia”, „Linia lotnicza” i „Samolot”, które zawierają odpowiednio daty, miejsca, linie lotnicze i typy samolotów. Warto zauważyć, że dane w kolumnie „Data” są w formacie daty i czasu, natomiast pozostałe kolumny są typu obiektowego, co może sugerować, że zawierają one wartości tekstowe.

Tabela 1

Podstawowe informacje o zbiorze danych

Kolumna	Niepuste wartości	Typ danych
Data	1309	datetime64 [ns]
Miejsce zdarzenia	1309	object
Linia lotnicza	1309	object
Samolot	1309	object
Ofiary	1309	int64
Ocaleni	1309	int64

W analizie (Tabela 2) przedstawiono pięć przykładowych wypadków lotniczych, każdy opisujący datę, miejsce zdarzenia, linię lotniczą, typ samolotu oraz liczbę ofiar i ocalałych. Przykładowe dane pokazują zróżnicowanie wypadków, w tym te bez ofiar, takie jak zdarzenie z 2013 roku we Włoszech, jak również te z dużą liczbą ofiar, takie jak wypadki w Libanie i na Polinezji Francuskiej. Dzięki tym danym możliwe są: dalsze analizowanie i zrozumienie

charakterystyki wypadków lotniczych oraz identyfikacja czynników wpływających na ich wyniki.

Tabela 2

Przykładowe dane

Data	Miejsce zdarzenia	Linia lotnicza	Samolot	Ofiary	Ocaleni
2013-09-29 00:00:00	Włochy	Alitalia	Airbus A320	0	151
2010-01-25 00:00:00	Liban	Ethiopian Airlines	Boeing 737	90	0
2007-08-09 00:00:00	Polinezja Francuska	Air Moorea	DHC-6 Twin Otter	20	0
1998-10-10 00:00:00	Demokratyczna Republika Konga	Lignes Aeriennes Congolaises	Boeing 727	41	0
2016-06-27 00:00:00	Singapur	Singapore Airlines	Boeing 777	0	241

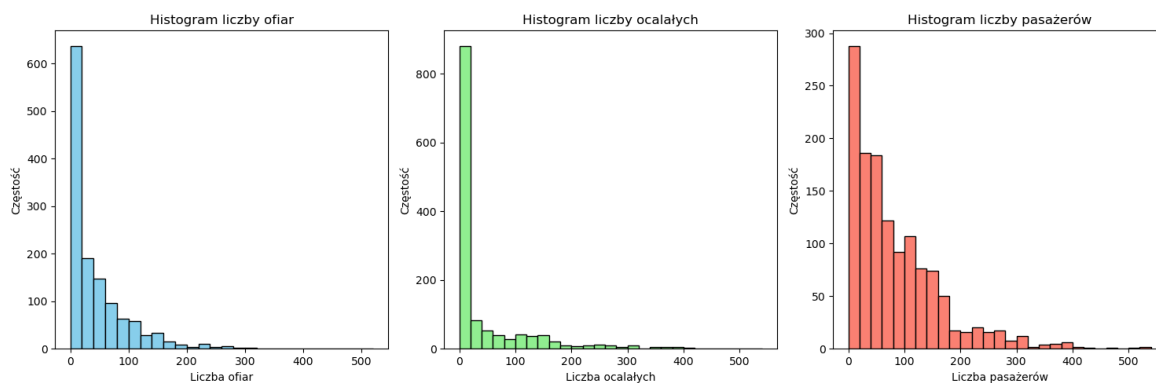
4. Rezultaty

Analiza podstawowych statystyk (Tabela 3) dotyczących liczby ofiar, ocalałych i pasażerów w wypadkach lotniczych ukazuje zróżnicowanie w rozkładzie tych danych. Liczba wypadków lotniczych w analizowanym zbiorze wynosi 1309. Średnia liczba ofiar (41,98) i ocalałych (41,92) wydaje się podobna, co sugeruje, że w przypadku wypadków lotniczych liczba ofiar i ocalałych często jest zbliżona. Jednakże odchylenie standardowe dla liczby ocalałych (79,63) jest wyższe niż dla liczby ofiar (55,64), co wskazuje na większą zmienność w liczbie ocalałych. Ponadto wartości minimalne dla wszystkich trzech cech wynoszą zero, co oznacza, że niektóre wypadki mogły nie mieć ofiar ani ocalałych. Mediana liczby ofiar (21,00) i ocalałych (1,00) jest znacznie niższa od średnich wartości, co sugeruje skośność danych w kierunku niższych wartości. Poza tym trzeci kwartył dla liczby pasażerów (120,00) wskazuje na to, że w 75% wypadków liczba pasażerów wynosiła 120 lub mniej, co może być istotną informacją dla planowania działań ratunkowych i zarządzania kryzysowego.

Tabela 3

Podstawowe dane statystyczne o katastrofach lotniczych

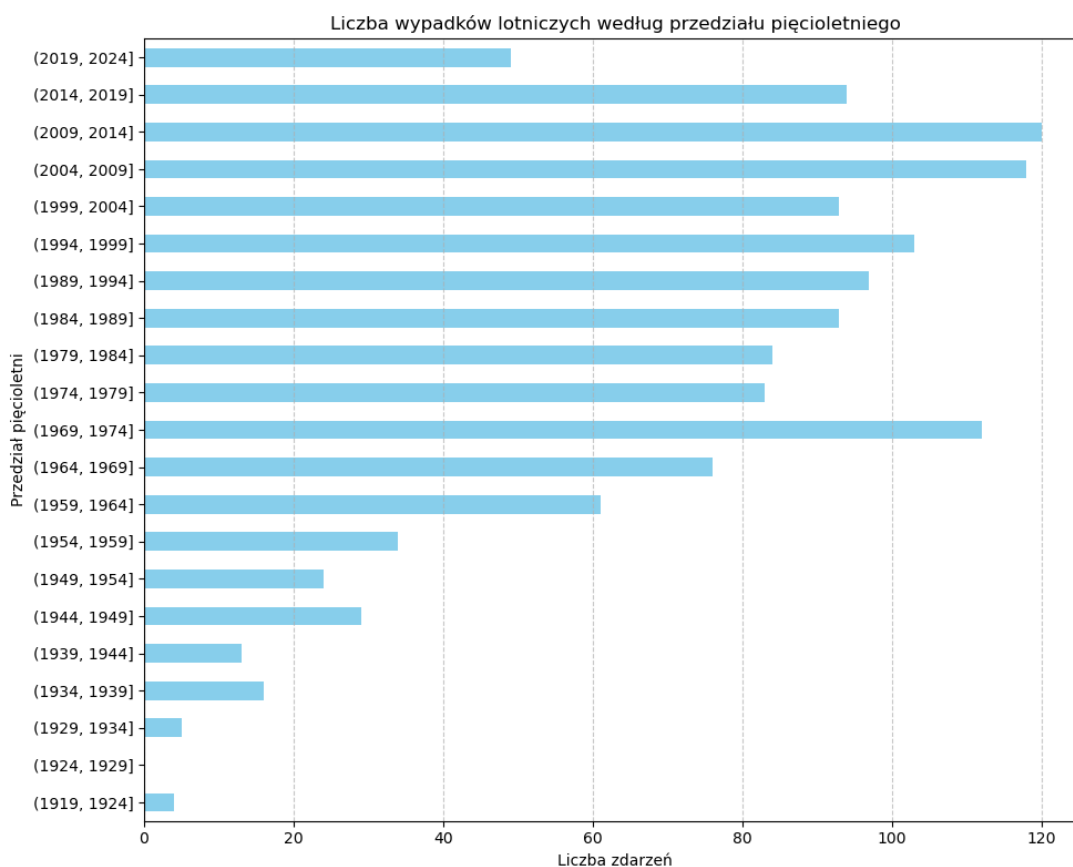
	Ofiary	Ocaleni	Pasażerowie
Liczba	1309	1309	1309
Średnia	41,98	41,92	83,9
Odchylenie standardowe	55,64	79,63	81,28
Minimum	0	0	0
Kwartył dolny 25%	2	0	23
Mediana	21	1	58
Kwartył górny 75%	60	44	120
Maksimum	520	521	524



Rys. 1. Rozkład zmiennych
Fig. 1. Distribution of variables

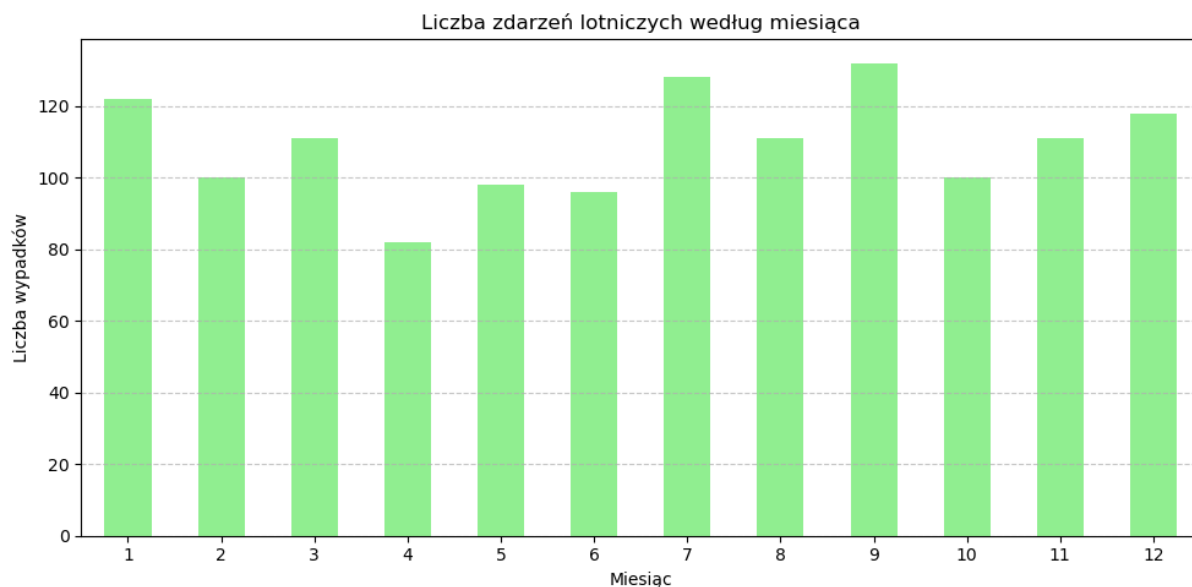
Dane dotyczące kolumny „Data” wskazują, że w analizowanym zbiorze danych znajduje się 1309 wpisów, z czego tylko 1247 jest unikalnych. Najczęściej występującą datą jest 7 lipca 2017 roku, która pojawiła się 5 razy. Pierwsza data w zestawie danych to 2 września 1919 roku, natomiast ostatnia to 23 stycznia 2024 roku.

Dane przedstawiają liczbę wypadków lotniczych w przedziałach pięcioletnich. Najwięcej wypadków nastąpiło w przedziale między 1969 a 1974 rokiem, z liczbą 112 wypadków. Z kolei w przedziale między 1924 a 1929 rokiem nie odnotowano żadnych wypadków. Istnieje także zauważalny wzrost liczby wypadków w latach 50. i 60. oraz ich spadek w ostatnich latach.



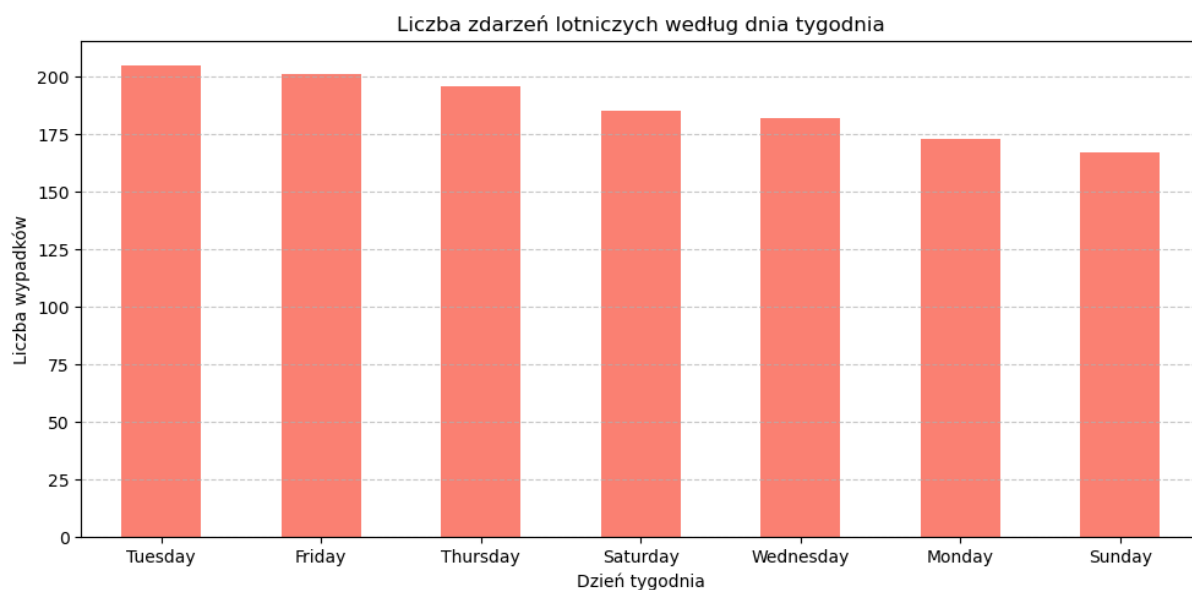
Rys. 2. Liczba wypadków z podziałem na lata
Fig. 2. Number of accidents by year

Analiza liczby zdarzeń lotniczych (rys. 3) według miesiąca ukazuje zmienność aktywności lotniczej w ciągu roku. Największą liczbę zdarzeń odnotowano we wrześniu (132), lipcu (128) oraz grudniu (118), co może być związane z intensywnością podróży lotniczych w okresach wakacyjnych i świątecznych.



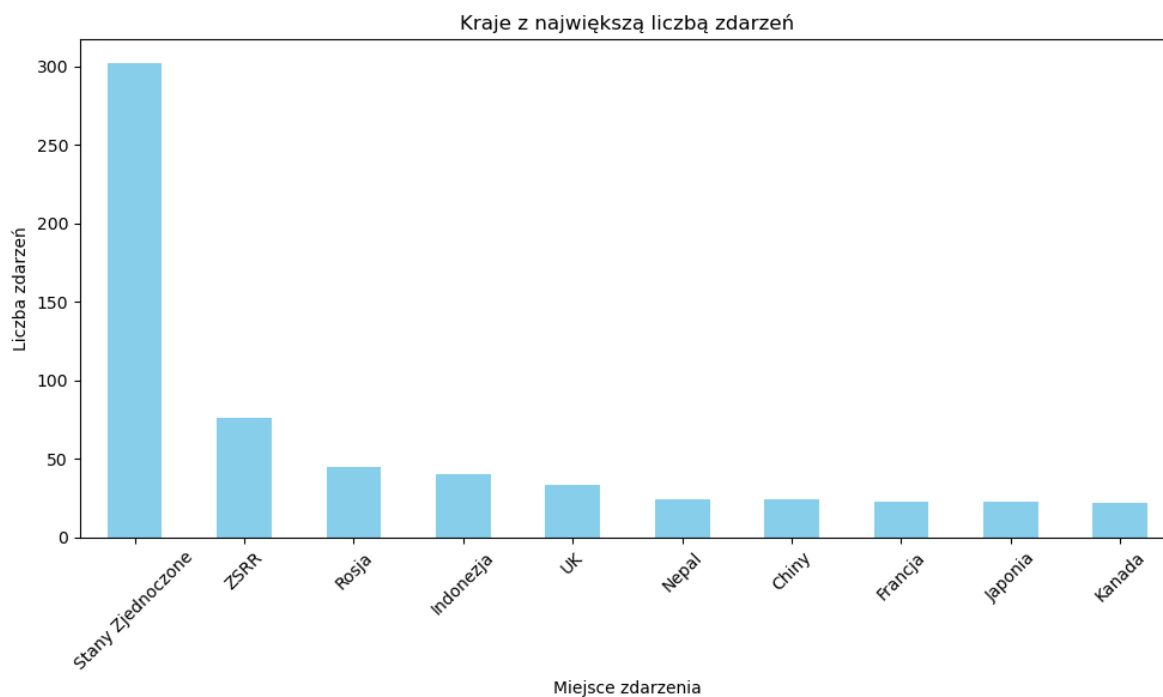
Rys. 3. Liczba zdarzeń według miesiąca
Fig. 3. Number of events by month

Analiza liczby zdarzeń lotniczych według dnia tygodnia (rys. 4) ukazuje pewne zróżnicowanie w częstotliwości występowania zdarzeń w ciągu tygodnia. Najwięcej zdarzeń nastąpiło we wtorek (205) oraz w piątek (201), podczas gdy najmniejszą liczbę odnotowano w niedzielę (167). Jest to ważne spostrzeżenie, które sugeruje różnice w intensywności operacji lotniczych w poszczególne dni tygodnia.



Rys. 4. Liczba zdarzeń według dnia tygodnia
Fig. 4. Number of events by day of the week

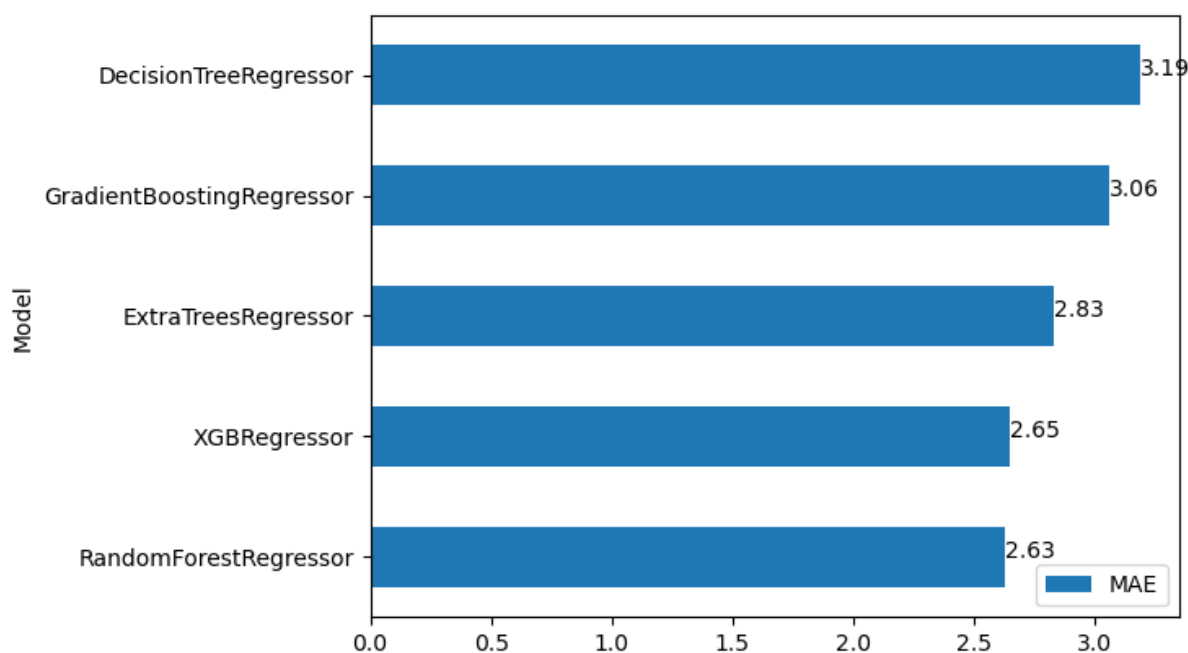
Liczba miejsc zdarzeń lotniczych wynosi 231, z najczęstszym miejscem „Stany Zjednoczone”, które występują 302 razy. Wśród topowych 10 miejsc zdarzeń lotniczych, poza „Stany Zjednoczone”, widoczne są także inne kraje, takie jak ZSRR, Rosja, Indonezja, Wielka Brytania, Nepal, Chiny, Francja, Japonia i Kanada, co sugeruje globalny charakter analizy.



Rys. 5. Kraje z największą liczbą zdarzeń

Fig. 5. Countries with the highest number of incidents

Analiza porównawcza (rys. 6) błędów średniej bezwzględnej (MAE) między różnymi modelami regresji sugeruje istotne różnice w ich skuteczności predykcyjnej. Spośród badanych modeli Random Forest Regressor wykazał najniższą średnią bezwzględną wartość błędu (MAE), wynoszącą 2,63. Zaraz po nim uplasował się XGBoost Regressor z wartością MAE wynoszącą 2,65. Na trzecim miejscu znalazł się Extra Trees Regressor z wartością MAE równą 2,83, natomiast Gradient Boosting Regressor oraz Decision Tree Regressor uzyskały wartości MAE odpowiednio 3,06 i 3,19. Wyniki te sugerują, że modele oparte na metodach ensemble (Random Forest, Extra Trees, Gradient Boosting oraz XGBoost) wykazują się lepszą zdolnością do przewidywania wartości celowej w porównaniu z pojedynczymi drzewami decyzyjnymi.



Rys. 6. Porównanie modeli
Fig. 6. Model Comparison

Analiza ważności cech (rys. 7) w modelu regresji wskazuje, że czynniki związane z pasażerami mają największy wpływ na predykcję liczby ofiar, uzyskując średnią ważność na poziomie 0,5673 z odchyleniem standardowym równym 0,1147. Kolejnym istotnym czynnikiem okazuje się rok, którego udział w klasyfikacji wynosi średnio 0,1384 z odchyleniem standardowym 0,0621. Miejsce zdarzenia oraz linia lotnicza również wykazują istotny wpływ na model, uzyskując odpowiednio średnie ważności wynoszące $0,1008 \pm 0,0719$ oraz $0,0864 \pm 0,0724$. Z kolei czynniki związane z samolotem oraz miesiącem zajmują niższe pozycje w hierarchii ważności cech, uzyskując średnie wartości ważności odpowiednio $0,0547 \pm 0,0560$ oraz $0,0524 \pm 0,0446$. Interpretacja tych wyników sugeruje, że czynniki związane z pasażerami oraz kontekstem zdarzenia, takie jak miejsce, rok i linia lotnicza, są kluczowe dla modelu w predykcji incydentów lotniczych, podczas gdy czynniki techniczne, takie jak samolot i miesiąc, mają mniejsze znaczenie.

Weight	Feature
0.5673 ± 0.1147	Pasażerowie
0.1384 ± 0.0621	Rok
0.1008 ± 0.0719	Miejsce zdarzenia
0.0864 ± 0.0724	Linia lotnicza
0.0547 ± 0.0560	Samolot
0.0524 ± 0.0446	Miesiąc

Rys. 7. Najważniejsze cechy modelu
Fig. 7. The most important features of the model

5. Dyskusja

Analiza statystyk pozwala na lepsze zrozumienie charakterystyki wypadków lotniczych oraz może dostarczyć wskazówek dla podejmowania decyzji w zakresie zapobiegania wypadkom i zarządzania nimi. Wypadki lotnicze są nadal poważnym wyzwaniem dla bezpieczeństwa lotniczego, pomimo postępów technologicznych. Analiza wykazała zróżnicowanie w liczbie ofiar i ocalałych, sugerując potrzebę zindywidualizowanych strategii bezpieczeństwa. Tendencje czasowe w występowaniu wypadków lotniczych ukazują zmiany aktywności lotniczej w różnych okresach. Identyfikacja miejsc o najwyższej liczbie wypadków podkreśla potrzebę globalnej współpracy w poprawie bezpieczeństwa lotniczego.

6. Wnioski

Analiza sugeruje, że mimo zbliżonej średniej liczby ofiar i ocalałych w wypadkach lotniczych istnieje znacząca zmienność w liczbie ocalałych, co podkreśla potrzebę ciągłego doskonalenia procedur bezpieczeństwa. Analiza danych historycznych dotyczących wypadków lotniczych wskazuje na zmienność w częstotliwości występowania zdarzeń w różnych okresach, co może być istotne dla identyfikacji trendów i opracowania strategii zapobiegania wypadkom.

Zwiększona liczba zdarzeń lotniczych w okresach września, lipca i grudnia sugeruje, że intensyfikacja podróży lotniczych w czasie wakacji i świąt może przyczyniać się do wzrostu ryzyka wystąpienia incydentów, co wymaga dodatkowej uwagi i monitorowania ze strony branży lotniczej w tych okresach.

Zwiększona liczba zdarzeń lotniczych we wtorek i piątek, w porównaniu z innymi dniami tygodnia, wskazuje na potencjalną zależność między intensywnością operacji lotniczych a częstością incydentów, co sugeruje konieczność wzmocnienia środków bezpieczeństwa i monitorowania w szczególności w tych dniach tygodnia.

Wysoka liczba zdarzeń lotniczych w Stanach Zjednoczonych i obecność innych krajów wśród topowych 10 miejsc wskazuje na globalny charakter analizy oraz konieczność międzynarodowej współpracy w zakresie poprawy bezpieczeństwa lotniczego i wdrożenia skutecznych strategii zapobiegania wypadkom.

Analiza ważności cech w modelu regresji wskazuje, że czynniki związane z pasażerami oraz kontekstem zdarzenia są kluczowe dla predykcji liczby ofiar w incydentach lotniczych, podczas gdy czynniki techniczne mają mniejsze znaczenie.

Bibliografia

1. Budzyński A. (2023). Opracowanie metody doboru cech do modelu uczenia maszynowego prognozującego cenę za usługę transportu drogowego towaru. *Interdyscyplinarne badania młodych naukowców*, 58-67.
2. Budzyński A., Sładkowski A. (2021). Predykcja cen w transporcie drogowym z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. [W:] T. Listwan (red.), *Transport problems 2021: XIII International scientific conference, X International symposium of young researchers*. Katowice.
3. Budzyński A., Sładkowski A. (2022). The Use Of Machine Learning To Improve Road Transport Management Processes. W *Transport problems 2022. XIV International scientific conference, XI International symposium of young researchers. Proceedings*. Katowice.
4. Budzyński A., Sładkowski A. (2022). Implementation Machine Learning Model into Web Application for Freight Price Prediction in Road Transport. *XX European Transport Congress, XII International Conference on Transport Sciences*. Győr.
5. Budzyński A., Sładkowski A. (2021). Forecasting Road Transport Demand with Use Machine Learning. *International Conference on Problems of Logistics, Management and Operation in the East – West Transport Corridor (PLMO)*. Baku.
6. Budzyński A., Sładkowski A. (2021). The Use of Machine Learning to Predict Diesel Fuel Consumption in Road Vehicles. *19th European transport congress european green deal challenges and solutions for mobility and logistics in cities*. Maribor.
7. Budzyński A., Sładkowski A. (2022). Forecasting fuel consumption in means of transport with the use of machine learning. *Transport technologies*, 1-9.
8. Budzyński A., Sładkowski A., Długosz B., Sikora K., Hasan W., Nikitishyn T. (2023). Analiza czynników wpływających na występowanie zdarzeń drogowych w Polsce w latach 2015-2021. *Transport problems 2023. XV International scientific conference, XII International symposium of young researchers. Proceedings*. Katowice.
9. Gupta V.G., Mansoori M.S., Shreemali J., Paliwal P. (2020). Predicting Causes of Airplane Crashes using Machine Learning Algorithms. *International Journal of Recent Technology and Engineering*.
10. Sharma S.A., Sabitha A.S. (2016). Flight crash investigation using data mining techniques. *1st India International Conference on Information Processing*.
11. Stephens M., Isioma W., Ukpere W., Isioma U. (2014). An Empirical Analysis of the Causes of Air Crashes from Transport Management Perspective. *Mediterranean Journal of Social Sciences*.
12. Prajwala T.R., Manoj N., Preethika, Kumar P.A., Harshita R. (2023). Predicting the Number of Fatalities in an Air Crash. *8th International Conference for Convergence in Technology*. Pune.
13. Rao P.V.V., Veigas J.M., Surve B.K., Anvitha P., Dhanyashree (2018). Air Crash Investigation and Safety Promotion using Data Mining Technique. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4828-4831.
14. Miyamoto T., Whitehead N., Santos E. (2020). Investigating Airplane Crash Data with Watson Analytics and Cognos Analytics. *3rd International Conference on Computing and Big Data*. Taichung.
15. İnan T.T., Bükeç C.M., Gokmen N., Tavacioglu L. (2020). Analysis of the Primary Factors Affecting the Most Fatal Aviation Accidents: a Machine Learning Approach. *International Conferences on Social Science Research*. Budva.
16. İnan T.T., İnan N.G. (2022). The analysis of fatal aviation accidents more than 100 dead passengers: an application of machine learning. *OPSEARCH*, 1377-1395.

17. Jeppesen Sanderson, inc. (2004). Atlantic Flight Training, Air Law. Neu-Isenburg: Jeppesen.
18. Pandas. (Dostęp online: 12.08.2023). Dostępne: <https://pandas.pydata.org/>.
19. McKinney W. (2010). Data structures for statistical computing in python. Proceedings of the 9th Python in Science Conference.
20. NumPy. (Dostęp online: 12.08.2023). Dostępne: <https://numpy.org/>.
21. van der Walt S., Colbert S.C., Varoquaux G. (2011). The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation. Computing in Science & Engineering, 22-30.
22. Hunter J.D. (2007). Matplotlib: A 2D Graphics Environment. Computing in Science & Engineering, 90-95.

ANALIZA KATASTROF LOTNICZYCH: PRZYCZYNY, SKUTKI I STRATEGIE ZAPOBIEGANIA

Streszczenie

W artykule omówiono korelacje związane z wypadkami lotniczymi oraz potencjał integracji uczenia maszynowego w analizie i przewidywaniu tych zdarzeń. W badaniach wykorzystano metodykę analizy danych, która opierała się na zebranych informacjach dotyczących 1309 incydentów lotniczych. Do tego celu użyto popularnych bibliotek w języku Python, takich jak Pandas do manipulacji i przetwarzania danych, Numpy do obliczeń numerycznych oraz Matplotlib do wizualizacji i prezentacji wyników. W analizie statystycznej zauważono zróżnicowanie liczby ofiar, ocalałych i pasażerów, co sugeruje potrzebę zróżnicowanych strategii zarządzania bezpieczeństwem. Dane dotyczące dat oraz liczby wypadków wskazały na okresy zwiększonej aktywności lotniczej, takie jak wakacje czy okresy świąteczne. Analiza liczby zdarzeń według dnia tygodnia pokazała różnice w intensywności operacji lotniczych w poszczególne dni, co ma znaczenie dla planowania działań bezpieczeństwa. Dodatkowo zidentyfikowano globalny charakter analizy, z najczęstszym miejscem zdarzeń lotniczych w Stanach Zjednoczonych. Analiza statystyk może dostarczyć istotnych wskazówek dla podejmowania decyzji w zakresie zapobiegania wypadkom oraz zarządzania nimi.

Słowa kluczowe: środki bezpieczeństwa, katastrofa lotnicza, samolot, transport lotniczy

AIRCRAFT CRASH ANALYSIS: CAUSES, EFFECTS AND PREVENTION STRATEGIES

Abstract

The scientific article discusses the correlations associated with aircraft accidents and the potential of integrating machine learning in the analysis and prediction of these events.

The research used data analysis methodology, which was based on collected information on 1,309 air accidents. For this purpose, popular Python libraries were used, such as Pandas for data manipulation and processing, Numpy for numerical calculations, and Matplotlib for visualization and presentation of results.

The statistical analysis noted variation in the number of victims, survivors and passengers, suggesting the need for differentiated safety management strategies. Data on the dates and number of accidents indicated periods of increased aviation activity, such as holidays or holiday periods. Analysis of the number of events by day of the week showed differences in the intensity of air operations on individual days, which is important for planning safety activities. Additionally, the global nature of the analysis was identified, with the most common location of aviation incidents in the United States. Analyzing statistics can provide important guidance for decision-making in the prevention and management of accidents.

Keywords: safety measures, plane crash, plane, air transport

Wioletta CEBULSKA¹¹

BADANIA SONDAŻOWE OPINII SPOŁECZNEJ NA TEMAT POJAZDÓW ELEKTRYCZNYCH

1. Wprowadzenie

Obecnie bardzo dużą wagę przywiązuje się do zagadnień ochrony środowiska naturalnego, również w kontekście wpływu transportu na to środowisko. Ograniczona ilość zasobów kopalnianych, zmiana klimatu oraz globalne ocieplenie skłaniają branżę motoryzacyjną do stosowania bardziej wydajnych i zrównoważonych rozwiązań. Problemy te popychają producentów samochodów do przyjęcia nowych technologii i napędów alternatywnych. Przykładami takich pojazdów są samochody elektryczne (EV) oraz samochody hybrydowe (HEV lub PHEV). Zwiększająca się liczba pojazdów samochodowych o napędach alternatywnych skłania do analizy wiedzy i opinii społecznej na temat tych środków transportu.

2. Samochody z napędem hybrydowym i elektrycznym

Samochody hybrydowe wykorzystują dwie jednostki napędowe – silnik spalinowy i silnik elektryczny. W trakcie jazdy miejskiej przy niskich prędkościach i małym obciążeniu wykorzystywany jest silnik elektryczny. Gdy zwiększa się prędkość i obciążenie, czyli w trakcie jazdy dynamicznej, uruchamiany jest silnik spalinowy. Obie jednostki przełączane są automatycznie bez ingerencji kierowcy. Pośród samochodów hybrydowych rozróżniamy [1 – 3]:

- Micro-hybrid – silnik elektryczny nie jest wykorzystywany do napędzania samochodu – odgrywa on jedynie rolę rozrusznika i alternatora i odzyskuje energię podczas hamowania,
- mild-hybrid – silnik elektryczny działa jako jednostka pomocnicza silnika spalinowego,
- full-hybrid – silnik elektryczny może zarówno napędzać samochód, wspomagać silnik spalinowy, jak i odzyskiwać energię podczas hamowania,

¹¹ Wioletta.Cebulska@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Transportu i Inżynierii Lądowej, Katedra Transportu Drogowego, <https://www.polsl.pl/rt/>

- plug-in hybrid – jest to auto półelektryczne, które można ładować, podłączając je do gniazdka elektrycznego. W przypadku klasycznego samochodu hybrydowego ładowanie jest możliwe tylko podczas jazdy.

Ze względu na sposób połączenia silnika spalinowego i elektrycznego rozróżniamy silniki:

- szeregowy – silnik spalinowy nie jest połączony z kołami napędowymi, tylko silnik elektryczny napędza samochód,
- równoległy – silnik spalinowy napędza pojazd, a elektryczny pełni funkcję pomocniczą,
- mieszane – to połączenie powyższych napędów. W hybrydach tego rodzaju wykorzystywane są silnik spalinowy i dwa silniki elektryczne. Zadaniem pierwszej jednostki elektrycznej jest napędzanie auta, wspomaganie jednostki spalinowej i odzyskiwanie energii przy hamowaniu. Zadaniem drugiej jednostki elektrycznej jest napędzanie pierwszej i ładowanie akumulatora.

Pojazdy hybrydowe uważane są za etap pomiędzy samochodami spalinowymi a elektrycznymi. Pierwszy pojazd hybrydowy wyprodukowany został w 1900 r. Był to samochód Lohner Porsche Mixte Hybrid, nazywany Semper Vivus, czyli Wiecznie Żywy [4].

Samochody elektryczne to pojazdy mające przynajmniej jeden silnik elektryczny. Definicję osobowego samochodu elektrycznego przybliżyła Ustawa z 11 stycznia 2018 r. o elektromobilności i paliwach alternatywnych (t.j. Dz.U. 2018 poz. 317). Zgodnie z jej zapisem samochód elektryczny to pojazd wykorzystujący do napędu wyłącznie energię elektryczną, akumulowaną przez podłączenie do zewnętrznego źródła zasilania. Samochody elektryczne nie są nowością, pierwszy pojazd elektryczny powstał w pierwszej połowie XIX wieku dzięki wynalezieniu akumulatora i komutatora, za pomocą których możliwe było napędzanie silnika prądem stałym. Na początku XX wieku spadło zainteresowanie pojazdami elektrycznymi.auta z silnikami spalinowymi były bardziej praktyczne i rozwojowe, a braki technologiczne nie pozwoliły pojazdom z napędem elektrycznym na podobną popularność. Mimo rozwoju technologii w późniejszym okresie produkcja pojazdów z napędem elektrycznym była wciąż zbyt droga [5, 6].

Pierwsze pojazdy z napędem elektrycznym to:

- 1881 – Mr. Trouve, Francja (prędkość 12 km/h),
- 1882 – W. Ayrton i J. Perry, Anglia (prędkość 14 km/h, zasięg do 40 km),
- 1899 – pojazd elektryczny w kształcie pocisku La Jamais Contente osiągnął maksymalną prędkość 105,9 km/h.

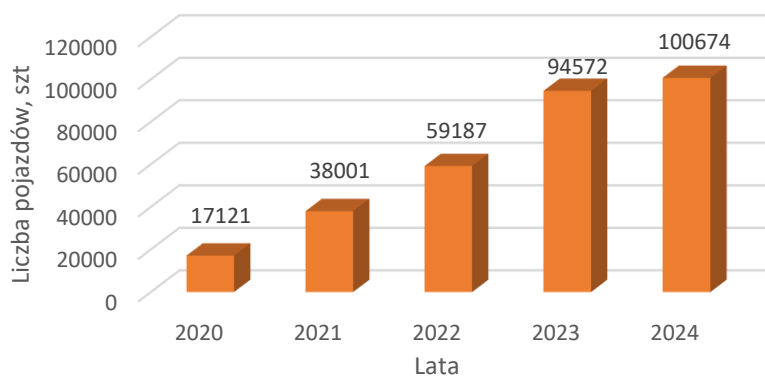
3. Rozwój elektromobilności w Polsce

Konieczność redukcji gazów cieplarnianych wymusiła nowe regulacje prawne, które zmniejszą emisję z transportu. Założenie rozporządzenia zakłada spadek emisji CO₂ do atmosfery o 37,5% w 2030 r. dla samochodów osobowych w stosunku do 2021 r. Początek

zmian wyznaczono na 2021 r. i wprowadzono w tym roku ograniczenie emisji CO₂ do 95 gr/km. W roku 2025 dopuszczalna emisja CO₂ powinna wynosić 80,75 gr/km, natomiast w roku 2030 tylko 59,37 gr/km. Biorąc pod uwagę obecne możliwości i technologie, można zauważyć, że pojazd zasilany wyłącznie paliwem węglowodorowym nie jest w stanie spełnić tych norm. Konieczne jest zatem zastosowanie alternatywnych napędów. Jednym z kierunków zmian w motoryzacji jest właśnie elektromobilność [7].

Obecny etap rozwoju elektromobilności w Polsce można określić jako początkowy. Reguluje ją Ustawa o elektromobilności i paliwach alternatywnych. Powstał także Plan rozwoju elektromobilności, w którym przyjęto trzy etapy. Pierwszy etap to przygotowanie do rozwoju elektromobilności i obejmuje lata od 2016 do 2018 r. Drugi etap to budowa infrastruktury zasilania pojazdów elektrycznych oraz zachęta do zakupu pojazdów elektrycznych i obejmuje lata od 2019 do 2020 r. Trzeci etap ma doprowadzić do postrzegania elektromobilności jako koniecznego kierunku rozwoju nowoczesnego transportu. Zakłada większy popyt na samochody elektryczne oraz stopniowe wycofanie pojazdów spalinowych. Etap ten obejmuje lata od 2020 do 2025 [8 – 14].

Liczba pojazdów elektrycznych oraz hybrydowych w Polsce stale rośnie. Stan na grudzień 2019 r. wynosił 6672 pojazdy, z czego 4178 to pojazdy EV, natomiast 2494 to pojazdy PHEV. Podobnie jest z liczbą stacji ładowania, których było 888, z czego 624 to stacje ładowania AC, a 264 to DC. Stan na wrzesień 2022 wynosił już aż 54 795 pojazdów, w tym 27 595 PHEV i 27 200 EV. W przypadku stacji ładowania ich liczba zwiększyła się ponaddwukrotnie – na 2460, w tym 1759 stacji AC i 701 stacji DC. W listopadzie 2023 r. liczba samochodów z napędem elektrycznym w Polsce wyniosła 94 572 sztuki, w tym 49 139 samochodów EV oraz 45 433 PHEV. Liczba punktów ładowań wyniosła 5829, z czego 4362 to punkty ładowania AC oraz 1467 punkty ładowania DC. Z roku 2022 na rok 2023 liczba samochodów elektrycznych zwiększyła się o 21 369 sztuk, tj. o 54% [8, 9, 15 – 17]. Poniżej zaprezentowano wzrost liczby pojazdów ładowanych z sieci elektrycznej (pojazdy EV oraz PHEV) w latach 2020 – 2024 w Polsce. Dane pochodzą z listopada poszczególnych lat oraz stycznia 2024 roku.

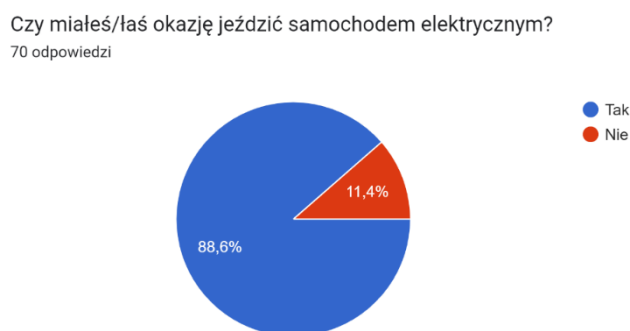


Rys. 1. Wzrost liczby pojazdów z napędem elektrycznym w Polsce w latach 2020 – 2024 (opracowanie własne na podstawie [17, 18])

Fig. 1. Increase in the number of electric vehicles in Poland in the years 2020 – 2024 (own study based on [17, 18])

4. Badania i analiza wyników

W celu rozeznania aktualnej wiedzy i świadomości społeczeństwa na temat emisji pochodzących z samochodów z napędem alternatywnym zdecydowano się na przeprowadzenie ankiety. Ankieta przeprowadzona na początku 2023 r. Wzięło w niej udział 70 osób. Przedział wiekowy osób szacowany jest na około 20 do 40 lat. Ankieta została udostępniona w kilku grupach motoryzacyjnych oraz w grupie kierowców samochodów elektrycznych. Poniżej przedstawiono wyniki ankiety.



Rys. 2. Wyniki ankiety – pytanie 1 (opracowanie własne)

Fig. 2. Survey results – question 1 (own study)

Spośród ankietowanych osób zdecydowana większość (88,6%) miała okazję jeździć samochodem z silnikiem elektrycznym.



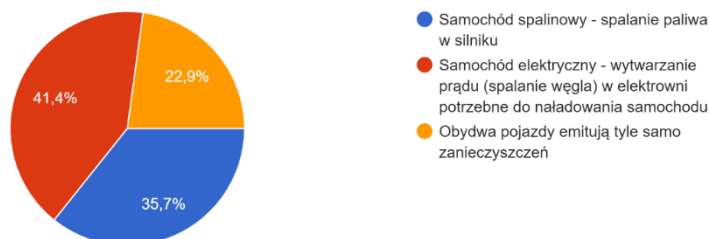
Rys. 3. Wyniki ankiety – pytanie 2 (opracowanie własne)

Fig. 3. Survey results – question 2 (own study)

Na pytanie dotyczące przyszłości pojazdów elektrycznych 45,7% ankietowanych odpowiedziało, że pojazdy te są przyszłościowe. Podobny procent ankietowanych (41,4%) uważa, że samochody elektryczne nie są przyszłościowe. 12,9% osób nie ma zdania.

Użytkowanie którego pojazdu emituje więcej zanieczyszczeń Twoim zdaniem?

70 odpowiedzi



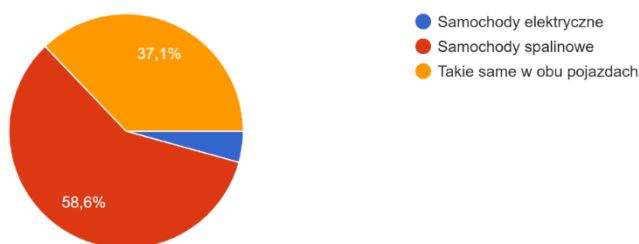
Rys. 4. Wyniki ankiety – pytanie 3 (opracowanie własne)

Fig. 4. Survey results – question 3 (own study)

W kwestii emisji zanieczyszczeń przez pojazdy 41,4% ankietowanych uważa, że samochody spalinowe emitują więcej zanieczyszczeń. 35,7% ma zdanie, że samochody elektryczne są źródłem większej emisji zanieczyszczeń. 22,9% osób biorących udział w ankiecie odpowiedziało, że obydwa pojazdy emitują tyle samo zanieczyszczeń.

Pole elektromagnetyczne w przypadku których samochodów jest mniejsze Twoim zdaniem?

70 odpowiedzi



Rys. 5. Wyniki ankiety – pytanie 4 (opracowanie własne)

Fig. 5. Survey results – question 4 (own study)

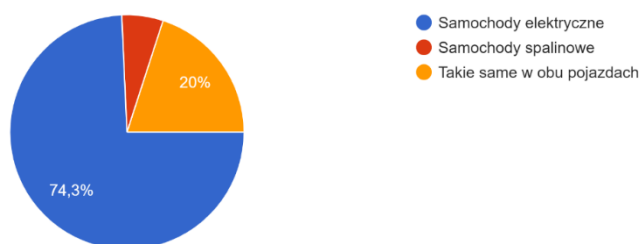
Kolejne pytanie dotyczyło emisji pola elektromagnetycznego w pojazdach. 58,6% ankietowanych odpowiedziało, że emisja ta jest mniejsza w przypadku samochodów z napędem spalinowym, natomiast 37,1% stwierdziło, że jest taka sama w obu przypadkach. Ponadto swój wybór uzasadniło 26 ankietowanych i otrzymano następujące odpowiedzi: „Pole elektromagnetyczne w obu typach pojazdów jest zbliżone”, „Co ma generować pole?”, „Ciężko bez danych naukowych wybrać, ale według mnie w samochodach spalinowych nie jesteśmy obudowani aż tak dużą ilością baterii i elektroniki”, „Podobno pole elektromagnetyczne w elektrykach rejestrowane jest w stanach dynamicznych ruchu, tj. przyspieszenie oraz hamowanie”.

Ukazały się też odpowiedzi typu: „To pytanie sprawia, że ta ankieta nie może być traktowana poważnie. Może warto jeszcze zapytać o promieniowanie 5G w samochodzie elektrycznym?”, „Albo zapytać, czy szczepionki powodują autyzm?”. Niniejsze odpowiedzi ukazują niską świadomość oraz nietolerancję i agresję w stosunku do pytań związanych z emisją PEM przez

pojazdy z napędem elektrycznym. Komentarz: „Brednie Hołowczyca...” nawiązuje do wypowiedzi Krzysztofa Hołowczyca z listopada 2022 r. na temat zagrożeń elektromagnetycznych występujących w samochodach z silnikiem elektrycznym. Ponadto otrzymano 9 odpowiedzi „Tak mi się wydaje” oraz odpowiedzi typu „Nie wiem”, „Strzelałem”, „Nie znam się”.

Tylko jedna osoba spośród 26 wykazała się wiedzą w tym zakresie, komentując: „Samochód z silnikiem spalinowym czy elektrycznym, oba modele samochodów emitują mniej niż 100 μT ”.

Hałas i drgania w przypadku których samochodów są mniejsze Twoim zdaniem?
70 odpowiedzi



Rys. 6. Wyniki ankiety – pytanie 5 (opracowanie własne)
Fig. 6. Survey results – question 5 (own study)

Następnie zapytano o opinie na temat tego, w przypadku których pojazdów emisja hałasu i drgań jest mniejsza. 74,3% ankietowanych odpowiedziało, że emisje te są mniejsze w przypadku samochodów z napędem elektrycznym, a 20% stwierdziło, że emisje te są takie same w obu pojazdach. Ponadto swój wybór uzasadniło 35 ankietowanych i otrzymano następujące odpowiedzi: „Silnik elektryczny nie hałasuje w porównaniu do tradycyjnego”, „Mniej mechaniki”, „Silnik elektryczny nie wywołuje drgań”, „Samochody w pełni elektrycznie nie generują jako takiego hałasu, jak robi to silnik i układ wydechowy w samochodzie spalinowym”, „Brak dźwięku silnika spalinowego”, „Wiadomo, że elektryki”, „Brak dźwięku silnika”. To tylko kilka z 32 przykładowych odpowiedzi.

Prawie wszystkie osoby ankietowane skupiły uwagę tylko na hałasie i drganiach pochodzących z samego silnika, co rzeczywiście jest faktem, lecz pominięty został aspekt hałasu pochodzącego ze współpracy opon z nawierzchnią i powietrza opływającego pojazd oraz wygłuszenia pojazdu. Tylko nieliczne osoby (3 odpowiedzi) zwróciły uwagę na ten fakt, komentując: „Współczesne samochody spalinowe są równie ciche w środku jak samochody elektryczne”, „Hałas i drgania w obu pojazdach są takie same”, „Wszystko zależy od klasy samochodu”.

5. Podsumowanie

Po przeprowadzeniu badań sondażowych i analizie odpowiedzi zauważyć można, że zdania w kwestii przyszłości i emisji zanieczyszczeń są podzielone, mniej więcej połowa osób uważa, że samochody elektryczne są przyszłościowe i bardziej ekologiczne, a druga połowa jest zdania, że samochody spalinowe są bardziej ekologiczne. W przypadku pytań o emisję pola elektromagnetycznego oraz drgań i hałasu odpowiedzi kształtują się podobnie. Ankietowani są zdania, że większy hałas i drgania są w samochodach spalinowych, natomiast pole elektromagnetyczne jest większe w samochodach elektrycznych.

Zdecydowana większość odpowiedzi wskazuje na brak wiedzy i zastanowienia nad ewentualnymi zagrożeniami związanymi z emisją PEM. Większość ankietowanych nie ma też świadomości na temat wszystkich źródeł hałasu i drgań w pojazdach, skupiając się tylko hałasie pochodzącym z jednostki napędowej. Brak wiedzy w tym zakresie skłania do realizacji badań w tym kierunku w celu zwiększenia świadomości społeczeństwa na temat istnienia pola elektromagnetycznego i jego wartości oraz na temat źródeł hałasu i drgań.

Bibliografia

1. <https://efl.pl/pl/biznes-i-ty/artykuly/samochody-elektryczne-szybko-rozwijajaca-sie-galaz-motoryzacji>
2. Torsten Schmidt: Pojazdy hybrydowe i elektryczne w praktyce warsztatowej. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2020.
3. Bogumił Fic: Samochody elektryczne. Wydawnictwo KaBe, Krosno 2019.
4. Bohdan Węgrzyn: Samochody z napędem elektrycznym. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
5. <https://efl.pl/pl/biznes-i-ty/artykuly/samochody-elektryczne-szybko-rozwijajaca-sie-galaz-motoryzacji>, (dostęp: 14.10.2022).
6. Dominik Brodacki, Jan Polaszczyk: „Emisyjność dwutlenku węgla przez samochody elektryczne w kontekście strategicznych celów rozwoju elektromobilności w Polsce i Holandii”. *Polityka Energetyczna*, tom 21, zeszyt 1, 2018, s. 99-116.
7. Johannes Morfeldt, Simon Davidsson Kurland Daniel J.A. Johansson: Carbon footprint impacts of banning cars with internal combustion engines. *Transport Research, Part D*, Vol. 95, June 2021.
8. Emil Król: Emisja zanieczyszczeń pojazdów z napędem elektrycznym. Instytut Napędów i Maszyn Elektrycznych KOMEL. *Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe*, nr 3/2016, Katowice 2016, s. 211-216.
9. Piotr Kwiatkiewicz, Radosław Szczerbowski., Waldemar Śledzik.: *Elektromobilność – środowisko infrastrukturalne i techniczne wyzwania polityki intraregionalnej*. Wydawnictwo Naukowe FNCE, Poznań 2020.
10. Magdalena Gazda-Grzywacz, Dorota Burchart-Korol, Adam Smoliński, Katarzyna Zarębska: Environmental protection – greenhouse gas emissions from electricity production in Poland. *Journal of Physics: Conference Series, III Alternative Fuels Forum*, 1398 (2019) 012004, doi:10.1088/1742-6596/1398/1/012004.

11. Dorota Burchart-Korol, Piotr Fołęga: Environmental Footprints of Current and Future Electric Battery Charging and Electric Vehicles in Poland. *Transport Problems*, 2020, Vol. 15, Issue 1, DOI: 10.21307/tp-2020-006.
12. Dorota Burchart-Korol: Environmental aspects of electromobility development in the Visegrad Group countries. *WU T Journal of Transport Engineering*, Vol. 128, 2020, ISSN: 1230-9265, DOI: 10.5604/01.3001.0014.0903.
13. Oliver Heidrich, Graeme Hill, Myriam Neaimeh, Yvonne Hübner, Philip T. Blythe, Richard J. Dawson: How do cities support electric vehicles and what difference does it make? *Technological Forecasting & Social Change*, no. 123, 2017.
14. Konrad Zajkowski: Reactive power compensation in a three-phase power supply system in an electric vehicle charging station, „*Journal of Mechanical and Energy Engineering*” 2018, Vol. 2(42), no. 1.
15. Biała Księga transportu: Plan utworzenia jednolitego europejskiego obszaru transportu – dążenie do osiągnięcia konkurencyjnego i zasobooszczędnego systemu transportu, doi:10.2832/34321.
16. Kinga Bojda, Maciej Sołtysik: Wpływ elektromobilności na rozwój gmin i klastrów energii przy wykorzystaniu możliwości stymulacji cennikowej, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, nr 107, 2018, s. 119-134. DOI: 10.24425/123717.
17. <https://pspa.com.pl/2022/informacja/licznik-elektromobilnosci-po-polskich-drogach-jezdzi-wiecej-osobowych-bev-niz-phev/> (dostęp: 15.02.2024).
18. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-rzeczypospolitej-polskiej-2023,2,23.html> (dostęp: 23.01.2024).

BADANIA SONDAŻOWE OPINII SPOŁECZNEJ NA TEMAT POJAZDÓW ELEKTRYCZNYCH

Streszczenie

Zwiększająca się liczba pojazdów z napędem elektrycznym i hybrydowym skłania do podjęcia tematu związanego z bezpieczeństwem ich użytkowania i ekologią. Zanieczyszczenia pochodzące z eksploatacji środków transportu są sporym problemem. Przykładami tych zanieczyszczeń są pole elektromagnetyczne, zapylenie, hałas oraz drgania. Na początku 2023 r. przeprowadzono ankietę dotyczącą świadomości społeczeństwa na temat emisji związanych z użytkowaniem pojazdów. Większy procent osób nie miał świadomości na temat niektórych emisji i zagrożeń z nimi związanych, natomiast część osób w nieuzasadniony sposób obawia się nowych technologii ze względu na brak wiedzy. Poziom wiedzy w tym temacie jest niski, a wśród ludzi krąży wiele mitów na temat pojazdów elektrycznych. Celem badań jest uświadomienie ludzi oraz zwiększenie wiedzy społeczeństwa na temat emisji związanych z użytkowaniem pojazdów elektrycznych i hybrydowych oraz dążenie do ograniczenia tych emisji. Weryfikacja i określenie wielkości tych emisji pozwolą ustalić, który rodzaj środka

transportu oraz w jakich warunkach eksploatacji emituje największą ilość zanieczyszczeń. Umożliwi to określenie, które są bardziej ekologiczne, przyszłościowe oraz bezpieczniejsze dla ludzi podczas eksploatacji i użytkowania.

Słowa kluczowe: elektromobilność, samochody elektryczne, badania sondażowe, ankieta

SURVEYS OF PUBLIC OPINION ON ELECTRIC VEHICLES

Abstract

The increasing number of electric and hybrid vehicles constitutes an opportunity to address issues related to the safety of their use and ecology. Pollution from the use of means of transport is a big problem. Examples of these pollutants are electromagnetic field, dust, noise and vibration. At the beginning of 2023, a survey was conducted regarding public awareness of associated emissions with the use of vehicles. A larger percentage of people were not aware of some emissions and the risks associated with them, while some people are unjustifiably afraid of new technologies due to lack of knowledge. The level of knowledge on this topic is low, and there are many myths about electric vehicles among people. The aim of the research is to make people aware and increase society's knowledge about emissions related to the use of electric and hybrid vehicles and to strive to reduce these emissions. Verification and determination of the volume of these emissions will allow us to determine which type of transport and under what operating conditions emit the greatest amount of pollutants. This will allow us to determine which ones are more ecological, future-proof and safer for people during operation and use.

Keywords: electromobility, electric cars, survey research, survey

Wiktoria CHROMY¹², Anna WOLNY

POLIMEROWE MATERIAŁY ELEKTROPRZĘDZONE W EFEKTYWNEJ BOKATALIZIE

1. Wstęp

Obecnie przemysł chemiczny kieruje uwagę w stronę zrównoważonych technologii, które są niezbędne dla zachowania równowagi pomiędzy rozwojem przemysłu a ochroną środowiska naturalnego. Wraz z coraz większym naciskiem na redukcję negatywnego wpływu na środowisko dąży się do opracowania metod oraz procesów przemysłowych minimalizujących użycie substancji określanych jako niebezpieczne dla środowiska i zdrowia człowieka oraz do zmniejszenia ilości generowanych odpadów [1].

W związku z odpowiedzią na powyższe problemy ekologicznym i innowacyjnym podejściem jest zastąpienie toksycznych katalizatorów enzymami. Enzymy, jako naturalne biokatalizatory, charakteryzują się wysoką wydajnością, selektywnością, biodegradowalnością oraz enancjoselektywnością [2]. Pomimo obiecujących perspektyw, jakie niesie ze sobą zastosowanie ich w procesach chemicznych, istnieją przeszkody ograniczające wykorzystanie enzymów, takie jak niska stabilność, wrażliwość na zmiany warunków środowiskowych oraz brak możliwości ponownego użycia w kolejnym cyklu reakcyjnym ze względu na częstą dezaktywację aktywnego białka. W związku z występującymi przeszkodami opracowano metody poprawy stabilizacji enzymów w zmiennych warunkach reakcji, z których najpopularniejszą jest immobilizacja enzymu na stałej matrycy [3, 4]. Immobilizacja enzymu może przynieść wiele zalet w procesach biokatalitycznych, takich jak zwiększenie stabilności, ułatwienie separacji enzymu z środowiska reakcji, możliwość wykorzystania w wielu cyklach reakcyjnych oraz wzrost odporności termicznej [5, 6]. Metody unieruchomienia enzymów można sklasyfikować na: immobilizację fizyczną (adsorpcja, pułapkowanie) oraz immobilizację chemiczną (sieciowanie, wiązanie kowalencyjne). W warunkach unieruchomienia enzymu kluczową rolę w zapewnieniu jego stabilności i efektywności odgrywa utrzymanie właściwej trzeciorzędowej struktury, co osiąga się przez tworzenie wiązań wodorowych czy

¹² ¹Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Bolesława Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, e-mail: wc301131@student.polsl.pl

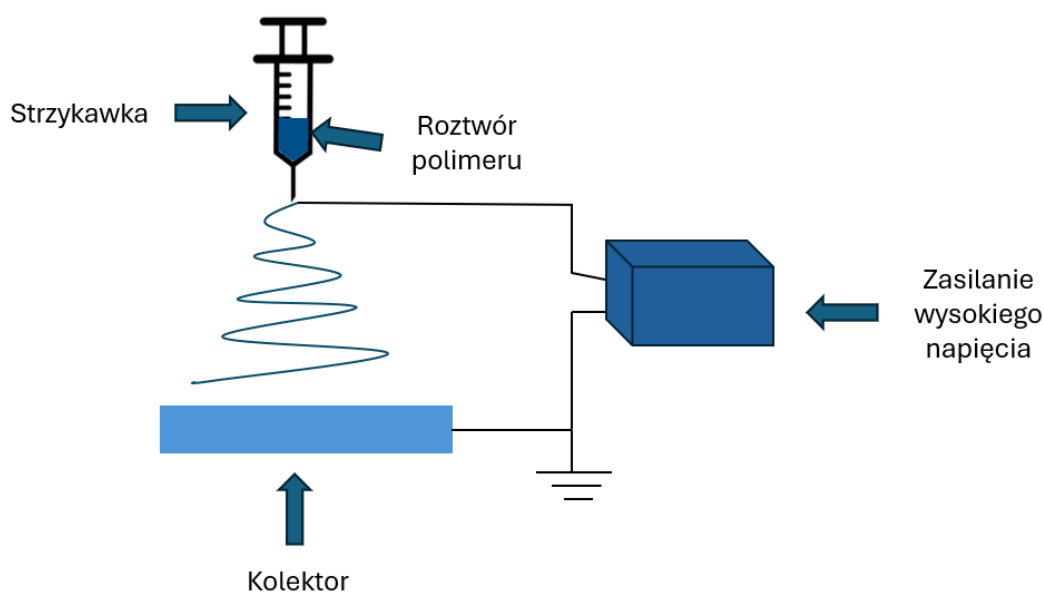
oddziaływań van der Waalsa z matrycą, na której enzym jest unieruchomiony [6, 7]. Właściwości zarówno enzymu, jak i materiału nośnika wpływają na właściwości chemiczne, mechaniczne, biochemiczne oraz kinetyczne unieruchomionych enzymów [8]. Wybór odpowiedniej matrycy ma kluczowy wpływ na proces immobilizacji. Mimo że uniwersalny nośnik, który byłby odpowiedni dla wszystkich enzymów i zastosowań, nie istnieje, dąży się do szukania największej kompatybilności pomiędzy matrycą a białkiem. Nośnik pod immobilizację powinien charakteryzować się: wysokim powinowactwem do białka, dostępnością reaktywnych grup funkcyjnych, dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, wysoką stabilnością mechaniczną i termiczną, możliwością regeneracji, brakiem toksyczności oraz biodegradowalnością [9]. Nośniki stosowane do immobilizacji enzymów można podzielić na organiczne i nieorganiczne. Najpopularniejszymi używanymi nośnikami nieorganicznymi są krzemionka, tlenek krzemionki, apatyt, tlenek glinu, natomiast najczęściej wykorzystywanymi nośnikami organicznymi są polimery i biopolimery takie jak poli(styren), poli(metaktylan metylu), poli(akryloamid), chitozan [10]. Obecnie badania prowadzone są nad opracowaniem nowych materiałów w celu zwiększenia optymalizacji ich metod produkcji oraz zwiększenia kompatybilności pomiędzy nośnikami a enzymami, co doprowadziło do opracowania elektroprzędzonych materiałów polimerowych [11].

2. Elektroprzędzone materiały polimerowe

Elektroprzędzenie jest wszechstronną i prostą techniką wytwarzania nanowłókien polimerowych. Umożliwia produkcję włókien o różnych rozmiarach i morfologii w zależności od konfiguracji elektroprzędzenia, właściwości polimeru (stężenia, masy molowej, lepkości i przewodności) oraz parametrów przetwarzania (przyłożonego napięcia, prędkości podawania, rodzaju kolektora) [12, 13]. Elektroprzędzone nanowłókna charakteryzują się dużą powierzchnią, łatwością przetwarzania, dobrymi właściwościami mechanicznymi, małym rozmiarem porów, możliwością kontroli morfologii materiałów, co pozwala na osiągnięcie pożądaných właściwości [14].

Proces elektroprzędzenia prowadzony jest w aparaturze składającej się z trzech głównych elementów: pompy do przenoszenia roztworu ze strzykawki, zasilania wysokiego napięcia prądem stałym lub przemiennym oraz kolektora (w postaci bębna obrotowego lub talerza), co przedstawiono na rys. 1. Podczas procesu kropla roztworu polimeru zostaje spolaryzowana wskutek przyłożonego napięcia. Gdy napięcie jest wystarczająco duże, siły elektrostatyczne przewyższają siły powierzchniowe, kropla przyjmuje kształt stożka Taylora. Następnie roztwór polimeru jest rozciągany i poddawany ruchom ubijającym, co powoduje jego rozszerzenie oraz zmniejszanie jego średnicy. W tym samym czasie rozpuszczalnik wyparowuje, wskutek czego strumień roztworu przekształca się w stałe włókno [15, 16]. Powstałe włókna cechują się dużą

powierzchnią właściwą, osiągając $10 \text{ m}^2/\text{g}$ dla włókien o średnicy 500 nm oraz $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ dla włókien mających średnicę 50 nm [17]. Warunki prowadzenia procesu elektroprzędzenia powinny być jak najbardziej zoptymalizowane. Niskie stężenie użytego roztworu polimerowego może doprowadzić do odkształcenia sieci polimerowej, co skutkuje powstaniem włókien z kulistymi defektami [18]. Kolejnym istotnym parametrem wpływającym na produkcję włókien jest lepkość roztworu wyjściowego. Odpowiednia lepkość jest kluczowa, ponieważ zbyt niska może prowadzić do elektrorozpylania, a zbyt wysoka do problemów związanych z transportem roztworu. Materiały elektroprzędzone z roztworów o nieodpowiedniej lepkości mogą być niejednorodne i mieć niską stabilność mechaniczną [19]. Właściwości chemiczne i elektryczne roztworu mają istotny wpływ na morfologię materiału. Idealny rozpuszczalnik powinien całkowicie rozpuścić polimer i mieć umiarkowaną lotność. Należy unikać wysoce lotnych rozpuszczalników ze względu na możliwości parowania na czubku igły, nielotne rozpuszczalniki nie wysuszają zaś wystarczająco włókien, co prowadzi do tworzenia się nanowłókien perełkowatych [20, 21].



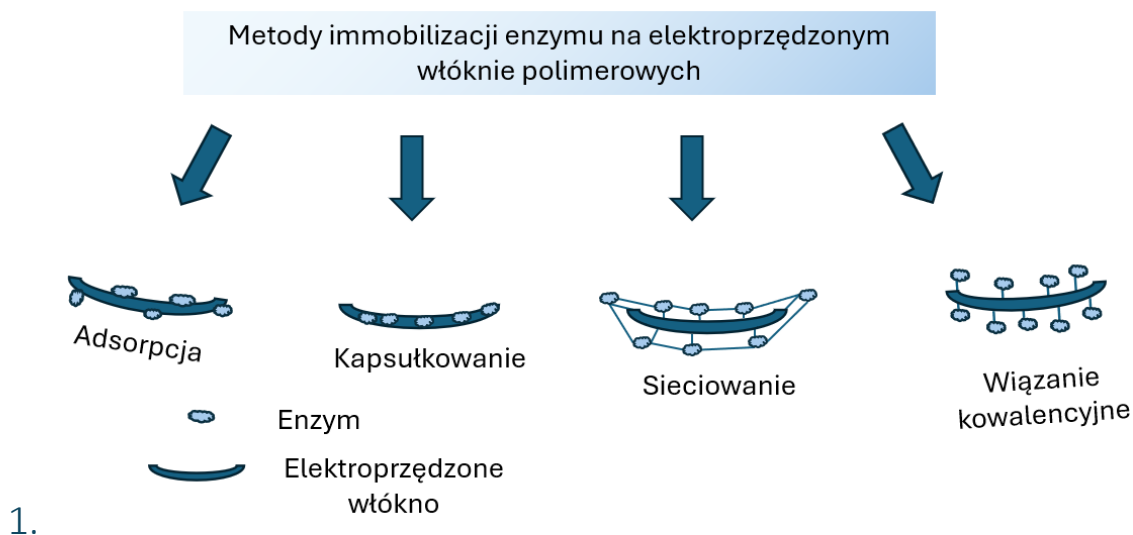
Rys. 1. Schemat aparatury do wytwarzania polimerów elektroprzędzonych
 Fig. 1. Scheme of the equipment for producing electrospun polymers

Klasyczny proces elektroprzędzenia prowadzony jest w dalekim polu elektrycznym z wysokim napięciem ($10\text{--}20 \text{ kV}$) z użyciem wydrążonej igły jako dyszy i kawałka metalowego podłoża jako kolektora. Wykorzystując ogólną koncepcję elektroprzędzenia, wprowadzono modyfikacje w celu zwiększania możliwości i wszechstronności procesu m.in. przez zmniejszenie odległości między dyszą a kolektorem (umożliwia kontrolę położenia osadzanych włókien), prowadzenie procesu w bliskim polu elektrycznym (znaczna redukcja przyłożonego napięcia), zwiększenie liczby igieł (zwiększenie wydajności elektroprzędzenia) [20].

Elektroprzędzone nanowłókna polimerowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach: inżynierii tkankowej, farmacji, przemyśle spożywczym, a przede wszystkim w biokatalizie, na której skupimy się w dalszej części artykułu [18].

3. Immobilizacja enzymów na elektroprzędzonych materiałach polimerowych

Immobilizacja enzymu jest procesem polegającym na połączeniu enzymu wraz z nośnikiem, co prowadzi do utworzenia nowego układu, charakteryzującego się wyższą stabilnością, aktywnością oraz odpornością termiczną i mechaniczną. Wybór odpowiedniego nośnika jest kluczowy, ponieważ wpływa on na aktywność oraz stabilność unieruchomionego enzymu [22]. Najbardziej pożądanymi nośnikami do immobilizacji enzymów są jednowymiarowe nanomateriały, do których można zaliczyć elektroprzędzone materiały polimerowe. Dzięki dużej powierzchni i możliwości regulacji porowatości nanowłókna minimalizują opór dyfuzyjny matrycy, zwiększają również wydajność i stabilność zaimmobilizowanych enzymów. Dodatkowo procesy mogą być realizowane w sposób ciągły, co przynosi korzyści wynikające z maksymalizacji efektywności produkcji oraz aspektów ekonomicznych [23, 24]. Właściwości materiałów elektroprzędzonych pozwalają na różnorodne metody immobilizacji, takie jak sieciowanie, kapsułkowanie adsorpcja oraz wiązanie kowalencyjne, co przedstawiono na rys. 2 [25, 26, 27]. Wybór metody immobilizacji enzymu podyktowany jest obecnością grup funkcyjnych (głównie aminowej i hydroksylowej) na powierzchni materiału nośnika [28].



Rys. 2. Graficzne przedstawienie metod immobilizacji enzymu na elektroprzędzonym włóknie polimerowym
Fig. 2. Graphical visualization of enzyme immobilization methods on electrospun polymeric fiber

Często stosowanymi materiałami nośnikowymi są polimery syntetyczne, których zaletą jest możliwość dobierania monomerów w zależności od wymagań enzymu oraz procesu, ponadto charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną, biologiczną oraz dobrą wytrzymałością

mechaniczną. Najpopularniejszymi polimerami wykorzystywanymi do produkcji materiałów elektroprzędzonych i stosowania ich jako nośników pod immobilizację enzymów są m.in.: poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(tlenek etylenu) (PE), poli(styren) (PS), poli(metakrylan metylu) (PMMA), polikaprolakton (PCL), poliuretany (PU). Większość z tych polimerów nie rozpuszcza się w wodzie i ulega biodegradacji, z łatwością poddają się elektroprzędzeniu przy wykorzystaniu rozpuszczalników organicznych [29].

4. Zastosowanie elektroprzędzonych materiałów polimerowych w biokatalizie

Wykorzystanie biokatalizatorów enzymatycznych w różnych procesach chemicznych jest istotnym elementem w rozwoju zrównoważonych i zielonych technologii. Niniejszy rozdział ma na celu przytoczyć przykłady zastosowania elektroprzędzonych materiałów polimerowych w biokatalizie w różnych procesach chemicznych [30]. W tabeli 1 przedstawiono przykłady zastosowań immobilizowanych enzymów na elektroprzędzonych materiałach polimerowych.

Innowacyjnym podejściem do zastosowania biokatalizatorów opartych na elektroprzędzonych materiałach polimerowych jest ich wykorzystanie w procesie usuwania zanieczyszczeń takich jak bisfenole, barwniki, farmaceutyki obecne w ściekach oraz wodach powierzchniowych, które mogą powodować niekorzystne skutki uboczne dla zdrowia człowieka [31, 32]. W procesie usuwania bisfenolu A użyto materiału elektroprzędzonego polikaprolaktonowo-chitozanowego (PCL – chitozan) do immobilizacji tyrozynazy grzybowej *Agaricus bisporus* metodą adsorpcji. Materiał PCL – chitozan – charakteryzuje się dobrą stabilnością mechaniczną i ma na swojej powierzchni grupy hydroksylowe, aminowe, karbonylowe, co umożliwia tworzenie wiązań jonowych oraz wodorowych podczas immobilizacji z grupami funkcyjnymi enzymu (aminowe, hydroksylowe i karbonylowe). Proces immobilizacji prowadzono przez 16 godzin w temperaturze 25°C i pH 7. W tych warunkach uzyskano 93% wydajności immobilizacji oraz aktywność biokatalizatora na poziomie 95%. W porównaniu z postacią natywną enzymu zaimmobilizowana tyrozynaza grzybowa na materiale PCL – chitozan – była zdolna do usunięcia ponad 80% bisfenolu A w znacznie szerszym zakresie pH (6-9) oraz temperatury (15-45°C), ponadto całkowite usunięcie bisfenolu A zaobserwowano w temperaturze 25°C i pH 7 [33]. W procesie odbarwienia barwnika tekstylnego Remazol Brilliant Blue R użyto lakazy *Trametes versicolor* zaimmobilizowanej na materiale poli(metakrylanowo)-polianilinowym metodą adsorpcji i wiązania kowalencyjnego. Najwyższą aktywność katalityczną w obu układach uzyskano po 60 minutach procesu immobilizacji w temperaturze 25°C i pH 5. Badania wykazały, że po 30 dniach unieruchomiona lakaza przez wiązanie kowalencyjne zachowała ponad 95% aktywności katalitycznej, lakaza unieruchomiona przez adsorpcję 86%, a enzym natywny stracił około 70% swojej aktywności katalitycznej. Duży spadek aktywności katalitycznej

natywnego enzymu spowodowany jest jego niską stabilnością. Proces usuwania barwnika prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 25°C i pH 5 dla każdego z układów biokatalitycznych. Lakaza unieruchomiona na nośniku przez adsorpcję wykazała większą skuteczność usuwania barwnika (87%) i była o prawie 30% wyższa niż wartość uzyskana przy użyciu lakazy zaimmobilizowanej metodą wiązania kowalencyjnego. Różnica ta może wynikać z faktu, że cząsteczki barwnika łatwiej docierają do miejsc aktywnych enzymu unieruchomionego przez adsorpcję [26]. W procesie usuwania 2,4-dichlorofenolu wykorzystano unieruchomioną lakazę *Trametes versicolor* przez sieciowanie na elektroprzędzonych nanowłóknach polimerowych chitozanu – poli(alkohol winylowego). W wyższej temperaturze wolna lakaza traciła 60% swojej aktywności, podczas gdy unieruchomiona zachowała swoją aktywność na poziomie 57%; zjawisko to może być związane z utworzeniem wiązania kowalencyjnego pomiędzy enzymem a materiałem nośnika. Najlepsze wyniki (87,6%) usuwania 2,4-dichlorofenolu uzyskano w temperaturze 50°C i przy wartości pH 6, stosując unieruchomioną lakazę, podczas gdy natywna postać lakazy osiągnęła skuteczność 82,7%. Szybkość usuwania przez unieruchomioną lakazę utrzymywała się na poziomie 54% po 7 cyklach reakcyjnych [34]. W procesie degradacji tetracyklin zastosowano elektroprzędzone nanowłókna poli(metakrylanu metylu) modyfikowanego tlenkiem żelaza (III) (Fe_3O_4) jako nośnikiem do immobilizacji lakazy *Trametes versicolor* przez wiązanie kowalencyjne oraz kapsułkowanie. Po pięciu cyklach biodegradacji tetracykliny oba biokatalizatory zachowały ponad 80% aktywności katalitycznej. Lakaza unieruchomiona przez adsorpcję całkowicie usunęła tetracykliny z roztworu, natomiast kapsułkowana lakaza usunęła 95% zanieczyszczeń. Zaimmobilizowana lakaza może skutecznie usuwać tetracyklinę (80%) w większym zakresie temperatur i pH niż lakaza w postaci natywnej [35]. Proces biodegradacji barwników Reactive Black 5 i Reactive Blue 4 przeprowadzono z użyciem peroksydazy chrzanowej osadzonej na materiale elektroprzędzonym (poliamid 6) przez wiązanie kowalencyjne oraz adsorpcję. W tym procesie peroksydaza chrzanowa związana kowalencyjnie wykazywała większą aktywność katalityczną niż zaadsorbowana, zwłaszcza w różnych zakresach pH i temperatury. Największe różnice, sięgające 20–30%, obserwowano przy pH 8, 9 i 10 oraz przy podwyższonej temperaturze (60–70°C). Peroksydaza chrzanowa związana kowalencyjnie z nośnikiem wykazała najlepszą zdolność do usuwania barwników w różnych zakresach temperatury i pH: 72% dla Reactive Black 5 oraz 77% dla Reactive Blue 4 [36].

Podsumowując, można stwierdzić, że zastosowanie elektroprzędzonych materiałów polimerowych do immobilizacji enzymów pozwoliło na zwiększenie stabilności i aktywności enzymów, co przekładało się na efektywne usuwanie zanieczyszczeń w różnych warunkach pH i temperatury. Enzymy unieruchomione na nośnikach zachowywały swoją aktywność przez wiele cykli reakcyjnych, co zapewniło długotrwałą skuteczność procesu przy minimalizacji kosztów dzięki możliwości wydajniejszego wykorzystania enzymów.

Przykłady zastosowań immobilizowanych enzymów na elektroprzędzonych materiałach polimerowych

Material elektroprzędzony	Enzym	Proces	Warunki procesu	Metoda unieruchomienia	Warunki unieruchomienia	Lit.
Polikaprolakton – chitozan	peroksydaza grzybowa <i>Agaricus bisporus</i>	odegradacja bisfenolu A	Temperatura – 15-45°C pH – 6-9 czas trwania: 120 minut	Adsorpcja	Temperatura 25°C pH – 7 czas trwania: 16 godzin	[33]
Polimery (metakrylanmetylu) – polianilina	Lakaza z <i>Trametes versicolor</i>	odegradacja barwnika tekstylnego Remazol Brilliant Blue	Temperatura – 30°C pH – 5 Czas trwania: 24 godziny	Adsorpcja Wiązanie kowalencyjne	Temperatura 25°C pH – 5 czas trwania: 1 godzina	[26]
Chitozan - poli(alkohol winylowy)	Lakaza <i>Trametes versicolor</i>	odegradacja 2,4-dichlorofenolu	Temperatura – 50°C pH – 6	Sieciowanie	Temperatura 30°C pH – 3-4 czas trwania: 10 godzin	[34]
Polimery (metakrylanmetylu) modyfikowany cząstkami magnetycznymi Fe ₃ O ₄	Lakaza z <i>Trametes versicolor</i>	odegradacja tetracyklin	Temperatura – 15-45°C pH – 3-9	Kapsułkowanie	Temperatura 4°C pH – 5 czas trwania: 2 godziny	[35]
				Wiązanie kowalencyjne	pH – 5 czas trwania: 1 godzina	
Poliamid 6	peroksydaza chrzanowa	odegradacja barwnika Reactive Black 5 Reactive Blue 4	Temperatura – 25°C pH – 7 Czas trwania: 1 godzina	Adsorpcja	Temperatura 50°C pH - 7 czas trwania: 1 godzina	[36]
				Wiązanie kowalencyjne	Temperatura – 60°C pH – 7 czas trwania: 70 minut	

5. Podsumowanie

Zastosowanie biokatalizatorów na bazie elektroprzędzonych materiałów polimerowych stanowi ważny obszar badań w dziedzinie katalizy enzymatycznej. Ze względu na niską stabilność i wrażliwość na zmiany temperatury i pH opracowano różne techniki immobilizacji enzymów na stałych nośnikach. Wybór odpowiedniego nośnika często bywa problematyczny ze względu na ograniczenia dotyczące możliwości modyfikacji materiału oraz konieczności uwzględnienia specyficznych wymagań związanych z aktywnością enzymu. Elektroprzędzenie umożliwia wytwarzanie materiałów z różnorodnych polimerów i biopolimerów, które zostały dopasowane tak, aby wykazywać pożądane cechy i właściwości, które wpływają na stabilność oraz aktywność immobilizowanych enzymów. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że stosunkowo łatwa produkcja materiałów elektroprzędzonych oraz prosty proces immobilizacji enzymów umożliwiają ich zastosowanie w procesach oczyszczania wód powierzchniowych i ścieków z toksycznych substancji, pozwalając na skuteczną degradację zanieczyszczeń. Opisane w niniejszym artykule rozwiązania wykorzystujące elektroprzędzone materiały polimerowe do immobilizacji enzymów promują ideę syntezy zielonych biomateriałów, zrównoważonego rozwoju oraz skłaniają do prowadzenia dalszych badań w tym zakresie.

Bibliografia

1. Sheldon R.A.: Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. *Green Chemistry* 2016, 18, 3180-3183.
2. Schmidt A., Dodrick J.S., Hauer B., Kiener A., Wubbolts M., Witholt B.: Industrial biocatalyst today and tomorrow *Nature* 2001, 409, 258-268.
3. Robinson P.K.: Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays Biochem.* 2015, 59, 1-41.
4. Jesionowski T., Zdarta J., Krajewska B.: Enzyme immobilization by adsorption: a review. *Adsorption* 2014, 20, 801-821.
5. Liu D-M., Chen J., Y-P. Shi: Advances on methods and easy separated support materials for enzymes immobilization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2018, 102, 332-342.
6. Khana M. R.A.: Immobilized enzymes: a comprehensive review. *Bull Natl Res Cent* 2021, 45, 207.
7. Norouzian D.: Enzyme immobilization: the state of art in biotechnology. *Iran J Biotechnol.* 2003;1(4):197-206.
8. Sheldon R.A.: Cross-linked enzyme aggregates (CLEAs): stable and recyclable biocatalysts. *Biochem Soc.* 2007;35(6):1583-1587.
9. Foresti M.L., Ferreira M.L.: Chitosan-immobilized lipases for the catalysis of fatty acid esterifications. *Enzyme Microb Technol.* 2007; 40:769-777.
10. Cipolatti E.P., Valério A., Henriques R.O., Moritz D.E., Ninow J.L., Freire D.M.G, Manoel E.A., Fernandez-Lafuente R., Oliveira D.: Nanomaterials for biocatalyst immobilization – state of the art and future trends. *RSC Adv.* 2016,6, 104675-104692.

11. Zdarta J., Meyer A.S, Jesionowski T., Pinelo M.: A general overview of support materials for enzyme immobilization: characteristics, properties, practical utility. *Catalysts* 2018, 8, 92.
12. Kijeńska-Gawrońska E., Bolek T., Bil M., Swieszkowski W.: Alignment and bioactive molecule enrichment of bio-composite scaffolds towards peripheral nerve tissue engineering. *J. Mater. Chem. B*, 2019, 7, 4509-4519.
13. Li D., Xia Y.: Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett.* 2004, 4, 933-938.
14. Min B.M., Lee G., Kim S.H., Nam Y.S., Lee T.S., Park W.H.: Electrospinning of silk fibroin nanofibers and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblasts in vitro. *Biomaterials* (2004), 25 (7–8), 1289-1297.
15. Li D., Xia Y.: Electrospinning of nanofibres: Reinventing the wheel? *Advanced Materials* 2004, 16,1151-1170.
16. Mirjalili M., Zohoori S.: Review for application of electrospinning and electrospun nanofibres technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2016, 6, 201-213.
17. Liu Y., He J.-H., Yu J., Zeng H.: Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers. *Polym. Int.* 2008, 57, 632-636.
18. Ibrahim H.M., Klingner A.: A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications, *Polymer Testing* 2020, 90, 106647.
19. Li D., Xia Y.: Fabrication of titania nanofibers by electrospinning *Nano Lett.*, 2003, 3 (4), 555-560.
20. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y.: Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews* 2019, 119 (8), 5298-5415.
21. Matabola K.P., Moutloali R.M: The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. *J. Mater. Sci.* 2013, 48, 5475-5482.
22. Basso A., Serban S.: Industrial applications of immobilized enzymes – A review. *Molecular Catalysis* 2019, 479, 110607.
23. Lee K.Y., Jeong L., Kang Y.O., Lee S.J., Park W.H.: Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2009, 61, 1020-1032.
24. Bhushani J.A., Anandharamakrishnan C.: Electrospinning and electro spraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology* 2014, 38, 21-33.
25. Wen P., Zong M.H., Linhardt R.J., Feng K., Wu H.: Electrospinning: A novel nano-encapsulation approach for bioactive compounds. *Trends Food Sci. Technol.* 2017, 70, 56-68.
26. Jankowska K., Zdarta J., Grzywaczyk A., Kijeńska E., Gawrońska E., Biadasz A., Jesionowski T.: Electrospun poly(methyl methacrylate)/polyaniline fibres as a support for laccase immobilisation and use in dye decolourisation. *Environ. Res.*, 2020, 184, 109332.
27. Smith S., Goodge K., Delaney M., Struzyk A., Tansey N., Frey M.: A comprehensive review of the covalent immobilization of biomolecules onto electrospun nanofibers. *Nanomaterials* 2020, 10, 2142.
28. Zdarta J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M.: Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: a critical review. *Biotechnol. Adv.* 2019, 37, 107401.
29. Greiner A., Wendorff J. H.: Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 5670-5703.

30. Jankowska K., Su Z., Jesionowski T, Zdarta J., Pinelo M.: The impact of electrospinning conditions on the properties of enzymes immobilized on electrospun materials: Exploring applications and future perspectives. *Environmental Technology & Innovation* 2023, 32, 103408.
31. Anteck K., Zdarta J., Siwińska-Stefańska K., Sztuk G., Jankowska E., Oleskiewicz-Popiel P., Jesionowski T.: Synergistic degradation of dye wastewaters using binary or ternary oxide systems with immobilized laccase. *Catalysts* 2018, 8, 1-18.
32. Gupta V.K., Jain R., Nayak A., Agarwal S., Shrivastava M.: Removal of the hazardous dye–Tatrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Mater. Sci. Eng. C*, 2011, 31, 1062-1067.
33. Zdarta J., Staszak M., Jankowska K., et al.: The response surface methodology for optimization of tyrosinase immobilization onto electrospun polycaprolactone–chitosan fibers for use in bisphenol A removal. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018.
34. Xu R., Zhou Q., Li F., Zhang B.: Laccase immobilization on chitosan/poly(vinyl alcohol) composite nanofibrous membranes for 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal* 222 2003, 222 321-329.
35. Zdarta J., Jankowska K., Bachosz K., Kijeńska-Gawrońska E., Zgoła-Grześkowiak A., Kaczorek E., Jesionowski T.: A promising laccase immobilization using electrospun materials for biocatalytic degradation of tetracycline: Effect of process conditions and catalytic pathways. *Catalysis Today* 2020, 348, 127-136.
36. Jankowska K., Grzywaczyk A., Piasecki A., Kijeńska-Gawrońska E., Nguyen L.N., Zdarta J., Nghiem L.D., Pinelo M., Jesionowski T.: Electrospun biosystems made of nylon 6 and laccase and its application in dyes removal. *Environmental Technology & Innovation* 2021, 21, 101332.

POLIMEROWE MATERIAŁY ELEKTROPRZĘDZONE W EFEKTYWNEJ BIODOKATALIZIE

Streszczenie

Współcześnie priorytetem przemysłu chemicznego jest poszukiwanie zrównoważonych technologii, które jednocześnie wspierają rozwój przemysłu oraz ochronę środowiska naturalnego. Dążąc do redukcji negatywnego wpływu na środowisko, rozwija się metody i procesy minimalizujące użycie substancji szkodliwych oraz ilość generowanych odpadów. Jednym z ekologicznych podejść jest wyeliminowanie toksycznych katalizatorów enzymami, które charakteryzują się wysoką wydajnością, selektywnością i biodegradowalnością. Jednakże enzymy w postaci natywnej charakteryzują się stosunkowo niską stabilnością, aktywnością i wrażliwością na zmiennie warunki środowiskowe. Sposobem na poprawienie ich pożądanych właściwości jest immobilizacja enzymu na stałej matrycy, co przynosi wiele zalet, takich jak zwiększona stabilność i możliwość wielokrotnego wykorzystania. Wybór odpowiedniej matrycy jest kluczowy, aby zapewnić kompatybilność z enzymem. Elektroprzędzone materiały polimerowe stanowią obiecujący nośnik dla immobilizacji enzymów, pozwalając na kontrolę

porowatości i morfologii, co przekłada się na zwiększoną stabilność i aktywność biokatalizatora. Ich zastosowanie w biokatalizie przynosi efektywne usuwanie zanieczyszczeń w różnych warunkach, co może przyczynić się do rozwoju zrównoważonych i ekonomicznych procesów przemysłowych.

Słowa kluczowe: biokataliza, elektroprzędzenie, enzymy, immobilizacja, zielona chemia

ELECTROSPUN POLYMERIC MATERIALS FOR EFFICIENT BIOCATALYSIS

Abstract

Nowadays, the priority of the chemical industry is to search for sustainable technologies that simultaneously support the development of the industry and the protection of the natural environment. Striving to reduce the negative impact on the environment, we develop methods and processes that minimize the use of harmful substances and the amount of waste generated. One of the ecological approaches is to eliminate toxic catalysts with enzymes that are characterized by high efficiency, selectivity and biodegradability. However, enzymes in their native form are characterized by relatively low stability, activity, and sensitivity to changing environmental conditions. A way to improve their desired properties is to immobilize the enzyme on a solid matrix, which brings a number of advantages, such as increased stability and the possibility of repeated use. Selecting the appropriate matrix is crucial to ensure compatibility with the enzyme. Electrospun polymer materials are a promising medium for enzyme immobilization, allowing for the control of porosity and morphology, which translates into increased stability and activity of the biocatalyst. Their use in biocatalysis brings effective removal of pollutants in various conditions, which may contribute to the development of sustainable and economical industrial processes.

Keywords: biocatalysis, electrospinning, enzymes, immobilization, green chemistry

Magdalena ĆWIERTNIEWICZ-WOJCIECHOWSKA¹³, Grzegorz CEMA¹⁴,
Aleksandra ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA¹⁵

WSPOMAGANIE HYDROLIZY CELULOZY OBECNEJ W OSADACH ŚCIEKOWYCH JAKO METODA INTENSYFIKACJI FERMENTACJI METANOWEJ

Wprowadzenie

Osady ściekowe powstają podczas biologicznego oczyszczania ścieków jako bezpośredni produkt tego procesu. Ich skład i ilość zależą ściśle od ilości i jakości ścieków dopływających do oczyszczalni. Ze względu na źródło pochodzenia osady ściekowe stanowią potencjalne zagrożenie zdrowotne w przypadku niewłaściwego zarządzania nimi. Dodatkowo znajduje się w nich często wiele związków, które utrudniają lub wręcz uniemożliwiają ich efektywne przetworzenie. Z tego względu zarządzanie osadami ściekowymi stanowi ogromne wyzwanie dla technologów i osób odpowiedzialnych za ich zagospodarowanie. Odpowiednio ustabilizowane osady mogą zostać wykorzystane jako nawóz na terenach do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi i zwierzęta, do produkcji kompostu, do rekultywacji terenów zdegradowanych. Mogą być również przekształcane termicznie lub składowane jako odpad.

Jednym ze sposobów obróbki i stabilizacji osadów w celu ich późniejszego wykorzystania jest fermentacja metanowa. Jest to mikrobiologiczny proces, podczas którego wielko-cząsteczkowe związki rozkładane są w warunkach beztlenowych, co prowadzi do wytworzenia biogazu, w którym głównym składnikiem jest metan. Proces ten zapewnia jednocześnie częściową lub pełną higienizację w zależności od zastosowanej jego temperatury. Pozwala to na zmniejszenie szkodliwego wpływu na środowisko przetwarzanych odpadów organicznych lub ich dalsze wykorzystanie, np. w rekultywacji gleb [43]. Fermentacja metanowa zachodzi na czterech następujących po sobie etapach: hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy i metanogenezy. Pierwszy z etapów determinuje stopień fermentacji osadów ze względu na to, że

¹³magdalena.cwierniewicz-wojciechowska@polsl.pl, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rie7/>

¹⁴grzegorz.cema@polsl.pl, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rie7/>

¹⁵aleksandra.ziembinska-buczynska@polsl.pl, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rie7/>

podczas hydrolizy degradowane są najbardziej złożone związki, czyli białka, tłuszcze i węglowodany, do aminokwasów, cukrów prostych i niższych kwasów organicznych (propionowego i masłowego). Na stosunek zawartości niższych kwasów organicznych wpływa skład fermentowanej biomasy. Nieodpowiedni stosunek kwasu propionowego i masłowego wpływa bezpośrednio na przebieg fazy octanogenezy, a ta na ilość i jakość produkowanego biogazu. W przypadku osadów ściekowych składnikami, które determinują niedostateczny stopień hydrolizy, a przez to przefermentowania osadów, są celuloza, hemiceluloza i lignina. Substancje te najczęściej nie zostają przekształcone do kwasów w fazie hydrolizy i w konsekwencji pozostają w osadzie [3, 26]. Z uwagi na ten fakt wspomaganie pierwszej fazy fermentacji metanowej przez wstępną obróbkę biomasy wymaga szczególnej uwagi.

Hydroliza celulozy

Hydroliza jest procesem rozkładu związków organicznych na dwie lub więcej nowych substancji [32]. Często, ze względu na skład ścieków, a przez to osadów ściekowych, etap hydrolizy nie zachodzi z zadowalającą efektywnością. W związku z tym konieczne jest wspomaganie tego etapu lub obróbka osadów przed rozpoczęciem procesem fermentacji. Jednym ze związków, którego obecność w ściekach stanowi problem, jest celuloza.

W środowisku naturalnym celuloza występuje głównie w kompleksie lignocelulozowym, który składa się ze zmiennych proporcji celulozy, hemicelulozy i ligniny. Zarówno kompleks, jak i jego składniki są trudno rozpuszczalne, a do jego rozkładu niezbędne są dodatkowe czynniki. Mimo że celuloza jest najprostszym polimerem całego kompleksu, to jej krystaliczna i liniowa struktura połączona wiązaniami wodorowymi utrudnia penetrację i dostęp do enzymów ją degradujących [4]. Obecność celulozy jest nie tylko czynnikiem utrudniającym efektywny przebieg procesu fermentacji metanowej, lecz wpływa także na oczyszczanie ścieków oraz kompostowanie. W związku z tym do prawidłowego przetwarzania osadów bogatych w celulozę konieczna jest ich obróbka wstępna.

Metody obróbki wstępnej celulozy do fermentacji metanowej

Obecnie badane i stosowane są różne metody poprawy hydrolizy celulozy, tj. biohydroliza, która wykorzystuje mikroorganizmy i wytwarzane przez nie enzymy, hydroliza chemiczna, hydroliza fizyczna i hydroliza mechaniczna. Najczęściej stosowane są metody termochemiczne, wykorzystujące rozcieńczone kwasy i zasady z eksplozją pary wodnej lub obróbką wstępną gorącą wodą, które ułatwiają rozkład enzymatyczny [32, 36]. Wszystkie chemiczne

i termiczno-chemiczne metody obróbki wstępnej są wydajne, łatwe i szybkie w użyciu na dużą skalę, ale generują wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Ponadto powodują problemy środowiskowe i wiążą się z produkcją inhibitorów, które ograniczają hydrolizę i dalsze etapy fermentacji metanowej [3]. W podejściu środowiskowym metody mikrobiologiczne i enzymatyczne stają się coraz bardziej popularne ze względu na ich skuteczność i potencjalnie bezpieczny charakter, jako że występują w środowisku naturalnie [20].

Stosowanie poszczególnych metod hydrolizy lub ich kombinacji pozwala na zwiększenie efektywności degradacji celulozy i pozostałej części kompleksu lignocelulozowego. Wykorzystanie którejkolwiek z metod zależy głównie od potrzeb i możliwości przedsiębiorstwa. W tabeli 1 przedstawiono porównanie stosowania najczęściej wybieranych metod z uwzględnieniem wpływu obróbki na intensyfikację fermentacji metanowej.

Tabela 1

Charakterystyka metod obróbki wstępnej osadów i ich wpływu na proces fermentacji metanowej

Metoda	Obróbka	Zalety	Wady/wyzwania	Stopień intensyfikacji fermentacji metanowej	Literatura
Chemiczna	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , HNO ₂	Degradacja celulozy i hemicelulozy	Wysokie koszty odzysku użytych kwasów, zużywanie i niszczenie urządzeń (korozja), pojawianie się inhibitorów procesu.	~50%	[10, 33, 35, 44]
Chemiczna	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , CaO, NH ₃	Degradacja ligniny	Wysokie koszty odczynników, hamowanie metanogenezy przy nieodpowiednich o dobranych stężeniach zasad, pojawianie się inhibitorów procesu.	~50%	[10, 33, 35, 44]

	Ciecze jonowe	Łatwość użycia, możliwość odzysku i ponownego użycia po obróbce, dekrystalizacja celulozy przez aprotonowe ciecze jonowe, depolimeryzacja ligniny umożliwiająca jej usunięcie ze struktury dzięki protonowym cieczom jonowym.	Niska efektywność w użyciu na pełną skalę, wysokie zapotrzebowanie na energię przy produkcji cieczy jonowych, inhibitujący wpływ na proces fermentacji metanowej, trudności we właściwym odzyskiwaniu i ponownym wykorzystaniu, możliwe toksyczne działanie cieczy jonowych na środowisko.	Nieznacznym/ zahamowanie produkcji metanu	[1, 6, 11, 21, 40]
Mechaniczna	Ultrasonikacja, mikrofales, mielenie, rozdrabnianie	Zmniejszenie objętości biomasy, zmniejszenie odporności biomasy na rozkład, możliwość wykorzystania energii cieplnej i elektrycznej z produkcji biogazu, rozrywanie wiązań chemicznych w ścianie komórkowej i błonie, zwiększenie rozpuszczalności osadu, skrócenie czasu retencji.	Wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, energochłonność procesu.	>100 %	[18, 22, 29, 41, 42]

	Termiczne – wybuch pary, 60-270°C, ciśnienie 6-25 barów	Częściowe rozpuszczenie i dezintegracja komórek, częściowe usuwanie zanieczyszczeń, wysoki stopień rozpadu struktur komórek osadu, uwolnienie wody związanej.	Generowanie odorów, wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, pojawianie się inhibitorów metanogenezy.	Do 1000 %	[15, 17, 27, 28, 34];
Biologiczna	Bakterie, grzyby, enzymy	Degradacja kompleksu lignocelulozowego , redukcja inhibitorów.	Długi czas wzrostu mikroorganizmó w i specyficzne wymagania prowadzenia hodowli, trudności w dobraniu optymalnych warunków procesu, wysokie koszty enzymów, niski poziom rozpuszczalności biomasy.	~10%	[2, 13, 16, 20]

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

Chemiczne wspomaganie hydrolizy kompleksu lignocelulozowego i ligniny opiera się na wykorzystaniu kwasów i zasad. W przypadku kompleksu lignocelulozowego kwasy zapewniają degradację celulozy i hemicelulozy bez szczególnego wpływu na ligninę. W ten sposób można uzyskać degradację tylko swobodnie obecnej w środowisku celulozy, a ligninę odzyskiwać lub poddawać kolejnym procesom degradacji. Zasady degradują ligninę i w mniejszym stopniu hemicelulozę, ułatwiając w ten sposób uwalnianie celulozy z kompleksu lignocelulozowego. W przypadku podejść chemicznych stosuje się również procesy roztwarzania chemicznego, które polegają na dodaniu NaOH i Na₂S (proces Krafta), co prowadzi do degradacji ligniny i części hemicelulozy do tzw. czarnego ługu, wykorzystywanego do celów energetycznych. Rozdrabnianie chemiczne może być również stosowane w technologii, w której wodny roztwór HSO₃⁻ i SO₃²⁻ hydrolizuje hemicelulozę i jest usuwany do zużytego ługu siarczanowego. Jednak w tej technologii celuloza pozostaje nietknięta [14]. Należy więc założyć, że stosowanie pojedynczych substancji chemicznych nie zapewnia pełnej degradacji kompleksu lignocelulozowego. Połączenie metod termicznych i chemicznych pozwala na pominięcie selektywnego działania chemikaliów, przez uszkodzenie kompleksów wysokimi temperaturami lub wybuchami pary. Takie zdegradowane kompleksy

zapewniają lepszy dostęp chemikaliów do rozkładu ligniny, celulozy i hemicelulozy [23]. Zazwyczaj w zhydrolizowanym środowisku czynnikami ograniczającymi są zewnętrzkomórkowe substancje polimerowe (EPS) i błona komórkowa, które po metodach obróbki są niszczone. Uwolnione do środowiska, stają się łatwo biodegradowalne [39]. Do głównych ograniczeń stosowania metod chemicznych lub termiczno-chemicznych zalicza się negatywny wpływ na mikroorganizmy obecne w hydrolizatach, a także na zbiorniki, instalację i aparaturę. Metody te generują wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne ze względu na kosztowną produkcję inhibitorów oraz stosowanie chemikaliów, będących inhibitorami kolejnych faz fermentacji [14]. Aby zapobiec hamowaniu hydrolizy enzymatycznej i następujących po niej procesów, ważne jest, aby usunąć chemikalia z systemu, a jeśli to możliwe, odzyskać te chemikalia.

Mniej szkodliwe dla mikroorganizmów i enzymów biorących udział w hydrolizie i fermentacji osadów ściekowych chemicznych mogą być ciecze jonowe, określane mianem „zielonej chemii”. Podczas ich produkcji nie występuje lub występuje też niewielka obecność substancji szkodliwych dla ludzi lub środowiska. Zastosowanie cieczy jonowych zapewnia niekwalencyjne interakcje pomiędzy składnikami lignocelulozowymi bez degradacji żadnego z nich. Zwiększona dostępność do celulozy, ligniny i hemicelulozy może być następnie poddana działaniu enzymów celulolitycznych. Niestety, podobnie jak w przypadku kwasów czy zasad, ciecze jonowe muszą być odzyskiwane, gdyż nawet niewielkie ich ilości potencjalnie dezaktywują enzymy i mogą działać toksycznie na mikroorganizmy odpowiedzialne za kolejne procesy [38].

Mechaniczne lub fizyczne metody hydrolizy, tj. mielenie, rozdrabnianie, mieszanie lub sonikacja, podobnie jak chemiczna obróbka wstępna, wiążą się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi, ale nie stanowią tak dużego zagrożenia dla instalacji, urządzeń i mikroorganizmów czy enzymów biorących udział w procesie fermentacji, jak wprowadzenie chemikaliów do systemu technologicznego [38]. Wdrożenie metod fizycznych zapewnia dezintegrację kompleksu lignocelulozowego w wyniku zwiększonej dostępności do jego powierzchni. Rozerwanie wiązań kompleksu pozwala mikroorganizmom i wytwarzanym przez nie enzymom na łatwiejszy dostęp do poszczególnych składników.

Hydroliza mikrobiologiczna polega na zewnątrzkomórkowym enzymatycznym rozkładzie substancji polimerowych, tj. lipidów, białek i/lub węglowodanów, w wyniku czego uzyskuje się związki o niskiej masie cząsteczkowej [24]. Hydroliza celulozy polega na jej degradacji do glukozy przez tworzenie celobiozy, jako produktu ubocznego. Zaproponowany przez Reese i in. w 1950 r. mechanizm enzymatycznej hydrolizy celulozy jest procesem złożonym i opiera się na działaniu co najmniej trzech typów enzymów: C1-celulazy (egzo- β -1,4-glukanazy), Cx-celulazy (endo- β -1,4-glukanazy) i β -glukozydazy [31]. Najpierw C1 rozcina wiązania pomiędzy polimerami liniowymi celulozy i rozbija krystaliczną celulozę, prawdopodobnie uwalniając rozpuszczalne oligosacharydy do roztworu. Następnie Cx z aktywnością endoglukanazy hydrolizuje wcześniej niedostępny substrat wraz z rozpuszczalnymi

oligosacharydami [19]. Kontynuacja badań prowadzonych przez kolejne grupy badaczy dowiodła, że aktywność Cx należy nie tylko do endoglukanazy (EG), lecz także do egzoglukanazy (CBH – celobiohydrolazy), co zaowocowało zaproponowaniem modelu endo-ego enzymatycznej hydrolizy celulozy. Zgodnie z tym modelem na początku endoglukanazy katalizują hydrolizę wiązań β -1,4-glikozydowych, w wyniku czego powstają łańcuchy z końcami redukującymi i nieredukującymi. Depolimeryzacja celulozy prowadzi do zmniejszenia liczby wiązań, umożliwiając scukrzanie celulozy przez egzoglukanazy. Po scukrzeniu dostępnych jest więcej substratów dla endoglukanaz, które mogą być przez nie atakowane. Potencjał synergizmu, występujący tylko wtedy, gdy enzymy atakują dwie oddzielne sekcje włókien celulozy, został wykorzystany do rozróżnienia dwóch rodzajów egzoglukanaz [12]. Poza modelem endo-ego wyróżnia się jeszcze dwa inne rodzaje synergizmu. Drugi model synergizmu enzymatycznego celulaz opiera się na połączeniu endo-ego pomiędzy EG III i CBH I oraz EG I i CBH II. W tym rodzaju połączeń odnotowano znaczny stopień synergistycznej hydrolizy celulozy krystalicznej (Okada, 1998; Medve, 1998). CBH I hydrolizuje łańcuchy celulozy od końca redukującego, a CBH II rozszczepia substrat od nieredukującego końca, wskazując, że CBH II może wykazywać aktywność endoglukanazy. Na stopień synergizmu pomiędzy celulazami wpływają: rodzaj enzymów wchodzących w mieszaninę enzymatyczną, poziom obciążenia enzymem pod kątem proporcji aktywności, stopień nasycenia substratu i właściwości substratu (krystaliczność celulozy, poziom rozpuszczenia). W etapie biohydrolizy zwykle bierze udział mieszanka enzymów, co zapewnia lepsze wyniki niż suma indywidualnie stosowanych celulaz [7, 19]. Egzoglukanazy hydrolizują krystaliczną i amorficzną formę celulozy do rozpuszczalnej celobiozy i w zależności od typu mogą działać na redukujący (CBH I) lub nieredukujący (CBH II) koniec celulozy [37]. Powstała celobioza jest następnie rozkładana przez β -glukozydazy do glukozy i wykorzystywana przez mikroorganizmy [30]. Enzymy celulolityczne mogą przebywać swobodnie w środowisku, ale także unieruchomione w kompleksie wieloenzymatycznym (celulosomie), lub mogą być związane z błonami mikrobiologicznymi. Ich aktywność i ekspresja podczas hydrolizy są istotne w procesach kilkietapowych, tj. fermentacji beztlenowej [5]. Niemniej jednak biodegradacja wielocząsteczkowych związków organicznych zachodzi wraz z produkcją półproduktów podczas wstępnej obróbki biomasy i procesu hydrolizy enzymatycznej [14]. Są to głównie amoniak, lotne kwasy tłuszczowe, rozpuszczalne w wodzie fenole lub związki aromatyczne, które w wysokim stężeniu mogą hamować fermentację beztlenową lub inne procesy związane z hydrolizą [3]. Dodatkowo hamowanie hydrolizy enzymatycznej wpływa na niewłaściwą konstrukcję reaktora lub niską aktywność wody. Ze względu na obecność wszystkich tych czynników zaleca się zapewnienie detoksykacji lub dodatkowej obróbki wstępnej, co jednak generuje dodatkowe koszty [9]. W przypadku procesu na pełną skalę zastosowanie hydrolizy biologicznej może być trudne do uzyskania ze względu na długi czas wzrostu mikroorganizmów i produkcji enzymów. Optymalnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie

wysoce wyspecjalizowanych mikroorganizmów wspieranych przez te już obecne w hydrolizowanym środowisku pod warunkiem zrównoważonej ilości mikroorganizmów. Zbyt gęste zbiorowisko mikroorganizmów może spowodować głód po wyczerpaniu celulozy, a następnie wydzielanie hamującego sygnału chemicznego, który zatrzyma biodegradację pomimo dostępności celulozy w sąsiednich częściach środowiska [25].

Podsumowanie

Stosowanie metod obróbki osadów ściekowych w celu zapewnienia bardziej efektywnej degradacji celulozy i kompleksu lignocelulozowego jest działaniem zasadnym i pozytywnie wpływającym na uzyskiwane efekty później realizowanych procesów, np. fermentacji metanowej. Sposób obróbki zależy ściśle od możliwości i potrzeb zakładów zarządzających osadami. Jednak obecnie dodatkowym czynnikiem, jaki powinien być brany pod uwagę, jest wpływ wybranej metody na środowisko. Dążenie do uzyskania jak najmniej szkodliwego oddziaływania może wiązać się z obniżeniem efektywności procesu, co zmniejsza atrakcyjność np. metod biologicznych czy cieczy jonowych, jednak w tym przypadku łączenie różnych sposobów obróbki może być kompromisem dla każdej ze stron.

Bibliografia

1. Achinivu E.C., Howard R.M., Li G., Gracz H., Henderson W.A.: Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids, *Green. Chem.*, 16, 1114-1119, 2014.
2. Agabo-García C., Pérez M., Rodríguez-Morgado B., Parrado J., Solera R.: Biomethane production improvement by enzymatic pre-treatments and enhancers of sewage sludge anaerobic digestion, *Fuel* 255:115713, 2019.
3. Agrawal R., Verma A., Singhania R.R., Varjani S., Dong C.D., Patel A.K.: Current understanding of the inhibition factors and their mechanism of action for the lignocellulosic biomass hydrolysis, *Bioresource Technology*, 332, 125042, 2021.
4. Álvarez C., Reyes-Sosa F.M., Díez B.: Enzymatic hydrolysis of biomass from wood, *Microbial biotechnology*, 9, 2, 149-156, 2016.
5. Burgess J.E., Pletschke B.I.: Hydrolytic Enzymes in Sewage Sludge Treatment: A Mini-Review, *Water SA*, 34, 343-349, 2008.
6. Cevalco G., Chiappe C.: Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges?, *Green. Chem.*, 16, 2375-2385, 2014.
7. Chulalaksananukul W.: Beta-Glucosidase from *Trichoderma* to Improve the Activity of Cellulase Cocktails, *Biotechnology and Biology of Trichoderma*, 281-290, 2014.
8. Ćwiertniewicz-Wojciechowska M., Cema G., Ziemińska-Buczyńska A.: Sewage sludge pretreatment: current status and future prospects, *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 38, 1-18, 2023.
9. da Rosa A.V., Ordóñez J.C. (eds.): Chapter 13 – Biomass, *Fundamentals of Renewable Energy Processes (Fourth Edition)*, Academic Press, Oxford, 557-628, 2022.

10. Dai B.L., Guo X.J., Yuan D.H., Xu J.M.: Comparison of Different Pretreatments of Rice Straw Substrate to Improve Biogas Production, *Waste Biomass Valorization* 9:1503-1512, 2018.
11. Haykir N.I., Zahari S.M.S.N.S., Harirchi S., Sar T., Awasthi M. S., Taherzadeh M.J.: Applications of ionic liquids for the biochemical transformation of lignocellulosic biomass into biofuels and biochemicals: A critical review, *Biochemical Engineering Journal*, 193, 108850, 2023.
12. Henrissat B., Driguez H., Viet C., Schülein M.: Synergism of Cellulase from *Trichoderma reesei* in the Degradation of Cellulose, *Bio/Technology*, 3, 772-726, 1985.
13. dos Santos Ferreira J., de Oliveira D., Maldonado R.R., Kamimura E.S., Furigo Jr S.: Enzymatic pretreatment and anaerobic co-digestion as a new technology to high-methane production, *Appl Microbiol Biotechnol* 104:4235-4246, 2020.
14. Jönsson L.J., Martín C.: Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresour. Technol.*, 199, 103-112, 2016.
15. Gahlot P., Balasundaram G., Tyagi V.K., Atabani A.E., Suthar S., Kazmi A.A., Štěpanec L., Juchelková D., Kumar A.: Principles and potential of thermal hydrolysis of sewage sludge to enhance anaerobic digestion, *Environ Res* 214:113856, 2022.
16. Jiang X., Lyu Q., Bi L., Liu Y., Xie Y., Ji G., Huan C., Xu L., Yan Z.: Improvement of sewage sludge anaerobic digestion through synergistic effect combined trace elements enhancer with enzyme pretreatment and microbial community response, *Chemosphere* 286:131356, 2022.
17. Kakar F.L., Liss S.N., Elbeshbishy R. (2022): Differential impact of acidic and alkaline conditions on hydrothermal pretreatment, fermentation and anaerobic digestion of sludge, *Water Sci Technol* 86(12):3077-3092. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.368>
18. Kazimierowicz J., Zieliński M., Bartkowska I., Dębowski M.: Effect of Acid Whey Pretreatment Using Ultrasonic Disintegration on the Removal of Organic Compounds and Anaerobic Digestion Efficiency, *Int J Env Res Pub He* 19:11362, 2022.
19. Kostylev M., Wilson D.: Synergistic interactions in cellulose hydrolysis, *Biofuels*, 3, 1, 61-70, 2014.
20. Kumar B.L., Gopal D.V.R.S.: Effective role of indigenous microorganisms for sustainable environment, *3 Biotech*, 5, 867-876, 2015.
21. Li C., Knierim B., Manisseri C., Arora R., Scheller H.V., Auer M., Vogel K.P., Simmons B.A., Singh S.: Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification, *Bioresour. Technol.*, 101, 4900-4906, 2010.
22. Liu J., Zhao M., Lv C., Yue P.: The effect of microwave pretreatment on anaerobic co-digestion of sludge and food waste: Performance, kinetics and energy recovery, *Environ Res* 189:109856, 2020.
23. Liu X., Xu Q., Wang D., Zhao J., Wu Y., Liu Y., Ni B.-J., Wang Q., Zeng G., Li X., Yang Q.: Improved methane production from waste activated sludge by combining free ammonia with heat pretreatment: Performance, mechanism and applications, *Bioresour. Technol.*, 268, 230-236, 2018.
24. Menzel T., Neubauer P., Junne S.: Role of Microbial Hydrolysis in Anaerobic Digestion, *Energies*, 13, 5555, 2020.
25. Mistriotis A., Papadaki N.-G., Provata A.: Biodegradation of Cellulose in Laboratory-Scale Bioreactors: Experimental and Numerical Studies, *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 2793-2803, 2019.
26. Mushtaq S., Jamil F., Hussain M., Inayat A., Akhter P., Majeed K., Khurram M. S., Aslam M., Lee J., Park Y.-K.: Unearthing the potential sustainability of cellulose and exploring its source, fate, and recovery, *Environmental Engineering Research*, 28, 6, 2023.

27. Myszograj S., Płuciennik-Koropczuk E.: Thermal Disintegration of Sewage Sludge as a Method of Improving the Biogas Potential, *Energies* 16(1):559, 2023.
28. Nguyen V.K., Chaudhary D.K., Dahal R.H., Tring N.H., Kim J., Chang S.W., Hong Y., La D.D., Nguyen X.C., Ngo H.H., Chung W.J., Nguyen D.D.: Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge, *Fuel* 285:119105, 2021.
29. Özön E., Erdinçler A.: Effects of microwave, H₂O₂/MW and H₂O₂/heat pre-treatments on the methane production from wastewater sludges: experimental and modeling approach, *Environ Sci Pollut Res* 26:35411-35421, 2019.
30. Payne C.M., Knott B.C., Mayes H.B., Hansson H., Himmel M.E., Sandgren M., Ståhlberg J., Beckham G.T.: Fungal cellulases, *Chem. Rev.*, 115, 3, 1308-1448, 2015.
31. Reese E.T., Siu R.G.H., Levinson H.S.: The biological degradation of soluble cellulose derivatives and its relationship to the mechanism of cellulose hydrolysis, *Journal of Bacteriology*, 59, 4, 1950.
32. Speight J.G.: *Industrial Organic Chemistry, Environmental Organic Chemistry for Engineers*, 87-151, 2017.
33. Solarte-Toro J.C., Romero-Garcia J.M., Martínez-Patiño J.C., Ruiz-Ramos R., Castro-Galiano E., Cardona-Alzate C.A.: Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production, *Renew Sust Energ Rev* 107:587-601, 2019.
34. Taboada-Santos A., Braz G.H.R., Fernandez-Gonzalez N., Carballa M., Lema J.M.: Thermal hydrolysis of sewage sludge partially removes organic micropollutants but does not enhance their anaerobic biotransformation, *Sci Total Environ* 690:534-542, 2019.
35. Taherzadeh M.J., Jeihanipour A.: Recalcitrance of Lignocellulosic Biomass to Anaerobic Digestion. [In:] Mudhoo A. (ed.) *Biogas Production*, pp. 27-54, 2012.
36. Tang W., Wu X., Huang C., Ling Z., Lai C., Yong Q.: Natural surfactant-aided dilute sulfuric acid pretreatment of waste wheat straw to enhance enzymatic hydrolysis efficiency, *Bioresour. Technol.*, 324, 124651, 2021.
37. Teter S.A., Brandon Sutton K., Emme B.: 7-Enzymatic processes and enzyme development in biorefining, *Advances in Biorefineries*, 199-233, 2014.
38. Yang B., Wyman C. E.: Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuel, Bioprod. Biorefin.*, 2, 26-40, 2008.
39. Wang D., Liu B., Liu X., Xu Q., Yang Q., Liu Y., Zeng G., Li X., Ni B.-J.: How does free ammonia-based sludge pretreatment improve methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge, *Chemosphere*, 206, 491-501, 2018.
40. Xie Y., Björkmalm J., Ma C., Willquist K., Yngvesson J., Wallberg O., Ji X.: Techno-economic evaluation of biogas upgrading using ionic liquids in comparison with industrially used technology in Scandinavian anaerobic digestion plants, *Applied Energy*, 227, 742-750, 2017.
41. Yue L., Chen J., Tang S., An X., Hua J., Dong H., Zhou J.: Ultrasound and microwave pretreatments promote methane production potential and energy conversion during anaerobic digestion of lipid and food wastes, *Energy* 228:120525, 2021.
42. Zawieja I., Włodarczyk R., Kowalczyk M.: Biogas Generation from Sonicated Excess Sludge, *Water* 11(10):2127, 2019.
43. Ziemiński K., Frąc M.: Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms, *African Journal of Biotechnology*, 11, 18, 4127-4139, 2012.
44. Zhang J., Wang D., Li X., Liu X., Yang Q., Xu Q., Yang G., Duan A., Fang Y.: Enhanced short chain fatty acids production from anaerobic fermentation of primary sludge using free ammonia pretreatment, *J Clean Prod* 389:135862, 2023.

WSPOMAGANIE HYDROLIZY CELULOZY OBECNEJ W OSADACH ŚCIEKOWYCH JAKO METODY INTENSYFIKACJI FERMENTACJI METANOWEJ

Streszczenie

Fermentacja metanowa jest jednym z możliwych sposobów obróbki osadów ściekowych w celu ich stabilizacji i zmniejszenia ich objętości oraz późniejszego wykorzystania. Zachodzący w czterech fazach proces pozwala nie tylko na odpowiednie zarządzanie produktem oczyszczania ścieków, lecz także na produkcję biogazu jako alternatywnego źródła energii elektrycznej i cieplnej. Ze względu jednak na charakter i specyfikę osadów ściekowych konieczne jest stosowanie metod poprawiających efektywność pierwszej fazy fermentacji, czyli hydrolizy. Dużym wyzwaniem w prawidłowej obróbce osadów jest zawartość trudno rozkładalnej celulozy i kompleksu lignocelulozowego. W niniejszej pracy przedstawiono różne metody obróbki osadów ściekowych i ich wpływ na degradację celulozy.

Słowa kluczowe: celuloza, fermentacja metanowa, osady ściekowe, intensyfikacja hydrolizy

IMPROVEMENT OF CELLULOSE HYDROLYSIS PRESENT IN SEWAGE SLUDGES AS A METHOD FOR INTENSIFICATION OF METHANE FERMENTATION PROCESS

Abstract

Methane fermentation is one of the possible ways of treating sewage sludge, with the aim of stabilizing it and reducing its volume, for later use. The process allows not only for the proper management of the sewage sludges, but also the production of biogas. However, for effective fermentation, due to the characteristics of sewage sludge, it is necessary to use methods that improve the efficiency of the first phase of fermentation- hydrolysis. A great challenge in sludge treatment is the content of cellulose and hemicellulose complex. This paper presents various methods of sludge treatment and their effects on cellulose degradation.

Keywords: cellulose, methane fermentation, sewage sludges, hydrolysis intensification

Michał CŹWIKŁA¹⁶, Jacek REINER¹⁷

MIKROOBRÓBKA LASEROWA W ASYŚCIE CIECZY: PROJEKTOWANIE PROCESU

1. Introduction

Laser micromachining is understood as a method for subtractive processing on a micrometer scale through the utilization of laser light. Depending on the desired geometrical shape of the final product, various methods can be distinguished, such as drilling, cutting, milling, deep engraving, marking, and structuring. The fields of application range from biomedical, electronics, to mechanical engineering [1]. The removal of the material (ablation) is possible due to the rapid heating of the material beyond its boiling point by laser pulses with significantly high peak powers. To enhance the process resolution and quality of the machined regions, it is critical to lower the duration of the laser pulses. Nanosecond pulse lasers provide high processing throughput and the lowest initial and exploitation costs; however, they induce significant thermalization of the material (formation of recast layer, microcracking and heat affected zone). Utilization of picosecond and femtosecond lasers (ultra-fast lasers) allows significantly lower thermal impact because the pulse duration is shorter than the thermalization of the lattice (electron-phonon coupling) [2,3]. The ability to effectively ablate the material while obtaining high resolution is realized by tightly focusing the laser beam near the diffraction limit ($\sim 20 \mu\text{m}$ of beam diameter). The material removal rate (volume removed per pulse) can be controlled by adjusting the pulse energy density through changing pulse energy or beam diameter at the focal plane. However, even for ultra-fast lasers, process stability and no thermal damage can be achieved only for low pulse energies (“gentle ablation”), as further increasing it leads to thermodynamical instabilities and the onset of the phase explosion mechanism. This results in a rapid increase of material removal rate (“strong ablation”), however, significantly lowering the precision and quality of ablated features [4].

¹⁶ michal.cwikla@pwr.edu.pl, Katedra Technologii Laserowych, Automatykacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska, <https://wm.pwr.edu.pl/pracownicy/michal-cwikla>

¹⁷ jacek.reiner@pwr.edu.pl, Katedra Technologii Laserowych, Automatykacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska, <https://wm.pwr.edu.pl/pracownicy/jacek-reiner>

While the process is usually conducted in ambient air, the idea of changing the environment to liquid was adopted and widely studied. Although there is a technical possibility to use various liquid types including organic, non-organic, or oils, deionized water (further called water) was found to perform the best or insignificantly worse than other liquids [5,6]. Thus, it is widely used because it is non-hazardous, low-cost, and available. It was proved that by using water confinement, significant quality improvement can be made for various spectra of materials such as metals [7], ceramics [8], glass [9], silicon [10], diamond coating [11], silicon carbides [12], and CFRP composites [13]. The presence of water confinement promotes a reduced efficiency of the phase explosion and thus limits the ejection of large material clusters and the formation of a recast layer [14]. Moreover, the ablation products (particles) are carried away by buoyancy or water flow, rather than being redeposited on the ablation zone. Additionally, because water has greater heat capacity than gases, improved cooling was noticed.

Although the application of water confinement was investigated in many water-assisted laser micromachining (WALM) applications, there is a lack of reports concerning the process design chain and methodology for optimization, monitoring, and control. In this elaboration, we investigate vital aspects of water-assisted laser micromachining technology and describe the process design chain including influencing factors, water delivery system design, kinematic and optical systems, process monitoring, and control. The emphasis was on aspects related to design of optical and water delivery systems. Finally, we present the results of the designed, built and validated water-assisted laser micromachining system at Wrocław University of Science and Technology.

2. Process design

The process design chain was shown on Fig. 1. The consideration of water-assisted laser micromachining technology begins with the characterization of the workpiece and the determination of processing goals. Subsequently, the water delivery system is designed to provide water confinement with the expected thickness, flow rate, and pressure. Furthermore, the hydraulic system is integrated with the optical and kinematic systems of the laser micromachining station. Additionally, the system can be expanded by incorporating process monitoring and control apparatus. This can include CMOS cameras with microscopic objectives for online observation of the process, high-speed cameras for identifying cavitation dynamics, and microphones for acquiring plasma- and cavitation-induced shock wave propagation data. The signals from the cameras and microphones can be analyzed by operating software to provide information about process stability or the occurrence of unexpected events. Finally, the laser-treated substrate can be analyzed, including its topography (using optical profilometry), morphology (SEM), chemical composition (EDX), and material phase changes

(XRD/XRF). To optimize process parameters and determine the most influential ones, Design of Experiments can be conducted. This study focuses on aspects related to design of optical system and liquid delivery system.

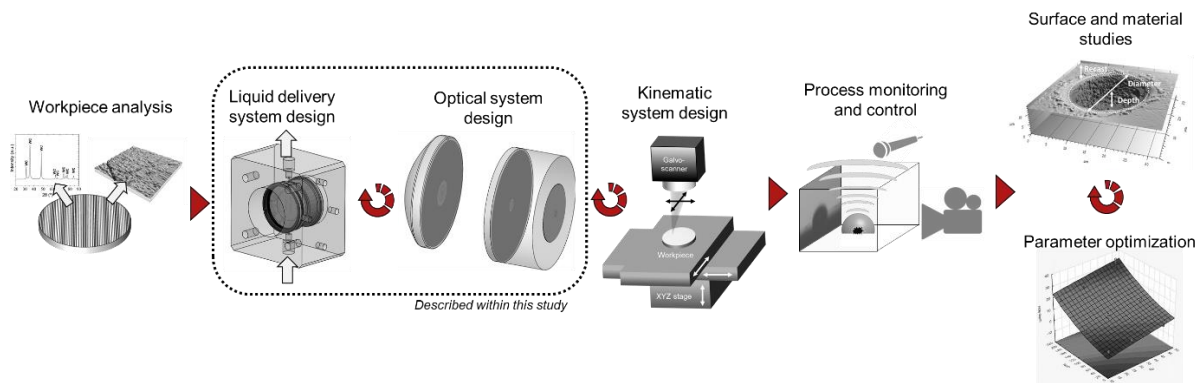


Fig. 1. Process design chain of water-assisted laser micromachining system

Rys. 1. Projektowanie procesu technologicznego systemu do mikroobróbki laserowej w asyście ciecży

Source: own elaboration.

2.1. Evaluation of influencing factors

In “dry” laser micromachining technology (Fig. 2a), process parameters are divided into laser and kinematic system parameters. Laser parameters include pulse duration, laser wavelength, laser beam intensity distribution, pulse energy, burst settings and pulse repetition frequency. Kinematic system parameters include pulse overlap (controlled by scanning velocity), line overlap (controlled by line hatch), focal shift and number of repetitions. Adding water overlay in the process (Fig. 2b) increases complexity of the parameters, introducing new parameters related to the behavior of water above the substrate. These parameters include water layer thickness and water flow rate.

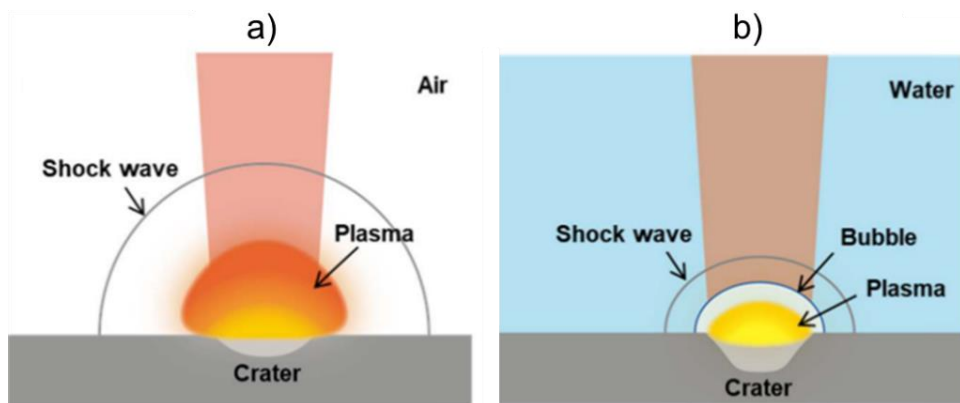


Fig. 2. Schematic representation of (a) “dry” laser micromachining and (b) water-assisted laser micromachining systems

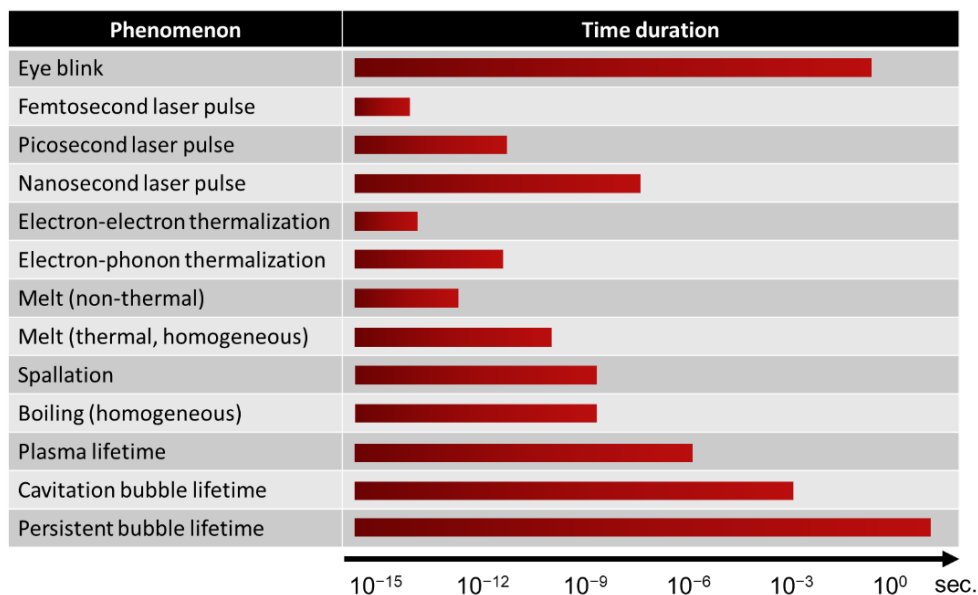
Rys. 2. Rysunek schematyczny procesu (a) laserowej mikroobróbki w powietrzu i (b) laserowej mikroobróbki w asyście wody

Source: adopted from: Zhai C, Tian Y, Wang L, Jia Z, Li Y, Lu Y, et al.: Characteristics of laser-induced plasma generated in water and in air with different nanosecond laser pulse durations. J Anal At Spectrom 2023 [15].

Water overlay not only increases the technical complexity but also introduces physical phenomena not present in "dry" processing. As the laser pulse hits the target, it is absorbed and heats up the material. Before the pulse ends, the energy is sufficient to raise the material's temperature above its boiling point, causing it to evaporate. This hot vapor cloud is emitted above the material and absorbs the remainder of the laser pulse, leading to the emission of gas and the formation of plasma. While in "dry" processing, the plasma rapidly decompresses, under a water overlay its expansion is suppressed, resulting in higher temperatures and pressures in the plasma plume [14]. Moreover, at the plasma-water interface, a thin layer of water vaporizes, initiating the expansion of a cavitation bubble. After reaching thermal equilibrium, the plasma shrinks, and the ablation products are released. Subsequently, the cavitation bubble decays and collapses after reaching a critical radius, generating a high-speed liquid jet and releasing a secondary shock wave. It is stated that these cumulative effects contribute to enhanced ablation efficiency for specific materials [16–18]. Table 1 provides insights into the time duration of phenomena related to water-assisted laser micromachining. The discussed phenomena related to the formation of cavitation and subsequently persistent bubbles significantly increase the time duration of effects induced by single-pulse ablation. This results in more time needed for the subsequent pulse to meet initial boundary conditions and avoid interaction with plasma-induced bubbles.

Table 1

Time scales of phenomena occurring in the water-assisted laser micromachining process



Source: own elaboration, based on: Linden S Van Der. Underwater ablation using short and ultrashort laser pulses. PhD thesis, University of Twente, Netherlands, 2023 [19].

2.2. Water delivery system

The most straightforward method to introduce the water overlay is by immersing the workpiece in an open vessel filled with water. This method is easy to implement because no special apparatus is needed. However, without a coverslip, the free surface of the water can be disturbed by escaping bubbles, creating waves and refracting the laser beam in an uncontrolled manner. This significantly reduces process efficiency and precision. Moreover, controlling and establishing the thickness of the water layer is difficult due to the water's surface tension. This is a significant problem, especially when attempting to set a water thickness of 1-2 mm, which is considered most favorable for enhancing the material removal rate. The "overflow" method (introduced in [20]) mitigates the problem of free-surface instabilities by introducing a constant water flow, but controlling the layer thickness is still challenging due to surface tension. This can be addressed by introducing a glass coverslip between the water layer and ambient air. The glass and/or workpiece can be movable, allowing for precise adjustment of the water layer thickness. However, despite introducing water flow, this method struggles to remove persistent bubbles trapped under the glass, causing refraction of the laser beam. This can be remedied by simply rotating the water system by 90 degrees to promote bubble escape by buoyancy. The disadvantage of this method is its reduced versatility because in most applications, the laser focusing system assumes horizontal placement of the workpiece. In other embodiments, the water overlay is introduced by off-axially placed nozzles. Two variations of this method include jetting pressurized water (the "hybrid water-jet" method [21]) and spraying water with the assistance of pressurized air (the "water mist-jet" method [22]). Both methods assume the formation of a stable, flowing water film above the workpiece, with a thickness of 50 to 300 μm . In the water mist-jet method, the water is atomized, resulting in fog near the spraying region, which can significantly increase humidity and potentially damage electronics or deposit on optical elements. On the other hand, the introduction of pressurized air can lead to an exothermic reaction with the target material and possibly enhance removal rate and possibility to make gas mixtures (e.g., oxygen and nitrogen) allow to enhance cooling [23]. Moreover, compared to the hybrid water-jet method, the flowing, sprayed water film has a higher water velocity, which can be beneficial for bubble and debris removal.

2.3. Optical system design

In laser micromachining technology, the core components can be divided into three parts: pulsed laser beam source, optical system and beam/workpiece manipulation system. In WALM, additional component is water delivery hydraulic system. It is important to consider the influence of water presence in optical system since it has different optical characteristics from air. Consideration begins with determination of laser wavelength for laser processing. Water

has lowest absorbance for UV and increasing for VIS and NIR spectrum [24]. In practice, in most laser micromachining systems the basic wavelength is 1064 nm, however, changing it to 3rd harmonic (355 nm) is most beneficial considering energy losses. To evaluate the intensity of laser beam after passing water film (energy loss), Beer-Lambert's law (Eq. 1) can be used. I_0 is the initial intensity while α_w is the absorption coefficient of laser light for water and h_w is thickness of the water layer.

$$I = I_0 e^{(-\alpha_w h_w)} \quad (1)$$

Calculated transmittances (from Eq. 1) for various wavelengths and water layer thickness are shown in Fig. 3. The absorption coefficients are $8.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $4.47 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 0.135 cm^{-1} and 792 cm^{-1} for 355 nm [25], 532 nm [26], 1064 nm [27] and $10.6 \mu\text{m}$ [28], respectively. It can be clearly seen that utilization of 2nd and 3rd harmonic of solid-state pulsed lasers is most beneficial concerning the energy losses. However, in practice, in WALM the water layer thickness is usually set around 1-3 mm, which result in only up to 4% energy loss for 1064 nm.

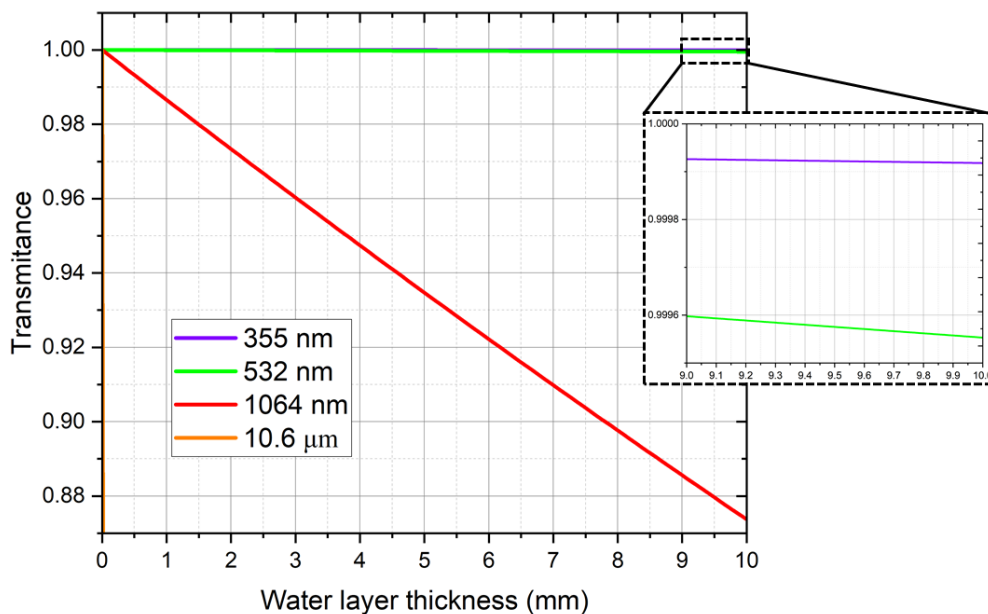


Fig. 3. Plotted functions of Beer-Lambert's law for wavelengths vital for laser processing applications
 Rys. 3. Funkcje Beera-Lamberta, wykreślone dla długości fali lasera kluczowych z perspektywy aplikacji laserowej obróbki materiałów
 Source: own elaboration.

Because the water has different refractive index than air (1.33 and 1.00, respectively), the focal point for collimated laser beam is shifted according to Snell's law (Fig. 4, Eq. 2). This also result in increased beam waist (ω_0) in the focal plane, as the lens' effective focal length, and thus the angular divergence of the beam, is prolonged ($\Theta_2 > \Theta_1$), according to the Gaussian beam propagation (Eq. 3) [29].

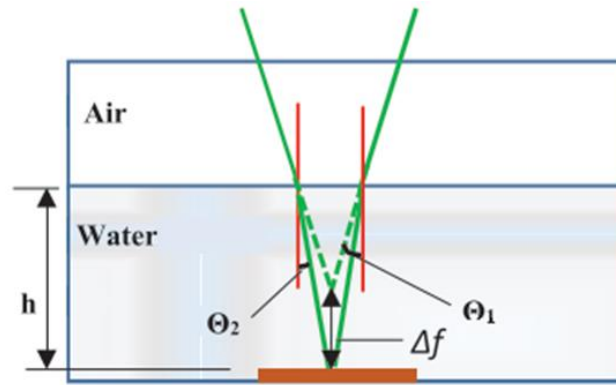


Fig. 4. Effect of shifted focal point in WARM system

Rys. 4. Efekt przesunięcia efektywnej ogniskowej układu w systemie do mikroobróbki laserowej w asyście cieczy

Source: adopted from: Shibby S, Vasa NJ, Shigeki M. Nanosecond and sub-nanosecond laser-assisted microscribing of Cu thin films in a salt solution. *Journal of Micromanufacturing* 2021 [30].

$$\Delta f = h \left(\frac{\tan(\Theta_1)}{\tan(\Theta_2)} - 1 \right) \quad (2)$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi * \Theta_2} \quad (3)$$

Depending on the chosen water delivery setup, glass coverslip is used to define the thickness of the water layer. If this is the case, it is vital to consider the possibility of inducing vaporization of water or/and damaging the glass coverslip that is placed above the workpiece to determine the water layer thickness. Threshold value for water vaporization (optical breakdown in water) depends from pulse duration and laser wavelength. For 30-ps laser characterized by wavelength of 1064 nm, the threshold is $0.76 \times 10^{-11} \text{ W/cm}^2$, which is equal to 2.28 J/cm^2 after substituting with the pulse duration [31]. Glass suppliers provide the information about the threshold value for laser energy density (also known as fluence) to safely operate with the optical element. For two major optical materials: N-BK7 and Fused Silica, this value is 5 and 10 J/cm^2 , respectively. Therefore, the optical breakdown will likely to occur in water before occurring in glass. The possibility for the optical breakdown to occur depends from defined water layer thickness. Therefore, it is crucial to calculate the laser energy densities that can occur in the optical system. Laser energy density is calculated as pulse energy divided by irradiation area ($\pi\omega_0^2$). As the pulse energy can be considered as constant in optical system, the determination of beam waist is needed to calculate the laser energy density on the considered surface. To solve this, Physical Optics Propagation (POP) module was used in OpticStudio (ZEMAX) software. This module uses wave optics diffraction calculations to propagate a wavefront through an optical system surface by surface and thus the light distribution of each surface in optical system can be determined (Fig. 5a). The advantage of using this approach instead of Paraxial Gaussian Beam equations is the consideration of lens' asphericity instead of the lens' radius only. The calculations were made for constant pulse energy of $188 \mu\text{J}$. The plotted calculations (Fig. 5b)

shows that for lens with shorter focal length ($f = 20$ mm) the energy density drops rapidly with increased water layer thickness, whereas for lens with longer focal length ($f = 75$ mm) the energy density decrease is rather slow. This is due to the different numerical apertures of the lenses and thus their angular divergence angles (the angle is larger for shorter focal length). For $f = 20$ mm lens there is significantly higher laser energy density for small water layer thicknesses (e.g., 0.5, 0.75 and 1.0 mm) because of good focusing ability. However, the laser energy density is higher for $f = 75$ mm lens than $f = 20$ mm lens when water layer thickness exceeds 1 mm. This is due to the longer Rayleigh length for longer focal length of the lens.

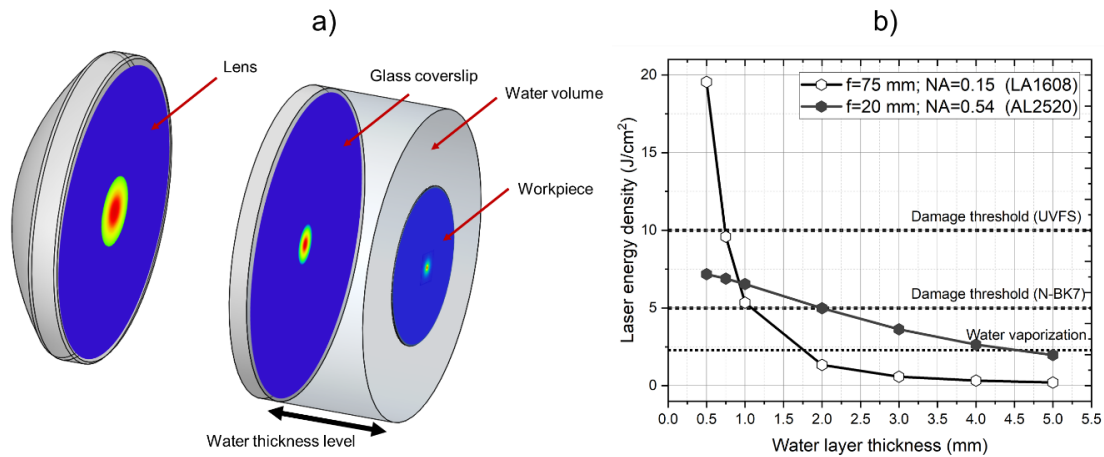


Fig. 5. (a) Schematic representation of laser intensity distributions at lens, back-side of glass coverslip and workpiece. (b) Calculated laser energy densities that occur on back-side of the glass coverslip for two different lenses and various water layer thicknesses. Pulse energy is constant and equal to $188 \mu\text{J}$

Rys. 5. (a) Schematyczne przedstawienie rozkładów intensywności lasera na soczewce, tylnej stronie szkiełka nakrywkowego i przedmiocie obrabianym. (b) Obliczone gęstości energii lasera występujące na tylnej stronie szkiełka nakrywkowego dla dwóch różnych soczewek i różnych grubości warstwy wody. Energia impulsu jest stała i wynosi $188 \mu\text{J}$

Source: own elaboration.

Despite the possibility of damaging the glass coverslip by laser-induced optical breakdown in glass, there is also danger of inducing damage by accumulated tensile stress and thus microcracking by the action of shock wave induced by cavitation bubble and liquid jet. This is especially critical for water layer thicknesses for which the maximum radius of cavitation bubble is higher than water layer thickness (≈ 2 mm). In practice, it is suggested to keep the water layer thickness above 2 mm to avoid the water vaporization and glass damage. It is worth mentioning that conducted calculations didn't cover the non-linear effect such as self-focusing, which occur for very high pulse power densities for ultra-fast lasers. Self-focusing can result in shifting the focal point towards the lens and tightening the beam waist [32].

3. Experimental results

Based on the literature study and optical calculations, WALM system was developed and experimental studies were conducted to proof the correct operation of the system.

3.1. Picosecond laser ablation in air and in water

The system is based on the picosecond laser Duetto (*Lumentum, Switzerland*). The laser emits laser pulses with the duration of 10 ps, wavelength of 1064 nm and maximum pulse energy of 151 μJ . Pulse energy was determined based on the average power measurements performed using the thermal sensor S350C that was connected to the PM100D power meter console (*Thorlabs, USA*). The target material (tungsten carbide cobalt) was placed in the closed chamber filled with deionized water. The distance between the glass coverslip to the workpiece was set to 2 mm to prevent the optical breakdown. Focusing lens (C280TME, *Thorlabs, USA*) was characterized by effective focal length of 18.4 mm. The water vessel was mounted to NanoMAX, 3-axis, motorized stage (*Thorlabs, USA*), while the lens was mounted to 8MT167-25 translation motorized stage (*Standa, Lithuania*) All parameters were shown in Table 2. Corresponding experiments were conducted in air and water environments for comparison.

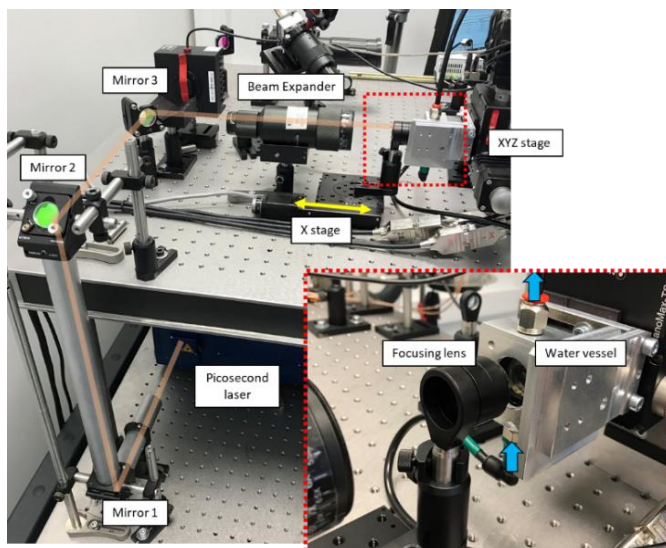


Fig. 6. Laser setup for water-assisted laser micromachining
Rys. 6. Stanowisko do mikroobróbki laserowej w asyście wody
Source: own elaboration.

Table 2

Parameters for experimental study

Process parameter	Value
Pulse duration	10 ps
Wavelength	1064 nm
Pulse repetition rate	5 Hz
Number of pulses	100
Pulse energy	151 μJ
Water layer thickness	2 mm
Effective focal length	18.4 mm

Fig. a and Fig. b shows the top-view of laser-ablated craters in air and water environments and correspond cross-section profiles, respectively. At first glance, it can be noticed that the laser-induced damage occurs on significantly larger diameter when processing in air. This is due to the insignificant cooling and thus the formation of heat affected zone (HAZ). In contrast, processing in water provides efficient cooling and thus the HAZ is smaller. In air, the laser energy density was enough to induce phase explosion and melting of the material. This melted material was dislocated by the action of plasma-induced recoil pressure and thus expelled outside of the crater, forming the recast rim around the crater. In water, the efficiency of phase explosion was decreased, resulting in enhanced fragmentation of liquid droplets which further dissolved in water.

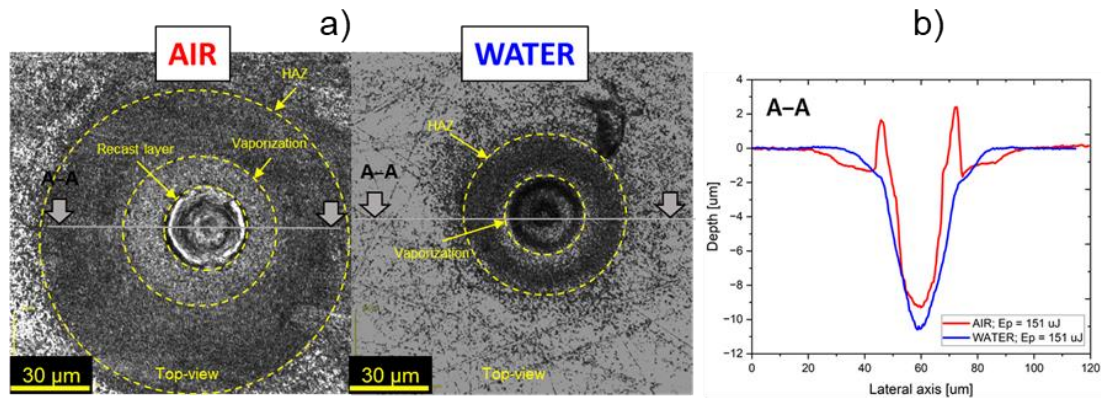


Fig. 7. (a) top-view of laser-ablated crater in tungsten carbide cobalt in air and in water (b) corresponding cross-section profiles

Rys. 7. (a) Widok z góry laserowo-ablowanych kraterów w węglu wolframu z dodatkiem kobaltu. (b) Odpowiadające profile poprzeczne

Source: own elaboration.

4. Summary

This study offers insights into designing and developing optical and water delivery systems for water-assisted laser micromachining (WALM) technology. Conducting optical calculations and simulations is considered vital for the successful design of the WALM process and helps avoid design mistakes that could result in damage or the inappropriate selection of elements for the defined task. Subsequently, a WALM system was developed and built, followed by experimental processes. The results showed that the presence of water was beneficial in minimizing thermal damage and improving the precision of the laser-ablated features.

Bibliography

1. Sugioka K., Meunier M., Piqué A.: Laser Precision Microfabrication. n.d.
2. Leitz K.H., Redlingshöer B., Reg Y., Otto A., Schmidt M.: Metal ablation with short and ultrashort laser pulses. *Phys Procedia* 2011;12:230–8.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.128>.
3. Li X, Guan Y. Theoretical fundamentals of short pulse laser-metal interaction: A review. *Nanotechnology and Precision Engineering* 2020;3:105–25.
<https://doi.org/10.1016/j.npe.2020.08.001>.
4. Chicbkov B.N., Momma C., von Alvensleben F., Tunnermann A.: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl Phys A Mater Sci Process* 1996;63:109–15.
<https://doi.org/10.1007/BF01567637>.

5. Ouyang P., Li P., Leksina E.G., Michurin S.V., He L.: Effect of liquid properties on laser ablation of aluminum and titanium alloys. *Appl Surf Sci* 2016;360:880–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.080>.
6. Wang X., Ando K., Feng N., Nakajima T.: Single-shot nanosecond laser ablation of Ni in low and high viscosity liquids at different temperatures. *Appl Surf Sci* 2022;592:153361. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153361>.
7. Lasemi N., Pacher U., Zhigilei L.V., Bomatí-Miguel O., Lahoz R., Kautek W.: Pulsed laser ablation and incubation of nickel, iron and tungsten in liquids and air. *Appl Surf Sci* 2018;433:772–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.082>.
8. Garcia-Giron A., Sola D., Peña J.I.: Liquid-assisted laser ablation of advanced ceramics and glass-ceramic materials. *Appl Surf Sci* 2016;363:548–54. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.079>.
9. Markauskas E., Zubauskas L., Gečys P.: Efficient milling and cutting of borosilicate glasses through a thin flowing water film with a picosecond laser. *J Manuf Process* 2021;68:898–909. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.013>.
10. Arjun K.K., Anoop K.K., Philip R.: Nanosecond laser surface texturing of crystalline silicon in ambient air and water. *AIP Conf Proc* 2020;2244. <https://doi.org/10.1063/5.0009096>.
11. Guo B., Zhang J., Wu M., Zhao Q., Liu H., Monier A., et al.: Water assisted pulsed laser machining of micro-structured surface on CVD diamond coating tools. *J Manuf Process* 2020;56:591–601. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.04.066>.
12. Yan S., Diao Q., Chen B., Zou H., Ren X., Wang Y., et al.: Nanosecond laser ablation behavior of C/SiC composites under water layer protection: Experiments and theoretical investigation. *Opt Laser Technol* 2024;172:110516. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110516>.
13. Chen Y., Guo X., Zhang K., Guo D., Zhou C., Gai L.: Study on the surface quality of CFRP machined by micro-textured milling tools. *J Manuf Process* 2019;37:114–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.11.021>.
14. Yang G.: *Laser Ablation in Liquids*. 2014.
15. Zhai C., Tian Y., Wang L., Jia Z., Li Y., Lu Y., et al.: Characteristics of laser-induced plasma generated in water and in air with different nanosecond laser pulse durations. *J Anal At Spectrom* 2023;39:99–108. <https://doi.org/10.1039/d3ja00291h>.
16. Dupont A., Caminat P., Bournot P., Gauchon J.P.: Enhancement of material ablation using 248, 308, 532, 1064 nm laser pulse with a water film on the treated surface. *J Appl Phys* 1995;78:2022–8. <https://doi.org/10.1063/1.360178>.
17. Geiger M., Becker W., Rebhan T., Hutfless J., Lutz N.: Increase of efficiency for the XeCl excimer laser ablation of ceramics 1996;98:309–15.
18. Kim D., Lee H.: Enhanced ablation and photoacoustic excitation in near-threshold laser ablation of liquid-coated surfaces. *J Appl Phys* 2001;89:5703–6. <https://doi.org/10.1063/1.1366663>.
19. Linden S. Van Der: Underwater ablation using short and ultrashort laser pulses. n.d.

20. Duangwas S., Tangwarodomnukun V., Dumkum C.: Development of an overflow-assisted underwater laser ablation. *Materials and Manufacturing Processes* 2014;29:1226–31. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.930896>.
21. Feng S., Huang C., Wang J., Zhu H.: Investigation and modelling of hybrid laser-waterjet micromachining of single crystal SiC wafers using response surface methodology. *Mater Sci Semicond Process* 2017;68:199–212. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.029>.
22. Jiao H., Zhou J., Huang Y., Zhou L., Lin Z., Long Y., et al.: Grooving of CFRP with water mist jet–assisted nanosecond pulsed laser: effect of process parameters on removal mechanisms and HAZ formation. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2024. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-13613-9>.
23. Zhou L., Huang P., Jiao H., Zhang G., Zhao Z., Lin Z., et al.: Study on mechanism of spray-mist-assisted laser processing of carbon fiber reinforced plastic. *Opt Laser Technol* 2023;158. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108821>.
24. Vasiliev M., Alameh K.: Photonic Nano-Structures For Water Quality Monitoring 2014:10–5. <https://doi.org/10.1117/12.786319>.
25. Buiteveld H., Hakvoort J.H.M., Donze M.: Optical properties of pure water. In: Jaffe JS, editor. *Ocean Optics XII*, vol. 2258, SPIE; 1994, p. 174–83. <https://doi.org/10.1117/12.190060>.
26. Pope R.M., Fry E.S.: Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl Opt* 1997;36:8710–23. <https://doi.org/10.1364/AO.36.008710>.
27. Tangwarodomnukun V., Likhitangsuwat P., Tevinpibanphan O., Dumkum C.: Laser ablation of titanium alloy under a thin and flowing water layer. *Int J Mach Tools Manuf* 2015;89:14–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2014.10.013>.
28. Hale G.M., Querry M.R.: Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-microm Wavelength Region. *Appl Opt* 1973;12:555–63. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000555>.
29. Edmund. Gaussian Beam Propagation n.d. <https://doi.org/https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/lasers/gaussian-beam-propagation/>.
30. Shiby S., Vasa N.J., Shigeki M.: Nanosecond and sub-nanosecond laser-assisted microscribing of Cu thin films in a salt solution. *Journal of Micromanufacturing* 2021;4:138–46. <https://doi.org/10.1177/25165984211008168>.
31. Vogel A., Nahen K., Theisen D., Noack J.: Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses – Part I: Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 1996;2:847–59. <https://doi.org/10.1109/2944.577307>.
32. Efimov O.M., Mekryukov A.M., Popikov V.S., Dogariu A.C., Glebov L.B., Soileau M.J., et al.: Role of self-focusing in laser-induced breakdown of water caused by nano- and picosecond pulses. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1996 1997*;2966:490–5. <https://doi.org/10.1117/12.274230>.

WATER-ASSISTED LASER MICROMACHINING: PROCESS DESIGN

Abstract

This paper presents critical aspects of designing systems for laser micromachining in a liquid environment. The importance of selecting the appropriate liquid delivery system for the machining area and designing the optical system for lasers is emphasized. In the context of optical system design, the significance of using equations from geometric optics and simulation tools for complex calculations based on wave optics equations is highlighted. In the final stage of the study, a system for laser micromachining in a liquid environment was designed and implemented, and its correctness was verified. A comparison of the results of machining processes conducted in air and in a liquid environment showed the positive impact of the water environment on minimizing undesired thermal phenomena, resulting in a significant improvement in the quality and precision of the produced craters on tungsten carbide surfaces.

Keywords: laser micromachining, pulsed laser, laser ablation, water, process design

MIKROOBRÓBKA LASEROWA W ASYŚCIE CIECZY: PROJEKTOWANIE PROCESU

Streszczenie

W niniejszym opracowaniu przedstawiono kluczowe aspekty projektowania systemów do mikroobróbki laserowej w asyście cieczy. Zwrócono uwagę na znaczenie właściwego doboru układu dostarczania cieczy do obszaru obróbki oraz na projektowanie układu optycznego dla laserów. W kontekście projektowania układu optycznego podkreślono istotność wykorzystania równań z zakresu optyki geometrycznej oraz narzędzi symulacyjnych do kompleksowych obliczeń opartych na równaniach dyfrakcyjnych optyki falowej. W ostatnim etapie opracowania wykonano projekt i zrealizowano układ do mikroobróbki laserowej w asyście cieczy, a następnie zweryfikowano poprawność jego działania. Porównanie wyników procesów obróbki prowadzonych w powietrzu i w asyście cieczy wykazało pozytywny wpływ środowiska wodnego na minimalizację niepożądanych zjawisk termicznych, co skutkuje istotną poprawą jakości i precyzji wykonanych kraterów na powierzchni węgla wolframu.

Słowa kluczowe: mikroobróbka laserowa, laser impulsowy, laserowa ablacja, woda, projektowanie procesu

Afrodyta DASKALAKIS¹⁸, Patrycja SUCHORSKA-WOŹNIAK¹⁹,
Ryszard KORBUTOWICZ²⁰

APPLICATION USAGE OF CHOSEN METALLIC OXIDES IN PHOTOCATALYSIS OF METHYL BLUE ON EXAMPLE OF TIO₂

1. Inroduction

Water is among our planet's most precious and essential natural resources, yet it's under immense pressure due to high demand. Consequently, the availability of clean and drinkable water has become scarce as much of it is diverted for other purposes. Still growing demand for goods provokes industrial development, which not only produces more goods using the same methods, but also invents new way to obtain products, and also, new types of products are being invented. All these reasons have a result in a growing amount of sewages, consisting of bigger amount of chemicals. Some of these chemicals are toxic to the environment or hard to utilise and it may be impossible to exchange them in processes by other, not toxic, environmental friendly and easy to recover and utilise. Growing awareness of humanity's influence on the environment results in more restrictive law for industry and sewage utilization.

The organic contaminants found in wastewater primarily include substances like polychlorinated benzenes and hexachlorobenzene, commonly utilized in power transformers and the paint industry. These are categorized as persistent organic pollutants due to their resistance to degradation and elimination. When consumed by aquatic organisms such as fish and terrestrial animals, they undergo biomagnification, accumulating in larger concentrations as they move up the food chain. Their existence in water poses significant health risks to both humans and animals, indicating a profoundly adverse impact. Chemicals in water destruction affect may have different forms. Mainly, it is toxic for underwater life and there are many examples of areas with killed flora and fauna. Toxicity of chemicals not only means straight

¹⁸ afrodyta.daskalakis@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

¹⁹patrycja.suchorska-wozniak@pwr.edu.pl, Katedra Mikrosystemów, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

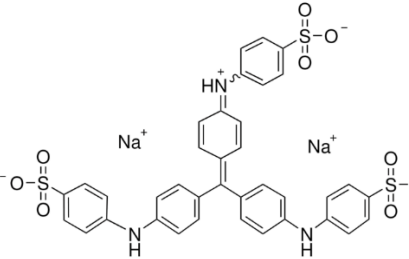
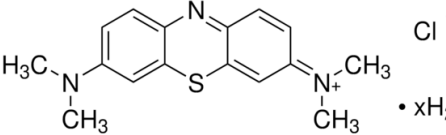
²⁰ ryszard.korbutowicz@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

lethal affect, but also change in salinity, pH and oxide concentration in water. All these factors may not have a short time effect, but they disturb the balance of the ecosystem and their destructive influence is extended to a long time. These chemicals may also accumulate and then, their extraction from the environment is very difficult. It is another negative influence of chemicals on water systems. It is the absorption of sunlight, resulting in water temperature reduction, slowing photosynthesis of underwater flora, reduction of UV effect on bacterias and in effect, uncontrolled growth of algae's and next reduction of oxygen amount in water, sunlight exposition of the underwater ecosystem and the slow death of typical for specified water ecosystem life [1, 2].

Examples of dyes responsible for water pollution is methyl blue, mistaken usually with methylene blue due to similar names and similar usage. Both are used in dyeing industry.

Table 1

Comparison of methyl blue and methylene blue

Name	methyl blue	methylene blue
CAS	28983-56-4	61-73-4
Molar weight	799.80 g/mol	319.85 g/mol
Structure:		

Source: [3], [4].

As it may be seen in Table 1, although the names are similar, the structures of both compounds are different. Industrial application of both mentioned dyes results in their presence in sewage and next, in waters having contact with these sewages. Removal of dyes from sewage is nearly impossible in municipal sewage treatment plants and it is necessary to apply special purification methods. In case of substances not dissolving in water or with low solubility filtration allows to make significant reduction of chemical concentration in sewage. But some substances despite their low water solubility are difficult to be removed from water and example of such substances are dyes [2].

There are a few possible ways to remove dyes from sewage. First one concentrates on thickening of sewage in membrane processes, and allows to obtain water purified from chemicals, but despite recovering part of water, the thickened waste left, consisting, in most part, of dyes, fixatives and other compounds, usually organic. Utilization of thickened industrial sewage is very difficult, so other methods are being applied to utilize post-production waste. For example usage of strong oxidizers allows to oxidize and decompose problematic

substances, but it needs to use mentioned chemical compounds. Other method is use of chemicals being photocatalytically active, which, on the one hand, needs energy in the form of light with specified wavelengths. On the other hand, catalysts don't deplete but only accelerate reactions of dye decomposition. This advantage may be useful in two ways: purification of big water volume doesn't need proportional big amount of reagent and it may be introduced and removed from water without special processes. Photocatalysts used for dye removal are usually metallic compounds, for example, gallium oxide (III), Ga_2O_3 , or titanium oxide (IV), TiO_2 [5].

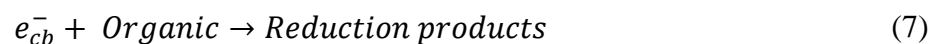
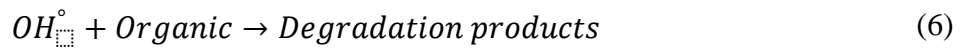
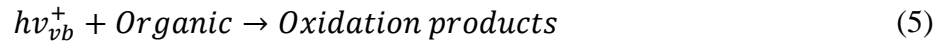
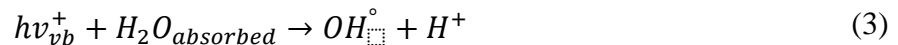
It has been observed that Titanium dioxide (TiO_2) is a significant photocatalyst as it exhibits activity in the ultraviolet spectrum. In order to be deemed a practical and effective photocatalyst, a material must have the capability to change its oxidation state without decomposing. It is cost-effective in comparison to other materials utilized for water treatment, and can also be easily produced in a laboratory. TiO_2 experiences a change in its oxidation state without decomposing, a crucial feature of an effective photo catalyst. It shows quick responses and degrades efficiently under low light conditions. This implies that it acts as an effective substitute for chemical oxidation in achieving full mineralization, which requires energy and results in the creation of numerous unwanted intermediates. The rate of photocatalysis is not greatly impacted by the presence of molecules like water due to the very specific surface area [5, 6].

TiO_2 is much more preferred for water treatment than CdS and ZnO because it does not create toxic byproducts during decomposition, unlike the other semiconductors. It is also better than chlorination in that aspect. These possess a large amount of surface area, enhanced mass transfer speeds, a highly crystalline arrangement, and numerous active sites. Degussa P25, composed of 25% rutile and 75% anatase, is the most commonly utilized type of TiO_2 because it prevents the recombination of electron-holes. Additional types of TiO_2 that are commonly utilized are nanotubes, which facilitate the transfer of radiation and increased ionic diffusion, and nanosheets, which possess strong adhesive properties. The acid-base balance in the system also impacts the rate of the light-induced reaction on the surface due to the amphoteric nature of TiO_2 [7].

2. Mechanism of action of TiO_2

In research titanium oxide (IV) was used. Its photocatalytic effect was checked for UV-A light (320-400 nm) Actinic BL TL-D 15W/10. As TiO_2 is a semiconductor, the difference in energy levels between the valence band and the conduction band is relatively low. When light in the visible or ultraviolet spectrum (similar to what was used in the study) shines on the semiconductor surface, electrons in the valence band absorb energy and transition to the conduction band, becoming excited. For TiO_2 , the band gap has a range of 3–3.2 eV, while the

wavelength of maximum absorption (λ_{\max}) is around 400 nm. Reactions like this are usually radical reactions. A radical is a particle with one unpaired electron. Radicals, as in the case of the discussed reactions, usually appear as an effect of ultraviolet light. Usually, breaking the bond results in appearing two radicals, which, according to close environment conditions, may react with other radicals, resulting in a reduction in the amount of radicals, or may react with other particles, resulting in the formation of new radicals. It is worth mentioning that lifetime of radical, it means time from formation of radical to moment of achieving electron and formation of electron pair is usually few nanoseconds. Radical reactions in controlled conditions, using possibly pure reagents are usually complicated and occur in many reagent combinations. But the situation is more complicated in the case of reaction volume, where may appear not only wanted reagents but also other contaminations, which may also take part in reactions. To simplify the reaction description, the presence of multiple bonds must be taken into account. Multiple bondings are weak places in chemical structures, where the possibility of electron exchange in radical reaction is higher. The reaction that occurs is typically an oxidation reaction that results in the decomposition of the pollutant, by making use of the dissolved oxygen present in water [8].



3. Lambert-Beer experiments

Lambert-Beer law describes the relation between the absorption of electromagnetic waves, the concentration of substance solution and the length of light path through the solution. For thickness of the solution volume is constant, light path is always the same and it's equal to 1cm (thickness of spectroscopy cuvette) [9]. The characteristic quantity for these substances is the absorbance factor, also extinction or optical density. This value is characteristic for substance and wavelength. The unit of absorbance is $l/(g \cdot cm)$. Solvents also may absorb electromagnetic radiation, but to experiment deionized water was used, which is characterised by having no absorption of light. It allows to determine the relation between concentration of methyl blue and absorption, what is enough to calculate the concentration in solution, which concentration is unknown [9]. Lambert-Beer law is described by relation (8):

$$A = kcl \quad (8)$$

A – absorption

k – absorption factor $\left[\frac{1}{\text{g}\cdot\text{cm}}\right]$

c – concentration of substance $\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$

l – thickness of solution volume [cm]

Transforming equation concentration may be used to calculate concentration (9):

$$c = \frac{A}{kl} \quad (9)$$

The “k” factor is calculated calibration curve, plotted as a result of absorption measurements for methyl blue solutions with known concentration of dye.

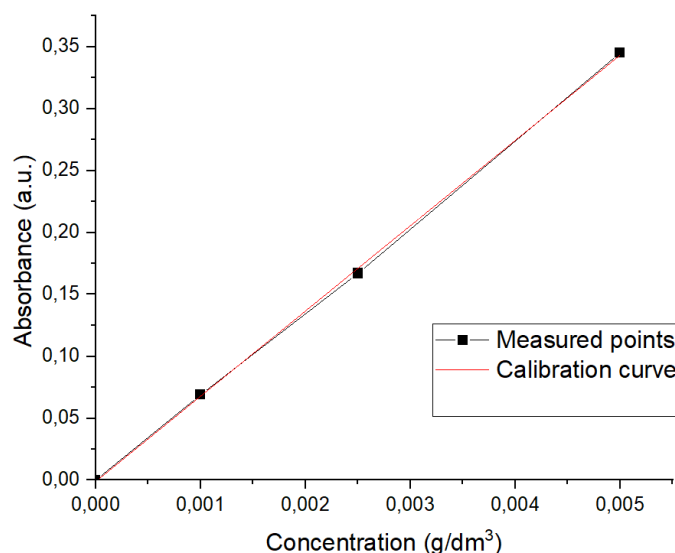
The level of overreaction of methyl blue was calculated using its ability to light absorption. Light absorption allows to calculate the concentration of methyl blue solution. To determine the concentration of the photocatalyzed solution, experiments were conducted using the Lambert-Beer law with varying concentrations of the dye, employing either water or an appropriate solvent. Beginning with the desired concentration in both the sample and reference cuvette, the solvent was added using a microliter syringe to achieve the desired dye concentration, and the mixture was magnetically stirred until a stable absorbance reading was obtained [9] (Table 2).

Table 2
Concentration and absorbance
of methyl blue used to prepare
calibration curve (for wavelength 605 nm)

Concentration	Absorbance
g/dm^3	au.
0.0000	0.000
0.0010	0.069
0.0025	0.167
0.0050	0.345

Source: own study.

Based on the collected data, the k-factor was determined. The coefficient was used to determine the concentrations of the solution after UV light irradiation (fig. 1) (10).



Rys. 1. Absorbancja w funkcji stężenia: II prawo Lamberta-Beera
 Fig. 1. Absorbance as function of concentration: II Lambert-Beer law
 Source: own study.

$$k = \frac{A}{cl} = 0,01449 \left[\frac{l}{g * cm} \right] \quad (10)$$

4. Experiment

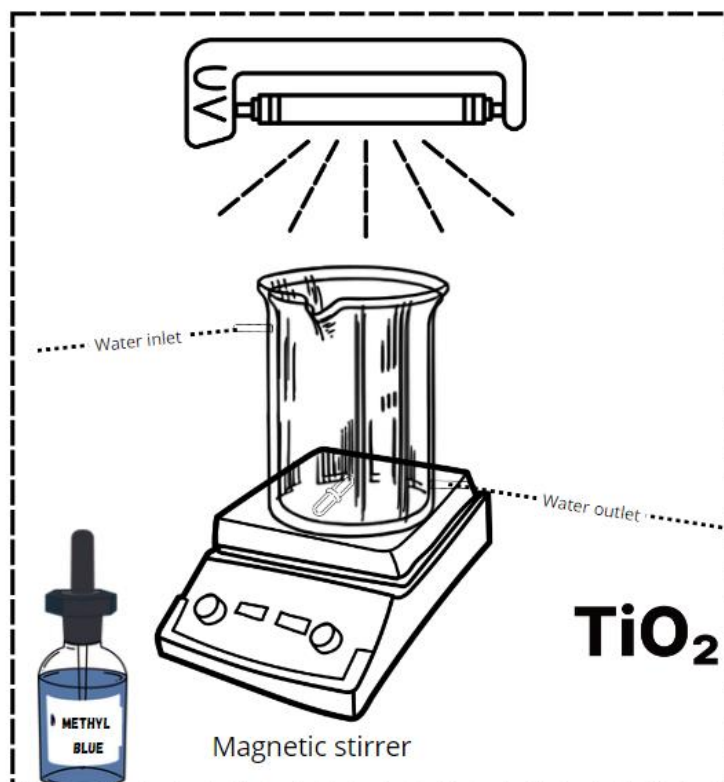
All chemicals used in the work were of analytical grade and used without further purification. Commercial titanium dioxide (TiO₂; fine white powder manufactured by Degussa GmbH) was used as the photocatalyst. Methyl blue (λ_{\max} of 663–667 nm; cationic, CAS [28983-56-4]) was used for the preparation of the modelled wastewater. Deionized water was used in all the experiments.

To ensure purity laboratory glassware was rinsed with chromate and distilled water each time. To prepare wastewater model 5 mg of crystalline methyl blue was dissolved in 1000 ml of distilled water to obtain concentration of 5mg/dm³. The mixture was stirred for 2 hours using a magnetic stirrer in the dark. Finally, 5 mg of TiO₂ was added to the 400 ml of prepared “effluent” and the mixture was further stirred for about 60 minutes, still keeping it in the dark to ensure the adsorption-desorption equilibrium. The solution was stirred in a beaker with a water jacket while cooling naturally. The adsorption and photocatalytic performance of the TiO₂ were tested by photocatalysis degradation of methyl blue.

The setup used to perform research consisted of a cylindrical plexiglass photocatalytic reactor with a water jacket. At the bottom, the cylinder was fitted magnetic stirrer to take care of the movement of the treated wastewater. The reactor was placed in a closed system (fig. 2). The reactor was irradiated by placing a 6 x UV-A lamp (Atlantic BL TL-D 15; 15W, HB311 $\lambda_{\max} \sim 370$ nm), which was centrally above it in a closed arrangement, to ensure a uniform

distribution of the UV light on the reaction medium. To prevent the interference of UV irradiation with the visible light from the surroundings and to maximize the use of UV irradiation, the outer surface of the cylinder was covered with reflective aluminium foil. The liquid was kept at a constant temperature using water jacket cooling.

The photocatalytic tests were driven by irradiation for 120 min. UV–vis absorption measurements were conducted with a Shimadzu UV-1800. Before the light irradiation, the reaction system was stirred for 60 min. The methyl blue solution samples were taken in small parts to spectrometer measurement at a given time interval (15 min).



Rys. 2. Schemat układu użytego do badania fotokatalitycznej degradacji wody odpadowej zawierającej błękit metylowy

Fig. 2. The schematic of the setup used to study the photocatalytic degradation of the wastewater containing methyl blue

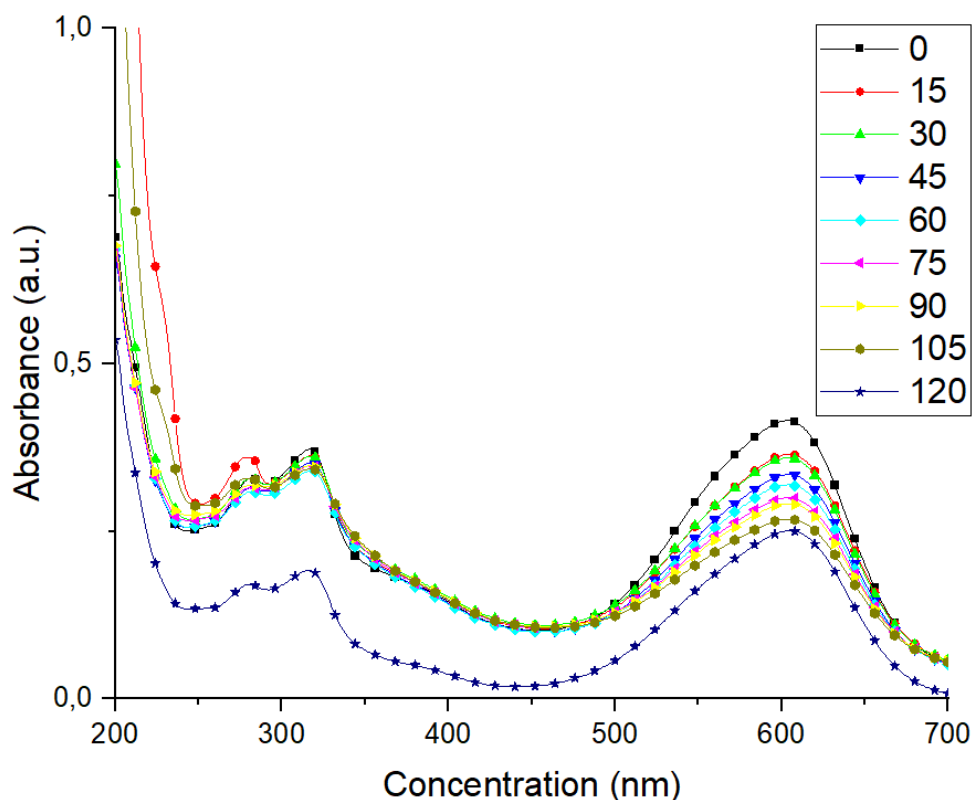
Source: own study.

5. Results

Generally speaking, the high photocatalytic degradation rate corresponds to the high photocatalytic activity [8]. The photocatalytic ability of TiO_2 nanoparticles was evaluated by UV-degradation MB dye. Figure 3 illustrates the degradation rate of MB dye in the presence of TiO_2 . Two major absorbance peaks of methylene blue were located at 316 and 605 nm. The absorbance of methyl blue solution was about 0.5 a.u. before irradiation. In the presence of TiO_2 , the absorbance of methyl blue remained the same after 60 min in the dark. The absorbance

of methyl blue decreased after UV exposure in the presence of TiO_2 . And methyl blue was degraded at $\sim 40\%$ after irradiating 120 min (fig. 3).

Based on the results of absorbance measurements of the illuminated solution and the previously determined value of the absorbance coefficient "k", values were calculated to determine the level of dye degradation using TiO_2 as a photocatalyst (Table 3).



Rys. 3. Zależność absorbancji od długości fali dla wodnego roztworu błękitu metylowego. W legendzie oznaczono czas, po jakim dokonywano pomiaru absorbancji

Fig. 3. Dependence of absorbance on wavelength for water solution of methyl blue. In legend time, what absorbance measurements were taken, is shown

Source: own study.

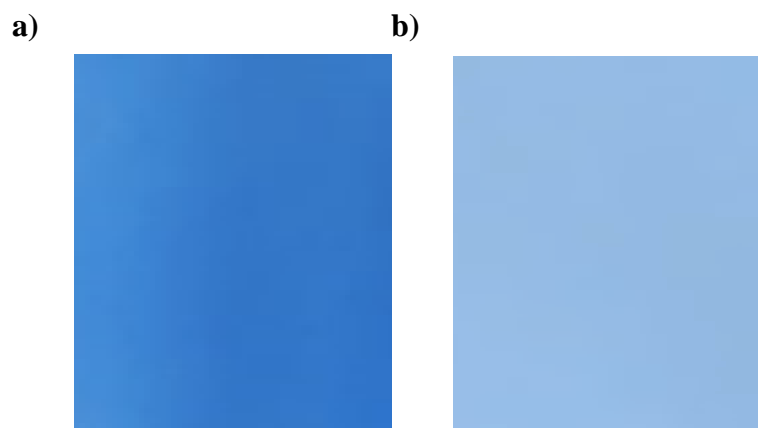
Table 3

Measurement results

Time min	Concentration mg/l	Absorbance a.u.	Photodegradation %
0	0.00601	0.415	0.00
15	0.00529	0.365	12.05
30	0.00520	0.359	13.49
45	0.00485	0.335	19.28
60	0.00464	0.320	22.89
75	0.00435	0.300	27.21
90	0.00422	0.291	29.88
105	0.00388	0.268	35.42
120	0.00364	0.251	39.52

Source: own study.

The visible effect is a change in colour saturation of methyl blue solution dependent on photocatalytic reaction time. Below are shown cuttings from cuvettes filled up with methyl blue solution just after spectrophotometry measurements. It may be seen, what is adequate to the plot presented in fig. 1, that absorption decreases with reaction time, which means the lighter the colour the longer the solution is exposed to UV-A radiation (Fig. 4).

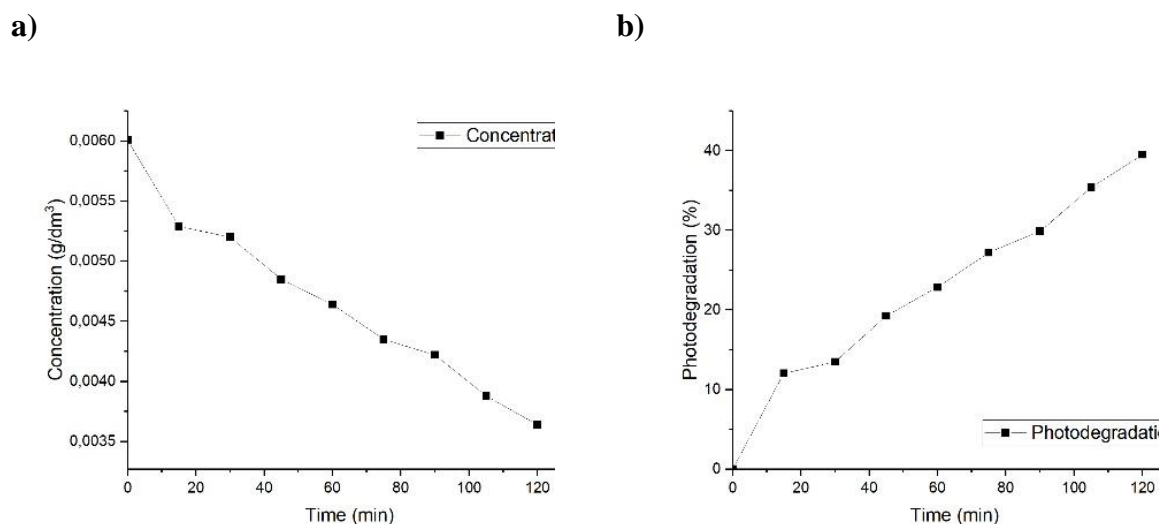


Rys. 4. Wycinki kuwet wypełnionych roztworami błękitu metylowego: a) przed naświetlaniem UV-A, b) po 120 minutach naświetlania UV-A

Fig. 4. Cutting of cuvette filled up with methyl blue solution. a) before UV-A treatment, b) after 120 minutes of irradiation with UV-A

Source: own study.

Concentration and photodegradation are related values, for concentration decreases with photodegradation growth (fig 5.). On plots below may be seen that in the first 15 minutes photodegradation is faster than in time between 15-120 minutes. The rest of point are almost linear. The degradation rate is directly proportional to the probability of hydroxyl radicals (OH) forming on the catalyst surface and the probability of hydroxyl radicals reacting with the dye molecules [8]. An increase in the dye's starting concentration leads to a decrease in the OH radical's interaction with the dye. A higher concentration also lowers light penetration and decreases the production of hydroxyl radicals and superoxide radical anions, resulting in reduced photodegradation efficiency.



Rys. 5. Zależność stężenia błękitu metylowego od czasu naświetlania UV-A (a). Zależność fotodegradacji błękitu metylowego od czasu naświetlania UV-A (b)

Fig. 5. Dependence of methyl blue concentration on UV-A treatment time (a). Dependence of methyl blue degradation on UV-A treatment time (b)

Source: own study.

6. Conclusion

In summary, TiO_2 is an active photocatalyst for the degradation of methyl blue solution under UV-A irradiation. Received measurement point of methyl blue solution absorbance after reaction dependence on time expected to be linear, and they are, except the first point, which suggests faster photocatalytic reaction in the first 15 minutes. It is possible, that the adsorption-desorption equilibrium was not fixed yet. It is an unexpected result, which will be checked in the following research. The powder particles of TiO_2 with tiny crystalline size and strong visible light were suitable for the photocatalytic degradation of methyl blue. TiO_2 seem to be good answer for growing contamination of water not only of wastewater from industry, but also of water in natural environment. It is possible, that titanium oxide may be useful not to save and protect nature, but to help fighting with increasing pollution and negative humanity influence. In the experiment, the maximal photodegradation of dye was 40 %, but it was not checked yet, how many parts of the contamination may be degraded using TiO_2 for a longer time or after doping. The need to drain TiO_2 and the purified solution is also an important issue, which will be considered in further studies.

Acknowledgements

The research was funded through statutory funds from the Wrocław University of Science and Technology (WUST), Faculty of Electronics, Photonics and Microsystems.

Bibliography

1. Yang M., Park M.S., Lee H.S.: Endocrine disrupting chemicals: human exposure and health risks. *J. Environ. Sci. Health Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 24, pp. 183-224, 1, 2006.
2. Bao K.A., Maruya, Snyder S.A.: Zeng E.Y., China's water pollution by persistent organic pollutants *Environ. Pollut.*, 163, pp. 100-108, 2012.
3. <http://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/sigma/m6900?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage> [01.05.2024].
4. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/substance/methyleneblue31985anhydrousbasis122965439> [01.05.2024].
5. Mekonnen M. M, Hoekstra A. Y.: Four billion people facing severe water scarcity, *Sci. Adv.*, 2 Article e1500323, 2016.
6. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W.: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview *Catal. Today*, 147, pp. 1-59, 2009.
7. García-López E. I., Marci G., Palmisano L.: Photocatalytic and catalytic reactions in gas–solid and in liquid–solid systems *Heterog. Photocatal.*, 153-176, 2019.
8. Chen D., Cheng Y., Zhou N., Chen P., Wang Y., Li K., et al.: Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: a review *J. Clean. Prod.*, 268. Article 121725, 2020.
9. <https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/> [01.05.2024].

APPLICATION ANALYSIS OF CHOSEN METALLIC OXIDES IN PHOTOCATALYSIS OF METHYL BLUE ON EXAMPLE OF TiO₂

Abstract

Growth of industry and development of new methods to produce needed goods for humanity provokes discussion about utilization of sewage obtained as waste from production and cleaning water from chemicals, which penetrate into environment. One of chemicals, which removal from waters is needed is methyl blue. Its negative influence may result in smaller amount of light penetrating water, poor photosynthesis efficiency of underwater flora and, in effect, reduction of oxide concentration in water, what always have long time negative effect on environment. Photocatalytic degradation has emerged as an increasingly popular solution to the problem of water pollution due to its effectiveness and versatility. In research photocatalytic decomposition of methyl blue was checked using titanium oxide (IV) as photocatalyst. irradiation needed to photoreaction was limited to UV-A (320-400 nm).

Keywords: methyl blue, photocatalysis, titanium oxide (IV), radical reaction, UV-A

ANALIZA ZASTOSOWANIA WYBRANYCH TLENKÓW METALI W FOTOKATALIZIE BŁĘKITU METYLOWEGO NA PRZYKŁADZIE TiO_2

Streszczenie

Rozwój przemysłu i wynajdywanie nowych metod produkcji dóbr potrzebnych ludzkości uzmysławia potrzebę dyskusji na temat utylizacji ścieków otrzymywanych jako odpad poprodukcyjny oraz na temat oczyszczania wód z chemikaliów, które przenikają do środowiska naturalnego. Jednym ze związków, którego usuwanie z wód jest konieczne, jest błękit metylowy. Jego negatywny wpływ może skutkować mniejszą ilością światła przenikającego wodę, zmniejszeniem wydajności fotosyntezy roślinności wodnej i powoduje redukcję wysycenia wody tlenem, co zawsze pociąga za sobą długoterminowe negatywne skutki dla środowiska. Degradacja fotokatalityczna staje się coraz popularniejszym rozwiązaniem problemu zanieczyszczenia wody ze względu na jej skuteczność i wszechstronność.

W badaniach skupiono się na fotokatalitycznym rozkładzie błękitu metylowego za pomocą tlenku tytanu (IV), który był stosowany jako fotokatalizator. Promieniowanie świetlne potrzebne do przeprowadzania reakcji ograniczono do UV-A (320-400 nm).

Słowa kluczowe: błękit metylowy, fotokataliza, tlenek tytanu (IV), reakcja rodnikowa, UV-A

Adriana DOWBYSZ²¹, Mariola SAMSONOWICZ¹, Bożena KUKFISZ²²,
Piotr KOPERNIAK²³

BORIC ACID AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ADDITIVE FLAME RETARDANT FOR GLASS/POLYESTER LAMINATES

1. Introduction

Persistently increasing fire safety requirements are leading to the continuous development of research into the reduction materials flammability. Although a lot of compounds reducing the flammability and smoke emission had been studied over the years, expensive production processes, low yields of obtained products, and low technology readiness levels cause long years to pass before newly invented compounds reach commercial use.

Boric acid (BA) and other boron compounds are found to be efficient flame retardants (FRs) which may be used alone as well as stand as a synergists to other FRs. Low loading, inexpensive price, and environmental friendliness, encourage the use of this group of compounds for flammability reduction in plastics, e.g. unsaturated polyester resin (UPR), which is widely used as a matrix for glass/polyester laminates [1].

Although BA as an additive to UPR had been studied in terms of flammability by measuring of limiting oxygen index (LOI) or cone calorimeter testing [2], there is a lack of study in terms of smoke emission studied with the use of a single-chamber test. That test, standardized by International Organization for Standardization (ISO), has references in several other standards limiting the possibility of using materials which may pose a fire hazard in railroads or shipbuilding.

The fire safety in these two industry fields is of extremely importance, due to the high number of passengers or the carried cargo, as well as difficult evacuation conditions [3]. The Fire Test Procedures (FTP) Code [4] focuses on the fire risks associated with the usage of combustible materials on ships, and provides procedures for the appropriate testing. In the Part

²¹ adriana.dowbysz@pb.edu.pl, m.samsonowicz@pb.edu.pl, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka, <http://pb.edu.pl/>

²² bkukfisz@apoz.edu.pl, Instytut Inżynierii Bezpieczeństwa, Akademia Pożarnicza, <http://apoz.edu.pl/>

²³ piotr.koperniak@ilot.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa, <http://ilot.lukasiewicz.gov.pl>

2, smoke and toxicity test are defined, which should be performed in accordance with ISO 5659-2 standard [5].

The usage of combustible materials in the railroad industry is regulated by a standard EN 45545-2 Railway applications – Fire protection on railway vehicles – Part 2: Requirements for fire behavior of materials and components [6]. The selected requirements for the smoke density chamber test method according to these regulations that could be applied for glass/polyester laminates are presented in Table 1.

Table 1

Selected classification requirements for glass/polyester laminates in shipbuilding and railroad industries

	Industry	
	Shipbuilding	Railroad
Regulation	FTP Code	EN 45545-2
Conditions	25 kW/m ² with and without a pilot flame; 50 kW/m ² with a pilot flame	25 kW/m ² with a pilot flame; 50 kW/m ² without a pilot flame
Parameter	D _s max*	
Requirements	bulkheads, linings or ceilings ≤ 200 primary deck covering, surface of floor ≤ 400	interior components, floor composites ≤ 600, 300 or 150 for hazard levels 1, 2 and 3, respectively

*specific smoke optical density [-]. Source: own study.

Thus, the aim of the study is to analyze the smoke emission of glass/polyester laminates modified with BA in conditions simulating the early stage of fire development, as well as to discuss the possibility of usage of glass/polyester laminates prepared via the hand lay-up method in railroad and shipbuilding industries in the light of fire safety regulations.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The glass/polyester laminates were prepared using a Polimal 1094 AWTP-1 pre-accelerated orthophthalic UPR (Sarzyna Chemical, Nowa Sarzyna, Poland), Luperox K-1 (Arkema, Colombes, France) methylethylketone peroxide as the hardener, and 450 g/m² glass fibre chopped strand mat (Krosglass, Krosno, Poland). The laminates were prepared via contact

method using the duralumin mold. Five glass fibre mats with the dimensions of 600 mm x 200 mm were prepared. The mold was covered with wax five times and polished after single layer. After mixing the UPR with the hardener, the mixture was vented with the use of a vacuum pump LABOPORT (KNF Neuberger, Freiburg, Germany) in the dessicator under 20 mbar pressure for two minutes to remove the trapped air bubbles. The first fragment of glass fibre mat was saturated with the prepared mixture, then the metal laminating roller was used to remove the remained air bubbles. After thorough saturation, another layer of the mat was applied, and the procedure was repeated for each of the five glass mat fragments. After the last one was saturated, the entire laminate was covered with a duralumin mold, previously protected with wax the same as the first mold. Spacers of 3 mm high were used between the duralumin molds. The laminate was left to cure and season for 24 hours at a temperature of 22°C. The laminates were cut into shapes suitable for testing. Preparation of laminates modified with BA was followed by pre-mixing of the proper amount of BA (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, United States of America) with the UPR with the use of a Hei-TORQUE overhead stirrer (Heidolph Instruments, Schwabach, Germany). The laminates formulations are shown in Table 2.

Table 2

Laminates formulations

Laminate	Component		
	UPR [wt.%]	Hardener [wt.%]	BA [wt.%]
Z0	100	1.5	-
BA5	100	1.5	5
BA10	100	1.5	10
BA15	100	1.5	15

Source: [Own study].

2.2. Methods

Limiting oxygen index (LOI) is defined as the lowest concentration of oxygen, in a mixture of oxygen and nitrogen, which allows for the burning process being merely sustained. Tests had been performed in accordance with ISO 4589-2:2017 Plastics - Determination of burning behaviour by oxygen index - Part 2: Ambient-temperature test [7], with the use of the oxygen index meter (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK). The series of specimens with dimensions of 100 m x 20 mm were tested under air flow with changing oxygen concentration. The LOI, expressed in v/v%, was calculated according to formula (1):

$$LOI = c_f + kd \quad (1)$$

where: c_f – final oxygen concentration value [v/v%], d – range between the oxygen concentration values used [-], k – Dixon's coefficient [-].

Smoke generation parameters in terms of smoke optical density had been assessed in accordance with ISO 5659-2 Plastics - Smoke generation - Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test [5]. Specimens were exposed to heat flux of 25 kW/m² with and without use of pilot flame. Specific optical density of smoke D_s , defined as the measure of the degree of smoke opacity, multiplied by a coefficient k' , expressed as in equation (2):

$$k' = \frac{V}{AL} \quad (2)$$

where: V – volume of the test chamber [m³], A – specimen's exposed area [m²], L – light path length [m], was calculated according to formula (3):

$$D_s = \log \frac{I_0}{I} \cdot k' \quad (3)$$

where I_0 [-] and I [-] represent the intensities of the light beam before and during the measurement.

3. Results and discussion

Based on the LOI values it can be observed that the flammability of laminates decreases with the increasing BA content. Laminate Z0 containing unmodified UPR is classified as combustible according to ISO 4589-2 standard, with a LOI of 20.68±0.08 v/v%. The incorporation of BA at content of 5, 10, and 15 wt.% increases the LOI of these materials and allows for their classification as slow burning (LOI values of 22.61±0.10, 23.31±0.10, and 23.91±0.10 v/v%, respectively). As it can be seen on Figure 1, the LOI increases with the increasing BA content. However, the greatest improvement over previous BA concentration had been observed by the addition of only 5 wt.% of additive by 9.33% comparing to non-modified laminate.

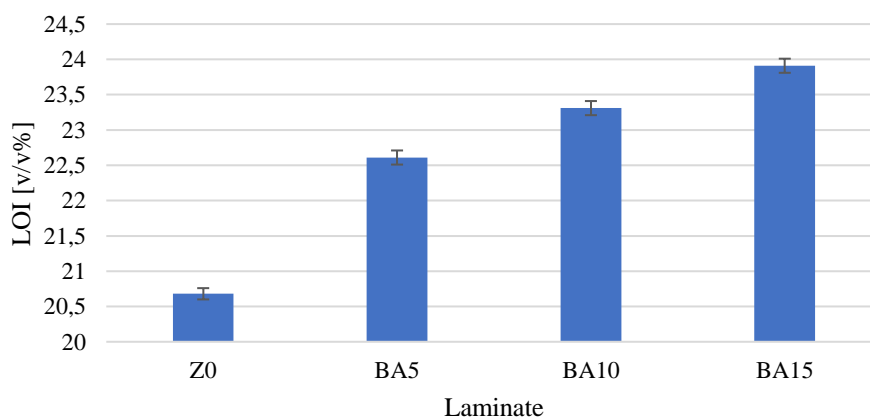


Fig. 1. LOI values of studied laminates. [Own study]

Rys. 1. Wartości wskaźnika tlenowego badanych laminatów. [Opracowanie własne]

In the Figure 2 the results of the N_T series of LOI measurements are presented.

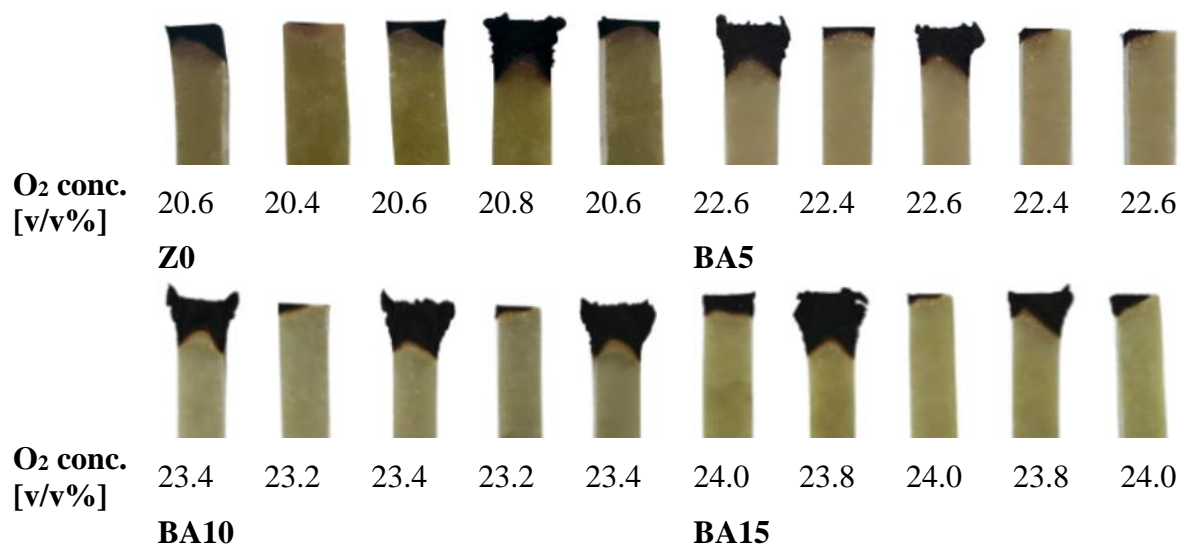


Fig. 2. The view of the N_T series of LOI measurements. [Own study]

Rys. 2. Widok próbek laminatów serii N_T pomiarów wskaźnika tlenowego. [Own study]

The smoke density test results are presented in Table 3.

Table 3

Smoke density tests results

Lami- nate	25 kW/m ² without pilot flame				25 kW/m ² with pilot flame			
	D _s max [-]	Time to D _s max [s]	D _s (4) [-]	VOF(4) [-]	D _s max [-]	Time to D _s max [s]	D _s (4) [-]	VOF(4) [-]
Z0	699.74	625	101.79	87.58	699.74	187	699.74	1154.26
BA5	605.44	1145	40.75	33.65	699.74	280	500.70	492.86
BA10	699.74	893	69.16	74.20	699.74	260	562.52	713.19
BA15	587.45	1195	15.93	13.13	699.74	330	412.92	317.18

Source: own study.

Performed tests provide an information on the materials behavior in the early stage of a fire accident, if the materials are near the source of ignition (with pilot flame) or away (without pilot flame).

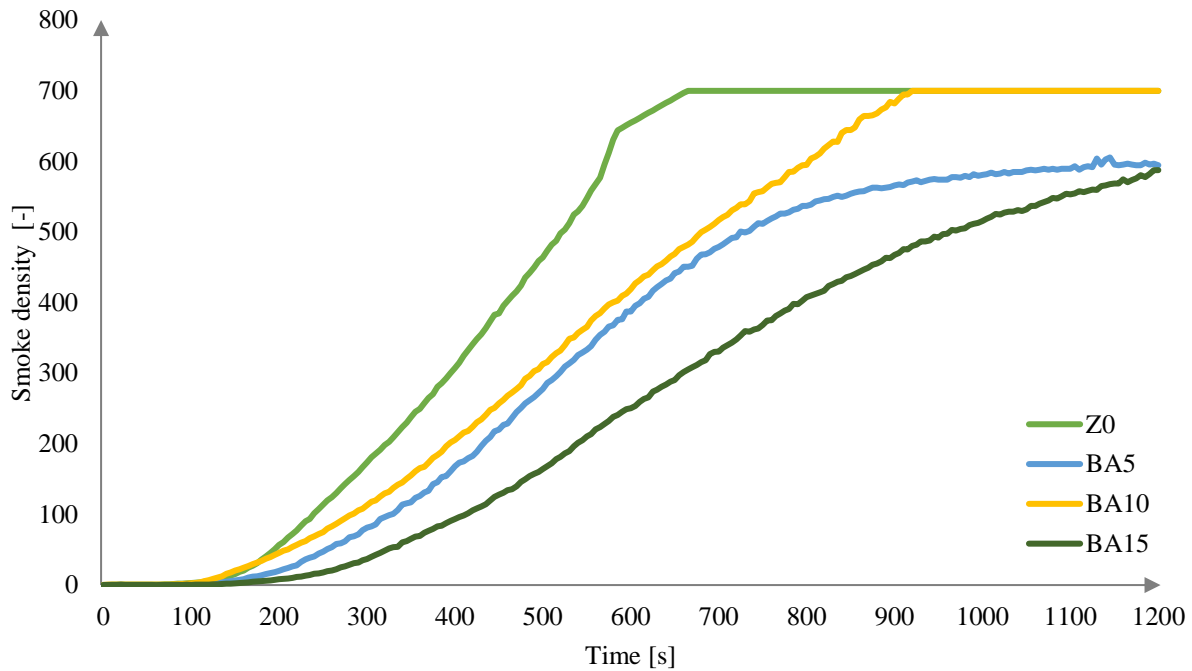


Fig. 3. Specific optical density (D_s) of laminates at a heat flux of 25 kW/m^2 without a pilot flame. [Own study]
 Rys. 3. Właściwa gęstość optyczna dymu (D_s) laminatów przy gęstości strumienia ciepła równego 25 kW/m^2 bez płomienia palnika pilotowego. [Opracowanie własne]

All of the tested laminates did not ignite under conditions of heat flux of 25 kW/m^2 without pilot flame. Although the addition of BA significantly reduces the D_s max, it can be seen that the addition of 5 wt.% of BA is more effective comparing to laminate containing 10 wt.% of additive (Fig. 3). The greatest improvement had been observed for BA15. Laminate containing non-modified UPR achieved the D_s max the earliest (at 625 s). Similar results at the end of the measurement had been obtained for the BA5 and BA15. Their D_s max values at 1200 s were similar (1145 and 1195, respectively). However, the addition of 15 wt.% of BA significantly differs from the course of the D_s max increment from 200 to 1200 s. The VOF(4) parameter, defined as an area under curve of D_s during the first 4 minutes of measurement [8] was the lowest for the BA15 laminate, and had been reduced by 85% comparing to Z0 laminate.

Similar behavior of laminates had been observed under conditions of heat flux of 25 kW/m^2 with pilot flame (Fig. 4), however, the ignition of all materials occurred. The earliest ignition was observed for laminate Z0 (75 s). For laminates containing BA, the ignition occurred at 114 s, 101 s, and 137 s, respectively with the increasing BA content. In these conditions, the onset of ignition was associated with a sharp increase in the D_s . The time to D_s max was the longest for the BA15 laminate. It was longer by 50% comparing to non-modified laminate Z0.

However, although the reduction of smoke emission after modification of UPR had been observed, studied glass/polyester laminates cannot be used in railway and shipbuilding industries in applications subjected to the FTP Code [4] and EN 455545-2 [6] regulations presented in Table 1.

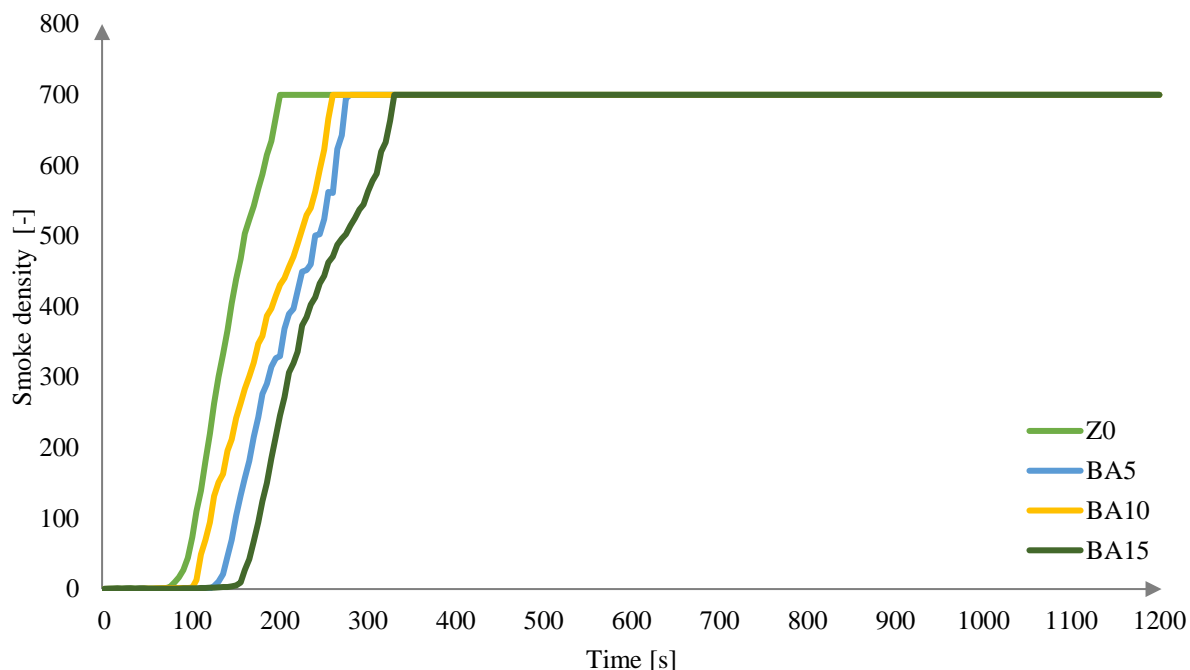


Fig. 4. Specific optical density (D_s) of laminates at a heat flux of 25 kW/m^2 with a pilot flame. [Own study]
 Rys. 4. Właściwa gęstość optyczna dymu (D_s) laminatów przy gęstości strumienia ciepła równego 25 kW/m^2 z wykorzystaniem płomienia palnika pilotowego. [Opracowanie własne]

The view of the materials after smoke density tests are presented in Figures 5 and 6. As it can be seen, for laminates modified with BA that were subjected to heat flux of 25 kW/m^2 tested without the pilot flame, their surface is not as damaged as the surface of the Z0 laminate. In the center of the Z0 material, the UPR has decomposed the most, making the glass fiber structure more visible. The uniform charred layer can be observed for BA5 laminate. The increase of the BA content in the UPR 10 and 15 wt.% results in the formation of charred bubbles on the surface of the material. When the materials were tested with a pilot flame (Fig. 6.), the charred bubbles for BA10 and BA15 were visible, but they were slightly smaller comparing to BA10 and BA15 laminates tested without a pilot flame.

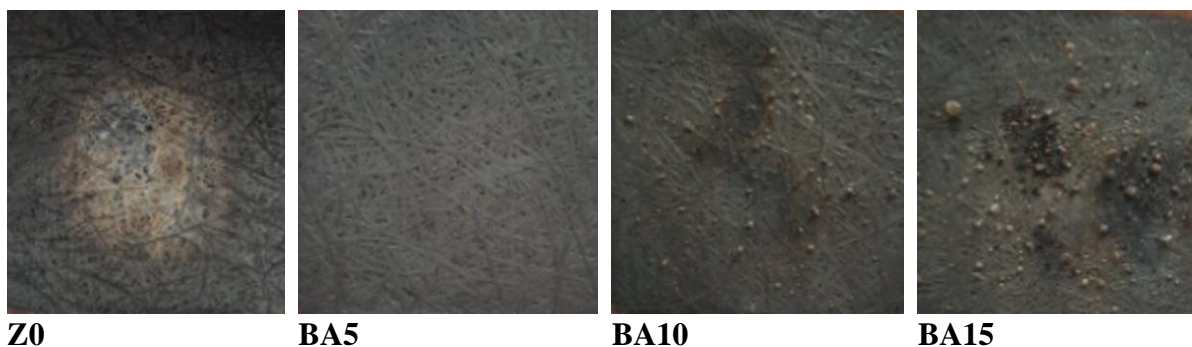


Fig. 5. Materials after the smoke density tests (25 kW/m^2 without a pilot flame). [Own study]
 Rys. 5. Widok próbek laminatów po pomiarach w komorze dymowej (25 kW/m^2 bez płomienia palnika pilotowego). [Opracowanie własne]

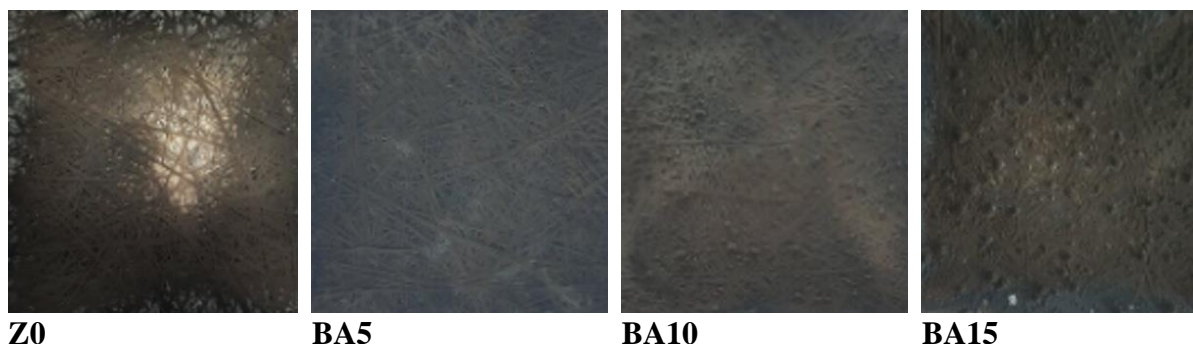


Fig. 6. Materials after the smoke density tests (25 kW/m^2 with a pilot flame). [Own study]

Rys. 6. Widok próbek laminatów po pomiarach w komorze dymowej (25 kW/m^2 z wykorzystaniem płomienia palnika pilotowego). [Opracowanie własne]

The occurrence of bubbles on the surface of the material is probably due to the dehydration of BA which occurs in two stages. In the first stage, in the temperature range of $116\text{-}162^\circ\text{C}$, BA loses two molecules of water, and forms a metaboric acid (equation 4). In the second stage, in the temperature range of $162\text{-}430^\circ\text{C}$, metaboric acid releases one molecule of water and forms a diboron trioxide (equation 5) [9].



BA as a FR acts in the condensed phase, and its mode of action is based on the formation of an insulative layer on the surface of the material which hinders the flame spreading. Moreover, the formed layer reduces the emission of volatile products into the combustion zone, and reduces the oxygen diffusion into that zone [10], which as it has been evidenced, has a positive influence on the reduction of the specific optical density of materials subjected to a certain heat flux. Due to the endothermic dehydration reactions, BA also slows the thermal degradation of materials, and dilutes the combustible volatiles concentration. The release of water during BA decomposition is also of great importance in terms of the environment, as it does not cause negative effects related to pollutants released into the atmosphere.

4. Conclusions

The paper presents the influence of BA on the flammability and specific optical smoke density of glass/polyester laminates manufactured via the hand lay-up method with the use of UPR and glass fibre. The LOI test, which is a comparative flammability assessment method, revealed that the flammability of glass/polyester laminates reduces with the addition of BA, and that even a small amount of additive (5 wt.%) changes the classification of materials from combustible to slow burning, which is in agreement with reference to previous literature

findings. The smoke density tests also revealed the reduction of smoke emission by BA, which was the greatest when 15 wt.% of additive had been added.

Although extensive decrease of specific optical density of smoke had been observed, further reduction is needed when using in applications regulated by FTP Code and EN 45545-2 standard. Due to the specific and difficult evacuation conditions from ships and rolling stocks, materials used need to meet strict criteria.

Further studied should focus on the improvement of smoke suppressant effects that can be done by the use of other FRs or smoke suppressants, which will exhibit synergistic effects with BA, or by the use of BA derivatives.

Funding

The research was carried out as part of work W/WB-IIŚ/8/2022 at the Department of Chemistry, Biology and Biotechnology of the Bialystok University of Technology and financed from the subsidy 2024 provided by the Minister of Science and Higher Education.

Bibliography

1. Dowbysz A., Samsonowicz M., Kukfisz B.: Modification of Glass/Polyester Laminates with Flame Retardants. *Materials* **2021**, *14*, doi:10.3390/ma14247901.
2. Kicko-Walczak E.: Nowe bezhalogenowe antypireny – uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru. *Polimery* **2008**, *53*, 126–132.
3. Guillaume E., Camillo A., Sainrat A.: Application of Fire Safety Engineering to Rolling Stock. *Problemy Kolejnictwa* **2013**, *160*, 51–75.
4. International Maritime Organization Fire Test Procedures Code 2010.
5. ISO 5659-2 Plastics – Smoke Generation – Part 2: Determination of Optical Density by a Single-Chamber Test 2017.
6. EN 45545-2 Railway Applications – Fire Protection on Railway Vehicles – Part 2: Requirements for Fire Behavior of Materials and Components 2013.
7. ISO 4589-2 Plastics – Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index – Part 2: Ambient-Temperature Test 2017.
8. Dowbysz A.M., Samsonowicz M.: Smoke Generation Parameters from the Cone Calorimeter Method and Single-Chamber Test. *Environmental Sciences Proceedings* **2021**, *9*, doi:10.3390/environsciproc2021009022.
9. Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H.: Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Boric Acid from Thermogravimetric Data. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2006**, *23*, 736–740, doi:10.1007/BF02705920.
10. Atay H.Y., Çelik E.: Flame Retardant Properties of Boric Acid and Antimony Oxide Accompanying with Huntite and Hydromagnesite in the Polymer Composites. *Polymers and Polymer Composites* **2016**, *24*, 419–428, doi:10.1177/096739111602400605.

BORIC ACID AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ADDITIVE FLAME RETARDANT FOR GLASS/POLYESTER LAMINATES

Abstract

Glass/polyester laminates, widely used in different fields of industry, may pose a fire hazard due to the high flammability of unsaturated polyester resin (UPR) which stands as a matrix for these type of composites. New solutions are constantly being sought to reduce their flammability, with the aim of increasing fire safety, as well as meeting the requirements for plastic materials Boric acid (BA) and its derivatives are found to be effective, cheap, and environmentally friendly flame retardants (FRs), which may also be used as smoke suppressants. The aim of this study is to analyze the effect of BA on the specific optical density of smoke. In addition, verification of the fulfilment of the criteria for glass/polyester laminates for use in railroad and shipbuilding industries was carried out. The study showed an improvement in flammability and specific smoke optical density. However, meeting the requirements of the Fire Test Procedures Code and EN 45545-2 standard requires also the use of other additives or an increase in the amount of BA in the tested composites.

Keywords: flame retardant, boric acid, glass/polyester laminates, smoke density, limiting oxygen index

KWAS BOROWY JAKO ŚRODEK UNIEPALNIAJĄCY DO LAMINATÓW POLIESTROWO-SZKLANYCH

Streszczenie

Laminaty poliestrowo-szklane, szeroko stosowane w różnych dziedzinach przemysłu, mogą stanowić zagrożenie pożarowe ze względu na wysoką palność nienasyconej żywicy poliestrowej (UPR), która stanowi matrycę dla tego typu kompozytów. Nieustannie poszukuje się nowych rozwiązań w celu zmniejszenia ich palności, w celu zwiększenia bezpieczeństwa pożarowego, a także spełnienia wymagań dotyczących tworzyw sztucznych. Kwas borowy (BA) i jego pochodne są skutecznymi, tanimi i przyjaznymi dla środowiska środkami zmniejszającymi palność (FR), które mogą być również stosowane jako antysupresanty. Celem pracy jest analiza wpływu BA na właściwą gęstość optyczną dymu. Ponadto przeprowadzono weryfikację spełnienia kryteriów stawianych laminatom poliestrowo-szklanym do zastosowania w kolejnictwie i okrętownictwie. Badania wykazały poprawę palności oraz właściwej gęstości optycznej dymu. Spełnienie wymagań zawartych w Międzynarodowym Kodeksie Stosowania Procedur Prób Ogniowych oraz normie EN 45545-2 wymaga jednak zastosowania również innych dodatków lub zwiększenia ilości BA w badanych kompozytach.

Słowa kluczowe: środek uniepalniający, kwas borowy, laminaty poliestrowo-szklane, gęstość optyczna dymu, wskaźnik tlenowy

Muhammad Omer FAROOQ²⁴, Almudena RIVADENEYRA²⁵, Grzegorz DZIDO²⁶

RESEARCH ON FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF DUAL-PURPOSE, SILVER NANOWIRES (AGNWS)-CELLULOSE-BASED DEVICES FOR TEMPERATURE AND HUMIDITY SENSING

1. Introduction

Flexibility has many meanings, such as elastic, unbreakable, bendable and reel-to-reel manufacturing. The birth of flexible electronics dates back to the 1960s when single crystals of silicon wafers were thinned to 100 μm and assembled on a plastic substrate to yield thin film solar cells, which were to be used in satellites. Flexible electronics, also called flex circuits: the electronics circuit is mounted on a flexible substrate like polyimide, polyether ether ketone (PEEK), transparent conductive polyester, cellulose paper, kapton or polydimethylsiloxane (PDMS). Flex circuits are beneficial when density, availability of space, and material weight are considered. Flexible electronics have broad application prospects, such as displays, organic LEDs, intelligent cards, electronics shelf labels, bionic eyes, bionic ears, optic nerves and sensors in real-time to detect heat, humidity and pressure of the human body. Compared to rigid electronics, flexible solutions maintain stable performance under tensile, bending, compression, and other deformations [1-5]. To fabricate a simple flexible circuit using the traditional method, one needs base material, bonding adhesive and metal foil. Substrate material, an elastic polymer acts as a foundation with thickness from 12 μm to 125 μm . The thinner the base material, the more flexible the circuit is, and vice versa. Copper metal foil is preferred due to its excellent physical and electrical properties. As the demand for flexible electronics arises over time, fabrication methods have also evolved. At present, researchers are fabricating flexible electronics circuits by adding

²⁴ muhafar233@student.polsl.pl, Department of Chemical Engineering and Process Design, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Poland, Department of Electronics and Computer Technology, Faculty of Science, University of Granada, Spain.

²⁵ arivadenevra@ugr.es, Department of Electronics and Computer Technology, Faculty of Science, University of Granada, Spain.

²⁶ Grzegorz.Dzido@polsl.pl, Department of Chemical Engineering and Process Design, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Poland

conductive nanomaterial (0-Dimension, 1-Dimension, and 2-Dimension) to the elastic substrate [6]. Conductive nanomaterials are integral in flexible electronics because they provide good conductivity. The most common conductive materials are nano metallic materials (silver, gold, copper) [7, 8], carbon materials (carbon nanotubes, graphene, graphene oxide) [9, 11], metal oxides (magnesium dioxide, tin oxide) [12, 13] and conductive polymers (polypyrrole, polyaniline) [14]. Among all conductive materials, metallic nanomaterials stand out due to high stability, good electrical conductivity and quantum effects [6]. In particular, silver has exceptional properties due to its high electrical, thermal, and optical properties [6, 15] compared to other metallic nanomaterials. Nanosilver has many morphologies, such as nanoparticles, nanotubes, nanowires, and nanosheets. Silver nanowires (AgNWs) are considered ideal among all the other morphologies. AgNWs have attracted tremendous attention in academics and industry due to excellent electrical and thermal conductivity coupled with, high resistance to oxidation and good stretchability [6]. AgNWs are one-dimensional silver nanostructures with diameters typically in the range of 10 to 200 nm and lengths in the range of 5- 100 μm [16]. The properties of AgNWs are dependent upon their size and morphology. Generally speaking, stability of AgNWs is associated with size uniformity of AgNWs: more uniform the size of AgNWs, the better the stability [6]. However, one of the issues associated with the synthesis of AgNWs is uncontrollable morphology and size. Researchers have successfully developed many techniques for the fabrication of AgNWs, such as the template, wet chemical, electrochemical, and ultrasonic reduction methods. The template-based method is complex, poorly controllable and yields AgNWs with rough surface [6]. This method is helpful for small-scale production, whereas the electrochemical method gives accurate control of the morphology of AgNWs, but the process steps are difficult and complex [6]. The wet chemical method is relatively simple, but it also has some drawbacks, such as increased surface roughness of AgNWs and difficulty in controlling the morphology, which is also true in the case of the ultrasonic reduction method. Compared to other processes, polyol processes it is a simple, rapid, convenient and effective method to produce high-quality AgNWs, which gives better control over the morphology and uniformity of both the length and diameter of AgNWs. Cellulose, the most abundant biopolymer in nature, boasts exceptional mechanical properties and a unique surface that readily accepts additional substances. Its benefits extend to its low cost, non-toxicity, easy disposal, and potential for reuse. While cellulose is inherently an electrical insulator, its practical application in electrical or electronic solutions necessitates the incorporation of highly conductive substances into its structure. This can be achieved by adding relatively inexpensive materials such as AgNWs or carbon nanotubes, resulting in cellulose-based electroconductive composites.

Conduction in electroconductive composites results from the mobility of electrons, and this flow of electrons can be disrupted due to most common defects, such as gaps and complete lack

of contact among the electrically conductive materials in the composite. The electrical conductivity of a composite can be explained in terms of percolation. The concept of percolating can be portrayed in Figure 1. It depicts two scenarios in an electroconductive composite: (a) shows a composite with full links, whereas (b) shows some missing links. Here, links represent the path of conductive material within a composite through which conduction occurs. In situation (a), conduction will occur both in horizontal and vertical directions because links are complete, whereas in (b), conduction will not occur at all in either direction due to missing links. In a nutshell, a percolating path is achieved in case (a) but not in case (b)

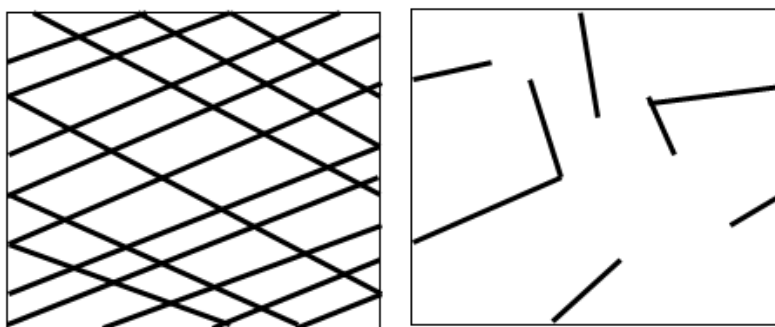


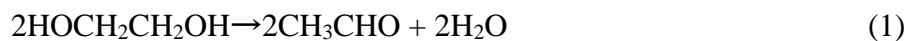
Fig. 1. (a) Composite with full links, (b) composite with some links missing (own study)

Rys. 1. (a) Kompozyt z pełnymi ogniwami, (b) kompozyt z brakującymi ogniwami (opracowanie własne)

A literature survey has shown that electroconductive composites based on cellulose and conductive materials, such as AgNWs, can be fabricated separately to sense temperature and humidity [6]. A few publications on this subject provided an impulse to start work on the problem.

2. Background of silver nanowires fabrication

This section will discuss the synthesis mechanism of AgNWs and the factors influencing their size and morphology during the polyol process. The polyol process is a generic method of synthesis of metallic nanomaterials by reduction of a precursor in a liquid phase, such as ethylene glycol (EG), propylene glycol, etc. The key reactants of a typical polyol process are: polyvinylpyrrolidone (PVP), EG, silver nitrate (AgNO_3), and mediating agent such as copper II chloride (CuCl_2). At elevated temperature, EG, which acts both as a solvent and mild reducer, is decomposed into acetaldehyde. In the second step, Ag^+ ions are reduced to Ag atoms by the acetaldehyde, as shown in the chemical reaction below [6]:



Then, the silver atoms begin to assemble and form the nuclei. The nuclei of AgNWs are decahedrons in shape. PVP promotes anisotropic growth because PVP chains attach selectively to the (100) crystal plain since (100) crystal plane of silver is higher than the (100) crystal plane, hence preventing Ag atoms from nucleating on (100) plane. So, nucleation of Ag atoms only take place at (111) plane resulting anisotropic growth along (110) direction is shown in Figure 2.

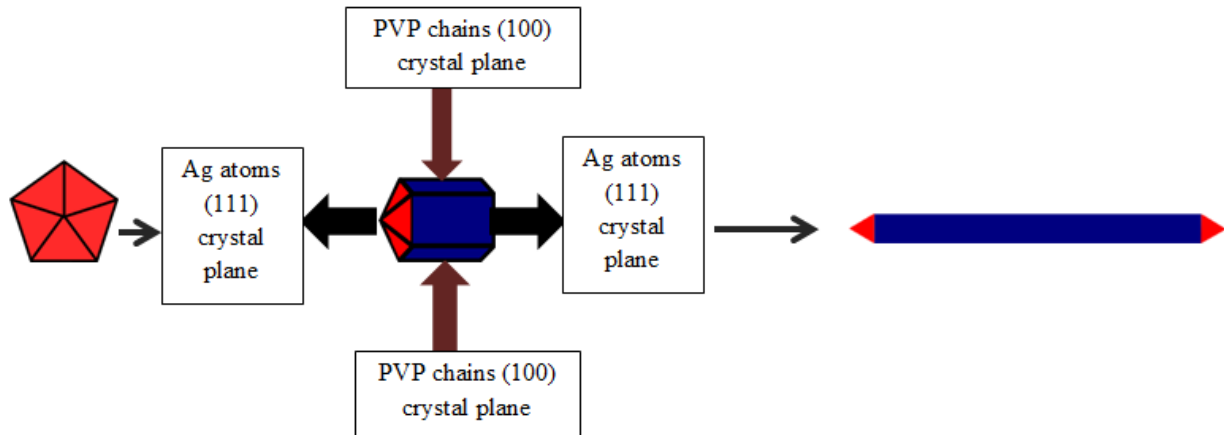


Fig. 2. Morphology evolution of a decahedron to a silver nanowire [6]
Rys. 2. Ewolucja morfologii dziesięciościanu w nanodrut srebra [6]

2.1. The influence of AgNO_3 concentration on the size and morphology of AgNWs

One important parameter which influences the morphology of AgNWs is the concentration of AgNO_3 . Researchers investigated the effect of varying the concentration of AgNO_3 on the aspect ratio AgNWs, keeping all other parameters constant. The researcher increased the ratio from 2:1 to 16:1 (AgNO_3 : PVP), and as a result, a decrease in diameter from 400 nm to 10 nm was observed. The aspect ratio increased, but when the ratio was further increased to 32:1, primarily Ag nanoparticles were observed with a low yield of AgNWs. The overall trend suggests that as the concentration of AgNO_3 increases, so does the diameter of AgNWs [16, 17, 18]

2.2. The influence of temperature on the size and morphology of AgNWs

Many researchers have shown that the reducing power increases with temperature due to the temperature-dependent oxidation of EG (the reducing agent) to glycolaldehyde, so the temperature plays a vital role in the sizes of AgNWs. Primarily, the synthesis of AgNWs is performed at 160 °C, and the reaction time is 60 minutes. When the synthesis was carried out lower temperature such as at 100 °C no AgNWs were found because a low reaction temperature does not provide

sufficient energy to activate the specific facets required for the anisotropic growth of nanowires. In contrast, Ag nanorods were observed when the reaction was conducted at 185 °C. When the reaction was carried out at a lower temperature, longer nanowires with larger diameters were obtained. For example, lengths and diameters of 20 μm and 65 nm, respectively, were obtained at 130 °C versus 7.5 μm and 45 nm obtained at 160 °C [18].

2.3. The influence of PVP on the size and morphology of AgNWs

PVP plays an essential role in the morphology of AgNWs and is currently primarily used as a capping agent. Oxygen atoms present in the polymer chain make this polymer adsorb selectively onto the high-energy surfaces of silver nanoparticles. Adjusting the molar ratio of PVP: AgNO_3 can influence the morphology of AgNWs. Researchers noted that when the molar ratio is 1.5:1 (in terms of repeat units), AgNWs with an aspect ratio of 1000 were formed. In contrast, the 6:1 ratio yielded a mixture of short nanowires and nanoparticles [16]. Only silver nanoparticles with a diameter of 20 nm were observed with the 15:1 ratio. When the ratio was 1:1, the yield of AgNWs decreased, and the decrease in the ratio to 0.6:1 caused the AgNWs to become thicker and shorter [17].

The degree of polymerization (number of monomeric units in a polymer molecule) of PVP also significantly contributes to the morphology of the AgNWs. When the polymerization degree was 1, silver nanoparticles with highly irregular shapes and morphologies were formed, and a polymerization degree of 90 yielded rod-shaped silver nanoparticles. When the degree of polymerization was increased to 11700, uniform AgNWs free from nanoparticles were obtained. From this trend, it is evident that PVP molecules with longer chain lengths yield AgNWs with larger aspect ratios [17].

2.4 The influence of chloride ion (Cl^-) on the size and morphology of AgNWs

Mediating agents such as CuCl_2 , Iron III chloride (FeCl_3), and sodium chloride (NaCl) are used in a typical polyol process. When dissolved in a solvent, it dissociates into chloride anions (Cl^-) and facilitates AgNWs growth in two significant ways [6]. Firstly, the chloride anions stabilized the silver seed particles via electrostatic interactions. Secondly, the chloride anions also prevented the accumulation of undesirably high concentrations of free Ag (I) ions and seeds by forming poorly soluble AgCl salts, thus regulating the reagent concentrations. The formation of the AgCl thus prevents the accumulation of excessive concentrations of silver cations and seeds.

Then, it ensures a gradual release of silver cations during the subsequent stages of nanostructure growth.

3. Synthesis and characterization of AgNWs

For a typical synthesis, 200 ml of EG was poured into the flask. After that, 0.603 g of (PVP K-30) was added and mixed with the help of a magnetic stirrer until a uniform and transparent solution was obtained. Then, 0.08 mL of CuCl_2 from 50 mM stock solution was added, and the mixture was stirred and heated until it reached 150 °C. Finally, 0.594 g of AgNO_3 was added to the solution and stirred continuously at 100 1/min. The reaction time was 75 minutes (min.) with the continuous purging of argon, maintaining temperature at 150°C.

AgNWs were purified by centrifugation at 4200 rpm for 20 min. and subsequently washed with deionized water (6 cycles). In the last step, AgNWs were washed with the ammonia solution to remove the chloride impurities. The approximate concentration as obtained suspension was 18.29 mg/cm^3 . Scanning Electron Microscopy (SEM) was utilized to observe the morphology of AgNWs at magnification 10-000-x, presented in Figure 3. The average diameter measured was $88 \pm 34 \text{ nm}$, and the average length was $7.73 \pm 0.118 \text{ }\mu\text{m}$ (based on 6 observations). These measurements were performed using ImageJ software.

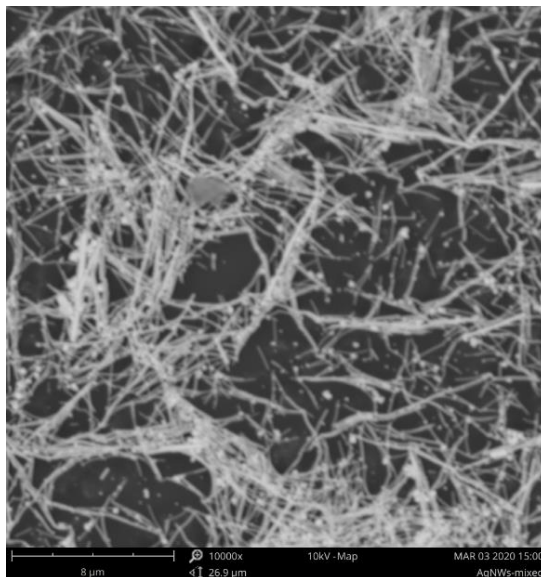


Fig. 3. SEM image of AgNWs at 10000x magnification [Own study]

Rys. 3. Obraz SEM AgNW przy powiększeniu 10000x [Opracowanie własne]

4. Preparation and characterization of cellulose paper

The source of the cellulose substrate was paper pulp, purchased by the company Arboce, with an average fiber length of 20 μm . The prescribed amount of pulp (30 g) was added to the flask containing 200 ml of deionized water and homogenized with a MICCRA D-9 DIGITRONIC high shear stress homogenizer (shown in Figure 4) for 60 min. to obtain suspension as shown in Figure 5. The obtained suspension was filtered under reduced pressure on a Teflon filter membrane. It was dried at 30 °C for 30 min. and then separated from the filter membrane to yield pristine cellulose paper having a thickness of 0.08 mm (which was measured by a micrometer gauge), as shown in Figure 6, served as a substrate in our research.



Fig. 4. Formation of cellulose suspension (own study)
Rys. 4. Tworzenie zawiesiny celulozy (opracowanie własne)



Fig. 5. Cellulose suspension [Own study]
Rys. 5. Zawiesina celulozowa (opracowanie własne)

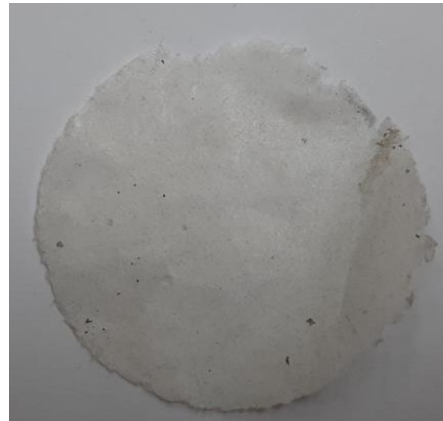


Fig. 6. Pristine cellulose paper (own study)
Rys. 6. Nieskazitelny papier celulozowy (opracowanie własne)

Cellulose paper was characterized using SEM microscopy. Fibrous structures were observed, which are a characteristic feature of cellulose, as presented in Figure 7.

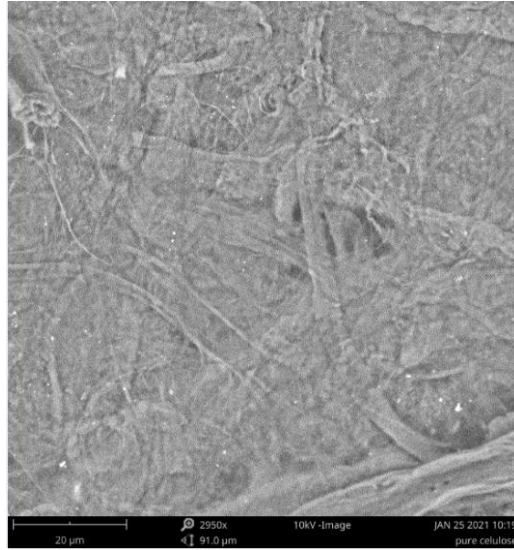


Fig. 7. SEM Image of pristine cellulose paper at 2950x magnification (own study)

Rys. 7. Obraz SEM dziewiczego papieru celulozowego przy powiększeniu 2950x (opracowanie własne)

5. Fabrication and of sensor used to measure humidity and temperature

Pristine cellulose paper was placed on the Teflon filter media, which was used as support and in a vacuum filtration setup (shown in Figure 8). 2 g AgNWs suspension (having concentration 18.29 mg/cm^3) mixed in isopropyl alcohol, sonicated for 15 minutes for uniform mixing and added on pristine cellulose paper using drop by drop method. The prepared solid layer was dried at 30°C for 30 min. and the AgNWs – cellulose sensor was obtained by peeling away filter media. Finally, the sensor was pressed with a pressure of 50 MPa for 5 s. Figure 8 shows the schematic illustration of the fabrication of the AgNWs-cellulose sensor. Figure 9 shows the actual vacuum filtration setup, and Figure 10 shows the actual hydraulic press.

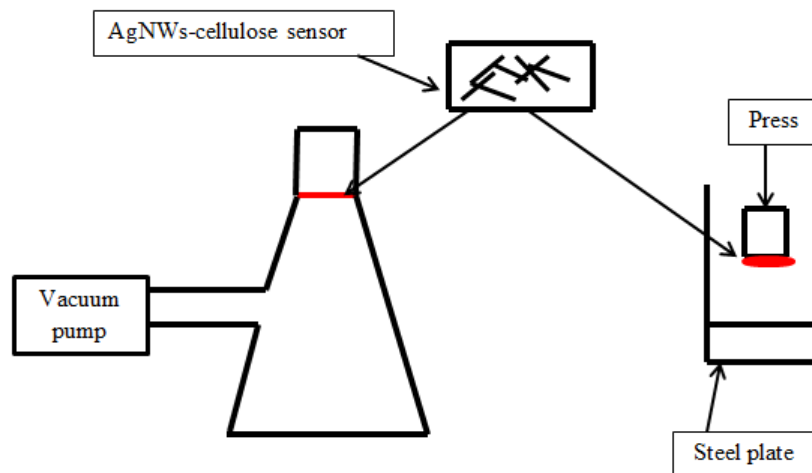


Fig. 8. Schematic illustration of fabrication of silver nanowires-cellulose sensor (own study)

Rys. 8. Schematyczna ilustracja wytwarzania nanodrutów srebrnych-czujnika celulozowego (opracowanie własne)



Fig. 9. Actual vacuum filtration setup (own study)

Rys. 9. Rzeczywista konfiguracja filtracji próżniowej (opracowanie własne)



Fig. 10. Actual hydraulic press (own study)

Rys. 10. Rzeczywista prasa hydrauliczna (opracowanie własne)

Figure 11 shows as fabricated Ag-cellulose sensor having grayish appearance and Figure 12 shows that the sensor is conductive which implies that the percolating path has been achieved. Figure 13 shows SEM image of the surface of the sensor which is covered by AgNWs as white region and cellulose as black/dark region.

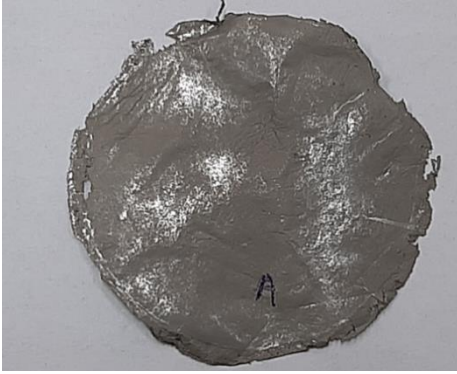


Fig. 11. As fabricated AgNWs-cellulose based sensor (own study)
Rys. 11. Czujnik AgNW-celuloza (opracowanie własne)



Fig. 12. Conductivity measurement of AgNWs-cellulose based sensor (own study)
Rys. 12. Pomiar przewodnictwa elektrycznego czujnika AgNW-celuloza (opracowanie własne)

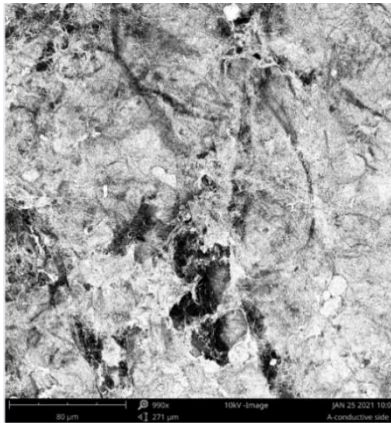


Fig. 13. SEM image AgNWs-cellulose at 990x magnification (own study)
Rys. 13. Obraz SEM czujnika AgNW-celuloza przy powiększeniu 990x (opracowanie własne)

6. Experimental setup for the temperature and moisture sensing

6.1. Experimental setup for moisture sensing

Figure 14 shows the schematic of the experimental setup for moisture sensing. It is a single-jacket plastic chamber. It has a non-removable top lid with three holes: one for immersing the digital thermometer PT-215 with an accuracy of ± 0.5 °C, the second for immersing the working sensor (sensor/sample under investigation), which is connected to the multimeter and the third for immersing purchased digital hygrometer with an accuracy of $\pm 5\%$ RH (relative humidity). The function of the thermometer was to measure the temperature in the container at any given time and to make sure the temperature remained constant when the experiment was running. The function of the commercial digital hygrometer was to measure the amount of relative humidity in

the chamber. Water which was placed onto the heater, and when it is turned into the vapors, valve and vacuum pump is turned on to introduce moisture in the chamber. Moisture was removed by turning on the vacuum pump and closing the valve.

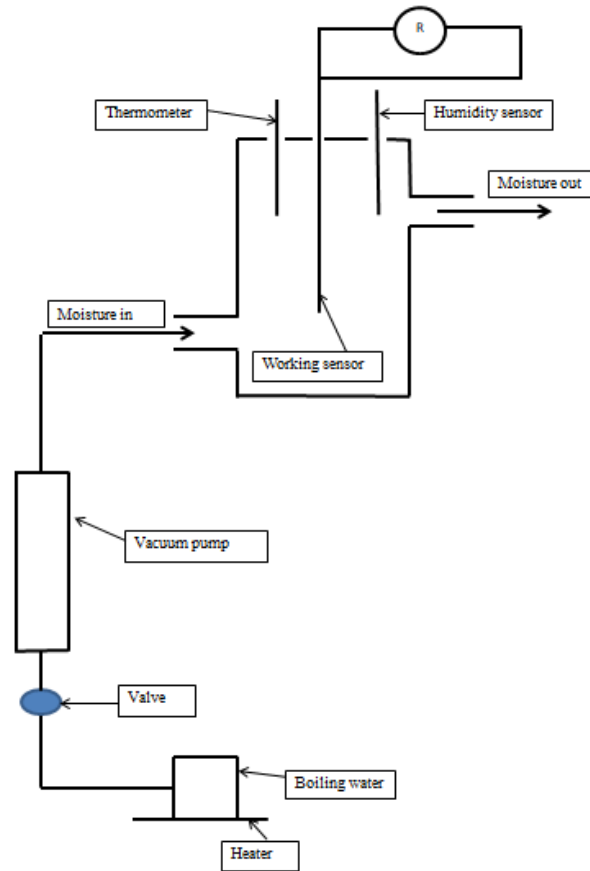


Fig. 14. Schematic of experimental setup for moisture sensing (own study)

Rys. 14. Schemat układu doświadczalnego do wykrywania wilgoci (opracowanie własne)

6.2. Experimental setup for temperature sensing

Figure 15 shows the schematic of experimental setup for temperature sensing. It is a double jacket glass container in which water is circulating. It has removable lid having two holes. From one hole working sensor (sensor/sample under investigation) was immersed which was connected to the multimeter and to the other hole digital thermometer, PT-215 with an accuracy of $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ was immersed to measure the temperature. When lid was closed the temperature inside the container can be varied from 20°C to 80°C by controlling the temperature of the circulating water which is controlled by thermostat.

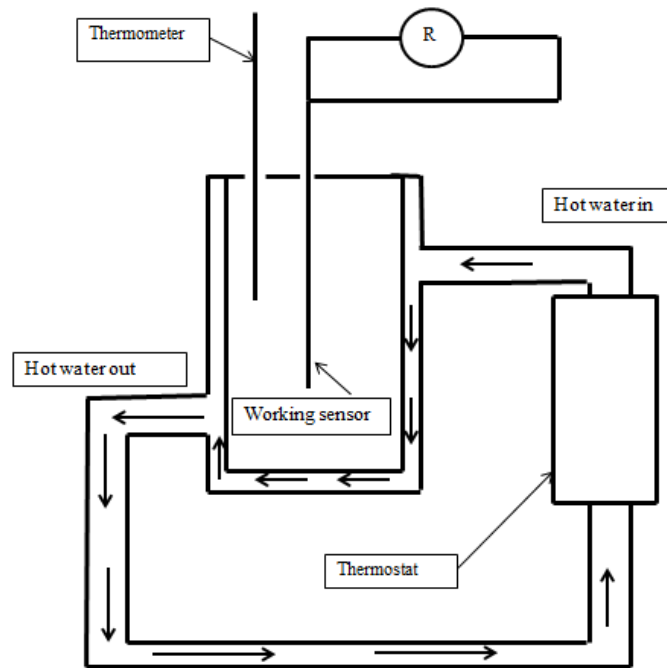


Fig. 15. Schematic of experimental setup for static temperature sensing (own study)

Rys. 15. Schemat układu doświadczalnego do statycznego pomiaru temperatury (opracowanie własne)

7. Results and discussions

7.1. Humidity measurement

The applied sensor and the meticulously designed experimental setup were thoroughly discussed in sections 5 and 6.1 respectively. The relative humidity (RH) was precisely raised from 42% (ambient value) to 90% and then decreased back to 42% at a constant temperature. The corresponding resistance was measured with utmost accuracy using a multimeter. Figure 16 presents the relative sensitivity of the sensor, a key parameter defined by the change in resistance over the original resistance ($\Delta R/R_0$), plotted against time. Initially, for the first 20 min., there was no change in resistance as the sensor was in ambient conditions. However, after 20 min. moisture was introduced using a vacuum pump, leading to a significant change in the sensor's behavior. The outlet of the chamber was closed, allowing moisture to enter but not to exit, creating a controlled environment for experiment.

During the first 5 min. of moisture introduction (from 20 to 25 min.), there was a negligible change in resistance. This was due to the moisture being absorbed by the substrate, with no change in cross-sectional area. From 25 to 35 min. the resistance decreased sharply, with a $\Delta R/R_0$ of 62%.

This was because the sensor material (cellulose) absorbed moisture, causing it to swell and increase in cross-sectional area, leading to a decrease in resistance as per the following equation (1):

$$R = \rho L/A \quad (1)$$

Where: ρ – resistivity of sample, A – area of cross section of sample, L – length of sample

After that, the response becomes horizontal (from 35 till 50 min.) which means there is no change of resistance. This implies that there is a maximum limit to which sample can swell. Once that limit is achieved, the sensor will not swell further, hence no increase of cross-sectional area so resistance remains constant.

After 50 min. moisture was removed from the chamber with the help of a vacuum pump. Initially the resistance remains unchanged for 5 min. (from 50 until 55 min.) and after that resistance increases and comes back to the original value. The reason for this recovery is upon removal of the moisture, de-swelling of the sensor occurs causing an increase in resistance. Figure 17 shows average sensitivity was 63% with good repeatability.

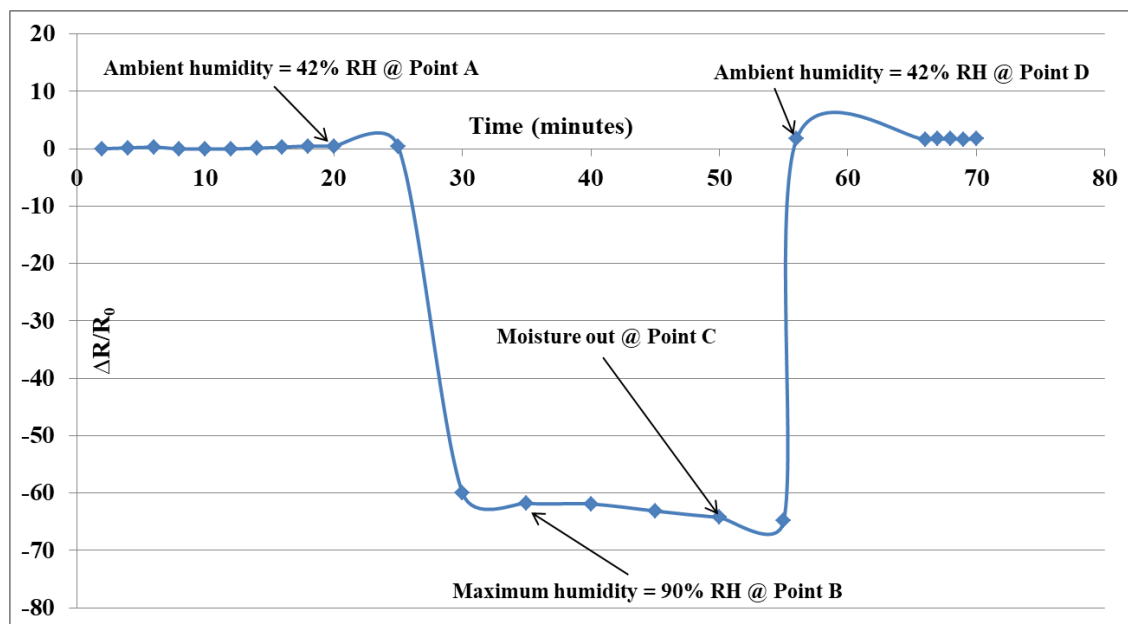


Fig. 16. Relative sensitivity vs. time for AgNWs-cellulose (humidity sensor) (own study)

Rys. 16. Czulość względną w funkcji czasu dla czujnika wilgotności AgNW-celuloza (opracowanie własne)

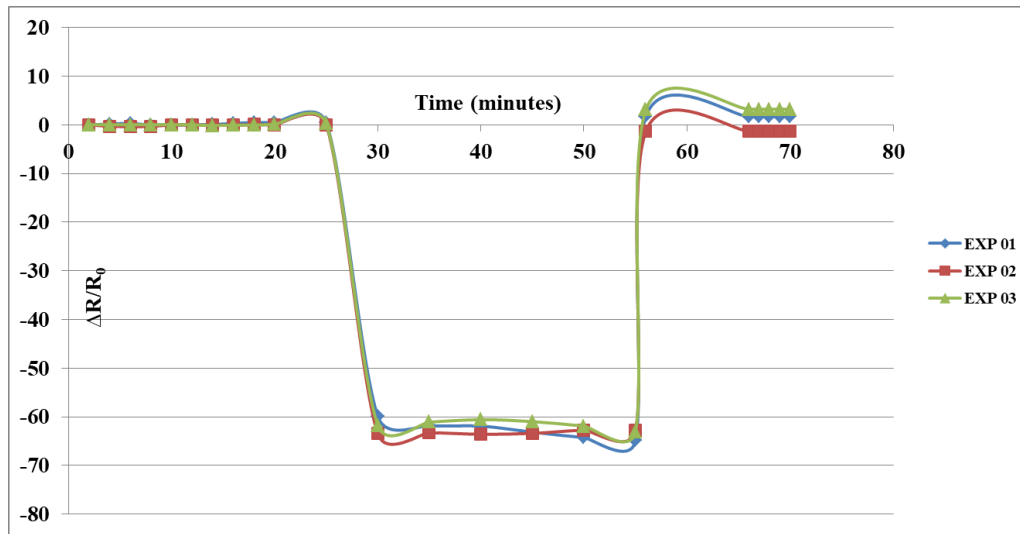


Fig. 17. Relative sensitivity vs. time for AgNWs-celulose showing good repeatability (humidity sensor) (own study)
 Rys. 17. Czułość względna w funkcji czasu dla czujnika wilgotności AgNWS-celuloza (opracowanie własne)

Furthermore, the resistance of a sensor is highly dependent upon the wire-wire and wire-substrate gap, and this gap is greatly influenced by the humidity or temperature. This implies that humidity or temperature can increase or decrease the wire-wire and wire-substrate gap hence resistance changes. This is because when cellulose is exposed to humidity, it swells, and in doing so, water droplets accumulate at the wire-wire and wire-substrate gap. As a result, a capillary force is produced, which improves the wire-wire and wire-substrate gap; hence resistance decreases in the presence of moisture. When the substrate is dried, water vapors are removed from the wire-wire, and the wire-substrate gap capillary force ceases to exist, which causes the wire-wire and wire-substrate gap to increase; hence, resistance increases as shown in Figure 18. [19].

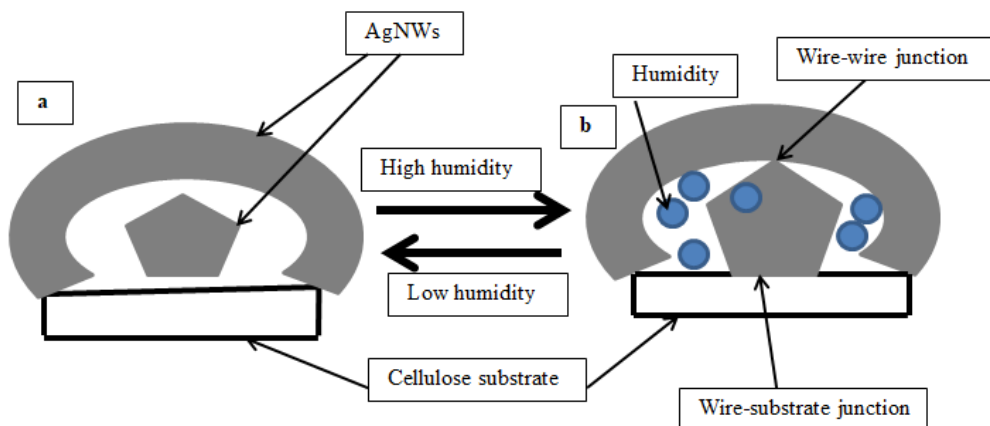


Fig. 18. Schematic representation of effects affecting the electrical conductivity of the humidity sensor [19]
 Rys. 18. Schematyczne przedstawienie efektów mających wpływ na przewodnictwo elektryczne czujnika wilgotności w sytuacji stykowej pomiędzy dwoma nanodrutami srebra pod wpływem wilgotności [19]

7.2. Temperature measurement

Fabrication of sensor and equipment used are already discussed explicitly in sections 5 and 6.2 respectively. The temperature was raised from 30°C to 70°C and cooled back to 30°C at constant humidity (42% RH), and the corresponding resistance was measured by means of a multimeter. Figure 19 shows that when temperature increased, the resistance increased and vice versa, whereas Figure 20 shows an average 76% increase in relative sensitivity over the temperature range, and good repeatability was observed.

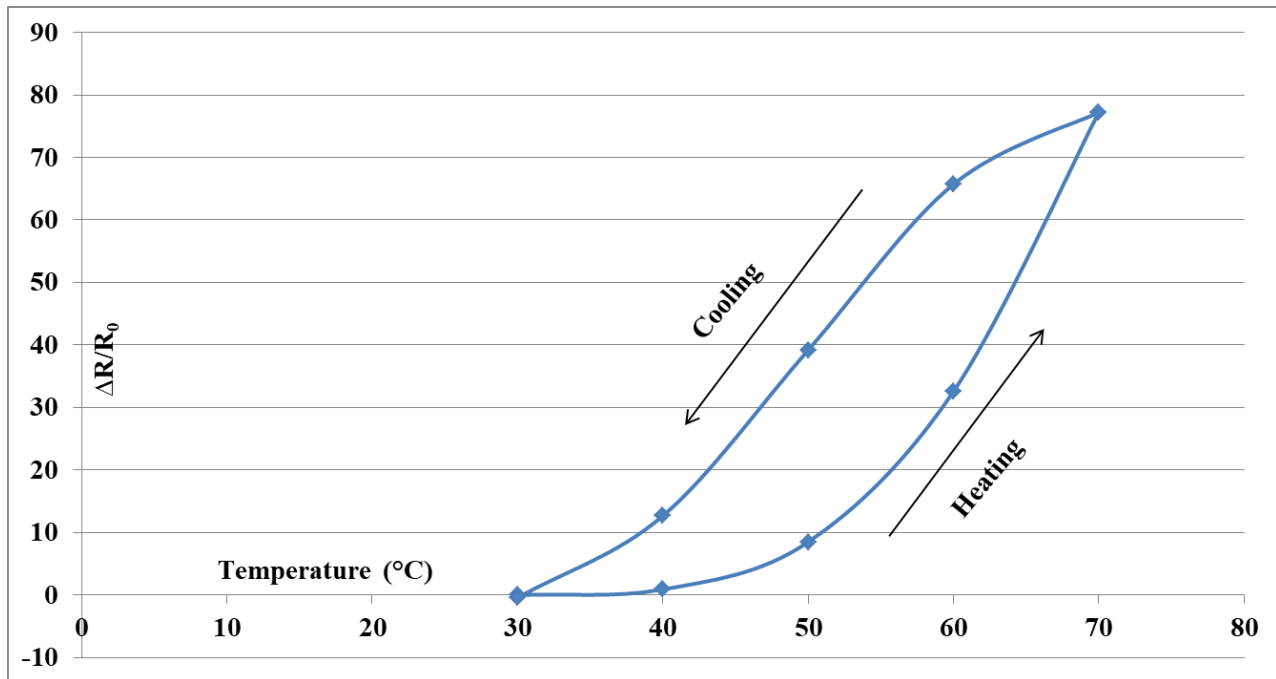


Fig. 19. Relative sensitivity vs. temperature for AgNWs-cellulose (own study)

Rys. 19. Czułość względna w funkcji temperatury czujnika AgNWS-celuloza (opracowanie własne)

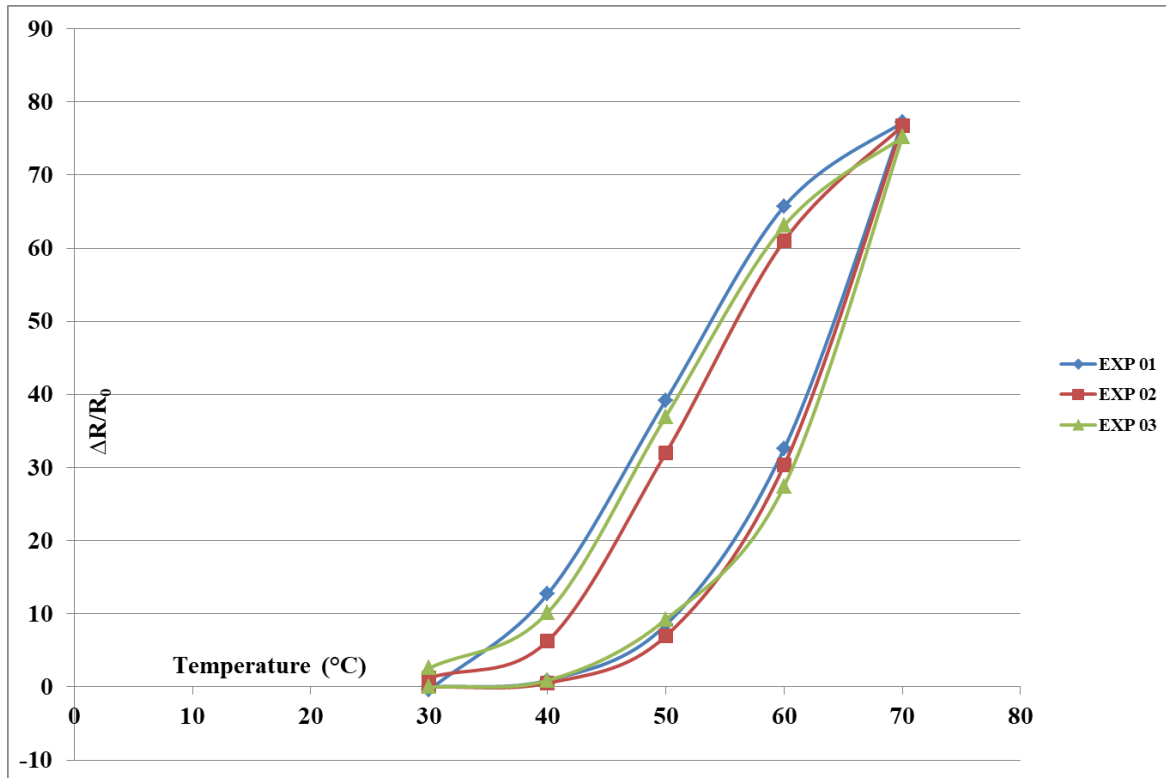


Fig. 20. Relative sensitivity vs. temperature for AgNWs-cellulose showing good repeatability (own source)

Rys. 20. Czułość względna w funkcji temperatury dla czujnika AgNWs-celuloza wykazująca dobrą powtarzalność (źródło własne)

As discussed in the previous section, the resistance of a sensor is highly dependent upon the wire-wire and wire-substrate gap. In this case, resistance increases with the increase in temperature and vice versa. When temperature increases, cross-sectional areas of the substrate change/increase due to thermal expansion of the substrate, not due to swelling (which was the case in the humidity). Here, the plausible explanation is that when temperature increases, the wire-wire and wire-substrate gap also increase (wire-wire and wire-substrate gap deteriorates), hence resistance increases. When temperature decreases, the cross-sectional area of the substrate decreases i.e. returns to its original dimension, which improves the wire-wire and wire-substrate gap, hence resistance decreases and return to its original value as shown in Figure 21.

The fundamental difference between Figures 18 and 21 is the change (increase or decrease) in wire-wire and wire-substrate gap. In case of Figure 18 change in wire-wire and wire-substrate gap depends upon swelling and de-swelling of cellulose substrate whereas in Figure 21 this change depends upon thermal expansion and de-expansion of cellulose substrate.

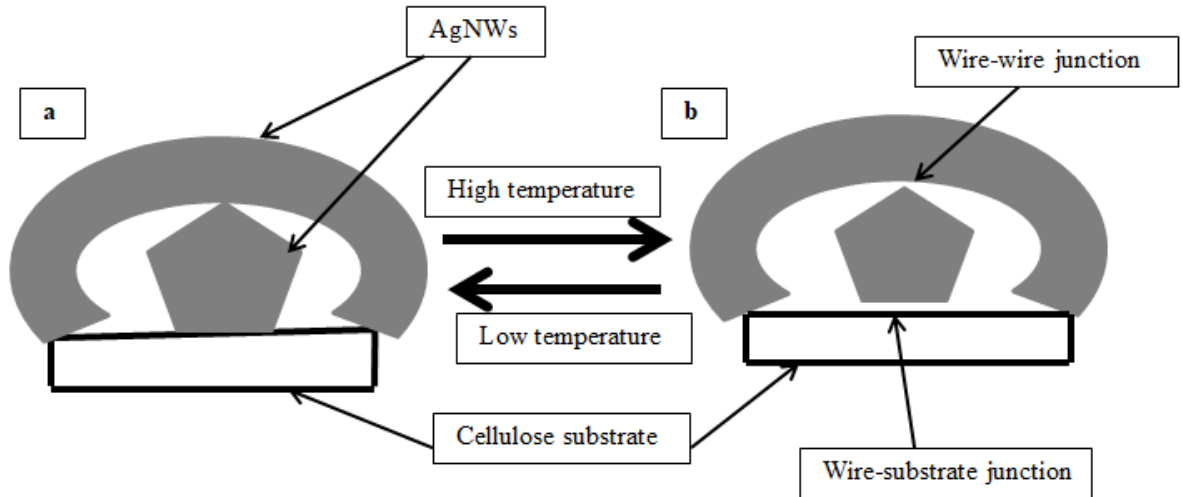


Fig. 21. Schematic of the contact situation between two silver nanowires influenced by temperature [19]
 Rys. 21. Schemat sytuacji stykowej pomiędzy dwoma nanodrutami srebra pod wpływem wilgoci [19]

8. Conclusions

This research aimed to fabricate a flexible dual-purpose AgNWs-cellulose sensor to sense temperature and humidity. AgNWs were synthesized using the polyol process, and the sensor was fabricated using the drop-casting method. When the sensor was exposed to humidity (42% RH to 90% RH), the average sensitivity was - 63%, and in the case of temperature (from 30 °C to 70 °C), the average sensitivity was + 76%. Results were repeatable in both cases. It was evident from the results that change in resistance is highly dependent upon the temperature or humidity, which indirectly depends upon the wire-wire and wire-substrate gap. If this gap increases, resistance increases, and if this gap decreases, resistance decreases. The main mechanism for the change in resistance is increase or decrease of the wire-wire and wire-substrate gap in case of both the sensors.

Bibliography

1. Chen C.Y., Lee W.K., Chen Y.J., Lu C.Y., Lin H.Y., Wu C.C.: Enhancing optical out-coupling of organic light-emitting devices with nanostructured composite electrodes consisting of indium tin oxide nanomesh and conducting polymer. *Adv. Mater.* 2015, 27, 4883–4888.
2. Lee S.J., Kim Y.H., Kim J.K., Baik H., Park J.H., Lee J., Nam J., Park J.H., Lee T.W., Yi G.R.: A roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes. *Nanoscale* 2014, 6, 11828–11834.

3. Lee J., Lee I., Kim T.S., Lee J.Y.: Efficient welding of silver nanowire networks without post-processing. *Small* 2013, 9, 2887–2894.
4. Si W., Liao Q., Hou W., Chen L., Li X., Zhang Z., Sun M., Song Y., Qin L.: Low-Frequency Broadband Absorbing Coatings Based on MOFs: Design, Fabrication, Microstructure and Properties. *Coatings* 2022, 12, 766.
5. Liao Q., Yin Y., Zhang J., Si W., Hou W., Qin L.: In Situ Growth of Nanosilver on Fabric for Flexible Stretchable Electrodes. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 13236.
6. Liao Q., Hou W., Zhang J., Qin L.: Controllable Preparation of Silver Nanowires and Its Application in Flexible Stretchable Electrode. *Coatings* 2022, 12, 1756.
7. Wang D.Y., Chang Y., Lu Q.S., Yang Z.G.: Nano-organic silver composite conductive ink for flexible printed circuit. *Mater. Technol.* 2015, 30, 54–59.
8. Dharmadasa R., Jha M., Amos D.A., Druffel T.: Room Temperature Synthesis of a Copper Ink for the Intense Pulsed Light Sintering of Conductive Copper Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 5, 13227–13234.
9. Narayan J., Bhaumik A., Gupta S., Haque A., Sachan R.: Progress in Q-carbon and related materials with extraordinary properties. *Mater. Res. Lett.* 2018, 7, 353–364.
10. Wang Y., Zhang L., Hou H., Xu W., Duan G., He S., Liu K., Jiang S.: Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater. Sci.* 2021, 56, 173–200.
11. Liao Q., Hou W., Liao K., Chen L., Song Y., Gao G., Qin L.: Solid-phase sintering and vapor-liquid-solid growth of BP@ MgO quantum dot crystals with a high piezoelectric response. *J. Adv. Ceram.* 2022, 11, 1725–1734.
12. Lv Z., Luo Y., Tang Y., Wei J., Zhu Z., Zhou X., Li W., Zeng Y., Zhang W., Zhang Y., et al.: Editable Supercapacitors with Customizable Stretchability Based on Mechanically Strengthened Ultralong MnO₂ Nanowire Composite. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1704531.
13. Abe M., Iba H., Suzuki K., Minamishima H., Hirayama M., Tamura K., Mizuki J., Saito T., Ikuhara Y., Kanno R.: Study on the deterioration mechanism of layered rock-salt electrodes using epitaxial thin films-Li(Ni,Co,Mn)O₂ and their Zr-O surface modified electrodes. *J. Power Sources* 2017, 345, 108–109.
14. Li D., Huang J., Kaner R.B.: Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 135–145.
15. Ye S., Rathmell A.R., Chen Z., Stewart I.E., Wiley B.J.: Metal nanowire networks: The next generation of transparent conductors. *Adv. Mater.* 2014, 26, 6670–6687.
16. Heebo H., Amicucci C., Matteini P., Hwang B.: Mini review of synthesis strategies of silver nanowires and their applications. *Colloid Interface Sci. Commun.* 2022, 50, 100663.
17. Hui Y., Tianrui C., Haifeng W., Shengchi B., Xingzhong G.: One-pot rapid synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive electrodes, *Materials Research Bulletin*, Volume 102, June 2018, Pages 79-85.
18. Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y.: Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence, *Nano Letters* 2003, 3, 7, 955–960.
19. Shanlin L., Danmin L., Nan T., Yuntian L., Chunlang G., Shaobo W., Yongzhe Z.: High-performance temperature sensor based on silver nanowires, *Materials Today Communications* 20 (2019), 100546.

RESEARCH ON FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF DUAL-PURPOSE, SILVER NANOWIRES (AGNWS)-CELLULOSE-BASED DEVICES FOR TEMPERATURE AND HUMIDITY SENSING

Abstract

This research aimed to fabricate a flexible, dual-purpose silver nanowires-cellulose dual-purpose sensor to detect/measure temperature and humidity separately. Silver nanowires were selected due to their excellent electrical and thermal conductivity and high oxidation resistance. The nanomaterial mentioned above was fabricated using a polyol process. Cellulose was applied as substrate due to its good mechanical properties, low cost and ease of handling. Flexible hybrid sensors were fabricated using the drop-casting method. Results showed good repeatability. The average relative sensitivity a key parameter defined by the change in resistance over the original resistance ($\Delta R/R_0$) was observed to be -63% in the case of humidity and +76% in the case of temperature measurements. The sensors presented can be utilized to fabricate flexible electronic systems dedicated to health care.

Keywords: flexibility, silver nanowires, health monitoring, dual purpose sensor, polyol

BADANIA NAD WYTWARZANIEM I CHARAKTERYSTYKĄ DWUFUNKCYJNEGO URZĄDZENIA NA BAZIE NANODRUTÓW SREBRA I CELULOZY DO WYCZUWANIA TEMPERATURY I WILGOTNOŚCI

Streszczenie

Badania miały na celu opracowanie elastycznego, dwufunkcyjnego czujnika do pomiaru temperatury i wilgoci. Jako materiał bazowy wykorzystano nanodrut srebrowy i celulozę. Nanodrut srebrowy wybrano ze względu na ich wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz dobrą odporność na utlenianie. Nanomateriał ten był syntezowany w procesie *polyol*. Jako podłoże zastosowano celulozę ze względu na jej dobre właściwości mechaniczne, niski koszt i łatwość obróbki. Badane czujniki hybrydowe zostały wytworzone metodą *drop casting*. Wyniki charakteryzowały się dobrą powtarzalnością. Średnia czułość względna – kluczowy parametr definiowany przez zmianę rezystancji w stosunku do pierwotnej rezystancji ($\Delta R/R_0$) – wynosiła -63% w przypadku pomiarów wilgotności i +76% w przypadku pomiarów temperatury. Zaprezentowane czujniki mogą być wykorzystane do produkcji elastycznych systemów elektronicznych przeznaczonych dla opieki zdrowotnej.

Słowa kluczowe: elastyczność, nanodrut srebrowy, monitorowanie stanu zdrowia, czujnik dwufunkcyjny, polioliol

Piotr FUDALEWSKI²⁷, Tadeusz PRZYGODA²⁸, Rafał SOŃTA²⁹

WYBRANE RODZAJE POCISKÓW ARTYLERYJSKICH O KALIBRZE 155 [MM]

Wprowadzenie

Kaliber 155 [mm] początek swojej historii wywodzi z Francji, tuż po klęsce tego kraju w wojnie francusko-pruskiej, która była w latach 1870-1871. 2 lutego 1874 r. odbyło się zebranie Komitetu Artylerii, na którym omawiano nowe modele francuskiej artylerii fortecznej oraz oblężniczej. Na spotkaniu tym znalazł się plan działa o kalibrze 16 [cm]. Po kilku następnych spotkaniach już 16 kwietnia 1874 r. Komitet ustalił kaliber działa ostatecznie na 15,5 [cm]. W następnym liście programowym ww. Komitetu z dn. 21.04.1874 r. po raz pierwszy podano już jako kaliber 155 [mm] [14].

W pierwszych latach XXI wieku większa liczba armii NATO przyjęła kaliber 155 [mm] jako wspólny wzorzec. Można stwierdzić, że stanowi to dobry konsensus pomiędzy zasięgiem a destrukcyjną mocą. Ponadto zastosowanie tylko jednego wybranego kalibru symplifikuje logistykę. Rezultat ten wyprowadził całkowite odrzucenie broni artyleryjskiej o większym kalibrze, np. 175 [mm] i 203 [mm], aczkolwiek niektóre armie wykorzystują jeszcze działa o kalibrze 105 [mm] z powodu ich lekkości oraz możliwego uproszczonego transportu [14].

Pocisk odłamkowo-burzący OFdMKM

Nabój typu EOFdMKM do 155 [mm] samobieźnych haubic kalibru 155 [mm] jest kompletowany z pociskami odłamkowo-burzącymi typu OFdMKM wraz z systemem Bi-modularnych ładunków miotających (BMCS) [4].

²⁷ pfudalewski@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

²⁸ tprzygoda@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

²⁹ rsonata@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

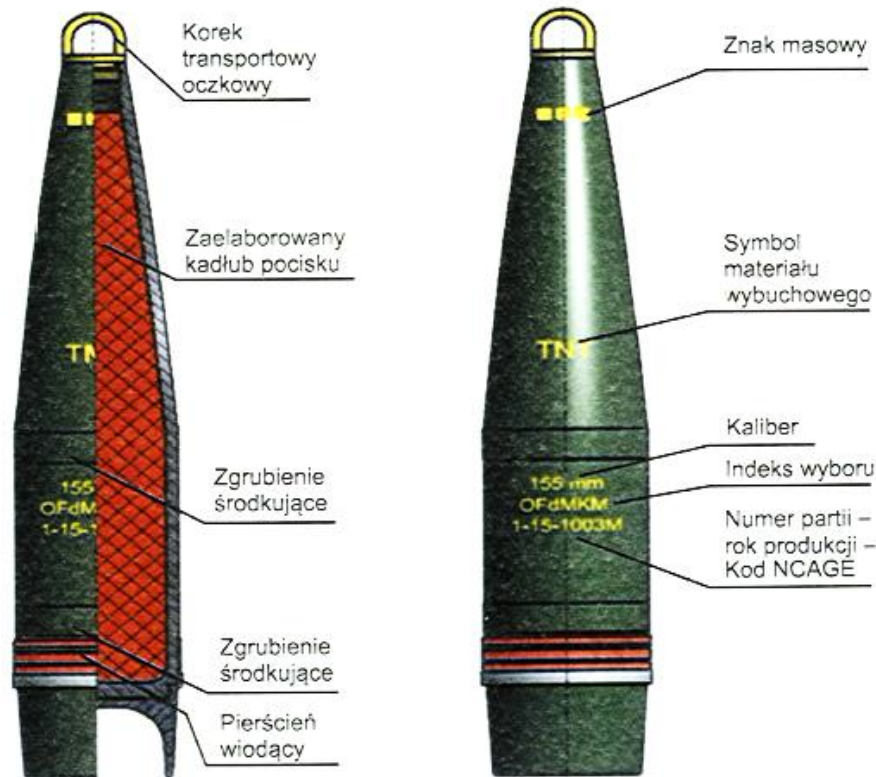
Całość naboju EOFdMKM wraz z pociskiem odłamkowo-burzącym zaliczana jest do grupy T.1-O-I-C.

Naboje o kalibrze 155 [mm] typu EOFdMKM mają zastosowanie oraz przeznaczenie do strzelań z samobieżnej armatohaubicy kalibru 155 [mm] KRAB [4].

W całość naboju EOFdMKM (oraz EOFdMKM DV) z pociskami odłamkowo-burzącymi, czyli OFdMKM (OFdMKM DV), wchodzi: pocisk odłamkowo-burzący OFdMKM (OFdMKM DV), zapalnik uderzeniowy KZ-984, modułowy system ładunków miotających BMCS oraz zapłonnik M 82G [2, 4].

Rolą pocisku OFdMKM, który zaprezentowano na rys. 1, jest wykonywanie zadań ogniowych na dystansach do ok. 30 [km] [4].

Naboje EOFdMKM mają zastosowanie do niszczenia celów o znaczeniu wojskowym lub też do obniżenia gotowości do prowadzenia walki przez siły przeciwnika przez zmniejszenie mobilności [4].



Rys. 1. Pocisk odłamkowo-burzący OFdMKM

Fig. 1. OFdMKM fragmentation and demolition projectile

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, Wład. 84/2023, Warszawa 2023.

Naboje te dają możliwość niszczenia celów stacjonarnych, miejsc, gdzie koncentrują się siły wroga, tzw. ukryć polowych, celów o lekkim opancerzeniu, obiektów o znaczeniu wojskowym oraz innych elementów techniczno-wojskowych. Efekt ten uzyskiwany jest przez oddziaływanie fali uderzeniowej powstającej w trakcie eksplozji pocisku. Działanie to jest także wzmacniane przez wpływ odłamków powstałych z części (fragmentów) kadłuba pocisku oddziałujących na otoczenie [2, 4].

Główną częścią składową naboju EOFdMKM jest pocisk OFdMKM, zapewniający niezbędny efekt oddziaływania fali uderzeniowej oraz działania odłamkowego [4].

Właściwe działanie naboju jest uzależnione głównie od poprawności wykonania poszczególnych jego składowych elementów, a także od poprawności elaboracji pocisku wraz z materiałem wybuchowym.

Do strzelania tymi pociskami wykorzystuje się system Bi-modularnych ładunków miotających, który podzielony jest na dwa moduły: BC-E, dla którego stosuje się go w liczbie 1 lub też 2 sztuk, oraz TC-F, dla którego stosuje się od 3 do 6 sztuk ładunków i wykorzystuje się je do strzelania na większe donośności [4].

Podstawowe dane techniczne pocisku OFdMKM zaprezentowano w tab. 1 [3, 4].

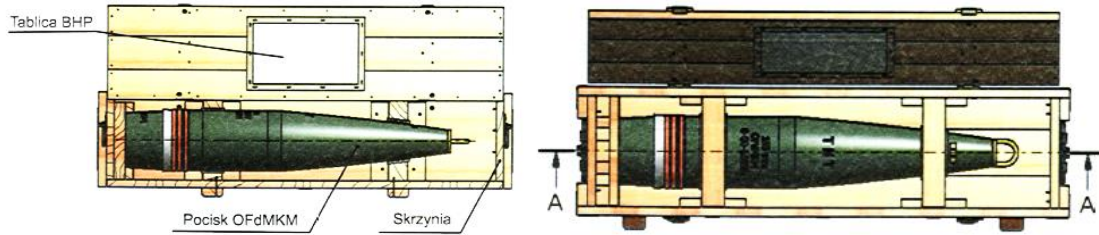
Tabela 1

Podstawowe dane techniczne dla pocisku OFdMKM

Lp.	Nazwa	Dane/typ
1.	indeks pocisku	OFdMKM
2.	typ pocisku	odłamkowo-burzący
3.	kaliber pocisku	155 [mm]
4.	długość pocisku z zapalnikiem	0,905 [m]
5.	długość pocisku bez zapalnika	0,819 [m]
6.	masa pocisku z zapalnikiem KZ-984	40,31 [kg]
7.	masa pocisku bez zapalnika	39,61 [kg]
8.	ładunek wybuchowy	TNT (trotyl)
9.	masa ładunku wybuchowego	10 [kg]
10.	doñość maksymalna	31,15 [km]
11.	uchylenie „w głąb” U_g na donośności maksymalnej	155 [m]
12.	uchylenie „wszerz” U_s na donośności maksymalnej	30 [m]

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Źródło: <https://repo.bg.wat.edu.pl/info/article/WAT9ae902755ce04b37b93392558a3b1eac/> (tylko dla pkt 10-12), [dostęp dn. 8.05.2024 r.], wg [15].

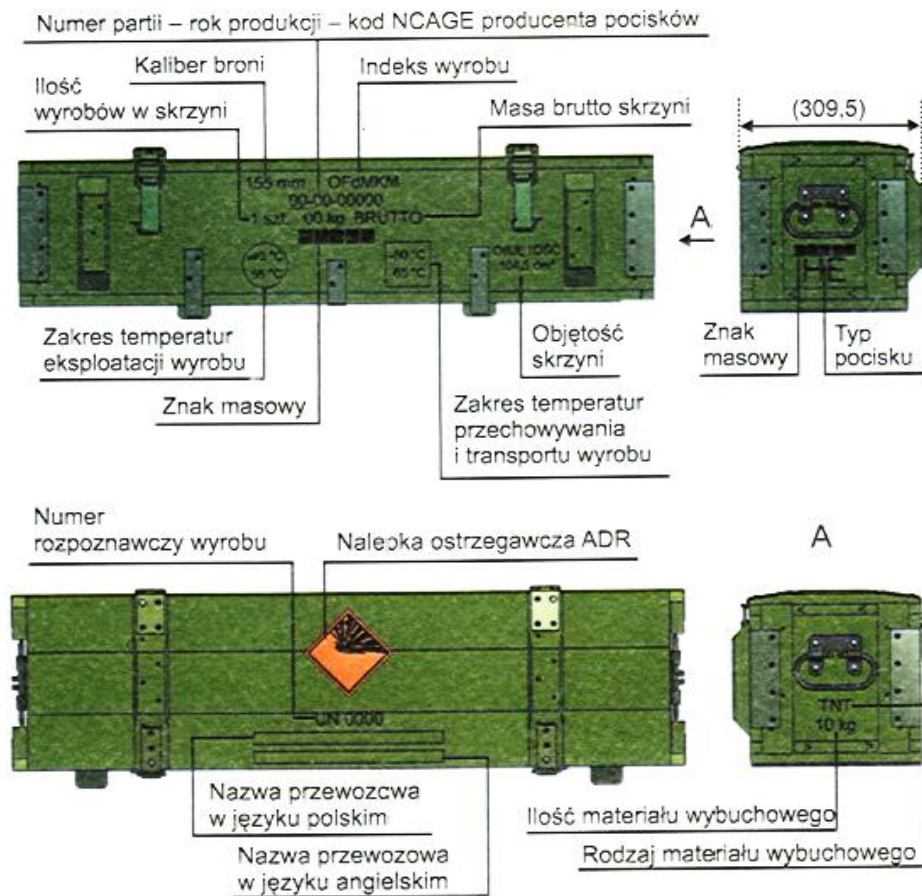


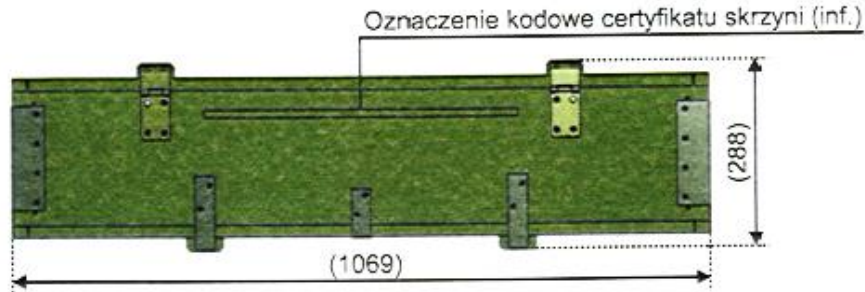
Rys. 2. Sposób pakowania pocisków odłamkowo-burzących OFdMKM

Fig. 2. Method of packing OFdMKM fragmentation and demolition projectiles

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Pociski odłamkowo-burzące OFdMKM pakuje się pojedynczo w skrzynię drewnianą (rys. 2). Pociski te zazwyczaj mają naniesione od 2 do 5 znaków masowych. Pocisk, który jest o masie nominalnej, ma 3 znaki masowe. Oznakowanie skrzyń wraz z pociskami OFdMKM zaprezentowano na rys. 3 [2, 4].





Rys. 3. Metody znakowania skrzyni do pakowania pocisków odłamkowo-burzących OFdMKM i pocisków OFdMKM DV z gazogeneratorem

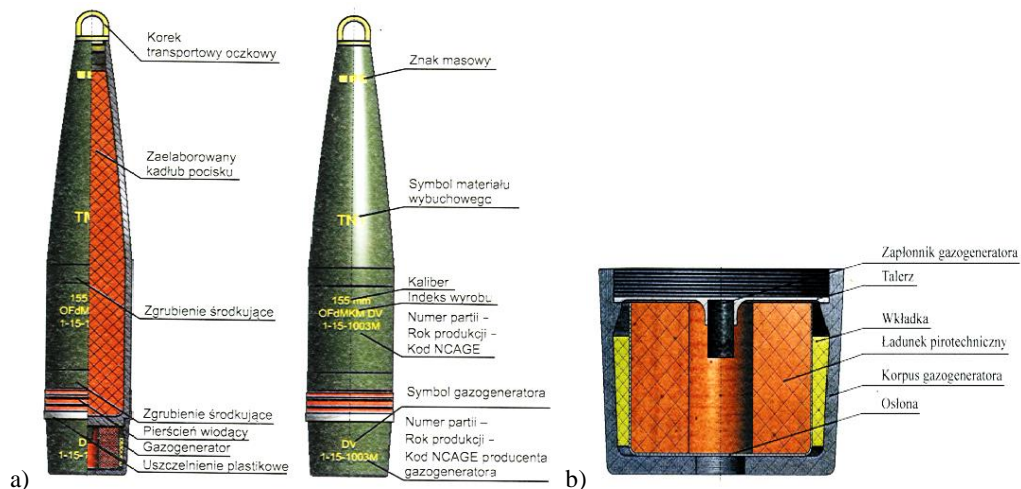
Fig. 3. Methods of marking the packing case of OFdMKM fragmentation and explosive projectiles and OFdMKM DV gas-generator projectiles

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Pocisk odłamkowo-burzący z gazogeneratorem OFdMKM DV

Z kolei rolą pocisku OFdMKM DV, który zaprezentowano na rys. 4, jest wykonywanie zadań ogniowych na dystansach od 20 [km] do ok. 40 [km] [2, 4].

Pociski te mają analogiczne zastosowanie i służą do niszczenia tych samych celów co pociski OFdMKM. Jediną różnicą w ich przypadku jest zastosowanie gazogeneratora.



Rys. 4. a) Budowa oraz oznakowanie pocisku OFdMKM DV, b) gazogeneratory pocisku OFdMKM DV

Fig. 4. a) Construction and marking of the OFdMKM DV projectile, b) gas-generator of the OFdMKM DV projectile

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm naboju z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV, WŁąd. 75/2019, Warszawa 2019.

Zadaniem gazogeneratora jest zmniejszenie wartości oporu dennego, przez co pocisk osiąga większą donośność maksymalną i pozwala razić cele, które są bardziej oddalone [3].

Jak wynika to z rys. 4, gazogenerator składa się z korpusu, wkładki, ładunku pirotechnicznego w osłonie (który jest izolowany od dna kadłuba pocisku tzw. talerzem) oraz zapłonika gazogeneratora. W trakcie strzału ładunki modułowe TC-F powodują inicjację działania zapłonika gazogeneratora, który w następnej kolejności dokonuje inicjacji ładunku pirotechnicznego gazogeneratora, co zmniejsza opory aerodynamiczne dla toru lotu pocisku, a to skutkuje zwiększeniem jego donośności maksymalnej [3].

Podstawowe dane techniczne pocisku OFdMKM zaprezentowano w tab. 2 [2, 3].

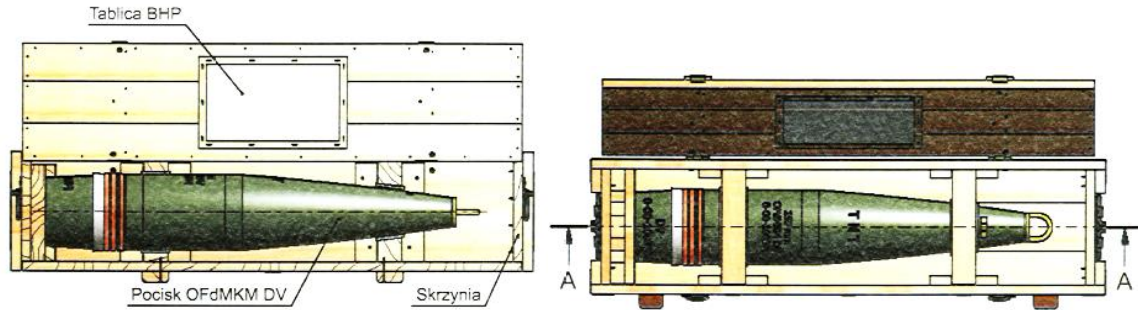
Tabela 2

Podstawowe dane techniczne dla pocisku OFdMKM DV.

Lp.	Nazwa	Dane/typ
1.	indeks pocisku	OFdMKM DV
2.	typ pocisku	odłamkowo-burzący, dalekonośny
3.	kaliber pocisku	155 [mm]
4.	zapalnik	KZ-984
5.	długość pocisku z zapalnikiem	0,914 [m]
6.	długość pocisku bez zapalnika	0,828 [m]
7.	masa pocisku z zapalnikiem KZ-984	43,55 [kg]
8.	masa pocisku bez zapalnika	42,85 [kg]
9.	ładunek wybuchowy	TNT (trotyl)
10.	masa ładunku wybuchowego	10 [kg]
11.	donośność maksymalna	40,57 [km]
12.	uchylenie „w głąb” U_g na donośności maksymalnej.	200 [m]
13.	uchylenie „wszerz” U_s na donośności maksymalnej	40 [m]

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Źródło: <https://repo.bg.wat.edu.pl/info/article/WAT9ae902755ce04b37b93392558a3b1eac/> (tylko dla pkt. 11-13), [dostęp dn. 08.05.2024r.], wg [15].



Rys. 5. Sposób pakowania pocisków odłamkowo-burzących OFdMKM DV

Fig. 5. Method of packing OFdMKM DV fragmentation and demolition projectiles

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Dalekonośne pociski odłamkowo-burzące wyposażone w gazogenerator OFdMKM DV pakuje się pojedynczo w skrzynie z drewna. Pociski te mogą mieć naniesione od 2 do 7 znaków masowych. Pociski o masie nominalnej mają 3 znaki masowe. Znakowanie skrzyń z pociskami OFdMKM DV jest analogiczne do skrzyń dla pocisków OFdMKM i jest widoczne na rys. 3 [2].

Mechaniczny zapalnik uderzeniowy KZ-984

Zapalniki uderzeniowe KZ-984, które są mechaniczne, wykorzystuje się do inicjacji ładunku wybuchowego (TNT), który znajduje się wewnątrz kadłuba pocisku, a jednocześnie do wymuszenia jego defragmentacji. Zapalniki KZ-984 wyposażone są w dwa tryby nastawów: na natychmiastowe działanie, które zezwala na wykorzystanie pocisku po osiągnięciu celu na rażenie odłamkowe, oraz ze zwłoką czasową, dającą oddziaływanie burzące [2].



Rys. 6. Oznakowanie identyfikacyjne indywidualnego opakowania zapalnika oraz cechowanie zapalnika KZ-984

Fig. 6. Identification marking of the individual detonator packaging and marking of the KZ-984 detonator

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Siła rażenia

Siła rażenia pocisku artyleryjskiego to nic innego jak zdolność do niszczenia poszczególnych celów. Dla pocisku odłamkowo-burzącego siłę rażenia określa się zazwyczaj przez stosunek masy przenieszonego ładunku do jego całkowitej masy. Uzyskana w ten sposób wielkość określana jest współczynnikiem napełnienia. Dla pocisków klasycznych wynosi ona od 0,14 do 0,16, dla pocisków ERFB zaś – od 0,19 do 0,20. Aby zwiększyć ten współczynnik, należy zastosować na skorupy bardziej wytrzymałe materiały oraz zoptymalizować grubości ścianek (co oczywiście jest zależne od obciążeń, które zachodzą w trakcie strzału). Z kolei zwiększone działanie odłamkowe można uzyskać przez dobór wybranych gatunków stali na korpus, gdzie następnie dochodzi do defragmentacji po wpływie zainicjowanego wybuchu na sporą ilość odłamków o założonej masie [12].

Na chwilę obecną dość często wykorzystuje się pociski odłamkowo-burzące, które elaborowane są trotylem (TNT) lub jego mieszaniną z heksogenem w stosunku 50:50 albo 40:60, a dodatkowo jeszcze tzw. kompozycją B, czyli mieszaniną trotylu z heksogenem oraz oktogenem [13].

Precyzja trafienia

W czasach obecnych oferowane rozwiązania konstrukcyjne umożliwiają zdolności trafienia zamierzonego celu w granicach 5 [m] (od celu), natomiast promień okręgu, który opisuje 50 [%] trafień, wynosi mniej niż 10 [m] (Circular Error Probable, CEP) [16].

Kiedyś obniżona precyzja trafienia w cel była rekompensowana większą siłą ognia, czyli liczbą wystrzelonych pocisków. W czasach obecnych takie starania są bezcelowe, a można nawet stwierdzić, że są zbyt szkodliwe z taktycznych oraz ekonomicznych przyczyn [8]. Kiedy wystrzeliwuje się więcej pocisków, to:

- wydłuża się czasochłonność pracy żołnierzy obsługujących haubicę, co naraża ją i jej obsługę na wykrycie przez wroga oraz zniszczenie. Obecnie relatywnie tani bezzałogowy statek powietrzny (tzw. dron) może skutecznie unieszkodliwić lub zniszczyć armatohaubicę, której wartość jest dosyć znaczna. Jak pokazuje wojna w Ukrainie, drony o wartości już 2-3 tys. euro skutecznie eliminują czołgi i inny sprzęt nieprzyjaciela;
- zwiększa się zapotrzebowanie na amunicję, a przez to powstaje obciążenie dla oddziałów zaopatrzenia (logistyki) w celu jej dostarczenia i magazynowania tuż przed strzelaniem,

– przede wszystkim zmniejsza się żywotność działa, gdyż duża częstotliwość strzałów, w tym na maksymalne dystanse, gdzie wymagane jest użycie np. 6 ładunków modułowych, generuje większe ciśnienie gazów wylotowych. W takim przypadku konieczna jest częstsza wymiana luf, mechanizmów oraz innych systemów. Tu warto zwrócić uwagę, że producent armatohaubic KRAB (Huta Stalowa Wola) deklaruje wytrzymałość luf na poziomie 1500 strzałów, tymczasem wg wiarygodnych informacji z frontu wojennego w Ukrainie wykorzystywane tam polskie armatohaubice KRAB oddały już po ok. 3500 strzałów bez wymiany lufy [6], nadal zachowując swoją celność [6, 8].

Zastosowanie amunicji precyzyjnej

Intensyfikację efektywności pocisków mających razić cele punktowe udało się osiągnąć przez wprowadzenie systemów ich kierowania na końcowym etapie ich toru lotu (tj. pocisk M712), gdzie czujnik promieniowania laserowego umieszczono w głowicy, a w końcowej fazie jego lotu odbiera on odbitą od celu wiązkę laserową i w ten sposób pocisk sam naprowadza się na cel. Wadami tego pocisku są jego mały zasięg, do ok. 16 [km] przy ślizgowym torze lotu, oraz konieczność podświetlania celu, co niekiedy nie jest realne do spełnienia. [7].

Jednym z przykładów artyleryjskiego pocisku kierowanego jest M982 Excalibur, opracowany przez koncern Raytheon w kooperacji z firmą Bofors. Konstruktorzy tego pocisku zbudowali w tym pocisku taką elektronikę, która jest w stanie przetrwać wysokie przeciążenia oraz ciśnienie powstające przy wystrzeliwaniu pocisku z lufy haubicy [9].

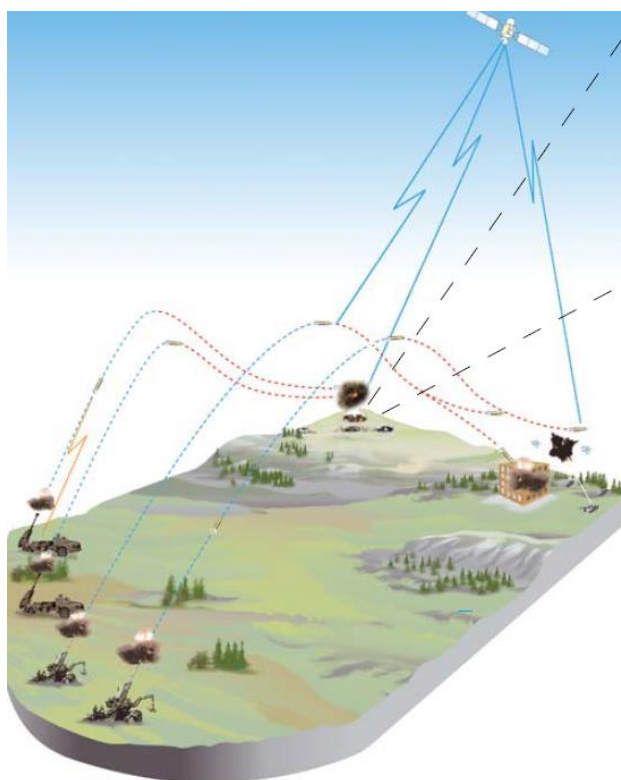
Pocisk M982 Excalibur ma wagę wynoszącą 48 [kg], gdzie 22 [kg] zawiera jego głowica bojowa. Pocisk zawiera moduł odbioru sygnału GPS oraz nawigację inercyjną (INS). Wprawdzie INS jest rozwiązaniem dodatkowym, jednakże przy zapewnieniu mniejszej precyzji pozwala na w pełni autonomiczny lot pocisku bez dostępu do sygnałów z satelity. Istnieje także pocisk Excalibur w wariantcie „S”, mający podwójny układ naprowadzania, wyposażony w dodatkowy moduł, który odpowiedzialny jest za naprowadzenie na odbitą od zamierzonego celu wiązkę z lasera [9].



Rys. 7. Pocisk M982 Excalibur

Fig. 7. M982 Excalibur missile

Źródło: <https://www.baesystems.com/en/product/excalibur--tell-the-round-where-to-go-ndash-and-it-goes-there> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].



Rys. 8. Ilustracyjne przedstawienie toru lotu pocisku Excalibur

Fig. 8. Illustrative representation of the Excalibur missile's flight path

Źródło: <https://www.baesystems.com/en/product/excalibur--tell-the-round-where-to-go-ndash-and-it-goes-there> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].

Zterowanie lotem pocisku M982 Excalibur odbywa się za pomocą wysuniętych powierzchni aerodynamicznych, które uaktywniają się po opuszczeniu przez pocisk lufy haubicy. W ten sposób pocisk może trafić w zamierzony cel z dokładności nawet 4 [m].

W przeciwieństwie do innych pocisków lecących w kierunku celu po tzw. paraboli (krzywej balistycznej) pocisk Excalibur wystrzeliwuje się pod sporym kątem, a następnie osiąga on znaczną wysokość oraz w dalszej fazie lotu, przez użycie powierzchni aerodynamicznych, wytraca tę wysokość, zmierzając w kierunku zamierzonego celu. Nie ma znaczenia, czy pocisk wystrzelono do celu oddalonego o 10, 20 lub 50 [km], gdyż w każdej sytuacji jest on tak samo celny [8].

Pocisk Excalibur pozwala na eliminację celów w każdych warunkach atmosferycznych oraz o każdej porze dnia na dystansach od 40 [km] do ok. 57 [km], co jest uzależnione od wersji pocisku oraz haubicy, jak też od długości lufy liczonej w kalibrach [17].

Stabilizatory oraz stateczniki umożliwiają precyzyjne koordynowanie lotu pocisku w ten sposób, aby mógł on trafić w konkretny cel (zob. rys. 7). System nawigacji bezwładnościowej z jednocześnie połączonym systemem GPS, który jest zabezpieczony przed zakłóceniem sygnału, dały możliwość uzyskania błędu kołowego CEP (Circular Error Probable) nieprzekraczającego 4 [m] niezależnie od odległości oddania strzału. Ostatnie dane producenta określają CEP na wartość nieprzekraczającą 2 [m]. Tu warto zauważyć, że klasyczny pocisk o kalibrze 155 [mm] wystrzelony z haubicy M777 ma CEP ok. 150 [m] przy zasięgu ok. 24 [km]. Zatem przy takim rozrzucie trafienie w cele opancerzone jest dosyć trudne i wówczas wykorzystuje się kilkukrotnie ostrzelanie celu na większej powierzchni, co może przynieść zamierzone rezultaty. Jednakże należy pamiętać, że wiąże się to z większym zużyciem amunicji, niż miałyby to być przy jednorazowym precyzyjnym strzale, a jeśli do tego cel jest w ruchu, to może być wyeliminowany tylko i wyłącznie przy naprowadzeniu pocisku laserowo na cel [17].

Pocisk Excalibur przed jego wystrzeleniem musi zostać zaprogramowany za pomocą przenośnego indukcyjnego urządzenia do nastawu zapalników M1155 EPIAFS (Enhanced Portable Inductive Artillery Fuze Setter). Czas programowania to 4,5-5 [s]. Pocisk Excalibur przed wystrzałem potrzebuje następujących danych: geograficznych o usytuowaniu haubicy oraz celu, kątów startu, prędkości wylotowej oraz małą ilość energii elektrycznej podczas rozruchu. W pocisku jest również możliwość zaprogramowania nie tylko pozycji celu, lecz także sposobu wyzwalania zapalnika (bez dokonywania jego wymiany jak w amunicji klasycznej), tak aby pocisk eksplodował [17].

Kolejnym przykładem na zwiększenie precyzji rażenia jest wyposażenie zwykłej amunicji o kalibrze 155 [mm] w moduł M1156 PGK.

Moduł M1156 PGK (Precision Guidance Kit) opracowano w firmie Alliant Techsystems (obecnie jest to część korporacji Northrop Grumman) i można go używać jako element do kierowania klasycznymi pociskami artyleryjskimi o kalibrze 155 [mm], które stosowane są w systemach M777, M109, a także w PzH 2000 [11].

Moduł M1156 PGK daje możliwości prowadzenia precyzyjnego ognia na dużych dystansach. Błąd trafienia nie jest większy niż 30 [m] bez względu na długość lotu pocisku [10, 11].



Rys. 9. Moduł M1156 PGK

Fig. 9. M1156 PGK module

Źródło: <https://zbiarn.pl/northrop-grumman-dostarczy-kolejne-m1156-pgk/> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].



Rys. 10. Klasyczny pocisk 155 [mm] wraz z modułem M1156 PGK

Fig. 10. The classic 155 [mm] projectile together with the M1156 PGK module

Źródło: <https://defence24.pl/technologie/niemcy-i-usa-lacza-sily-dla-artylirii-dalekiego-zasiegu> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].

Dzięki modułowi PGK rozrzut amunicji artyleryjskiej o kalibrze 155 [mm] jest zmniejszony do ok. 30 [m] [18, 19].

Moduły PGK są zamontowane w miejsce zapalników artyleryjskich. Są one połączeniem funkcji zapalnika artyleryjskiego skonsolidowanego z układem GPS, służącym do naprowadzania pocisku na cel, oraz powierzchniami sterującymi. Według producenta rozrzut przy 155 [mm] amunicji przy oddawaniu strzałów na duże dystanse zmniejsza się z ok. 300 [m] do ok. 30 [m]. Obecnie prowadzone są prace badawcze, które mają na celu zwiększenie odporności modułu na zakłócenia systemu GPS. Dodatkowo rozwijany jest wariant PGK-ER, umożliwiający zwiększoną donośność [18, 19].

Zapalnik modułu PGK waży ok. 1,4 [kg]. Główną zaletą tego rozwiązania są mniejsze koszty niż przy projektowaniu oraz produkcji amunicji specjalnej, kierowalnej [19]. Ponadto za pomocą modułu PGK można przerobić duże ilości standardowej (klasycznej) amunicji artyleryjskiej w amunicję o precyzyjnym rażeniu [18].

W Polsce również prowadzono prace badawcze nad możliwością zwiększenia celności pocisków. Przykładem jest tu program APR (Amunicja Precyzyjnego Rażenia), zastosowana m.in. do pocisków o kalibrze 155 [mm] [16].

W ramach tego programu opracowano amunicję, za pomocą której armatohaubice KRAB mają możliwości rażenia celów pierwszym pociskiem na sporą odległość wraz z dużą dokładnością, sięgającą kilkudziesięciu metrów.

Polska APR 155 [mm] jest naprowadzana laserowo, zatem może być kierowana za pomocą dowolnego podświetlacza, który spełnia wymagania NATO 3733 [13]. Daje to możliwości niszczenia celu już pierwszym pociskiem. Można uznać, że APR 155 [mm] jest równoważnikiem amerykańskiego M982 Excalibur czy też rosyjskiego Krasnopol [14].

Do najistotniejszych komponentów polskiej amunicji należy głowica śledząca polskie ładunki silnika marszowego. Pocisk jest naprowadzany laserowo przez promieniowanie, które jest odbite od celu. Drugą częścią systemu jest także laserowy podświetlacz celu LPC-1, który jest kodowany i w pełni zgodny z systemem NATO oraz pozwala na współpracę z innymi systemami do kierowania ogniem, które stosują inne jednostki wojsk sojusznicych.

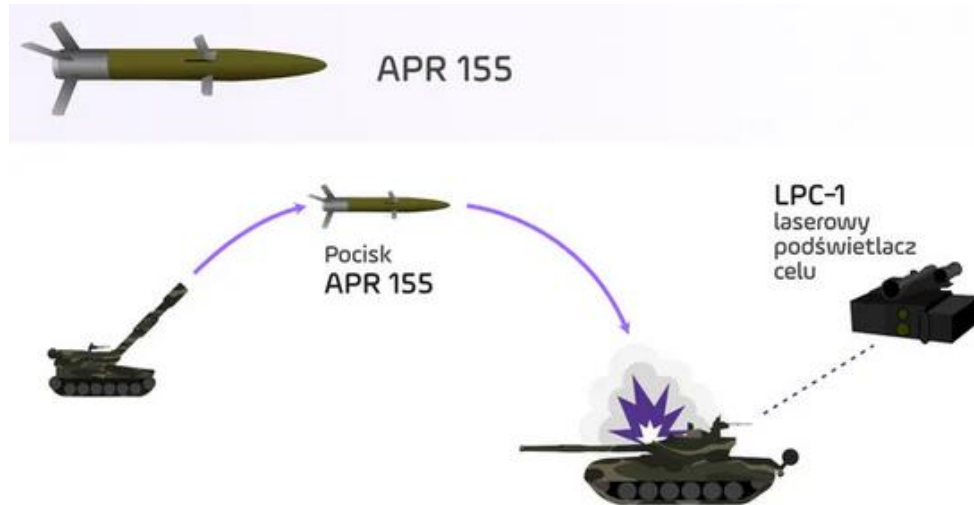
Na dystansie ok. 8,8 [km] pociski trafiały praktycznie w punkt podświetlenia 15-25 [cm] od środka plamki lasera w tarczy o wymiarach 4x4 [m] [12].



Rys. 11. Prototypowy pocisk APR 155 [mm] naprowadzany laserowo

Fig. 11. Prototype APR 155 [mm] laser-guided missile

Źródło: <https://zbiam.pl/artykuly/lipcowe-testy-poligonowe-pirata-i-apr-155/>
[dostęp dn. 8.05.2024 r.].



Rys. 12. Sposób działania pocisków APR 155 [mm]

Fig. 12. Mode of operation of APR 155 [mm] projectiles

Źródło: tech.wp.pl/jeden-pocisk-jedno-trafienie-apr-155-to-polska-amunicja-naprowadzana-laserowo,6891180274776672a [dostęp dn. 08.05.2024r.].

Donośność

Maksymalna donośność pocisku jest uzależniona od jego prędkości początkowej oraz siły oporu aerodynamicznego, która działa na pocisk w trakcie jego lotu. Produkowane współcześnie haubice mają lufy o długości 52 kalibrów oraz wytrzymałość na ciśnienie oddziałujących gazów prochowych wynoszące ponad 400 [MPa] (PzH 2000 nawet ok. 416 [MPa]). Takie parametry pozwalają na wystrzeliwanie pocisków mających prędkość początkową rzędu ok. 950 [m/s] [7].

W przypadku urządzeń „basebleed” (BB), czyli generatora gazów, który jest dołączony do tylnej części pocisku o kalibrze 155 [mm], uzyskano dalszy wzrost zasięgu. W czasie lotu pocisku wypływające gazy powodują zmniejszenie oporu dennego aż o ok. 60 [%]. Zatem zastosowanie tego urządzenia w pociskach typu ERFB generuje wzrost zasięgu o ok. 30 [%] [7].

Obecnie produkowane pociski dalekonośne mają długość większą niż 6 kalibrów oraz pomniejszoną o ok. 50 [%] w stosunku do klasycznych pocisków odłamkowo-burzących wielkością współczynnika dla ich kształtu.

Haubice 155 [mm] wykorzystują do wystrzeliwania pocisków naboje rozdzielnego ładowania. Taka zaleta umożliwia prostą wymianę ładunku miotającego w zależności od wymaganego zasięgu strzelania oraz niezbędnej prędkości początkowej pocisku [7].

Bibliografia

1. Bazela R., Kuśnierz T., Magier M., Pankowski Z.: Analiza tendencji rozwojowych 155 mm amunicji artyleryjskiej, *Czasopismo: Problemy Techniki Uzbrojenia*, tom R. 36, z. 101, Wyd. Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, Warszawa 2007, s. 63-77.
2. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.
3. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm naboju z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV, WŁąd. 75/2019, Warszawa 2019.
4. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm naboju z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM, Dow. Gen. wewn. 47/2016, Warszawa 2016.
5. Beránek J., Lehký L.: Bi-modular Charge System for 155 mm Calibre Ammunition, *Problems of Mechatronics*, 3(9), 2012, pp. 7-16.
6. <https://milmag.pl/ukrainskie-kraby-z-excaliburami/> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
7. <https://defence24.pl/sily-zbrojne/jaka-amunicja-dla-kraba-i-kryla> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
8. <https://tech.wp.pl/cudowna-bron-ukrainskiej-ofensywy-m982-exalibur-trafia-z-50-km,6834197878872736a> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
9. <https://www.baesystems.com/en/product/excalibur--tell-the-round-where-to-go-ndash-and-it-goes-there> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
10. <https://zbiam.pl/northrop-grumman-dostarczy-kolejne-m1156-pgk/> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
11. <https://defence24.pl/technologie/niemcy-i-usa-lacza-sily-dla-artylerii-dalekiego-zasiegu> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
12. <https://tech.wp.pl/jeden-pocisk-jedno-trafienie-apr-155-to-polska-amunicja-naprowadzana-laserowo,6891180274776672a> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
13. <https://defence24.pl/przemysl/mesko-na-mspo-2021-pirat-i-apr-155> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
14. <https://spidersweb.pl/2022/10/polska-amunicja-kalibru-155-mm.html> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
15. <https://repo.bg.wat.edu.pl/info/article/WAT9ae902755ce04b37b93392558a3b1eac/> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
16. <https://zbiam.pl/artykuly/lipcowe-testy-poligonowe-pirata-i-apr-155/> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
17. <https://defence24.pl/sily-zbrojne/excalibur-najlepszy-srodek-na-rosyjskie-czolgi> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
18. <https://defence24.pl/przemysl/amerykanie-zamawiaja-moduly-naprowadzania-dla-amunicji-artyleryjskiej> [dostęp dn. 8.05.2024 r.].
19. https://www.altair.com.pl/news/view?news_id=38073 [dostęp dn. 8.05.2024 r.].

WYBRANE RODZAJE POCISKÓW ARTYLERYJSKICH O KALIBRZE 155 [MM]

Streszczenie

W artykule omówiono wybrane rodzaje pocisków artyleryjskich o kalibrze 155 [mm]. Dokonano charakterystyk klasycznych pocisków OFdMKM z ładunkami odłamkowo-burzącymi oraz OFdMKM DV z ładunkami odłamkowo-burzącymi wykorzystującymi gazogenerator. Ponadto zaprezentowano pocisk dalekiego zasięgu M982 Excalibur oraz moduł M1156 PGK służący do poprawy celności pocisków, który można zastosować także do klasycznych pocisków artyleryjskich. Dodatkowo przedstawiono sposób działania obecnie dostępnego już w Polsce pocisku APR 155 [mm] naprowadzanego na cel laserowo.

Słowa kluczowe: amunicja precyzyjna, kaliber 155 [mm], pocisk OFdMKM, pocisk OFdMKM DV, gazogenerator, pocisk M982 Excalibur, moduł M1156 PGK, APR 155 [mm], naprowadzanie laserem, donośność, CEP, siła rażenia, zapalnik KZ-984

SELECTED TYPES OF ARTILLERY SHELLS OF 155 [MM] CALIBRE

Abstract

The article discusses selected types of artillery shells of 155 [mm] calibre. Characteristics of classical OFdMKM projectiles with fragmentation-burst charges and OFdMKM DV with fragmentation-burst charges using a gas-generator were made. Furthermore, a presentation was made of the M982 Excalibur long-range projectile and the M1156 PGK module for improving projectile accuracy, which can also be applied to classic artillery projectiles. In addition, the operation of the laser-guided APR 155 [mm] missile, which is now available in Poland, was presented.

Keywords: precision ammunition, 155 [mm] calibre, OFdMKM bullet, OFdMKM DV bullet, gas-generator, M982 Excalibur bullet, M1156 PGK module, 155 [mm] APR, laser guidance, yield, CEP, striking power, KZ-984 fuse

Łukasz GAŁECZKA³⁰, Małgorzata MUZALEWSKA³¹, Marek WYLEŻOŁ³²

OPTIMALIZACJA PROCESÓW PRZETWARZANIA SKANÓW 3D KIKUTA PRZEDRAMIENIA NA ZAAWANSOWANE MODELE CAD

Wprowadzenie

W dzisiejszych czasach, gdy postęp technologiczny wkracza do wielu aspektów życia codziennego, sektor protetyki nie pozostaje w tyle. Obniżanie kosztów oraz przyspieszanie procesu produkcji lejów protetycznych są kluczowe dla poprawy dostępności i funkcjonalności protez, co bezpośrednio przekłada się na jakość życia pacjentów. Optymalizacja procesów przetwarzania skanów 3D kikuta przedramienia na zaawansowane modele CAD jest jednym z obszarów, w którym te postępy są szczególnie widoczne [2, 7].

Pierwszym i podstawowym celem optymalizacji jest redukcja kosztów produkcji. Przystępniejsze cenowo protezy otwierają możliwość leczenia dla szerszego grona pacjentów, co jest szczególnie istotne w kontekście globalnych nierówności w dostępie do nowoczesnych rozwiązań medycznych. Dodatkowo skrócenie czasu potrzebnego na wytworzenie lejów protetycznych pozwala na szybsze dostarczanie gotowych rozwiązań pacjentom, co jest kluczowe w przypadkach wymagających szybkiej interwencji. Automatyzacja procesów produkcji w tej dziedzinie pozwala nie tylko na obniżenie kosztów i czasu produkcji, lecz także na zwiększenie precyzji i powtarzalności wykonania. Użycie zaawansowanych systemów CAD w połączeniu z automatyzacją procesów przetwarzania skanów 3D umożliwia tworzenie bardziej zindywidualizowanych i dopasowanych rozwiązań, co bezpośrednio przekłada się na komfort użytkowania protez przez pacjentów [2, 3].

³⁰ lukasz.galeczka@polsl.pl, Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn – RMT6
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt6/>

³¹ malgorzata.muzalewska@polsl.pl, Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn – RMT6
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt6/>

³² marek.wylezol@polsl.pl, Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn – RMT6
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt6/>

Innowacyjność w zakresie materiałów takich jak spieniane filamenty otwiera nowe możliwości w produkcji lejów protetycznych. Te nowe materiały charakteryzują się nie tylko mniejszą wagą, lecz także potencjalnie niższymi kosztami i lepszymi właściwościami amortyzującymi oraz o wysoką przepuszczalnością powietrza i wilgoci, co może znacznie poprawić komfort użytkowania i funkcjonalność protez. Wykorzystanie takich materiałów, wspierane przez zaawansowane technologie projektowania i produkcji, może prowadzić do istotnych usprawnień w produkcji protez [4].

Problem konwersji skanu 3D do programu CAD

Podstawowym problemem jest samo istnienie różnicy między danymi uzyskanymi ze skanowania 3D a wymaganiami i możliwościami programów CAD. Skanery 3D generują modele w formie chmury punktów lub siatek trójkątów, które doskonale oddają kształty zewnętrzne skanowanych obiektów, ale nie zawierają informacji o ich parametrach konstrukcyjnych, które są niezbędne w projektowaniu inżynierskim.

Jednym z głównych wyzwań jest modelowanie powierzchni nieparametrycznych, które często wynikają z przetwarzania danych ze skanera 3D. Modele te są zazwyczaj reprezentowane jako mesh (siatka trójkątów), co utrudnia ich edycję i dalsze wykorzystanie w standardowych programach CAD, które są przeznaczone zwykle do modelowania obiektów geometrycznych. Konieczne jest więc zastosowanie specjalistycznych narzędzi lub dodatkowych etapów obróbki, aby przekształcić te modele w natywne obiekty CAD [6].

Dodatkowym utrudnieniem jest brak parametryzacji w danych wyjściowych z procesu skanowania. Bez jasno zdefiniowanych parametrów, które w projektowaniu CAD odpowiadają za wymiary, tolerancje czy właściwości materiałowe, trudno jest dokonać precyzyjnych modyfikacji lub skalowania elementów, co jest często wymagane przy personalizacji protez.

Ostatnim z problemów jest twardość modeli oraz ich parametryzacja, czyli dostosowanie skanowanych danych do sztywnych wymogów projektowych używanych w CAD. Twardość dotyczy trudności w modyfikacji skomplikowanych geometrii bez ich uszczerbku, co jest wyzwaniem przy modelach otrzymywanych ze skanów 3D, które często wymagają znacznej elastyczności w procesie adaptacji. Parametryzacja z kolei wymaga przekształcenia danych, które często są tylko aproksymacją rzeczywistych kształtów w dokładne, matematycznie opisane formy, które mogą być efektywnie wykorzystane w procesach inżynierskich [4].

Rozwiązanie problemu konwersji skanu do pliku parametrycznego manualnie i automatycznie

Manualna metoda konwersji siatki mesh do NURBS (Non-Uniform Rational B-Splines), stosowana w programach takich jak Rhinoceros 3D (Rhino) i Autodesk AutoCAD, jest konwencjonalnym podejściem do przetwarzania danych 3D, które pozwala na precyzyjne i szczegółowe modelowanie zaawansowanych geometrii. Ta technika polega na ręcznym wykorzystaniu narzędzi do transformacji nieregularnych siatek mesh, które doskonale oddają zewnętrzne kształty skanowanych obiektów, w gładkie i precyzyjnie zdefiniowane powierzchnie NURBS [1, 6].

NURBS (Non-Uniform Rational B-Splines) to matematyczny model używany w grafice komputerowej do generowania i reprezentowania krzywych oraz powierzchni. W kontekście CAD NURBS są szczególnie wartościowe, ponieważ oferują dużą elastyczność i precyzję w modelowaniu zarówno prostych, jak i skomplikowanych kształtów. Krzywe NURBS są parametryczne, co oznacza, że ich kształt można łatwo zmieniać (również lokalnie) przez zmianę wartości ich parametrów (np. punktów kontrolnych). To właśnie te właściwości sprawiają, że są one bardzo przydatne do tworzenia dokładnych, łatwo edytowalnych modeli CAD, które są potrzebne m.in. w protetyce [6].

Rhinoceros 3D, znany potocznie jako Rhino, to zaawansowany program grafiki trójwymiarowej, który został wyspecjalizowany w tworzeniu, edycji, analizie i translacji krzywych, powierzchni oraz ciał stałych w modelach NURBS. Rhino jest ceniony za swoją wszechstronność i precyzję, co czyni go przydatnym narzędziem do zastosowań w protetyce, przemyśle motoryzacyjnym, projektowaniu produktów, a także w architekturze i inżynierii. Rhino oferuje m.in. narzędzie „MeshToNurb”, które przekształca siatkę mesh w powierzchnie klasy NURBS. Dzięki temu użytkownicy mogą przekształcić zeskanowane obiekty 3D, które są zazwyczaj zapisywane jako siatki trójkątów, w parametryczne modele NURBS. Wynikowa powierzchnia NURBS jest w pełni edytowalna i może być używana w bardziej zaawansowanych operacjach inżynierskich i projektowych. Proces ten jest szczególnie wartościowy, gdyż pozwala na zachowanie szczegółów złożonych form zeskanowanych obiektów i ich dalsze precyzyjne modelowanie [5].

Autodesk AutoCAD to jeden z najbardziej rozpoznawanych programów CAD, który służy do projektowania i rysowania dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) modeli. AutoCAD jest stosowany w wielu branżach, w tym w architekturze, inżynierii, budownictwie oraz projektowaniu produktów. AutoCAD, chociaż głównie znany z funkcji rysunkowych i modelowania 2D, również oferuje wsparcie dla modelowania NURBS. Użytkownicy mogą

tworzyć i edytować krzywe NURBS, które są istotne dla konwersji danych typu siatka trójkątów do modeli CAD. AutoCAD umożliwia stosowanie krzywych NURBS do definiowania skomplikowanych powierzchni, które można następnie wykorzystać do tworzenia bardziej złożonych form 3D. Funkcje te są użyteczne przy konwersji i integracji siatek trójkątów z tradycyjnymi metodami projektowania CAD, co pozwala na bardziej zintegrowane i precyzyjne projektowanie [1].

System Rhinoceros 3D (Rhino), ceniony za swoją wszechstronność i precyzję, jest idealnym narzędziem dla protetyki, przemysłu motoryzacyjnego, projektowania produktów, architektury i inżynierii. Funkcja MeshToNurb umożliwia precyzyjną konwersję modeli mesh na modele NURBS, zachowując złożone szczegóły i pozwalając na dalsze dokładne modelowanie. Wynikowe geometrie NURBS są w pełni edytowalne, co ułatwia zaawansowane operacje inżynierskie i projektowe. Autodesk AutoCAD, wspierający modelowanie NURBS, pozwala na definiowanie skomplikowanych powierzchni i tworzenie bardziej złożonych form 3D, co jest użyteczne przy integracji skanów mesh z tradycyjnymi metodami projektowania CAD, umożliwiając bardziej zintegrowane i precyzyjne projektowanie [5].

Mimo zalet programy tego typu mają też swoje wady. Oba programy, Rhino i AutoCAD, charakteryzują się stromą krzywą uczenia się z powodu swoich zaawansowanych i kompleksowych funkcji, co może stanowić barierę dla nowych użytkowników lub osób niezaznajomionych z oprogramowaniem CAD. Użytkownicy mogą napotkać trudności w opanowaniu wszystkich funkcji niezbędnych do efektywnego wykorzystania możliwości programu, co wymaga czasu i często dodatkowych szkoleń [5].

Automatyzacja procesu dopasowywania przekonwertowanych danych do wymagań druku 3D jest potencjalnie możliwa, jednak wymaga zintegrowania dodatkowych narzędzi i skryptów. Rhino i AutoCAD mogą być skonfigurowane do pracy z automatycznymi skryptami, które przyspieszają przygotowanie modeli do druku 3D, np. przez automatyczne generowanie wsporników czy optymalizację geometrii pod kątem procesu drukowania. Takie rozwiązania znacznie usprawniają produkcję prototypów i końcowych produktów, minimalizując jednocześnie błędy manualne i skracając czas przygotowania modeli.

Innym podejściem do tego tematu jest zastosowanie automatyzacji całego procesu na rzecz konwersji skanu do użytkowego modelu. Ze względu na możliwość wykorzystania plików .obj w celu uzyskania chmury punktów i dalszej pracy w macierzy możemy wykorzystać język Python do automatyzacji tego procesu. W tym przypadku mówimy o możliwości wykorzystania konkretnych bibliotek do konwersji pliku do chmury punktów, a następnie do konwersji ich w osi Z oraz wytyczenia splinów, które następnie można wykorzystać w programie typu Autodesk Inventor w generowaniu modeli powierzchniowych. Python, jako bardzo popularny język programowania, pozwala nam na zastosowanie bibliotek takich jak Open3D i PyMesh w procesie

konwersji siatki mesh do splinów, a następnie do modelu powierzchniowego w formacie DXF, otwiera szerokie możliwości dla precyzyjnej obróbki i modelowania danych 3D. Obydwie biblioteki dostarczają zaawansowanych narzędzi, które można wykorzystać do automatyzacji i usprawnienia tego procesu, szczególnie w kontekście projektowania inżynierskiego i prototypy.

Open3D to nowoczesna biblioteka służąca do pracy z danymi 3D, która oferuje szeroki zakres funkcjonalności do przetwarzania chmury punktów, siatek mesh oraz danych z głębokości. Kluczowe funkcje Open3D użyteczne w konwersji mesh do splinów i modeli powierzchniowych obejmują [8]:

- przetwarzanie siatki trójkątów: Open3D ma narzędzia do czyszczenia, naprawy i uproszczenia wspomnianych siatek, co jest fundamentalne przed ich konwersją do innych formatów;
- estymację normalnych: możliwość estymacji normalnych dla punktów mesh jest kluczowa dla dalszego precyzyjnego modelowania powierzchni;
- triangulację: tworzenie struktur triangulacyjnych, które mogą być podstawą do tworzenia krzywych i splinów.

PyMesh to biblioteka skoncentrowana na manipulacji i przetwarzaniu geometrii mesh, która idealnie nadaje się do zastosowań wymagających wysokiej dokładności, jak przetwarzanie danych medycznych czy inżynierskich. Funkcje PyMesh przydatne w omawianym procesie to [8]:

- konwersja danych: PyMesh umożliwia efektywne przekształcanie siatek trójkątów w formaty, które mogą być łatwiej przetwarzane przez narzędzia CAD, w tym do krzywych i krzywych splajnowych;
- operacje „boolean”: umożliwiają skomplikowane modyfikacje i kombinacje siatek trójkątów, które mogą być potrzebne przy tworzeniu bardziej skomplikowanych form splinów;
- optymalizacja siatki: PyMesh oferuje narzędzia do optymalizacji siatek, co poprawia jakość danych przed ich konwersją do modeli powierzchniowych.

Automatyzacja dopasowania skanów 3D do wymagań druku 3D może znacząco przyspieszyć i uprościć proces przygotowania modeli. Wykorzystanie języka Python i jego bibliotek, takich jak Open3D i PyMesh, otwiera nowe możliwości w zakresie przetwarzania i przygotowania danych do druku. Te biblioteki pozwalają na efektywną manipulację i optymalizację geometrii mesh, co jest kluczowe przed ich konwersją do formatów przyjaznych dla technologii druku 3D.

Dodatkowo wiele współczesnych slicerów, które są programami przygotowującymi modele do druku 3D, jest programowanych w języku Python. Dzięki temu można zintegrować skrypty tego języka bezpośrednio z procesem slicing, automatyzując takie zadania jak generowanie wsparć, optymalizacja wypełnienia czy dostosowywanie ustawień druku do specyficznych cech modelu. Integracja tych narzędzi z automatyką slicerów umożliwia tworzenie kompleksowych przebiegów generowania obiektów, które mogą działać z minimalnym udziałem użytkownika, zwiększając efektywność i skracając czas przygotowania od skanu do gotowego wydruku.

Automatyzacja generowania struktur wsadowych

Generator modeli kikuta przedramienia w biomedycznej inżynierii protetycznej odgrywa kluczową rolę w automatyzacji procesu przetwarzania danych skanowanych 3D na zaawansowane modele parametryczne. Jest zaprojektowany tak, aby integrować zarówno geometrię kikuta, jak i specyficzne modele twardości, które odpowiadają naturalnym odpowiedziom tkanki ludzkiej. Wprowadzenie tych dwóch aspektów w jednym modelu pozwala na precyzyjne dostosowanie właściwości mechanicznych przyszłych protez do indywidualnych potrzeb użytkowników.

Ten zaawansowany generator wykorzystuje dane z arkuszy kalkulacyjnych, które zawierają szczegółowe informacje na temat wektorów poszczególnych punktów na warstwie modelu. Dzięki temu może automatycznie generować różnorodne modele, co pozwala na przeprowadzanie szeroko zakrojonych testów różnych wersji prototypów w krótkim czasie. To z kolei przyspiesza proces iteracji i optymalizacji modeli protetycznych, umożliwiając szybsze dostosowanie do specyficznych wymagań pacjentów (rys. 1).

Dodatkowo generator ten wspiera procesy adaptacyjne przez możliwość wprowadzenia zmian w parametrach modeli bez konieczności ręcznej modyfikacji każdego elementu. To znacząco zwiększa efektywność testowania i analizowania różnych konfiguracji twardości oraz geometrii protezy, co jest kluczowe przy ocenie ich funkcjonalności i komfortu użytkowania.

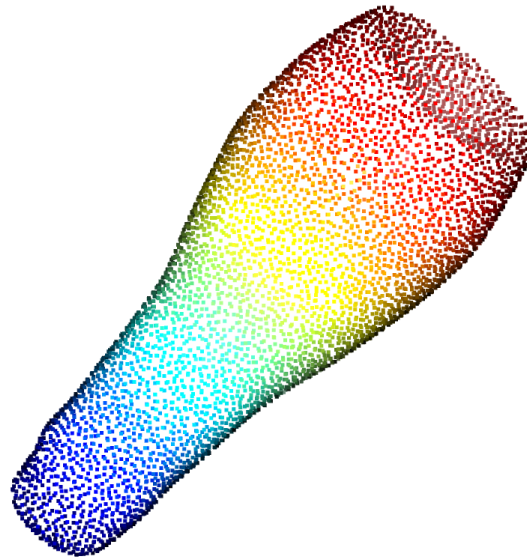


Rys. 1. Wygenerowany model powierzchniowy kikuta przedramienia
Fig. 1. Generated surface model of the forearm stump

Konwerter modelu mesh do geometrii opartej na danych parametrycznych

Proces tworzenia modeli protetycznych rozpoczyna się w środowisku JMS Studio, gdzie zaawansowane skanery 3D dokładnie rejestrują kształt i rozmiar kikuta przedramienia pacjenta. Po zakończeniu skanowania obraz trójwymiarowy jest eksportowany do formatu .obj, który jest szeroko kompatybilny i umożliwia przenoszenie danych pomiędzy różnymi systemami aplikacjami. Uproszczeniem jest wykorzystywanie generatora w ramach szybszego testowania kolejnych skanów kikuta. Proces pozyskania pacjenta w tym przypadku jest żmudny, długotrwały i obciążający. Jednak użycie generatora parametrycznych modeli kikuta pozwala na trafniejsze porównanie większej liczby gotowych obiektów.

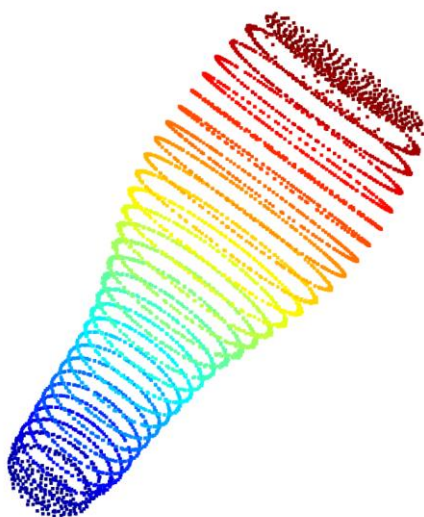
Kolejny etap to wczytanie pliku .obj do środowiska programistycznego Python, gdzie specjalnie opracowane skrypty analizują dane i przekształcają je w chmurę punktów. Ta reprezentacja danych jest niezwykle przydatna, gdyż pozwala na dokładne obserwacje i transformacje przestrzenne, które są niezbędne w dalszym procesie projektowania (rys. 2).



Rys. 2. Wczytana chmura punktów – liczba punktów $n=5000$
Fig. 2. Loaded point cloud – number of points $n=5000$

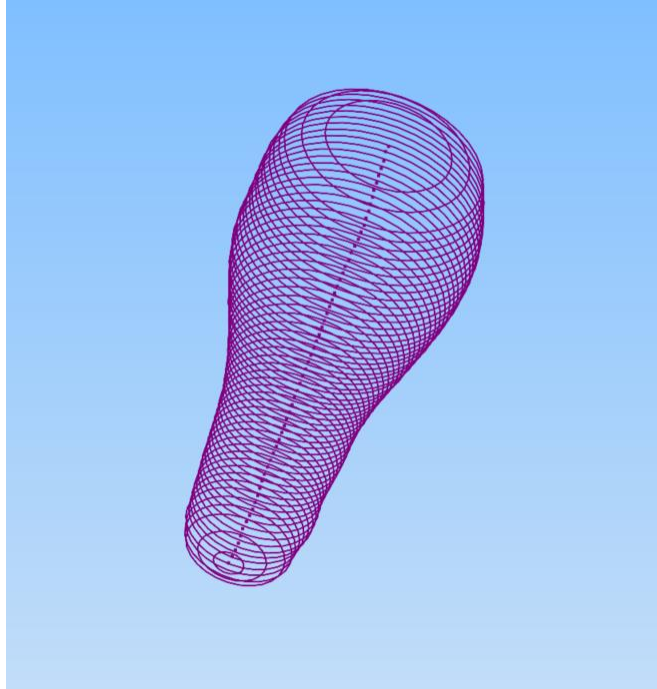
Aby uzyskać odpowiednią precyzję, chmura punktów jest następnie segmentowana wzdłuż osi Z. Dzięki temu na każdej wydzielonej płaszczyźnie XY możliwe jest wykreślenie krzywych splajniowych, które przechodzą przez wyselekcjonowane punkty. To krytyczny krok w procesie, jako że krzywe te stają się podstawą dla końcowego modelu protetyki. Na tym etapie istotne jest

również odfiltrowanie wszelkich anomalii – punktów odstających, które mogłyby zakłócić dokładność modelu (rys. 3).



Rys. 3. Wczytana chmura punktów podzielona w osi Z – skok w $z=1\text{mm}$
Fig. 3. Loaded point cloud divided in Z axis – step in $z=1\text{mm}$

W systemie Autodesk Inventor zaimportowany plik DXF służy jako szkic, na podstawie którego opracowywany jest trójwymiarowy model protetyczny. Spliny z pliku DXF są używane do utworzenia precyzyjnych profili 3D, które następnie są wykorzystywane do modelowania powierzchni protetyki. W tym środowisku można wykonać wiele operacji modelowania, takich jak przeciąganie powierzchni (lofting) lub wygładzanie, aby uzyskać pożądany kształt i dopasowanie protezy (rys. 4).

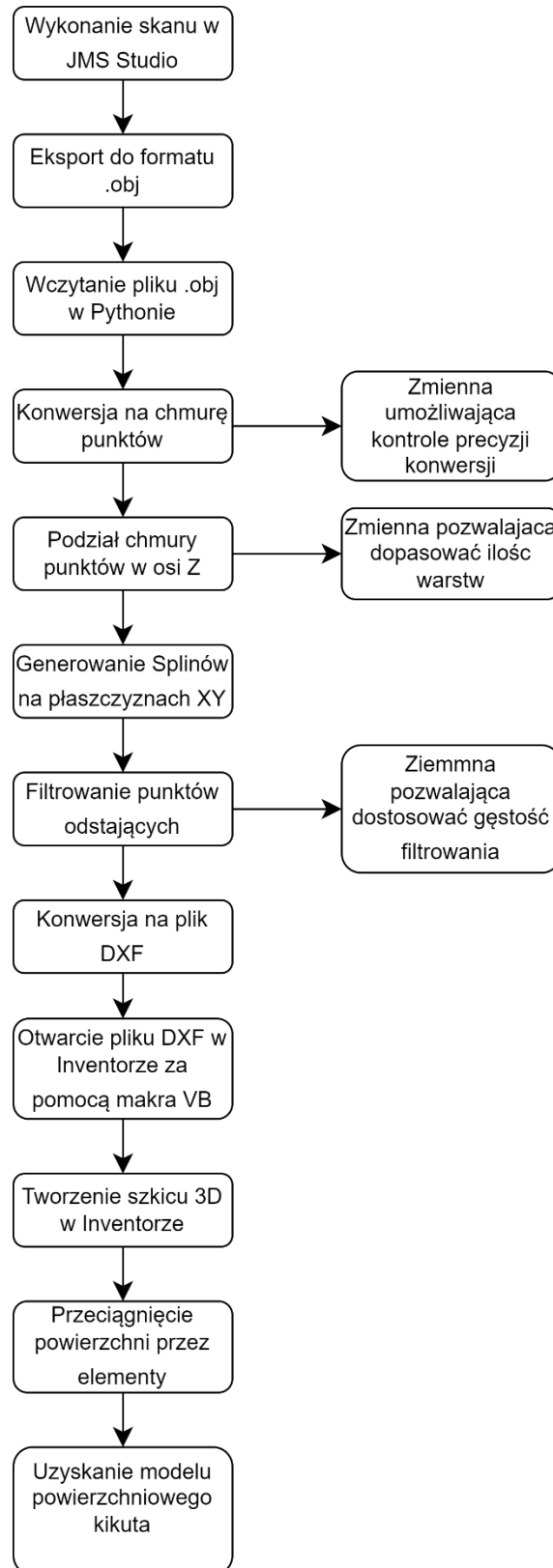


Rys. 4. Plik DXF zaimportowany do programu Autodesk Inventor

Fig. 4. DXF file imported into Autodesk Inventor

Końcowy etap obejmuje szczegółową weryfikację modelu, aby upewnić się, że wszystkie cechy anatomiczne zostały wiernie odwzorowane, a właściwości mechaniczne – takie jak twardość i elastyczność materiału – są optymalnie dostosowane do potrzeb użytkownika końcowego. Możliwość tak precyzyjnego modelowania i testowania prototypów w środowisku cyfrowym znacznie przyspiesza proces produkcyjny i pozwala na szybkie wprowadzenie modyfikacji na każdym etapie projektowania, co jest niezwykle ważne w dziedzinie protetyki, gdzie indywidualne dopasowanie do potrzeb pacjenta jest kluczowe dla funkcjonalności końcowego produktu.

Proces ten nie tylko znacząco skraca czas potrzebny na produkcję indywidualnie dopasowanych protez, lecz także pozwala na dokładniejsze ich testowanie i optymalizację, co ostatecznie przekłada się na lepszą jakość życia użytkowników. Automatyzacja i cyfryzacja etapów produkcji umożliwiają również łatwe skalowanie i adaptację do różnych wymagań i sytuacji, co jest ogromną wartością w szybko rozwijającej się dziedzinie inżynierii biomedycznej (rys. 5).



Rys. 5. Algorytm programu wraz z kluczowymi zmiennymi parametryzującymi plik
 Fig. 5. Program algorithm with key variables parameterizing the file

Testowanie działania programu wraz z oceną procesu

W kontekście testowania programu do przetwarzania skanów 3D na modele CAD istotną obserwacją jest korelacja między zwiększaniem precyzji a jakością oraz dokładnością wynikowych skanów. Zwiększając rozdzielczość chmury punktów, można uzyskać modele o wyższej szczegółowości, które lepiej odzwierciedlają skomplikowane geometrie i niuanse anatomiczne kikuta. Jest to niezmiernie ważne w zastosowaniach protetycznych, gdzie dokładne odwzorowanie kształtu kikuta jest kluczowe dla komfortu pacjenta i funkcjonalności protezy.

Jednak zwiększenie precyzji niesie ze sobą również konieczność pewnych kompromisów. Po pierwsze, wzrost dokładności danych skanowania prowadzi do zwiększenia objętości danych do przetworzenia, co bezpośrednio wpływa na czas potrzebny na obróbkę każdej chmury punktów w programie. Po drugie, proces generowania modelu powierzchniowego, który jest niezbędny do utworzenia ostatecznego modelu CAD, staje się bardziej czasochłonny. Rozwiązanie ma swoje zalety:

- wierność modelu: wierniejsze odwzorowanie szczegółów kikuta przedramienia, co jest istotne dla funkcjonalności protetycznej;
- lepsza adaptacja: możliwość dopasowania protezy do indywidualnych cech anatomicznych użytkownika;
- optymalizacja funkcjonalności: zwiększenie komfortu i poprawa wydajności protezy dzięki dokładniejszym pomiarom.

Jednak mimo wysokiej funkcjonalności samo zwiększanie dokładności ma też wady:

- dłuższy czas przetwarzania: większa ilość danych do analizy i obróbki wydłuża czas potrzebny na przetworzenie skanu do modelu CAD;
- wymagania sprzętowe: precyzyjne modelowanie wymaga często zaawansowanego sprzętu komputerowego, co może być problemem zwłaszcza w kontekście kosztów lub dostępności;
- złożoność obsługi: procesy te mogą być bardziej skomplikowane.

Podsumowanie

W kontekście ciągłego dążenia do poprawy funkcjonalności i dostępności protez kluczowe okazuje się zastosowanie automatyzacji oraz nowoczesnych narzędzi CAD, które umożliwiają szybszą i tańszą produkcję protez. Metody konwersji danych mesh do NURBS oraz zastosowanie zaawansowanych technologii przetwarzania w środowiskach programistycznych, takich jak Python, otwierają nowe możliwości dla indywidualnie dopasowanych, precyzyjnych

i funkcjonalnych rozwiązań protetycznych. W artykule podkreślono również, jak znacząco innowacje w materiałach i technikach projektowych mogą wpłynąć na komfort i jakość życia użytkowników protez, wskazując jednocześnie na obszary wymagające dalszych badań w celu pełnego wykorzystania tych zaawansowanych technologii.

Bibliografia

1. Campus S.K.: Finite Element Simulation on Multiscale Lattice Structures, 2020.
2. Cordella F., et al.: Literature review on needs of upper limb prosthesis users. *Frontiers in Neuroscience*, 2016.
3. Franzke A., et al.: Users' and therapists' perceptions of myoelectric multi-function upper limb prostheses with conventional and pattern recognition control. *PloS ONE*, 2019.
4. Gałeczka Ł., Muzalewska M.: Modyfikacja struktury protezy ręki za pomocą druku 3D, [w:] *Metody Komputerowe*, [25-28], Gliwice, Polska, 1 czerwca 2003.
5. Getch M., Moreno A., Wilson M.: An Integrated Design Through Analysis Tool Using Rhino and Isogeometric Analysis. [online] Dostępne na: https://www.vrac.iastate.edu/wpcontent/uploads/2016/05/Isogeometric_FinalPaper.pdf [29.04.2024].
6. Pal P.: A reconstruction method using geometric subdivision and NURBS interpolation. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 38, 296–308 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1102-0>
7. Smail L.C., et al.: Comfort and function remain key factors in upper limb prosthetic abandonment: findings of a scoping review. *Disability and Rehabilitation: Assistive Technology*, 2020.
8. Virtanen J.P., Kurkela M., et al.: Visualization of building models and sensor data using open 3D platforms, 2016.

OPTYMALIZACJA PROCESÓW PRZETWARZANIA SKANÓW 3D KIKUTA PRZEDRAMIENIA NA ZAAWANSOWANE MODELE CAD

Streszczenie

Artykuł analizuje procesy optymalizacji przekształcania skanów 3D kikuta przedramienia w zaawansowane modele CAD, które są kluczowe w nowoczesnej protetyce. Skupiając się na wykorzystaniu metod automatyzacji zaawansowanych narzędzi CAD, autorzy wskazują na znaczące korzyści, takie jak redukcja kosztów, skrócenie czasu produkcji oraz poprawa

dostępności i funkcjonalności protez. Opisano również techniki konwersji danych z mesh do NURBS oraz zastosowanie skryptów w Pythonie, które umożliwiają precyzyjne i szybkie tworzenie modeli CAD. Artykuł podkreśla potencjał nowych materiałów i technologii w dalszym usprawnianiu procesu projektowania protez, sugerując jednocześnie konieczność dalszych badań dla pełniejszego wykorzystania możliwości tych innowacji. Zaproponowano również przyszłe kierunki badań, takie jak rozwijanie algorytmów na podstawie połączenia modeli, metod wykonania oraz materiału.

Słowa kluczowe: protetyka, skany 3D, modele CAD, NURBS

OPTIMIZATION OF PROCESSING 3D SCANS OF THE FOREARM STUMP INTO ADVANCED CAD MODELS

Abstract

The article analyses processes for optimizing the transformation of 3D scans of the forearm stump into advanced CAD models, which are crucial in modern prosthetics. Focusing on the use of automation methods and advanced CAD tools, the authors point to significant benefits, such as cost reduction, reduced manufacturing time, and improved accessibility and functionality of prostheses. Also described are techniques for converting mesh data to NURBS and the use of Python scripts to create CAD models accurately and quickly. The article highlights the potential of new materials and technologies to further improve the prosthesis design process, while suggesting the need for further research to exploit the capabilities of these innovations more fully. It also suggests future research directions, such as developing algorithms based on a combination of models, fabrication method and material.

Keywords: prosthetics, 3D scans, CAD models, NURBS

Tomasz GLIŃSKI³³, Tomasz TAŃSKI³⁴, Marcin BILEWICZ^b

MODYFIKACJA FOLII LDPE: ROLA REGRANULATU I WĘGLANU WAPNIA W STRUKTURZE I WYTRZYMAŁOŚCI WIELOWARSTWOWYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

1. Wstęp

W obliczu globalnych wyzwań związanych z zarządzaniem odpadami i rosnącą świadomością ekologiczną gospodarka obiegu zamkniętego staje się kluczowym elementem zrównoważonego rozwoju przemysłu. Jednym z istotnych obszarów, w których zasady gospodarki cyrkularnej znajdują zastosowanie, jest produkcja opakowań, szczególnie folii opakowaniowych. Według raportu Plastic Europe – Plastics – the Facts 2023 [1] około 40% wszystkich przetwarzanych tworzyw sztucznych stanowią tworzywa stosowane jako opakowania. Wielowarstwowe folie opakowaniowe, które zawierają regranulat polietylenowy (RPE) oraz wypełniacz mineralny, stanowią ważny krok w kierunku minimalizacji odpadów przemysłowych oraz redukcji zużycia surowców pierwotnych [15, 17, 20, 23].

Regranulat RPE, uzyskiwany z recyklingu odpadów polietylenowych, oraz wypełniacze mineralne takie jak węglan wapnia mogą być skutecznie wykorzystywane do produkcji nowych folii opakowaniowych, co zapewnia redukcję kosztów materiałowych i ograniczenie śladu węglowego. Wykorzystanie tych materiałów wspiera realizację celów zrównoważonego rozwoju przez zamknięcie cyklu życia tworzyw sztucznych, ale rodzi także pytania dotyczące wpływu zastosowania materiałów wtórnych na właściwości mechaniczne i użytkowe folii [1, 5, 6].

Dlatego badania nad wielowarstwowymi foliami opakowaniowymi, które zawierają regranulat i wypełniacze mineralne, są nie tylko odpowiedzią na rosnące wymagania rynkowe, lecz także koniecznością w kontekście oceny ich wydajności w realnych warunkach użytkowania. Jednym z kluczowych parametrów, który wymaga szczegółowej analizy, jest wytrzymałość na rozdieranie. Folie opakowaniowe muszą zapewniać odpowiednią ochronę zawartości przed

³³ Total-Chem. Sp. z o.o., Węgłowa 13, 44-240 Żory

³⁴ Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Gliwice, t.glinski@total-chem.pl

uszkodzeniami mechanicznymi. Niewielka wytrzymałość na rozdzieranie może prowadzić do przedwczesnego uszkodzenia opakowania i w rezultacie do uszkodzenia lub zepsucia produktu [1, 5, 6].

Celem niniejszego artykułu jest zbadanie, jak regranulat polietylenu niskiej gęstości (RPE) i wypełniacz kredowy wpływają na strukturę, rozkład warstw oraz wytrzymałość na rozdzieranie wielowarstwowych folii opakowaniowych. Badanie koncentruje się na analizie mechanicznych właściwości folii, aby ocenić ich potencjalne zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Analiza ta jest niezbędna do określenia, czy materiały te mogą efektywnie zastąpić tradycyjne surowce, wspierając tym samym zasady gospodarki obiegu zamkniętego.

2. Materiały i technologie

Folie do badań zostały wyprodukowane przy użyciu technologii rozdmuchu swobodnego na trójwarstwowej linii laboratoryjnej firmy Labtech Engineering Co., Ltd., model LF-250. Średnica ślimaków w tym modelu wynosiła 20 mm, stosunek długości do średnicy $L/d=30$. Przed rozpoczęciem procesu produkcji wszystkie materiały zostały poddane procesowi suszenia w temperaturze 80°C przez 120 minut w suszarce szufladowej SHINI CD-5, co miało na celu zmniejszenie zawartości wilgoci. Podczas produkcji folii nie wprowadzano żadnych zmian w parametrach technologicznych linii produkcyjnej. Temperatury procesowe zostały jednolicie ustawione na poszczególnych strefach wyłaczarek A, B i C, gdzie pierwsza strefa utrzymywana była w temperaturze 185°C, druga w 190°C, trzecia w 195°C, a łącznik z głowicą w 200°C. Na głowicy również ustawiono temperaturę 200°C. Ciśnienie stopu polimerowego w trakcie produkcji utrzymywało się w przedziale 250-260 barów. Aby dokładnie odwzorować warunki przemysłowe, zastosowano stopień rozdmuchu $BUR = 3$, co było kluczowe dla osiągnięcia pożądanej jakości i właściwości mechanicznych folii.

Przygotowanie folii wielowarstwowej realizowano według ustalonego rozkładu warstw A-B-C, gdzie proporcje materiału w poszczególnych warstwach wynosiły 20%, 60% oraz 20%. Konkretnie warstwa A, stanowiąca zewnętrzną okładzinę, jak też warstwa C, również będąca okładziną zewnętrzną, zajmowały po 20% całkowitej masy, podczas gdy warstwa B, pełniąca funkcję rdzenia strukturalnego, stanowiła 60% masy folii. Grubość finalnych folii została ustalona na 110 μm .

Do produkcji folii wykorzystano recepturę obowiązującą w firmie Total-Chem Sp. z o.o., przeznaczoną dla folii typu FFS (forming, filling and sealing), opierając się wyłącznie na surowcach pierwotnych. Folia ta jest integralnym składnikiem procesów pakowania zautomatyzowanego oraz jest używana przez Total-Chem Sp. z o.o. od wielu lat i stanowi standard w asortymencie firmy.

W ramach realizowanego eksperymentu opracowano pięć receptur folii, w tym jedną referencyjną, oznaczoną jako E.I.1, dwie folie EIV.601 i EIV.602 z 60-procentową zawartością regranulatu polietylenu niskiej gęstości (RPE) z dodatkiem węgla wapnia (CaCO_3) w ilościach odpowiednio 10% i 20% oraz dwie mieszanki zawierające 80% RPE, oznaczone jako EIV.801 i EIV.802, które również wzbogacono o zmienną zawartość węgla wapnia, wynoszącą 10% i 20%. Modyfikacji dokonywano wyłącznie w warstwie B (środkowej) (Tabela 4). Skład tych mieszanin został opracowany na podstawie wyników wstępnych analiz i testów technologicznych realizowanych w poprzednich fazach badań.

Tabela 4

Receptury folii przygotowanej do badań

Lp.	NAZWA	95% WARSTWY „B”			SUMA	OPIS
		REGRANULAT RPE	WYPEŁNIACZ CaCO_3	GRANULAT LDPE		
1	EI.1	0%	0%	100%	100,00%	Folia referencyjna
2	EIV.601	60%	10%	30%	100,00%	Mieszanka regranulatu, granulatu i wypełniacza kredowego
3	EIV.602	60%	20%	20%	100,00%	
4	EIV.801	80%	10%	10%	100,00%	
5	EIV.802	80%	20%	0%	100,00%	

Próbki pobrano z miejsca, gdzie nie było widocznych uszkodzeń folii, a następnie kondycjonowano w temperaturze $23_{\pm 0,2}^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $50_{\pm 5}\%$ przez 72 h.

3. Techniki badawcze

3.1. Badanie mikroskopowe

Aby zweryfikować wpływ modyfikacji na trójwarstwową strukturę folii LDPE, konieczne jest przeprowadzenie badań mikroskopowych jej przekroju. Te badania umożliwiają dokładną analizę równomierności oraz jakości dodatków takich jak regranulat czy wypełniacze mineralne. Badania

mikroskopowe pozwalają ocenić, jak rozłożone są materiały dodatkowe w poszczególnych warstwach, co bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne i elastyczność folii. Ponadto analiza ta pozwala wykryć ewentualne defekty strukturalne, takie jak pęcherze powietrza czy nierówności, które mogą wpływać na trwałość i jakość folii.

Przygotowanie próbek do badań mikroskopowych przeprowadzono, wykorzystując mikroskop optyczny Karl Zeiss AXIO Scope.A1, który wyposażony był w kamerę AxioCam ICc 5. Obserwacje przekroju poprzecznego folii realizowano w technice światła odbitego, korzystając z obiektywu EC Epiplan 20x/0,4 HD 422050-996.

Próbki z każdej z pięciu receptur przygotowywano przy użyciu mikrotomu Thermo Scientific™ HM 355S. Z badanej folii wycinano fragmenty o wymiarach 10x10 mm, które następnie umieszczano między dwiema polietylenowymi przekładkami o identycznych rozmiarach. Tak przygotowane próbki montowano w uchwycie mikrotomu, a następnie dokonywano cięcia skrawka o grubości 15 μm . Cięty skrawek umieszczano na szkiełku mikroskopowym w celu dalszej analizy.

3.2. Oznaczenie wytrzymałości na rozdzieranie. „Metoda spodni” PN-EN ISO 6383-1

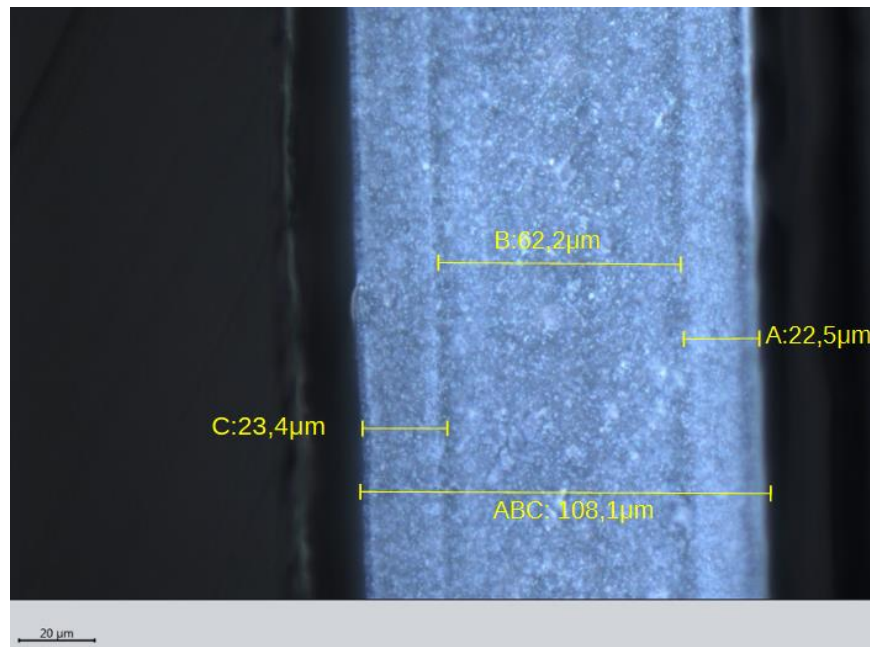
Aby ocenić wpływ zastosowania regranulatu RPE i węgla wapnia na wytrzymałość na rozdzieranie przygotowanych folii, przeprowadzono testy zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1:2015, która dotyczy oznaczania wytrzymałości folii i płyt plastycznych na rozdzieranie „metodą spodni”. Testy wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Shimadzu AGX-V o maksymalnej sile 10 kN, korzystając z głowicy pomiarowej o sile 100 N i prędkości 200 mm/min. Transfer danych pomiarowych odbywał się z częstotliwością 10 kHz, synchronicznie we wszystkich kanałach systemu.

Przygotowano próbki folii o grubości 0,11 mm, w kształcie prostokąta o wymiarach 150x50 mm, z centralnie umieszczonym nacięciem o długości 75 ± 1 mm. Z uwagi na możliwe różnice we właściwościach folii w zależności od kierunku równoległego i prostopadłego do kierunku wytłaczania dla każdej receptury przygotowano dwie serie próbek. Z każdego rodzaju próbek (wzdłuż i w poprzek) przetestowano co najmniej 5 sztuk. Przed rozpoczęciem testów próbki kondycjonowano przez 20 godzin w temperaturze $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50\pm 5\%$. Badania przeprowadzono w warunkach znormalizowanych, zdefiniowanych przez normę PN-EN ISO 291:2010, tj. w temperaturze $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ i wilgotności $50\pm 2\%$.

4. Wyniki i wnioski

4.1. Badanie materiałograficzne przekroju folii 3-warstwowej

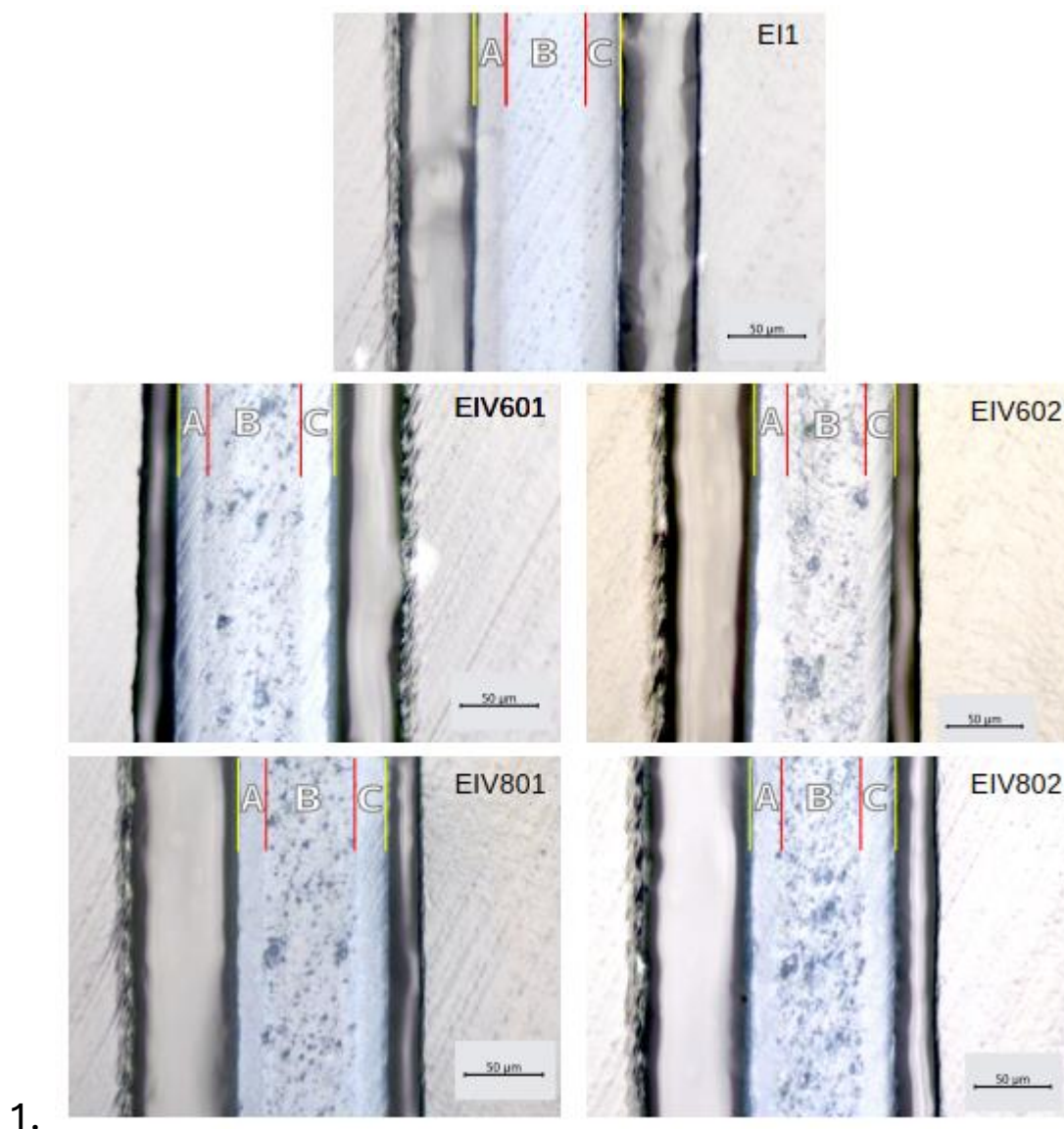
Badania materiałograficzne przekroju poprzecznego folii, przedstawione na zdjęciach, pozwoliły na dokładne zbadanie jej struktury, ocenę symetrii rozłożenia warstw, pomiar ich grubości (rys. 1), obserwację ewentualnych defektów powstałych w wyniku modyfikacji próbek regranulatem RPE i węglanem wapnia. Wykonana analiza mikroskopowa potwierdziła trójwarstwowy charakter wytworzonych folii FFS. Wszystkie warstwy badanych folii prezentują się jako ciągłe, pozbawione widocznych wad zarówno w strukturach zewnętrznych, jak i w warstwie środkowej. Warstwy zewnętrzne A i C nie były modyfikowane regranulatem i wypełniaczem mineralnym, co potwierdziły wykonane zdjęcia przekrojów poprzecznych folii (rys. 2). Warstwy są jednorodne i nie zawierają w swojej strukturze widocznych pęknięć i innych uszkodzeń. Potwierdzono, że warstwy zewnętrzne A i C mają zachowane te same proporcje. Grubość warstwy A wynosi około $22,5\ \mu\text{m}$, co stanowi około 20% grubości całej folii; analogicznie grubość warstwy C to około $23,4\ \mu\text{m}$.



Rys. 1. Obraz mikroskopowy przekroju trójwarstwowej folii: pomiar grubości warstw (badania własne)
Fig. 1. Microscopic Image of the Cross-Section of a Three-Layer Film: Measurement of Layer Thickness
(own research)

Warstwa środkowa B ma grubość około 62,2 μm , co stanowi około 57,54% grubości całej folii. Analizując zdjęcie folii referencyjnej EI1 (rys. 2, EI1) zawierającej 100% pierwotnego polietylenu, można zauważyć brak jakichkolwiek wtrąceń i obcych cząstek w warstwie B.

Analiza warstwy środkowej B folii modyfikowanych węglanem wapnia wykazała obecność cząstek wypełniacza kredowego o zróżnicowanej wielkości, od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, co jest wynikiem procesu produkcyjnego węglanu wapnia, w szczególności procesu mielenia. W trakcie mielenia naturalnego kamienia do formy proszku niemożliwe jest uzyskanie cząstek o dokładnie takim samym rozmiarze ze względu na naturalną zmienność minerału oraz ograniczenia technologiczne związane z procesem mielenia. W konsekwencji zawsze powstaje dystrybucja cząstek o różnych wielkościach. Próba zmielenia wszystkich cząstek do jednolitego, bardzo małego rozmiaru mogłaby degradować węglan wapnia przez nadmierne wydzielanie ciepła podczas mielenia, co mogłoby zmienić niektóre właściwości chemiczne lub fizyczne wypełniacza. Duży rozrzut wielkości cząstek może negatywnie wpłynąć na właściwości mechaniczne badanych folii, takie jak wytrzymałość, elastyczność i odporność na rozdarcie. Ponadto duża różnorodność rozmiarów cząstek węglanu wapnia może prowadzić do nieregularności w strukturze folii, co może osłabić jej wytrzymałość i spowodować zwiększoną podatność na uszkodzenia mechaniczne. Dyspersja wypełniacza kredowego w warstwie środkowej B jest zadowalająca. Większość cząstek wypełniacza jest rozłożona równomiernie w całej warstwie, aczkolwiek są widoczne pojedyncze aglomeracje węglanu wapnia o wielkości 21-33 μm , szczególnie w folii zawierającej 20% wypełniacza, tj. EIV602 oraz EIV802 (rys. 2, EIV602, EIV802). W miarę wzrostu procentowej zawartości wypełniacza kredowego i regranulatu RPE w warstwie środkowej B folii obserwuje się stopniowe zwiększanie nieregularności krawędzi tej warstwy. Jednakże istotne jest podkreślenie, że pomimo tego zjawiska nieregularności pozostają w granicach tolerancji i nie przekraczają struktur warstw zewnętrznych A i C. W praktyce utrzymanie modyfikacji w obrębie warstwy B, bez ich ekstensywnego rozprzestrzeniania się na warstwy otaczające, może być kluczowe z perspektywy opracowania folii opakowaniowych zawierających maksymalną ilość materiału z recyklingu w swoim składzie. Jednocześnie konieczne jest monitorowanie ewentualnych zmian w kluczowych parametrach funkcjonalnych foli FFS takich jak wytrzymałość mechaniczna.



1.

Rys. 2. Wyniki obserwacji mikrostruktury folii trójwarstwowej (badania własne)
 Fig. 2. Results of observations of the three-layer film microstructure (own research)

4.2. Oznaczenie wytrzymałości na rozdieranie. „Metoda spodni” PN-EN ISO 6383-1

Analiza wytrzymałości folii opakowaniowej na rozdieranie jest istotnym aspektem oceny jej funkcjonalności jako opakowania. Istotne jest przeprowadzenie dogłębnej oceny, jak modyfikacje za pomocą regranulatu RPE oraz dodatku wypełniacza mineralnego wpływają na parametry wytrzymałościowe folii, szczególnie w kontekście jej podatności na rozdarcia. Procedura badawcza została wykonana w orientacji zarówno wzdłużnej, jak i poprzecznej w stosunku do kierunku wytłaczania folii, zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

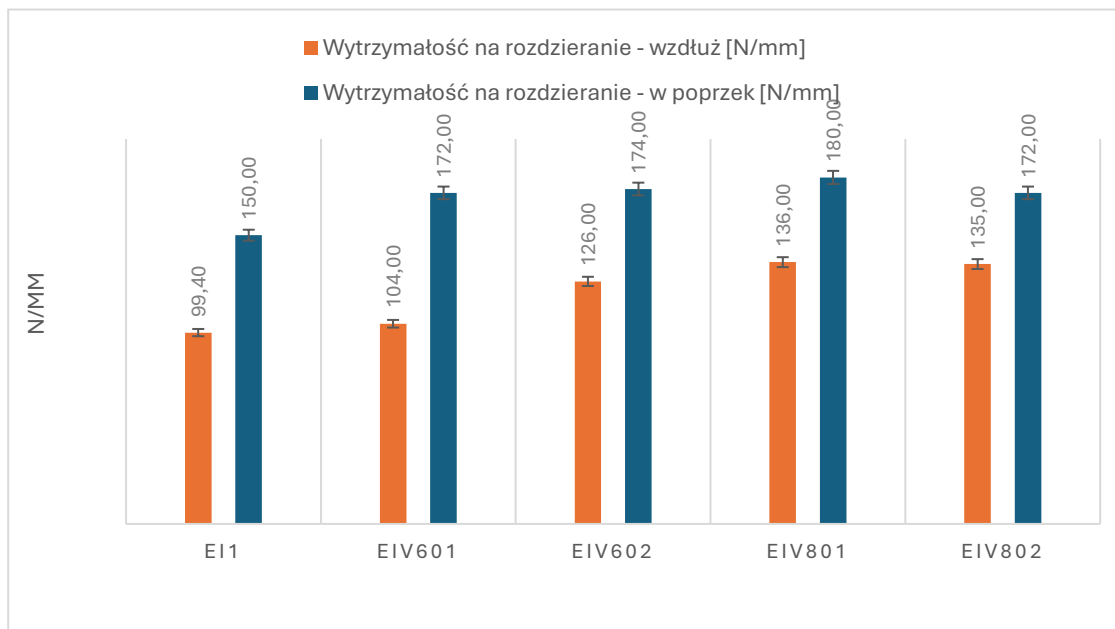
Tabela 5

Wyniki badań rozdzierania (badania własne)

	Wytrzymałość na rozdzieranie – wzdłuż [N/mm]	odch. stand. [N/mm]	Wytrzymałość na rozdzieranie – w poprzek [N/mm]	odch. stand. [N/mm]
EI1	99,40	19,54870	150,00	61,72360
EIV601	104,00	12,59760	172,00	13,17190
EIV602	126,00	5,68331	174,00	19,97500
EIV801	136,00	10,43070	180,00	9,54987
EIV802	135,00	14,16690	172,00	11,52390

Na wykresie zobrazowano graficznie wyniki wytrzymałości na rozdzieranie wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania (rys. 3).

W ramach przeprowadzonych badań stwierdzono, że próbka referencyjna oznaczona jako EI1 wykazywała najniższą wytrzymałość na rozdzieranie, osiągając wartości 99,40 N/mm w kierunku wzdłużnym i 150 N/mm w kierunku poprzecznym. Najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie zanotowano dla próbki EIV801, która składała się z 80% regranulatu RPE, 10% węgla wapnia i 10% pierwotnego granulatu PE w warstwie środkowej, uzyskując wyniki 136 N/mm wzdłużnie i 180 N/mm poprzecznie.



Rys. 3. Wykres wytrzymałość na rozdzieranie. „Metoda spodni” wg EN ISO 6383-1 – wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania [N/mm]

Fig. 3. Tear Strength Chart. “Trousers Method” according to EN ISO 6383-1 – Along and Across the Extrusion Direction [N/mm]

Dodatkowo wyniki badań wykazały wzrost wytrzymałości na rozciąganie we wszystkich próbkach modyfikowanych w porównaniu z folią referencyjną, co potwierdza korzystny wpływ wykorzystania materiału z recyklingu oraz wypełniacza na parametry mechaniczne folii. Zauważono poprawę wytrzymałości od 4,63% do 36,82% w kierunku wzdłużnym i od 14,67% do 20% w kierunku poprzecznym.

Zwiększenie wytrzymałości folii polietylenowej stanowi dodatkową korzyść, szczególnie w kontekście jej zastosowania jako materiału opakowaniowego dla towarów o znacznej masie (20-30 kg) oraz mających ostre krawędzie, takich jak węgiel czy kamień. Jako jeden z mechanizmów zwiększających odporność folii na rozdarcie można wymienić modyfikację folii regranulatem RPE. Regranulat polietylenu w dużej mierze jest produkowany z odpadowej folii stretch wykonanej z polietylenu liniowego niskiej gęstości (LLDPE), który jest często wykorzystywany w logistyce do stabilizacji ładunków na paletach. Charakteryzuje się wysoką odpornością na rozciąganie, wytrzymałością mechaniczną oraz elastycznością. Udział masowy folii stretch w regranulatach wynosi od 30% do 70%.

4.3. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie regranulatu polietylenu niskiej gęstości (RPE) oraz węgla wapnia jako dodatków w warstwie środkowej folii trójwarstwowej może znacząco wpływać na ich właściwości mechaniczne. Analiza wytrzymałości na rozdieranie folii, przeprowadzona zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1:2015, wykazała, że folie z dodatkiem RPE i węgla wapnia wykazują wyższą wytrzymałość na rozdieranie w porównaniu z folią referencyjną wykonaną wyłącznie z pierwotnego polietylenu.

Najniższą wytrzymałość na rozdieranie odnotowano dla folii referencyjnej, podczas gdy najwyższe wartości zarejestrowano dla próbki EIV801, która zawierała 80% regranulatu RPE i 10% wypełniacza z CaCO_3 . Próbka EIV801 wykazała poprawę wytrzymałości na rozdieranie o 36,82% w kierunku wzdłużnym i o 20% w kierunku poprzecznym w porównaniu z folią referencyjną. Wyniki te sugerują, że zastosowanie materiałów pochodzących z recyklingu nie tylko wspiera zasady gospodarki obiegu zamkniętego, lecz także może przyczynić się do poprawy parametrów wytrzymałościowych folii.

Badania mikroskopowe przekrojów folii potwierdziły jednorodność struktury oraz odpowiednią dyspersję wypełniacza w warstwie środkowej. Mimo różnorodności wielkości cząstek węgla wapnia większość z nich była równomiernie rozłożona, choć zaobserwowano nieliczne aglomeracje. Te obserwacje są kluczowe dla zrozumienia wpływu dodatków na właściwości mechaniczne folii, w tym na ich wytrzymałość, elastyczność oraz odporność na rozdarcie.

Bibliografia

1. Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) oraz Conversio Market & Strategy GmbH, <https://plasticseurope.org/pl/resources/market-data/>
2. Ekoprojektowanie opakowań. Poradnik przedsiębiorcy – Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, 2019.
3. Rabek J., Polimery – otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
4. Hyla I., Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie, Gliwice 2004.
5. Bilewicz M., Tański T., Gliński T., Viana J., Structure of N-Layer Film Obtained by Developed Blow Molding Process, *Solid State Phenomena*, Vol. 326 (2021), 1662-9779, pp. 101-107.
6. Stasiak J., Kierunki rozwoju linii do wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii, w tym z rozdmuchiowaniem dwustopniowym, 2005.
7. PN-EN ISO 291:2010 Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania.
8. PN-EN ISO 527-3:2019-01 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości przy rozciąganiu – Część 3: Warunki badań folii i płyt.
9. <https://www.q-lab.com/pl-pl/products/quv-weathering-tester/quv>
10. Żarczyński A., Dmowska A., Napełniacze mieszanek gumowych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
11. Sikora R., Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
12. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., Tworzywa sztuczne, tom I, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
13. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., Tworzywa sztuczne, tom II, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
14. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., Tworzywa sztuczne, tom III, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
15. PN-EN 1297:2006
16. Michalska-Požoga I., Wpływ procesu starzenia na właściwości mechaniczne PE-LD poddanego wielokrotnej recykulacji w układzie ślimakowym i ślimakowo-tarczowym, *Przetwórstwo Tworzyw 2* (marzec – kwiecień) 2014.
17. Michalska-Požoga I., Proces starzenia a właściwości fizykochemiczne LDPE po wielokrotnym wytłaczaniu, *Przetwórstwo Tworzyw 3/(141)* maj – czerwiec 2011.
18. Gliński T., Tański T., Bilewicz M. 2021. Przemysłowe technologie rozdmuchu materiałów polimerowych. *LAB – Laboratoria, Aparatura, Badania 4*, 28–31.
19. Kelar K., Ciesielska D., Fizykochemia polimerów – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997.
20. Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 2002.
21. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2000.
22. Sobków D., Barton J., Czaja K., Sudoł M., Mazoń B., Badania odporności materiałów na działanie czynników środowiska naturalnego, *Chemik 2014*, 68, 4, 347–354.
23. Michalska-Požoga I., Warunki starzenia tworzyw polimerowych. Materiały konferencyjne XIV Profesorskich Warsztatów Naukowych, Politechnika Rzeszowska, Krasieczyn 2009, s. 99-102.

MODYFIKACJA FOLII LDPE: ROLA REGRANULATU I WĘGLANU WAPNIA W STRUKTURZE I WYTRZYMAŁOŚCI WIELOWARSTWOWYCH MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

Streszczenie

W niniejszym artykule zbadano wpływ regranulatu polietylenu niskiej gęstości (RPE) i wypełniacza na bazie węglanu wapnia CaCO_3 na właściwości wielowarstwowych folii LDPE. Analizy wykazały, że dodatek tych materiałów znacząco zwiększa wytrzymałość folii na rozdieranie – do 36,82% poprawy w porównaniu z folią referencyjną EI1. Badania mikroskopowe pozwoliły na ocenę jednorodności dodatków i wykrycie ewentualnych defektów strukturalnych. Zmierzono grubość warstw folii w celu weryfikacji, czy wprowadzone modyfikacje nie zaburzyły trójwarstwowej struktury folii. Pomiar ten był niezbędny do oceny, czy zmiany kompozycyjne wpływają na symetrię i integralność poszczególnych warstw, co jest kluczowe dla zachowania oczekiwanych właściwości mechanicznych i użytkowych folii.

Słowa kluczowe: LDPE, folia wielowarstwowa, regranulatu RPE, wypełniacz CaCO_3

MODIFICATION OF LDPE FILMS: THE ROLE OF REGRANULATE AND CALCIUM CARBONATE IN THE STRUCTURE AND STRENGTH OF MULTILAYER PACKAGING MATERIALS

Abstract

This article examines the impact of low-density polyethylene (LDPE) regranulate and a calcium carbonate (CaCO_3) based filler on the properties of multilayer LDPE films. Analyses have shown that the addition of these materials significantly increases the tear resistance of the films, achieving up to a 36.82% improvement compared to the reference film EI1. Microscopic studies allowed for the evaluation of the uniformity of the additives and the detection of potential structural defects. A measurement of the film layers' thickness was conducted to verify whether the introduced modifications had not disturbed the three-layer structure of the film. This measurement was essential to assess whether compositional changes affect the symmetry and integrity of the individual layers, which is crucial for maintaining the expected mechanical and functional properties of the film.

Keywords: LDPE, multilayer film, RPE regranulate, CaCO_3 filler

Emilia GROCHOWSKA³⁵, Grzegorz ZIÓŁKOWSKI³⁶, Tomasz KURZYNOWSKI³⁷

COLLIMATED CONE BEAM COMPUTED TOMOGRAPHY TO REDUCE THE ADVERSE EFFECTS OF SCATTERED RADIATION

Introduction

X-ray computed tomography (XCT) is an imaging technique based on X-ray spectroscopy that is used to obtain layered images of the object under study, which, when assembled, lead to a volumetric model [1][2]. The formation of tomographic images is based on the measurement of the absorption difference of radiation passing through the object. With regard to the shape of the X-ray beam generated, CT systems can be divided into two categories: fan beam (2D-CT) and cone beam (3D-CT / CBCT) [3]. In addition, they can be further subdivided according to the energy of the radiation used [4] and the spatial resolution achievable [5]. In clinical applications, the importance of dimensional accuracy is not as significant as it is in other contexts. Therefore, medical CBCT systems are designed to be optimised for qualitative examinations, where the internal structures of the human body are assessed by a radiologist. This process does not involve the use of a high radiation dose, which would otherwise be harmful to the person being examined [6]. XCT is becoming increasingly significant and widely accepted in the field of industrial non-destructive testing (NDT) due to its capacity to obtain dimensions for external and internal geometries [7].

Consequently, XCT is used in a multitude of sectors, including aerospace, automotive, electronics, materials engineering, food technology, archaeology and cultural heritage, security systems, and scientific research [1]. The capacity of the technique to measure external and internal geometries, makes it the only measurement technique for quality control for components with

³⁵ emilia.grochowska@pwr.edu.pl, Katedra Technologii Laserowych, Automatykacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska, <https://pwr.edu.pl/>

³⁶ grzegorz.ziolkowski@pwr.edu.pl, Katedra Technologii Laserowych, Automatykacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska, <https://pwr.edu.pl/>

³⁷ tomasz.kurzynowski@pwr.edu.pl, Katedra Technologii Laserowych, Automatykacji i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska, <https://pwr.edu.pl/>

complex geometries, such as incrementally manufactured components or multi-material assemblies [8,9]. XCT is still a developing technique, and its numerous advantages have led to its extensive use in a wide range of research areas [10].

In order to meet the requirements of NDT, XCT must be characterised by high penetration capacity of the objects under examination, high spatial resolution, and short data acquisition times. This translates into the need for high-energy X-ray sources and detectors with high signal-to-noise ratio [11]. Another challenge is the need to develop effective methods for correcting measurement artefacts. As defined in ASTM E1441-11, artefacts are the discrepancy between the actual physical properties of an object and the map of these properties obtained from the reconstruction of CT data [12]. This translates into results for quantitative analyses, such as defectoscopy or metrology [13]. The ability to identify artefacts and the ability to reduce their adverse effects is important. The most significant artefacts identified in CT scans include scattering, beam hardening [14], ring artifact [15], motion artifact [16] and cone-beam artifact [17]. In the literature, the term "metal artifacts" is used to describe a streaky disturbance caused by a combination of several artifact formation mechanisms, including beam hardening, scatter radiation, and photon starvation [18][19].

The scattering phenomenon is one of the main causes of image artefacts in XCT. This occurs when the detector records secondary radiation, i.e. scattered radiation, in addition to primary radiation [20]. The scattering process, resulting from the interaction of the photon with matter, can be divided into three phenomena: 1) complete attenuation of the photon of the primary beam, which results in the absence of a registered signal on the detector, 2) partial loss of energy by the photon, resulting in the deposition of a dose of radiation in the scanned object, and 3) change of direction of the photon's movement, which results in the reception of an erroneous signal by the detector [12]. X-rays photons penetrating the object are attenuated exponentially. The complex intensity reduction mechanism is called total attenuation and is impressed by equation (1):

$$\mu = \mu_{photo} + \mu_{campt} + \mu_{ray} + \mu_{pair} \quad (1)$$

consisting of the effects of four X-ray interactions with matter: μ_{photo} – the photoelectric effect, μ_{campt} – Compton scattering, μ_{ray} – Rayleigh scattering and μ_{pair} – pair production [21]. By limiting the range of systems to industrial applications with radiation sources up to 1 MeV, only the first three of these phenomena occur [22]. A comprehensive understanding of the physics underlying the interaction of X-ray photons with matter atoms can be in the studies [23].

The factors affecting the reduction in radiant intensity are dependent upon the radiant energy and the properties inherent to the material undergoing scanning. Example characteristics are shown in the X-ray attenuation versus photon energy charts for aluminium ($Z=13$) and tungsten ($Z=74$). It is observed that photons of the polychromatic spectrum with low energies are more susceptible to

attenuation than more energetic photons. For any material, once a certain energy threshold is surpassed, incoherent Compton scattering becomes the dominant physical X-ray attenuation phenomenon. This occurs for Al at 50 keV and for W at 500 keV (Fig. 1).

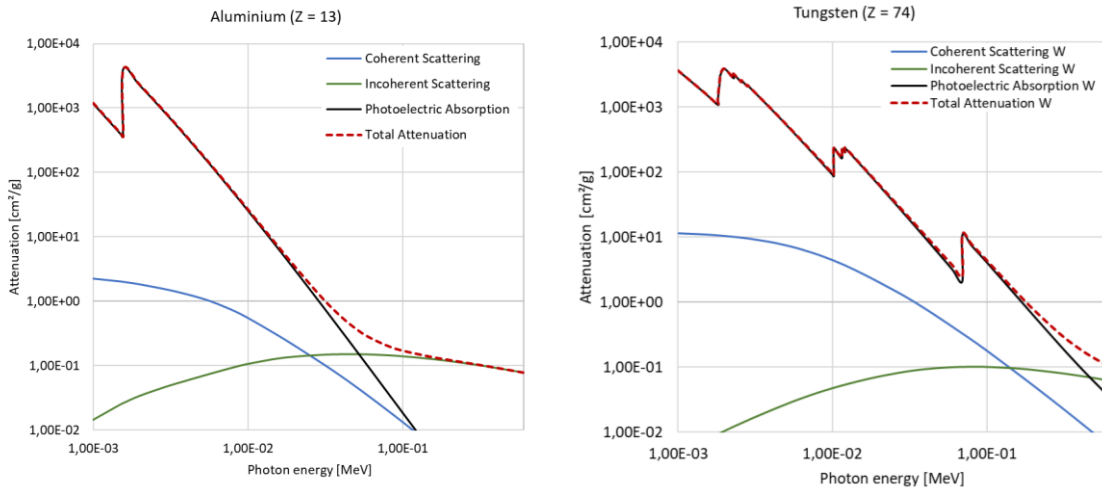


Fig. 1. X-ray attenuation graphs for elements: Al and W in relation to photon energy range 0,001-0,6 MeV
Source: own elaboration.

Rys. 1. Wykresy tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla aluminium (Al) i wolframu (W) w zależności od zakresu energii fotonów 0,001-0,6 MeV

Źródło: opracowanie własne.

In order to obtain reliable and reproducible results for subsequent quantitative analysis, it is important to correct artefacts at the stage of selecting the parameters of the scanning process and to compensate for their adverse effects on the projections resulting from the reconstruction. Scattering correction methods are divided into hardware-based methods and software-based methods [24][25][26]. The first group includes all methods that entail the filtration of dispersed radiation, with the objective of minimizing the quantity of radiation registered by the detector. These methods are relatively straightforward to implement, although they necessitate the use of additional instrumentation, such as a collimator and correction grid. The correction methods, although mostly belonging to software methods, will require additional hardware in the case of blocker-based measurement methods. These methods represent a hybrid approach, divided into two stages: (1) experimental approaches, where the scattering intensity distribution is recorded; (2) analytical approaches, where corrections are performed using image analysis.

The use of X-ray beam collimation is widely used in medicine [27][28]. The method allows the angle of the radiation cone to be narrowed or even reduced to a fan beam [29], and also allows background scattering to be reduced, resulting in increased image contrast [30]. An example of the described collimation method is presented in Figure 2.

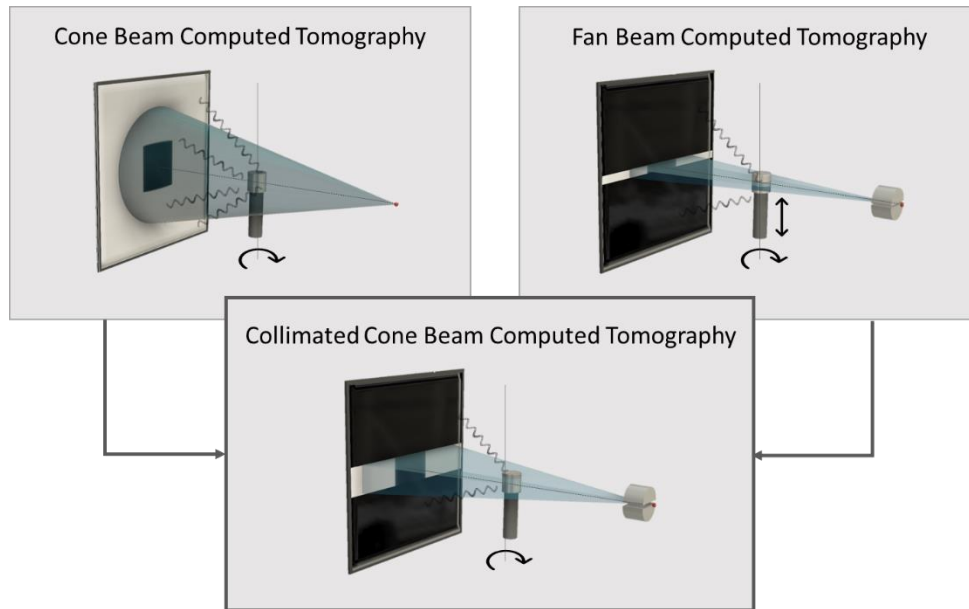


Fig. 2. Scheme of the collimation method compared to Cone Beam CT and Fan Beam CT
Source: own elaboration.

Rys. 2. Schemat metody kolimacji w porównaniu z Cone Beam CT i Fan Beam CT
Źródło: opracowanie własne.

The efficacy of collimation is contingent upon the geometry of the system, the composition of the material employed, and the dimensions of the gap [31][32]. The most commonly used collimation methods are: primary collimators, placed close proximity to the X-ray source to reduce the scattered radiation emitted directly from the source; secondary collimators, positioned in front of the detector to define the geometry of the beam of radiation reaching the object, and filters, placed in front of or behind the collimator to absorb scattered and low-energy radiation. The type of collimation used depends on the type of object or X-ray system being examined. The disadvantage of the method is that it is time-consuming to implement. of the method, which results from the need to perform many scans in order to register the entire object, as the larger the object, the longer the scanning time increases. This is because a great many scans must be performed in order to register the entire object. The scanning time increases in direct proportion to the size of the object [33].

Despite the development of non-destructive testing using XCT and the development of correction methods to improve imaging accuracy, there is still a lack of comprehensive studies. This study aims to complete the characterisation of the collimation method, with an indication of potential future developments.

Material and method

Collimator

The scattered radiation correction method, which is based on the collimation of the radiation cone beam, is a hardware solution. In order to implement this solution, it is necessary to design a collimator that is dedicated to the tomographic system that is being used. The shape and size of the X-ray beam can be restricted in order to minimise scattered radiation by completely attenuating the radiation in the collimator area. Accordingly, the collimator should be constructed from a material with high absorptivity, as defined by Lambert Beer's law [34], which would necessitate a high density, atomic number or thickness. In order to limit the working space of the system, a high-density material was chosen, namely tungsten ($Z=74$). This material shows complete attenuation at 4 mm thickness for a maximum photon energy of 250 keV (Fig. 3a).

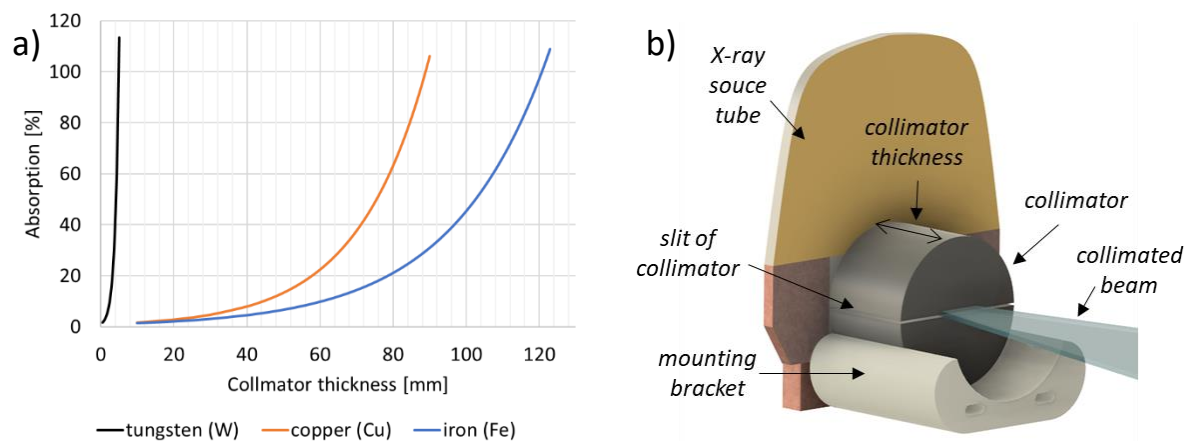


Fig. 3. Method of correcting scattered radiation using a collimator system: a) graph of the dependence of the radiation attenuation efficiency on the type of material and the thickness of the collimator, b) parameters of the assembly

Source: own elaboration

Rys. 3. Opracowana metoda korekcji promieniowania rozproszonego przez zastosowanie układu kolimującego:
 a) wykres zależności efektywności tłumienia promieniowania od rodzaju materiału i grubości kolimatora,
 b) parametry układu

Źródło: opracowanie własne

The proposed solution (Fig. 3b) allows for the collimating slit to be modified by the use of perpendicular spacers, such as those made of plastic, which have minimal impact on the radiation. It is crucial to ensure the correct positioning by maintaining the parallel alignment of the edges of the collimating slit with the radiation beam and the detector.

Simulation




A preliminary verification of the method was conducted through the use of simulations, which were carried out using aRTist BAM software. For this purpose, a simplified model of the tomographic system was designed based on data provided by the system manufacturer, GE Phoenix v|tome|x m 300/180 (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Wunstorf, Germany). The overall dimensions of the system, comprising the source, positioning system, detector, and the component quantities describing the X-ray source (max. voltage, power, target material, and tilt angle) and the detector (height, width, and detector pixel size), were retained. The simulations, based on a Monte Carlo module, allowed the derivation of the dependence of the scattered radiation attenuation efficiency on factors such as, for example, collimator thickness and collimating gap size. Volume reconstruction was conducted using Dragonfly software, version 2022.2 for Windows 10 (Comet Technologies Canada Inc., Montreal, Canada) [35].

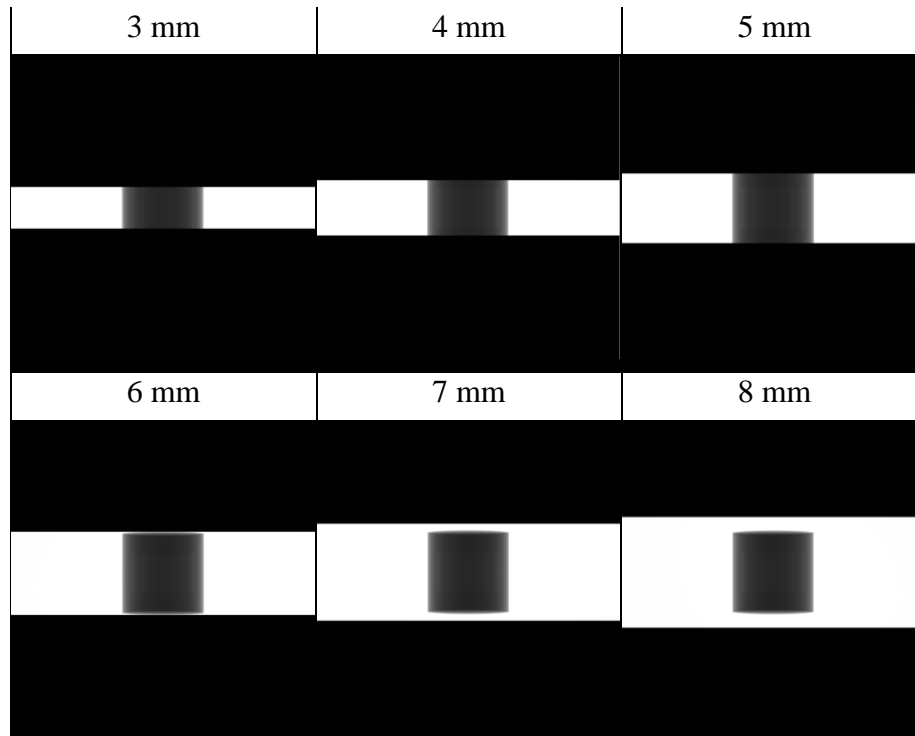
Results and discussion

The method of correcting the negative influence of scattered radiation by collimating the cone beam allows for the production of projections with a narrowed measurement area. The results obtained are summarised in Table 1.

Table 1

Examples of selected projections obtained for different collimation slit thicknesses and a projection for a reference scan

Slit of collimator		
Ref.	1 mm	2 mm
		



Źródło: opracowanie własne.
Source: own elaboration.

In order to assess the quality of the recorded projections, which serve as the input data for reconstruction, the scatter to primary ratio (S/P) was selected. A high S/P indicates a substantial quantity of scattered radiation in comparison to the intended primary radiation. This can result in the formation of artefacts within the CT image, which may result in the blurring of details and a subsequent reduction in the image quality. Therefore, the objective of CT imaging techniques is to minimise the occurrence of scatter and achieve a low S/P, thereby improving the accuracy and recognition of images. The graph (Fig. 4) presents the effects of collimator thickness and collimating slit width on the S/P ratio. Analytical assumptions indicate that as the collimator thickness increases, the level of recorded noise decreases, while it increases as the collimating slit size increases.

In order to confirm the assumed relationship, the S/P ratio was measured for 25 projections, one for each configuration of collimating slit size and collimator thickness. Additionally, a reference projection without a collimator was included. The lowest S/P ratio value was obtained for the smallest collimating slit used (2 mm) and for a 50 mm collimator thickness. The lowest diffuse radiation attenuation, approaching the value observed in the reference scan, was recorded for a collimating slit size of 10 mm across all collimator thicknesses. These relationships are also demonstrated in the publication [36].

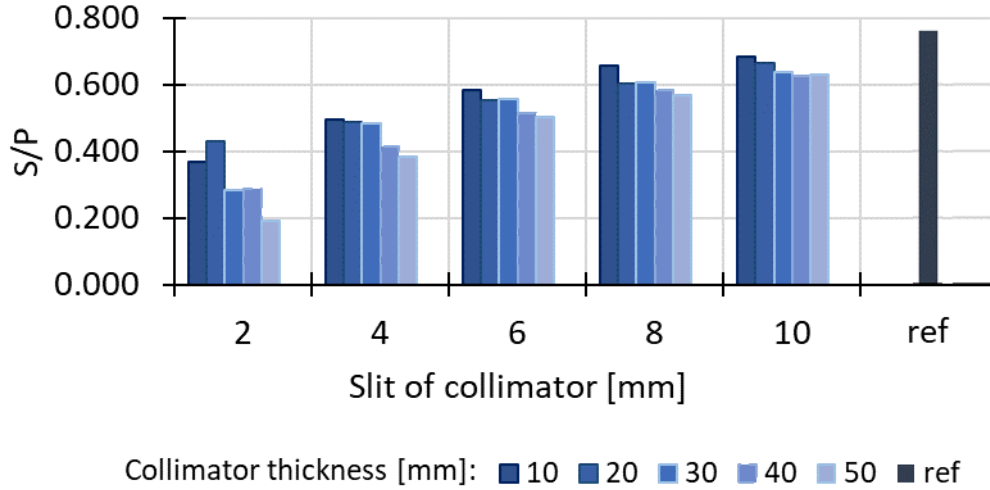


Fig. 4. Diagram of the relationship between S/P and collimation slit thicknesses and collimator size: 10, 20, 30, 40 and 50 mm

Source: own elaboration.

Rys. 4. Wykres zależności S/P i grubości szczeliny kolmującej oraz wielkości kolimatora: 10, 20, 30, 40 i 50 mm
Źródło: opracowanie własne.

The contrast to noise ratio (CNR) was used to objectively assess the quality of the grey-scale images recorded and the tomographic reconstruction results. In this study, it quantifies the relationship between changes in contrast level and measurement noise associated with the applied radiation beam filtering [37].

$$CNR = \frac{|\mu_{object} - \mu_{background}|}{\sqrt{\sigma_{object}^2 + \sigma_{background}^2}} \quad (2)$$

The CNR is calculated using the following equation: μ is the mean grey scale and σ is the standard deviation of the grey scale, recorded for the object and the background, respectively.

The resulting projections were subjected to tomographic reconstruction in Dragonfly software, resulting in an area of 2048x2048x50 pixels. To calculate the CNR size, a cross-section with the same sequence number (1024/2048) was exported for all analyses. A script was created in Fiji image analysis software to determine Regions of Interest (ROIs) in a reproducible manner. This involved maintaining the size (20x20 pixels) and position of the ROIs. Based on equation (2) and the readings of the mean grey scale and standard deviation within the ROIs, the CNR was calculated. The results were collected as a graph (Fig. 5b).

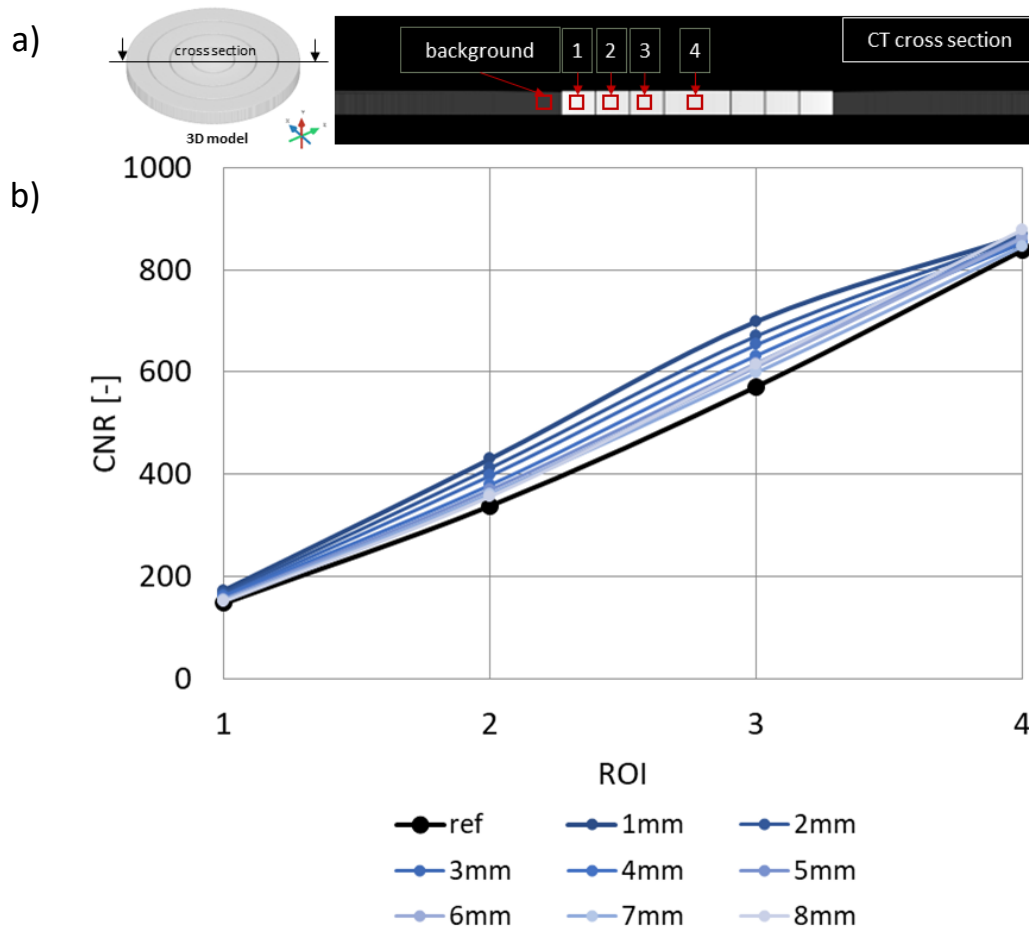


Fig. 5. a) Schema of the determination of cross-sections and ROIs for the analysis of the CNR ratio, b) diagram of the relationship between the CNR ratio and collimating gap thicknesses for defined ROIs

Source: own elaboration.

Rys. 5. a) Schemat wyznaczania przekrojów i ROIs do analizy współczynnika CNR,

b) wykres zależności między współczynnikiem CNR a grubością szczeliny kolimacyjnej dla zdefiniowanych ROIs

Źródło: opracowanie własne.

The higher the CNR, the better the accuracy of the imaging and, above all, the determination of the grey scale boundary between the values for the background and the scanned object. The highest CNR values were obtained for the minimum aperture (1 mm), which is close to the result possible with fan beam CT. The magnitude of the limitation on the size of the recorded field requires a trade-off to be determined between the quality of the data obtained and the efficiency of the scanning process. Examples of the relationship between the variables can be found in publications [38, 39]. The research focused on the scattered radiation correction, but the quality of the images and the CNR value are also affected by the cupping artefact caused by the beam hardening effect [40]. It is important to be aware of the occurrence of this interference and to compensate for it by means of pre-filtering and by asking the correction motives (BHC) [41].

Conclusion

Cone beam collimation is a key technique for producing high-quality 3D images in industrial CT. The choice of collimation depends on the XCT system, as well as the object's size, shape, and the desired image resolution. Simulation studies have led to preliminary insights about the impact of collimating slit size on image quality. These preliminary relationships provide an introduction to further analyses. The demonstrated improvement in imaging quality can contribute to improved analysis accuracy, particularly in the detection of defects and comparison of geometries, particularly in complex structures. Future planned work includes the selection and verification of scanning strategies, the implementation of BHC correction, and the conducting of analyses of the effect of collimation size on the metrological accuracy of the reconstruction results obtained. Further results will also enable the identification of application potential, not only for single-material objects, but also for multi-material assemblies.

Bibliography

1. Carmignato S., Dewulf W., Leach R., Industrial X-ray computed tomography. Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-59573-3.
2. Liu Z., Ukida H., Ramuhalli P., Niel K., Integrated imaging and vision techniques for industrial inspection: Advances and applications. *Integrated Imaging and Vision Techniques for Industrial Inspection: Advances and Applications 2015*: 1–536. DOI: 10.1007/978-1-4471-6741-9.
3. ASTM. ASTM E1441-19 Standard Guide for Computed Tomography (CT) Imaging. Astm 2005. DOI: 10.1520/E1441-19.1.
4. Sun W., Brown S., Leach R., An overview of industrial X-ray computed tomography. *National Physical Laboratory 2012* (January).
5. Withers P.J., Bouman C., Carmignato S., Cnudde V., Grimaldi D., Hagen C.K., et al., X-ray computed tomography. *Nature Reviews Methods Primers 2021 1:1 2021*; 1(1): 1–21. DOI: 10.1038/s43586-021-00015-4.
6. du Plessis A., le Roux S.G., Guelpa A., Comparison of medical and industrial X-ray computed tomography for non-destructive testing. *Case Studies in Nondestructive Testing and Evaluation 2016*; 6: 17–25. DOI: 10.1016/j.csnadt.2016.07.001.
7. Wevers M., X-ray computed tomography for non-destructive testing. *NDT & E International 2012*: 13–29.
8. Ziółkowski G.J., Analiza i ocena dokładności pomiarów cech geometrycznych obiektów technicznych z wykorzystaniem tomografii komputerowej. 2016.
9. Ziółkowski G., Gruber K., Tokarczyk E., Roszak R., Ziegenhorn M., X-ray Computed Tomography for the ex-situ mechanical testing and simulation of additively manufactured IN718 samples. *Additive Manufacturing 2021*; 45. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102070.

10. Kastner J., Heinzl C., Plank B., Salaberger D., Gusenbauer C., Senck S., New X-ray computed tomography methods for research and industry. 7th Conference on Industrial Computed Tomography, 2017.
11. Lüthi M., Bircher B.A., Meli F., Küng A., Thalmann R., X-ray flat-panel detector geometry correction to improve dimensional computed tomography measurements. *Measurement Science and Technology* 2019; 31(3). DOI: 10.1088/1361-6501/ab52b1.
12. ASTM. ASTM E1441-11 Standard Guide for Computed Tomography (CT) Imaging. ASTM 2005. DOI: 10.1520/E1441-11.
13. Fleßner M., Müller A., Helmecke E., Hausotte T., Automated detection of artefacts for computed tomography in dimensional metrology.
14. Lifton J.J., *The Influence of Scatter and Beam Hardening in X-ray Computed Tomography for Dimensional Metrology*. 2015.
15. Yoon J., Lee Y., Kim K., Shin Y.G., An automated sinogram-space ring artifact reduction method in computed tomography 2 Detector Inhomogeneities in Sinogram Space 2016(iCT): 4–8.
16. Horvatić Novak A., Runje B., Keran Z., Orošnjak M., Image Artefacts in Industrial Computed Tomography. *Tehnički Glasnik* 2020; 14(4): 434–439. DOI: 10.31803/TG-20200427122313.
17. Ametova E., Ferrucci M., Dewulf W., A tool for reducing cone-beam artifacts in computed tomography data. 7th Conference on Industrial Computed Tomography, 2017.
18. Villarraga-Gómez H., Herazo E.L., Smith S.T., X-ray computed tomography: from medical imaging to dimensional metrology. *Precision Engineering* 2019; 60 (January): 544–569. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2019.06.007.
19. Gjestebj L., De Man B., Jin Y., Paganetti H., Verburg J., Giantsoudi D., et al., Metal Artifact Reduction in CT: Where Are We After Four Decades? *IEEE Access* 2016; 4: 5826–5849. DOI: 10.1109/ACCESS.2016.2608621.
20. Horvatić Novak A., Runje B., Keran Z., Orošnjak M., Image Artefacts in Industrial Computed Tomography. *Tehnički Glasnik* 2020; 14(4): 434–439. DOI: 10.31803/TG-20200427122313.
21. Carmignato S., Dewulf W., Leach R., *Industrial X-ray computed tomography*. Springer; 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-59573-3.
22. Müller A.M., Butzhammer L., Wohlgemuth F., Hausotte T., Automated evaluation of the surface point quality in dimensional X-ray computed tomography. *Tm – Technisches Messen* 2020; 87(2): 111–121. DOI: 10.1515/TEME-2019-0116.
23. Seibert J.A., X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 1: Basic principles of x-ray production. *Journal of Nuclear Medicine Technology* 2004; 32(3): 139–147.
24. Niu T., Zhu L., Overview of X-ray Scatter in Cone-beam Computed Tomography and Its Correction Methods. *Current Medical Imaging Reviews* 2010; 6(2): 82–89. DOI: 10.2174/157340510791268515.
25. Rührschopf E.P., Klingenberg K., A general framework and review of scatter correction methods in x-ray cone-beam computerized tomography. Part 1: Scatter compensation approaches. *Medical Physics* 2011; 38(7): 4296–4311. DOI: 10.1118/1.3599033.
26. Rührschopf E.P., Klingenberg K., A general framework and review of scatter correction methods in cone beam CT. Part 2: Scatter estimation approaches. *Medical Physics* 2011; 38(9): 5186–5199. DOI: 10.1118/1.3589140.

27. Fox T.R., Nisius D.T., Aradate H., Saito Y., Practical x-ray scatter measurements for volume CT detector design. *Medical Imaging 2001: Physics of Medical Imaging 2001*; 4320: 808. DOI: 10.1117/12.430948.
28. Yang C.C., Characterization of scattered X-Ray photons in dental cone-beam computed tomography. *PLoS ONE* 2016; 11(3): 1–14. DOI: 10.1371/journal.pone.0149904.
29. Miceli A., Thierry R., Flisch A., Sennhauser U., Casali F., Simon M., Monte Carlo simulations of a high-resolution X-ray CT system for industrial applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2007; 583(2–3): 313–323. DOI: 10.1016/J.NIMA.2007.09.012.
30. Miceli A., Thierry R., Flisch A., Sennhauser U., Casali F., Monte Carlo simulation of scatter intensities in a cone-beam CT system employing a 450 kV X-ray tube. *NDT in Progress: 4th International Workshop of NDT Experts, Proceedings; European NDT Days in Prague 2007* (May 2014): 1–10.
31. Yang C.C., Characterization of Scattered X-Ray Photons in Dental Cone-Beam Computed Tomography. *PLOS ONE* 2016; 11(3): e0149904. DOI: 10.1371/journal.pone.0149904.
32. Kingston A.M., Yang Q., Grewar M.G., Delgado-Friedrichs O., Myers G.R., Latham S.J., et al., Techniques for high-fidelity X-ray micro-tomography of additively manufactured metal components. *Nondestructive Testing and Evaluation* 2020; 35(3): 241–251. DOI: 10.1080/10589759.2020.1778684.
33. Baer M., Hammer M., Knaup M., Schmidt I., Christoph R., Kachelrieß M., Scatter Correction Methods in Dimensional CT. Conference: iCT, 2012.
34. Bhatia N., Tisseur D., Buyens F., Létang J.M., Bhatia N., Tisseur D., et al., Scattering correction using continuously thickness-adapted kernels 2019.
35. Dragonfly 2022.2 [Computer software]. Comet Technologies Canada Inc., Montreal, Canada; software available at <https://www.theobjects.com/dragonfly>.
36. Yang C.C., Characterization of Scattered X-Ray Photons in Dental Cone-Beam Computed Tomography. *PLOS ONE* 2016; 11(3): e0149904. DOI: 10.1371/JOURNAL.PONE.0149904.
37. Garayoa J., Castro Pablo C., A study on image quality provided by a kilovoltage cone-beam computed tomography. *Journal of Applied Clinical Medical Physics* 2013; 14(1): 239–257. DOI: 10.1120/jacmp.v14i1.3888.
38. Chityala R.N., Hoffmann K.R., Bednarek D.R., Rudin S., Region of interest (ROI) computed tomography. *Medical Imaging 2004: Physics of Medical Imaging*, vol. 5368, SPIE; 2004. DOI: 10.1117/12.534568.
39. Lai C.J., Chen L., Zhang H., Liu X., Zhong Y., Shen Y., et al., Reduction in x-ray scatter and radiation dose for volume-of-interest (VOI) cone-beam breast CT – A phantom study. *Physics in Medicine and Biology* 2009; 54(21): 6691–6709. DOI: 10.1088/0031-9155/54/21/016.
40. Pauwels R., Cao W., Wang B., Xiao Y., Dewulf W., Exploratory research into reduction of scatter and beam hardening in industrial computed tomography using convolutional neural networks.
41. Lifton J.J., Malcolm A.A., McBride J.W., An initial experimental study on the influence of beam hardening in X-ray CT for dimensional metrology. *Measurement Science and Technology* 2015; 27(1). DOI: 10.1088/0957-0233/27/1/015007.

COLLIMATED CONE BEAM COMPUTED TOMOGRAPHY TO REDUCE THE ADVERSE EFFECTS OF SCATTERED RADIATION

Abstract

Despite more than 60 years of development in imaging techniques using radiological methods, measurement artefacts, or unreal objects present in the recorded data, remain a significant problem in the field of radiology. In the case of industrial cone beam CT, numerous methods have been developed to reduce and correct measurement interference; however, the effect of radiation scattering remains a significant challenge. The collimation method represents a compromise between the use of cone beam CT and fan beam CT systems and allows for the suppression of scattered radiation. The quality of the projections obtained as a result of scanning is increased, which in turn translates into the accuracy of spatial model generation. The simulation studies carried out made it possible to derive the dependence of the attenuation efficiency on the parameters of the collimator used. The results obtained are a prelude to further analysis and development of the method.

Keywords: X-ray computed tomography (XCT), artefacts, scattering radiation

TOMOGRAFIA KOMPUTEROWA ZE SKOLIMOWANĄ WIĄZKĄ STOŻKOWĄ W CELU ZMNIEJSZENIA NIEKORZYSTNYCH SKUTKÓW PROMIENIOWANIA ROZPROSZONEGO

Streszczenie

Pomimo ponad 60 lat rozwoju technik obrazowania z wykorzystaniem metod radiologicznych wciąż istotnym problemem są zakłócenia w postaci artefaktów pomiarowych, czyli nierzeczywistych obiektów występujących w zarejestrowanych danych. W przypadku przemysłowej tomografii komputerowej ze stożkową wiązką promieniowania (cone beam CT) opracowano wiele metod redukcji i korekcji zakłóceń pomiarowych, jednak efekt rozpraszania promieniowania stanowi nadal duże wyzwanie. Metoda kolimacji jest kompromisem pomiędzy zastosowaniem systemu cone beam CT a fan beam CT i umożliwia tłumienie promieniowania rozproszonego. Zwiększenie jakości otrzymywanych w wyniku skanowania projekcji przekłada się na dokładność wygenerowania modelu przestrzennego. Przeprowadzone badania symulacyjne

pozwołyły wyprowadzić zależności efektywności tłumienia od parametrów zastosowanego kolimatora. Uzyskane wyniki stanowią wstęp do dalszych analiz i rozwoju metody.

Słowa kluczowe: rentgenowska tomografia komputerowa (XCT), artefakty, promieniowanie rozproszone

Anita GRYKO³⁸, Piotr PROCHOR³⁹, Eugeniusz SAJEWICZ⁴⁰, Paulina BAJNO⁴¹

NUMERYCZNA OCENA WPLYWU ZMIANY PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH SKAFFOLDU NA PROCES RÓŻNICOWANIA SIĘ KOMÓREK MEZENCHYMALNYCH

1. Wstęp

Temat zastępowania tkanek i narządów strukturami wytwarzanymi poza organizmem człowieka od wielu lat fascynuje środowisko naukowe. Rozwój hodowali tkanek jest coraz bardziej dynamiczny, a medycyna regeneracyjna, będąca dyscypliną zajmującą się tym zagadnieniem, staje się coraz bardziej zaawansowana, łącząc specjalistów z różnych dziedzin w celu wsparcia leczenia człowieka. Pomoc ta opiera się na poszukiwaniu czynników, które aktywowałyby proces samonaprawy uszkodzonych lub zmienionych chorobowo tkanek, a także zastępowalyby je nowymi, wyhodowanymi poza organizmem. W tym celu wykorzystuje się trójwymiarowe struktury, zwane skaffoldami.

Skaffoldy, zwane inaczej rusztowaniami, to porowate struktury, które służą do odbudowy fragmentu kości i zapewniają czasową bądź trwałą integrację mechaniczną w miejscu uszkodzenia do czasu naprawy lub regeneracji tkanki i przywrócenia prawidłowych funkcji biomechanicznych [1]. Powinny one być odpowiednio przygotowane i spełniać określone wymagania biologiczne i biomechaniczne, takie jak właściwości mechaniczne, odpowiednia architektura pod względem porowatości i wielkości porów umożliwiających penetrację komórek i transfer składników odżywczych [2].

³⁸ anita.gryko@sd.pb.edu.pl, Zakład Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

³⁹ p.prochor@pb.edu.pl, Zakład Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

⁴⁰ eugeniusz.sajewicz@gmail.com, Zakład Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

⁴¹ p.bajno98@gmail.com, Zakład Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

Skaffoldy skupiają na sobie uwagę wielu naukowców, którzy próbują wytworzyć jak najbardziej optymalne rusztowania. Procesy te dotyczą geometrii skaffoldów oraz technologii wytwarzania. Pierwszy z nich polega na projektowaniu i badaniu wytrzymałości różnych geometrii porów oraz ich porowatości [3]. Technologia wytwarzania natomiast skupia się na doborze jak najlepszego materiału oraz na opracowaniu metody wytwarzania skaffoldów [4-11]. Wszystko po to, aby takie rusztowanie odpowiadało w jak największym stopniu stawianym wymaganiom. Do takich kryteriów należą m.in. spełnienie optymalnych właściwości mechanicznych, biodegradowalność oraz bioresorbowalność [12].

Umieszczenie w skaffoldach komórek pozwala na ich stymulacje odpowiednimi bodźcami, które następnie wpływają na ich różnicowanie w pożądanym kierunku. Bodźce wpływające na różnicowanie się komórek w określony sposób stanowią kolejny temat zajmujący badaczy [13-15]. Określenie jednoznacznego bodźca do wpływania na proliferację komórek jest niezwykle trudne z uwagi na możliwy wpływ nawet niewielkich i z pozoru nieznaczących czynników. Podczas naturalnego procesu różnicowania się komórek czynniki biologiczne, chemiczne oraz mechaniczne współgrają ze sobą, tworząc idealny zbiór parametrów wspierających komórki. W warunkach laboratoryjnych należy zaplanować wszystkie czynniki oddziałujące na komórkę, co wiąże się z ogromną ilością pracy, poświęconego czasu oraz ogromnymi kosztami.

W celu uzyskania wysokiej funkcjonalności skaffoldów przeprowadza się badania analityczno-eksperymentalne [13, 16-18] oraz numeryczne [14, 15, 19]. Część analityczna i eksperymentalna badań nad skaffoldami skupia się głównie na pomiarach porowatości oraz wielkości porów [16-18]. W części eksperymentalnej można dodatkowo badać rzeczywiste zachowanie hodowanych komórek w zaprojektowanych skaffoldach pod wpływem określonych bodźców mechanobiologicznych [13]. Metody numeryczne pozwalają na symulacje, w których projektowane są środowisko i czynniki wpływające na badanie. Takie podejście do badań umożliwi projektowanie optymalnych rozwiązań i parametrów, tak aby można było je następnie wykorzystać podczas przeprowadzania badań eksperymentalnych. W badaniach wpływu przepływu przez skaffold ortopedyczny szczególną uwagę należy zwrócić na wytwarzane naprężenie ścinające, działające na ściany komórek. Bodziec ten powinien stymulować komórki do różnicowania, ale nie powodować ich odrywania od skaffoldów [20]. Spośród badań numerycznych, skupiających uwagę na przepływie, można wyodrębnić kilka różnych ich rodzajów. Są to badania dotyczące komórek macierzystych [14], samych skaffoldów [19] lub badania na komórkach umieszczonych w skaffoldach [15].

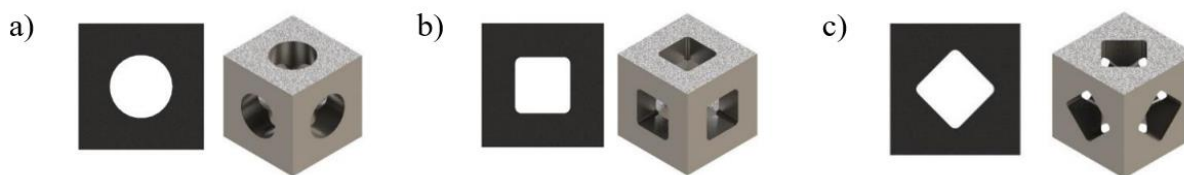
Melchels i in. w badaniu eksperymentalnym przyglądali się wpływowi konstrukcji skaffoldu na rozkład komórek przylegających po ich wysianiu. Udowodnili oni, że osadzanie komórek zależy od wielkości i typu porów [13]. Ghaemi i in. przeprowadzili badania dotyczące wpływu naprężenia ścinającego, wywołanego przepływem płynu, na komórkę umieszczoną

w mikrokanale. Uzyskane wyniki z symulacji jednoznacznie wskazują na istotny wpływ sił ścinających płynu na komórkę, szczególnie wokół jądra, gdzie obserwowano maksymalne obciążenia na granicy jądra z cytoplazmą [14]. Zhao i in. skupili się na badaniu optymalnego natężenia przepływu płynów dla różnych kształtów porów, ich wielkości oraz porowatości w celu maksymalizacji mineralizacji hodowanych w nich komórek. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że największe naprężenie ścinające (w optymalnym dla mineralizacji zakresie) nastąpiło dla porów sferycznych [19]. Moradkhani i in. badali wpływ geometrii skaffoldu, stałego i oscylacyjnego przepływu płynu oraz umiejscowienia komórek na ich efektywną stymulację mechaniczną. Wywnioskowali, że najlepszym rozwiązaniem jest rusztowanie typu HP, które mimo dużej szybkości ścinania płynu w obszarze wlotu generuje stałą szybkość ścinania w dalszych 75% skaffoldu [15].

Pomimo istnienia znacznej liczby badań prezentujących szerokie obserwacje skaffoldów wciąż nie można jednoznacznie określić optymalnych parametrów rusztowań stosowanych w ortopedycznej medycynie regeneracyjnej. To sugeruje, że istnieje pilna potrzeba dalszych badań, aby lepiej zrozumieć czynniki wpływające na ich skuteczność. Z tego powodu praca miała na celu zbadanie, jak różnorodne zmiany w strukturze geometrycznej wpływają na parametry skaffoldów, a w konsekwencji na proces różnicowania komórek mezenchymalnych.

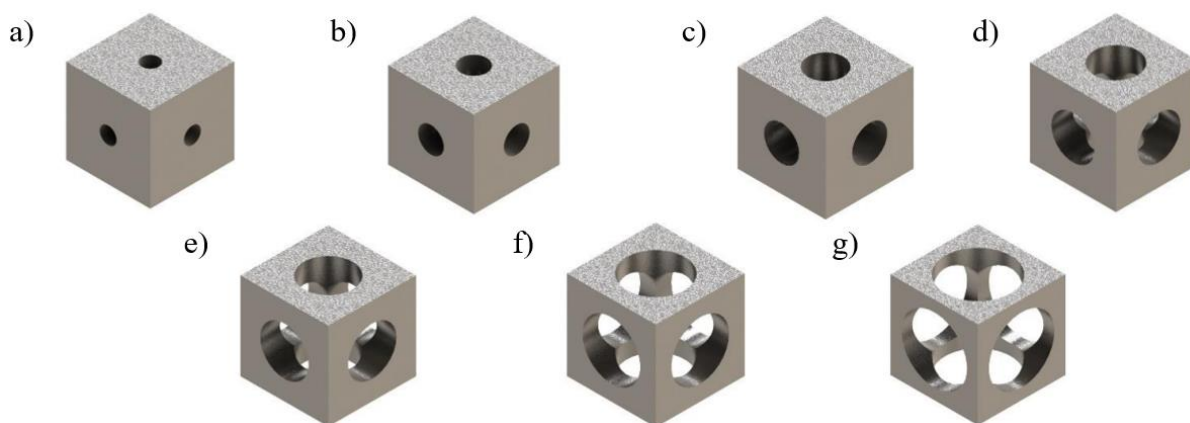
2. Metodyka

Badania numeryczne przeprowadzono w ramach modułu programu ANSYS Workbench 2020 R1: fluid flow (Fluent), będącego modułem do obliczeń przepływowych. Modele CAD ocenianych skaffoldów zaprojektowano przy użyciu oprogramowania SolidWorks 2021 SP 4.1 Dassault Systemes` S.A. Modele skaffoldów utworzono z uwzględnieniem dwóch zmiennych: geometrii porów oraz porowatości. W pierwszej zmiennej, czyli geometrii porów, wybrano 3 kształty (rys. 1): walec, sześciąt, romb. Geometrie porów użyte w przeprowadzonych analizach zostały wybrane na podstawie danych literaturowych prezentujących powszechnie stosowane i oceniane kształty skaffoldów [21, 22]. Ponadto w skaffoldach o kształcie porów sześciennych i rombu zaokrąglono kąty tak, aby zminimalizować gromadzenie się w tych miejscach produktów przemiany materii. Wybrane geometrie porów przedstawiono na jednostkach komórkowych o porowatości 40% na rysunku 1.



Rys. 1. Analizowane geometrie porów na przykładzie jednostki komórkowej: a) walca, b) sześcianu, c) rombu
 Fig. 1. Analyzed geometries of pores on the example of a unit cell: a) cylinder, b) cube, c) rhombus
 Źródło: opracowanie własne.

Drugą zmienną, czyli porowatość, uzyskano, zmieniając wielkość porów i utrzymując ich stałą liczbę w objętości skaffoldu (rys. 2). Wybrano siedem typów porowatości: 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, które są stosowane w badaniach eksperymentalnych i symulacjach obliczeniowych [23, 24]. Wpływ porowatości na kształt jednostki komórkowej na przykładzie walcowej geometrii pora pokazano na rysunku 2.



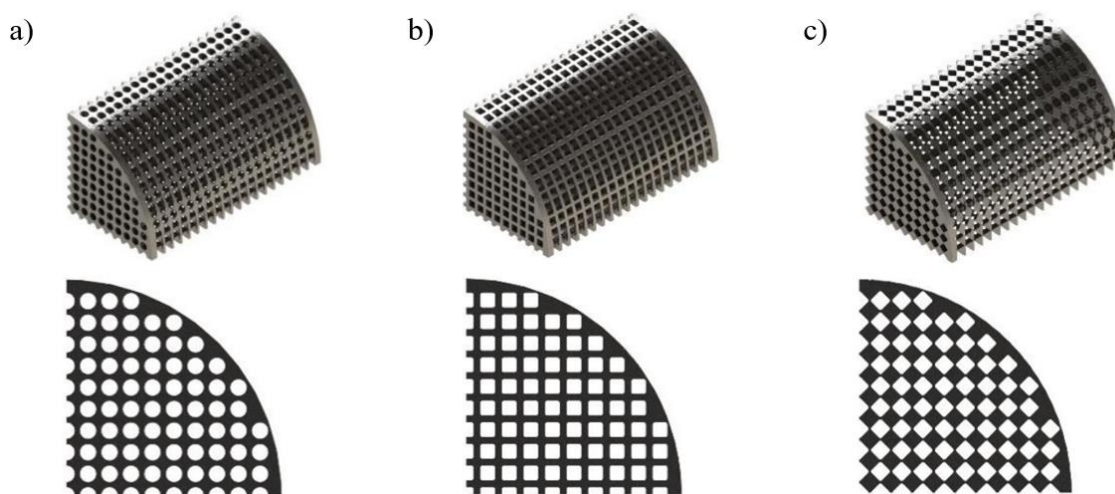
Rys. 2. Analizowane porowatości skaffoldów na przykładzie wybranej jednostki komórkowej (walec): a) 10%, b) 20%, c) 30%, d) 40%, e) 50%, f) 60%, g) 70%
 Fig. 2. Analyzed porosities of scaffolds on the example of a selected unit cell (cylinder): a) 10%, b) 20%, c) 30%, d) 40%, e) 50%, f) 60%, g) 70%
 Źródło: opracowanie własne.

Badania zostały podzielone na dwa etapy z uwagi na konieczność przejścia ze skali makroskopowej w przypadku ćwiartek skaffoldów do skali mikroskopowej odnoszącej się do wielkości komórek mezenchymalnych.

2.1. Wpływ geometrii porów oraz porowatości skaffoldów na wartość prędkości płynu wewnątrz skaffoldu

W pierwszej części badań skupiono się na ocenie maksymalnych prędkości medium hodowlanego uzyskanych wewnątrz porów analizowanych ćwiartek skaffoldów. Zasymulowano warunki panujące w skaffoldzie pod wpływem przepływu medium hodowlanego przez jego pory

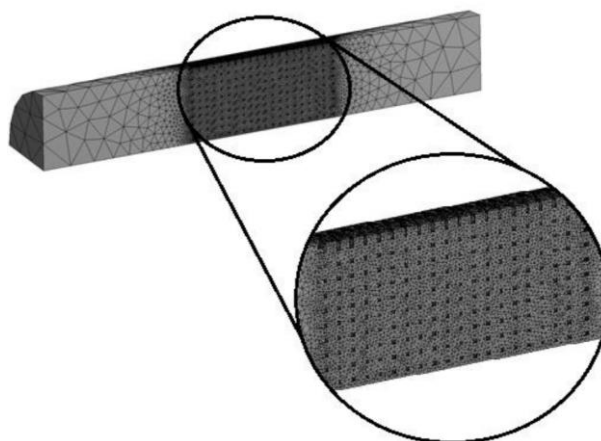
i kanały łączące. Oznacza to sprawdzenie, jak zmienia się prędkość przepływu na całej długości skaffoldu. Jest to niezbędne do określenia prędkości, która będzie oddziaływać na komórki umieszczone wewnątrz skaffoldu. W zamodelowanym kanale bioreaktora, o długości 30 mm i średnicy 10 mm, umieszczono cylindryczne skaffoldy utworzone z opisanych wcześniej jednostek komórkowych o wysokości 10 mm i średnicy 10 mm. Ze względu na symetrię modelu i skrócenie czasu obliczeń dalsze analizy zostały przeprowadzone na $\frac{1}{4}$ objętości modelu. Zaprojektowana ćwiartka skaffoldu miała promień równy 5 mm i długość 10 mm. Łącznie wykonano 21 konstrukcji i przetestowano je pod kątem przepływu pożywki hodowlanej przez skaffoldy. Na rysunku 3 przedstawiono przykłady geometrii skaffoldów o porowatości 70% i o wszystkich badanych kształtach porów.



Rys. 3. Przykładowe modele CAD przygotowane do analiz prędkości medium hodowlanego: a) walca, b) sześcianu, c) rombu

Fig. 3. Exemplary CAD models prepared for analyses of growth medium velocity: a) cylinder, b) cube, c) rhombus
Źródło: opracowanie własne.

Modele kanałów dostosowano przez odjęcie geometrii skaffoldu od objętości kanału. Następnie utworzono siatkę przy użyciu 10-węzłowych elementów skończonych. Siatka była zagęszczana aż do momentu, gdy uzyskane wyniki nie uległy zmianie o więcej niż 5%. Maksymalna długość krawędzi elementów została ustalona na 0,1 mm dla siatki ogólnej. Liczba elementów skończonych wynosiła $92\,500 \pm 22\,500$. Rysunek 4 przedstawia model kanału przepływowego po dyskretyzacji dla przykładowego skaffoldu o porach w kształcie walca i porowatości 70%.



Rys. 4. Siatka elementów skończonych uzyskana po dyskretyzacji

Fig. 4. Mesh obtained after discretization

Źródło: opracowanie własne.

W trakcie badań ustalono odpowiednie parametry umożliwiające symulację procesu hodowli komórkowej w kanale bioreaktora perfuzyjnego. Wykorzystano gęstość i lepkość dynamiczną pożywki hodowlanej (tabela 1). Założono, że wszystkie skaffoldy wykonane są ze stopu tytanu Ti6Al4V.

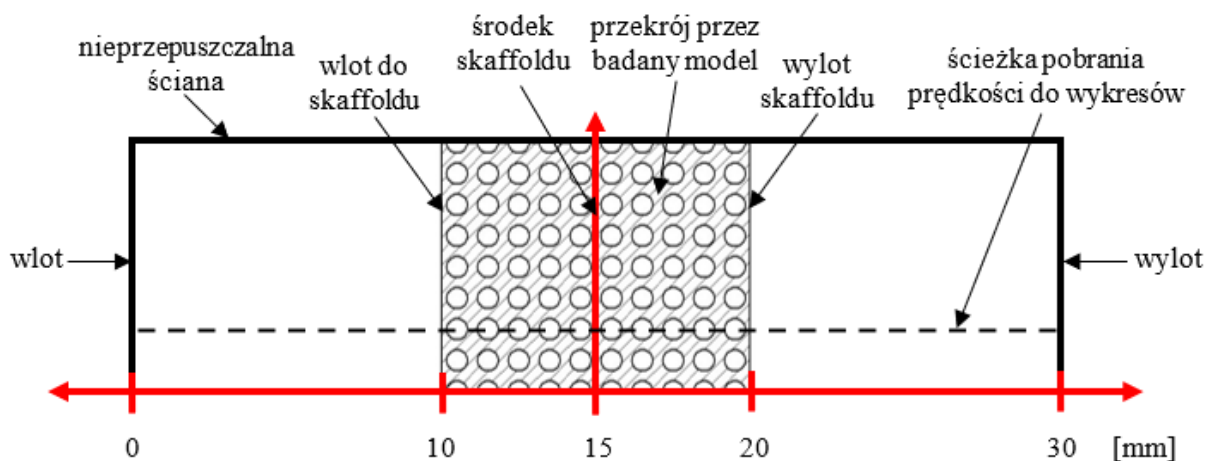
Tabela 1

Wartości parametrów zastosowanych w badaniach

Parametr	Wartość	Źródło
Gęstość cieczy [kg/m^3]	990	[14]
Lepkość cieczy [$\text{kg/m}^{\cdot\text{s}}$]	$0,78 \cdot 10^{-3}$	[14]
Gęstość Ti6Al4V [kg/m^3]	4430	[25]

Źródło: opracowanie własne.

W celu uzyskania prędkości przepływu przez kanał przepływowy wygenerowano linię jako ścieżkę przepływu. Ścieżka ta znajdowała się 0,5 mm od podstawy i bocznej ściany kanału ćwiartki skaffoldu. Przechodziła ona przez środek wszystkich porów po całej długości skaffoldu na określonej wysokości (rys. 5).



Rys. 5. Schemat warunków brzegowych i ścieżki analizy prędkości medium hodowlanego

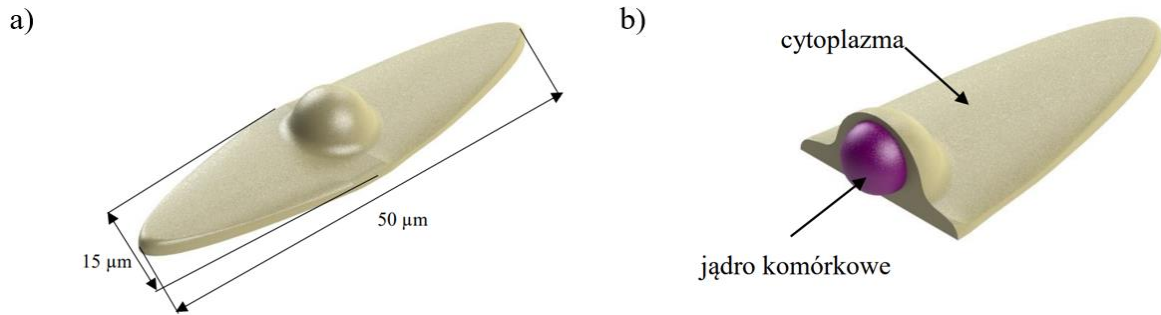
Fig. 5. Scheme of the boundary conditions and a path for analyzing the growth medium velocity

Źródło: opracowanie własne.

W badaniu tym sprawdzono wpływ pięciu prędkości zadanych na wlocie kanału przepływowego wynoszących kolejno: 0,0002 m/s, 0,0006 m/s, 0,0010 m/s, 0,0014 m/s oraz 0,0018 m/s.

2.2. Wpływ przepływu medium hodowlanego na komórki mezenchymalne umieszczone w skaffoldzie

Kolejny etap badań polegał na określeniu wpływu przepływu, o prędkościach ustalonych we wcześniejszym badaniu, dla poszczególnych geometrii, porowatości i prędkości przepływu, na komórki mezenchymalne. Badanie przeprowadzono w celu sprawdzenia wpływu geometrii porów, porowatości, rozmieszczenia komórek oraz prędkości przepływu medium hodowlanego na wartość naprężenia ścinającego na ścianach (z ang. WSS – Wall Shear Stress) komórek mezenchymalnych o różnych grubościach. Początkowo zamodelowano mezenchymalną komórkę macierzystą (rys. 6a), która składała się z cytoplazmy oraz jądra komórkowego. Dane literaturowe podają, że jądro komórkowe ma średnicę mieszczącą się w zakresie 8-10 μm [26]. Stąd założono, że zamodelowana struktura jądra komórkowego komórki mezenchymalnej jest sferą o średnicy 8 μm (rys. 6b).

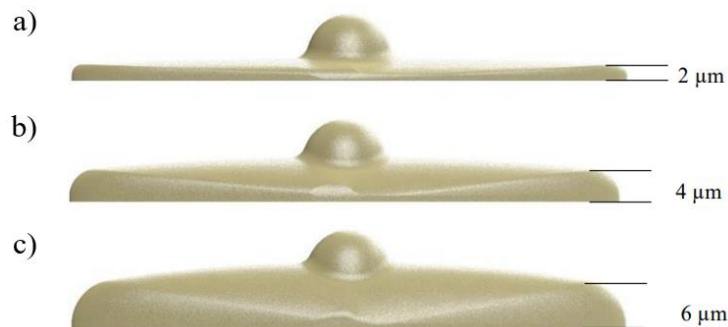


Rys. 6. Elementy modelu geometrycznego komórki do badań przepływu: a) komórka mezenchymalna, b) przekrój poprzeczny przez model trójwymiarowy

Fig. 6. Components of a geometrical mesenchymal cell model for flow studies: a) mesenchymal cell, b) a cross-section through a three-dimensional model

Źródło: opracowanie własne.

Zgodnie z danymi literaturowymi zamodelowano różne grubości komórek, co wiąże się z ich odmienną zdolnością do proliferacji. Grubsze i mniejsze komórki mają większą zdolność do różnicowania [27]. Modele utworzonych komórek mezenchymalnych miały następujące grubości: 2 μm , 4 μm i 6 μm (rys. 7). W celu ujednoczenia otrzymywanych wyników do wszystkich grubości komórek wstawiono jednakowe jądra komórkowe.

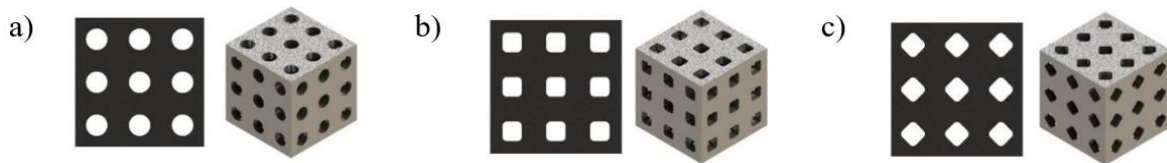


Rys. 7. Grubości zamodelowanej geometrii komórki mezenchymalnej: a) 2 μm , b) 4 μm , c) 6 μm

Fig. 7. Thicknesses of the modeled mesenchymal cell geometry: a) 2 μm , b) 4 μm , c) 6 μm

Źródło: opracowanie własne.

Z przygotowanych w poprzedniej części badania skaffoldów wycięto sześciany o długości wynoszącej 1,5 mm, składające się z 27 równo rozmieszczonych porów w całej bryle. Przykłady powstałych sześcianów dla porowatości 40% i wszystkich badanych kształtów przedstawiono na rysunku 8.

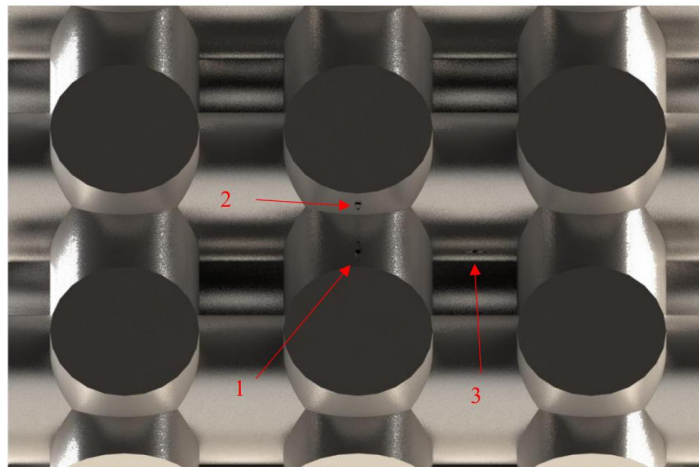


Rys. 8. Przykładowe modele CAD przygotowane do analiz naprężeń ścinających ścianki na zewnątrz komórki mezenchymalnej: a) walca, b) sześcianu, c) rombu

Fig. 8. Exemplary CAD models prepared for analyses of wall shear stress outside mesenchymal cell: a) cylinder, b) cube, c) rhombus

Źródło: opracowanie własne.

Następnie w przygotowanych skaffoldach umieszczono komórki mezenchymalne w trzech różnych pozycjach. Pierwszą komórkę umieszczono w porze znajdującym się na środku skaffoldu na wlocie medium hodowlanego, drugą – w kanale dolnym, trzecią – w kanale bocznym skaffoldu. Wszystkie komórki zostały umieszczone dokładnie na środku długości ściany. Zapewniło to największą jednoznaczność wyników podczas zmian innych parametrów. Kanał przepływowy wykorzystany do badań uzyskano przez wycięcie z niego kształtu skaffoldu i umieszczonej na nim komórek (rys. 9).



Rys. 9. Rozmieszczenie komórek mezenchymalnych w kanale przepływowym: 1 – kanał dolny, 2 – wlot, 3 – kanał boczny

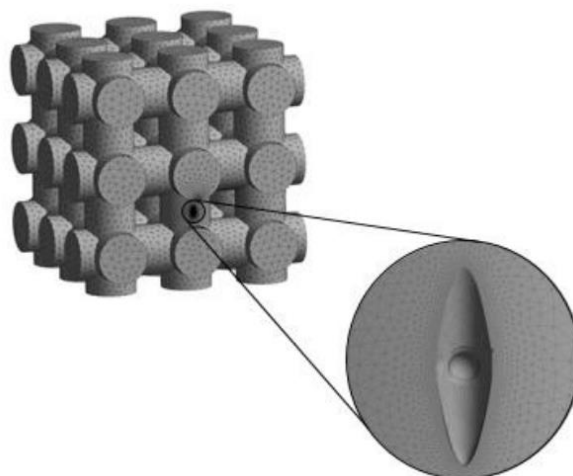
Fig. 9. Distribution of mesenchymal cells in the flow channel: 1 – lower channel, 2 – inlet, 3 – side channel

Źródło: opracowanie własne.

Podobnie jak w poprzedniej części zaprezentowanego badania ponownie przygotowano 21 konstrukcji, z których każda zawierała rozmieszczenie komórek mezenchymalnych na 3 sposoby. Sumarycznie otrzymano 63 różne układy rozmieszczenia komórek mezenchymalnych.

Siatkę utworzono z 10-węzłowych elementów skończonych. Zagęszczano ją do momentu, gdy uzyskane wyniki nie uległy zmianie o więcej niż 5%. Maksymalna wielkość elementów dla siatki ogólnej wynosiła 1 mm, a dla siatki lokalnej – 0,005 mm, czyli w miejscach odpowiadającym komórkom mezenchymalnym. Liczba otrzymanych elementów skończonych dla wszystkich

geometrii, porowatości i grubości komórek mezenchymalnych wynosiła około $450\,000 \pm 100\,000$. Rysunek 10 przedstawia model kanału przepływowego dla skaffoldu o porach w kształcie walca i porowatości równej 70%.



Rys. 10. Siatka elementów skończonych uzyskana po dyskretyzacji

Fig. 10. Mesh obtained after discretization

Źródło: opracowanie własne.

Przeprowadzenie badania przepływu odbyło się przy wykorzystaniu medium hodowlanego jako cieczy oraz stopu Ti6Al4V na materiał skaffoldu. Na materiał komórek mezenchymalnych przyjęto cytoplazmę. Ich właściwości podano w tabeli 2.

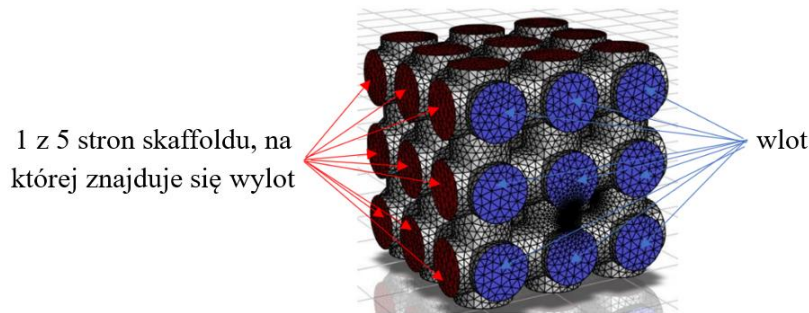
Tabela 2

Wartości parametrów zastosowanych w badaniach

Parametr	Wartość	Źródło
Gęstość cieczy [kg/m^3]	990	[14]
Lepkość cieczy [kg/m^{s}]	$0,78 \cdot 10^{-3}$	[14]
Gęstość Ti6Al4V [kg/m^3]	4430	[25]
Gęstość cytoplazmy [kg/m^3]	930	[14]

Źródło: opracowanie własne.

Na rysunku 11 przedstawiono schemat ścian, na których założono wlot oraz wylot płynu w kanale przepływowym na przykładowym skaffoldzie o porach w kształcie walca i porowatości wynoszącej 70%. Zarówno wlot, jak i wylot płynu zostały określone na ścianach odpowiadających porom. Wlot zadano na ścianach porów po jednej stronie bryły skaffoldu (ściany oznaczone kolorem niebieskim), natomiast wylot określono na ścianach porów pozostałych 5 stron bryły skaffoldu (ściany oznaczone kolorem czerwonym).



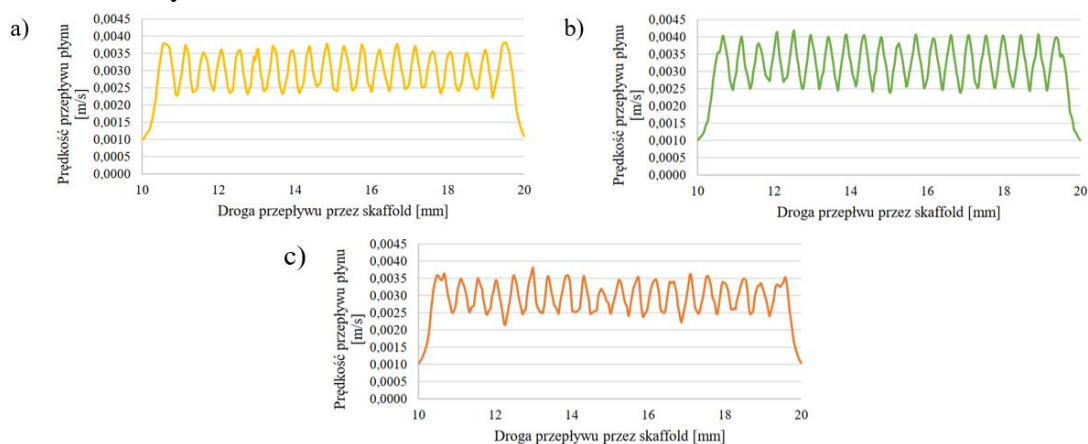
Rys. 11. Założony wlot i wylot płynu przez kanał przepływowy na przykładowym modelu CAD
 Fig. 11. Assumed fluid inlet and outlet through the flow channel on an example CAD model
 Źródło: opracowanie własne.

3. Wyniki

Wyniki wpływu geometrii porów i porowatości skaffoldów na wartości prędkości płynu wewnątrz skaffoldu oraz przepływu medium hodowlanego na komórki mezenchymalne umieszczone w skaffoldzie zostały przedstawione w formie wykresów map naprężeń oraz tabel.

3.1. Wpływ geometrii porów oraz porowatości skaffoldów na wartości prędkości płynu wewnątrz skaffoldu

Wyniki otrzymane dla badania prędkości przepływu medium hodowlanego przez pory skaffoldów otrzymano w postaci charakterystyk zależności prędkości przepływu płynu od drogi przepływu przez skaffold. Przykładowe charakterystyki otrzymane dla skaffoldów o porowatości 70% dla wszystkich badanych geometrii porów przy prędkości wlotu równej 0,0010 m/s przedstawiono na rysunku 12.

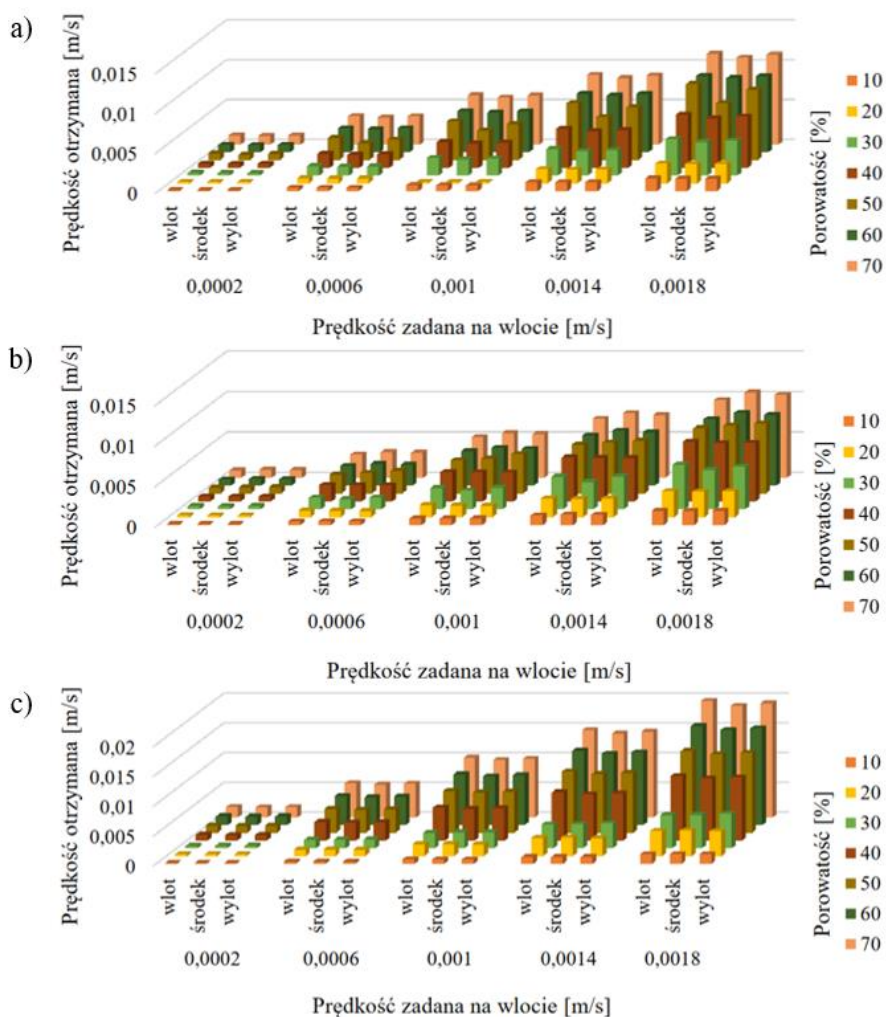


Rys. 12. Wpływ geometrii porów na prędkość medium hodowlanego wewnątrz rusztowania: a) walca, b) sześcianu, c) rombu

Fig. 12. The influence of pore geometry on the growth medium velocity inside a scaffold: a) cylinder, b) cube, c) rhombus

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie otrzymanych wyników wykonano zestawienie prędkości przepływu dla wszystkich porowatości i geometrii porów w poszczególnych częściach kanału przepływowego: na wlocie, w środkowej części oraz na wylocie skaffoldu (rys. 13).

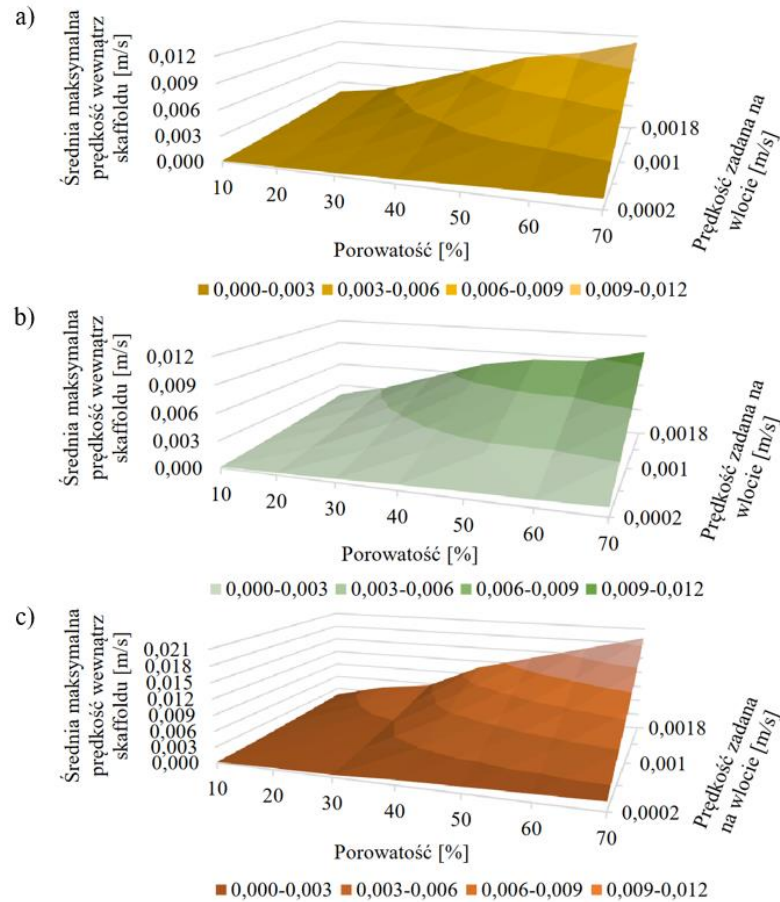


Rys. 13. Zestawienie prędkości otrzymanych w różnych częściach dla skaffoldów o porach w kształcie: a) walca, b) sześcianu, c) rombu

Fig. 13. Summary of velocities obtained in different parts for scaffolds with shaped pores: a) cylinder, b) cube, c) rhombus

Źródło: opracowanie własne.

Z otrzymanych na wykresach danych wynika, że prędkości na wlocie, w środkowej części skaffoldu oraz na wylocie nieznacznie różnią się od siebie. Nie można wyodrębnić jednoznacznej tendencji co do zmian prędkości przepływu na całej długości skaffoldu. Stąd też można wnioskować, że prędkość przepływu w poszczególnych częściach skaffoldu powinna być taka sama lub nieznacznie zmieniać swoją wartość. Z tego też względu do dalszej analizy brano pod uwagę średnią z najwyższych wartości na obszarze wlotu, środka i wylotu skaffoldu. Zestawienie średnich wartości dla badanych modeli przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 14. Zestawienie średnich maksymalnych prędkości wewnątrz skafoldu przy różnych zadanych prędkościach początkowych medium hodowlanego dla skafoldów o porach w kształcie: a) walca, b) sześcianu, c) rombu
 Fig. 14. Summary of average maximum velocities inside the scaffold at various given initial velocities growth medium for scaffolds with shaped pores: a) cylinder, b) cube, c) rhombus

Źródło: opracowanie własne.

Otrzymane średnie maksymalne prędkości na całej długości przepływu przez kanał dla wszystkich badanych geometrii porów oraz porowatości skafoldów, uwzględniając również różne prędkości na wlocie, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

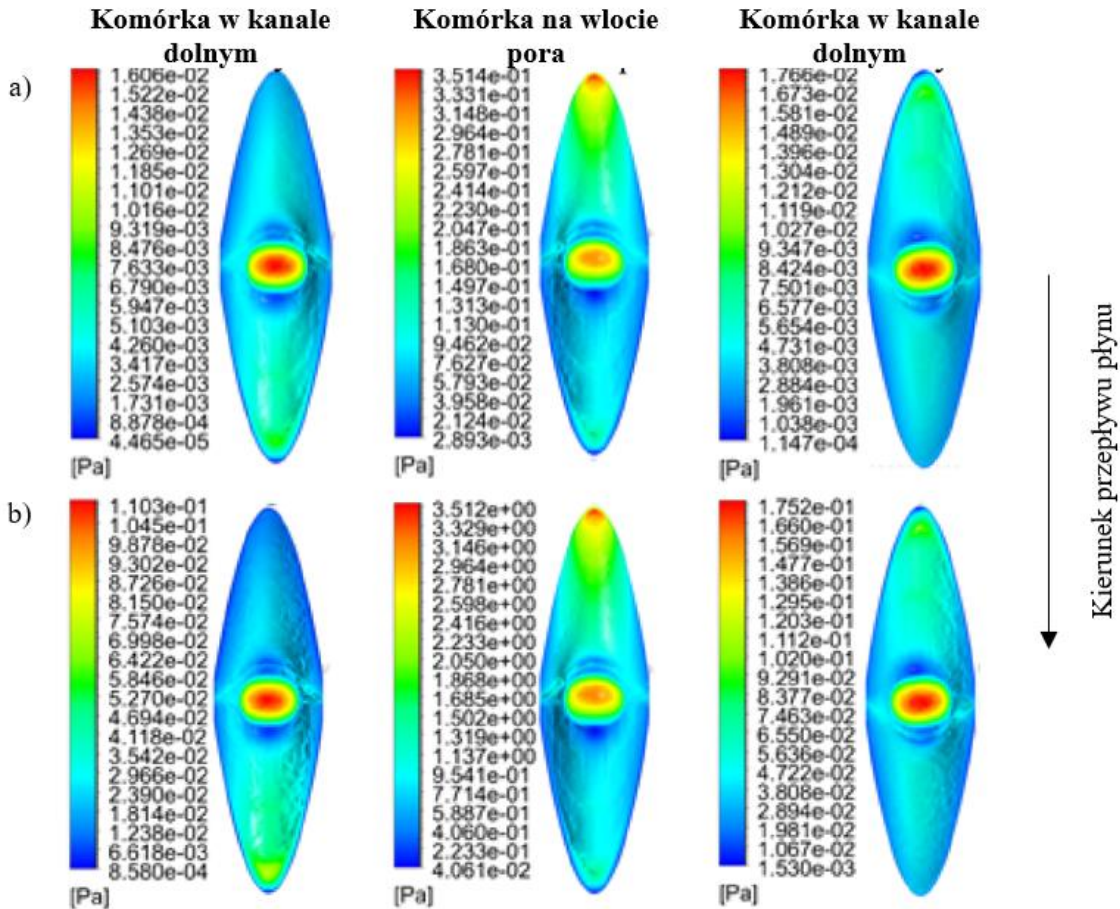
Maksymalne prędkości przepływu płynu na całej długości skaffoldów

Kształt porów	Porowatość [%]		Prędkość medium hodowlanego na wlocie [m/s]				
			0,00020	0,00060	0,00100	0,00140	0,00180
walec	10	Prędkości medium hodowlanego wewnątrz porów [m/s]	0,00012	0,00040	0,00073	0,00110	0,00160
	20		0,00018	0,00062	0,00120	0,00180	0,00240
	30		0,00033	0,00120	0,00210	0,00320	0,00440
	40		0,00051	0,00170	0,00310	0,00470	0,00640
	50		0,00076	0,00250	0,00440	0,00640	0,00850
	60		0,00095	0,00300	0,00510	0,00730	0,00950
	70		0,00110	0,00350	0,00610	0,00860	0,01100
sześciąt	10		0,00013	0,00044	0,00081	0,00120	0,00170
	20		0,00023	0,00080	0,00150	0,00230	0,00320
	30		0,00040	0,00140	0,00250	0,00380	0,00520
	40		0,00060	0,00200	0,00360	0,00540	0,00720
	50		0,00075	0,00250	0,00440	0,00630	0,00840
	60		0,00080	0,00260	0,00450	0,00650	0,00860
	70		0,00095	0,00300	0,00530	0,00770	0,01010
romb	10		0,00011	0,00035	0,00075	0,00110	0,00160
	20		0,00032	0,00110	0,00200	0,00300	0,00420
	30		0,00042	0,00150	0,00260	0,00410	0,00560
	40		0,00094	0,00310	0,00540	0,00790	0,01060
	50		0,00120	0,00390	0,00690	0,01000	0,01350
	60		0,00150	0,00480	0,00840	0,01220	0,01630
	70		0,00170	0,00560	0,00980	0,01440	0,01910

Źródło: opracowanie własne.

3.2. Wpływ przepływu medium hodowlanego na komórki mezenchymalne umieszczone w skaffoldzie

Wyniki uzyskane podczas badań przepływu medium hodowlanego przez pory skaffoldu przedstawiono w postaci map parametru WSS na komórkach mezenchymalnych o największej grubości dla najniższej i najwyższej prędkości przepływu, umieszczonych w przykładowym skaffoldzie o porach w kształcie walca i o porowatości wynoszącej 70% (rys. 15). Ma to na celu uwidocznienie zmian rozkładu naprężeń na powierzchniach badanych komórek.

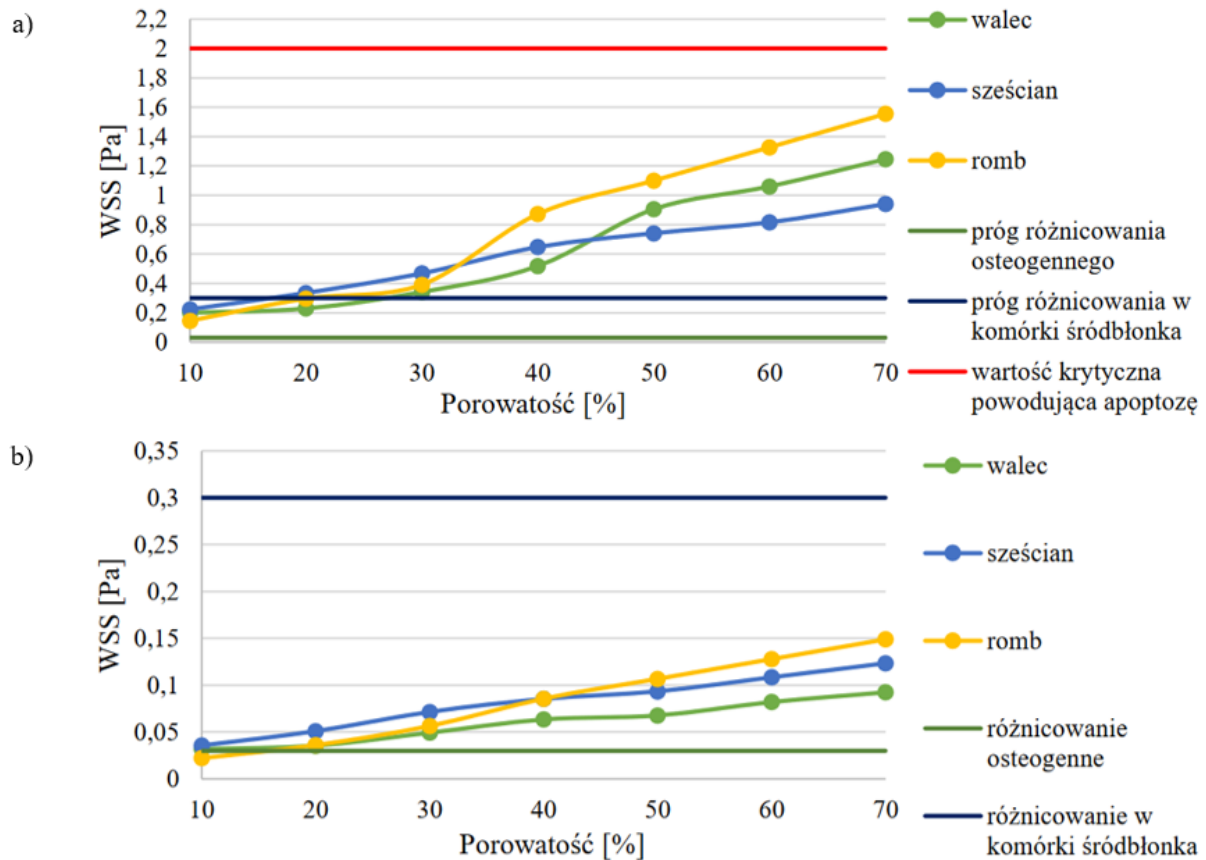


Rys. 15. Mapy WSS otrzymane dla przepływu medium hodowlanego dla komórek macierzystych o grubości 4 μm umieszczonych w przykładowym skafoldzie podczas przepływu: a) o najmniejszej prędkości na wlocie (0,00020 m/s), b) o największej prędkości na wlocie (0,00180 m/s)

Fig. 15. WSS maps obtained for the flow of growth medium for stem cells with a thickness of 4 μm placed in an example scaffold during the flow: a) with the lowest velocity at the inlet (0.00020 m/s), b) with the highest inlet velocity (0.00180 m/s)

Źródło: opracowanie własne.

Ze względu na znaczną liczbę wykresów otrzymanych podczas badania autorzy artykułu zdecydowali się zaprezentować przykładowe wykresy porównawcze, otrzymane dla wpływu geometrii porów na naprężenia WSS, działające podczas przepływu medium hodowlanego o średniej prędkości (wynoszącej na wlocie 0,00100 m/s) na powierzchnię komórek mezenchymalnych o grubości 4 μm umieszczonych na wlocie pora oraz w kanale bocznym skafoldu (rys. 16).



Rys. 16. Wpływ geometrii zaprojektowanych porów na naprężenia działające podczas przepływu medium hodowlanego o średniej prędkości (wynoszącej na wlocie 0,00100 m/s) na powierzchnię komórek mezenchymalnych o grubości 4 μm umieszczonych: a) na wlocie pora, b) w kanale bocznym skaffoldu

Fig. 16. The influence of the geometry of the designed pores on the stresses acting during the flow of the culture medium at an average speed (0.00100 m/s at the inlet) on the surface of 4 μm thick mesenchymal cells placed: a) at the pore inlet, b) in the side channel of the skaffold

Źródło: opracowanie własne.

Wszystkie otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 4, tworząc zbiór optymalnych parametrów, które wpływałyby na różnicowanie się komórek mezenchymalnych. Dane zostały przedstawione dla komórki mezenchymalnej o grubości 4 μm .

Tabela 4

Zbiór optymalnych parametrów umożliwiających odpowiednie różnicowanie się komórek mezenchymalnych o grubości 4 μm

Prędkość zadana na wlocie [m/s]	Geometria pora		walec		sześcián		romb	
	Rozmieszczenie komórki w skaffoldzie		wlot pora	kanál boczny	wlot pora	kanál boczny	wlot pora	kanál boczny
	Porowatość [%]							
0,00020	10		□	x	□	x	x	x
	20		□	x	□	x	□	x
	30		□	x	□	x	□	x
	40		□	x	□	x	□	x
	50		□	x	□	x	□	x
	60		□	x	□	x	□	x
	70		■	x	□	x	□	x
0,00060	10		□	x	□	x	□	x
	20		□	x	□	■	□	x
	30		□	■	□	□	□	■
	40		■	□	●	□	●	□
	50		●	□	●	□	●	□
	60		●	□	●	□	●	□
	70		●	□	●	□	●	□
0,00100	10		□	■	□	□	□	x
	20		□	□	●	□	■	□
	30		●	□	●	□	●	□
	40		●	□	●	□	●	□
	50		●	□	●	□	●	□
	60		●	□	●	□	●	□
	70		●	□	●	□	●	□
0,00140	10		■	□	●	□	□	■
	20		●	□	●	□	●	□
	30		●	□	●	□	●	□
	40		●	□	●	□	●	□
	50		●	□	●	□	●	□
	60		●	□	●	□	■	□
	70		●	□	●	□	—	□
0,00180	10		●	□	●	□	■	□
	20		●	□	●	□	●	□
	30		●	□	●	□	●	□
	40		●	□	●	□	■	□
	50		●	□	●	□	—	□
	60		—	□	●	□	—	□
	70		—	□	●	□	—	□

x zbyt mały bodziec do różnicowania się komórki

□ różnicowanie osteogenne

● różnicowanie w komórki śródbłónka

— zniszczenie błony komórkowej, śmierć komórki
różnica z komórkami innej grubości

Źródło: opracowanie własne.

4. Dyskusja

W pracy skupiono się na wpływie parametrów geometrycznych oraz prędkości przepływu na proces różnicowania się komórek mezenchymalnych umieszczonych w skaffoldach. Proces różnicowania się komórek mezenchymalnych zależy w znaczącej mierze od wpływu parametru WSS [14, 19]. Takie naprężenie na powierzchniach komórek uzyskiwano, symulując przepływ medium hodowlanego przez skaffoldy. Pierwsze badanie dotyczyło wartości prędkości przepływu uzyskiwanych podczas badania samych skaffoldów o trzech geometriach porów (walca, sześciangu i rombu) i siedmiu porowatościach (10-70%). Zbadano przepływy przy zadaniu pięciu prędkości wlotu, a następnie określono prędkości średnie z trzech maksymalnych prędkości na wlocie, środku i wylocie skaffoldów. Otrzymane wyniki, spersonalizowane dla każdej z geometrii i porowatości, wykorzystano następnie przy kolejnym badaniu. Drugie badanie zostało przeprowadzone na mniejszych skaffoldach w celu zmiany skali makroskopowej na skalę mikroskopową. Skala ta jest znacznie lepiej dopasowana do rzędu wielkości komórek macierzystych. W badaniu tym sprawdzono, jak zadane prędkości przepływu wpływają na parametr WSS komórek macierzystych o różnej grubości oraz ułożeniu w skaffoldzie.

Podczas analizy otrzymanych wyników parametru WSS okazało się, że komórki umieszczone w kanale dolnym i bocznym otrzymują bardzo zbliżone do siebie wyniki naprężeń, stąd w późniejszych analizach uproszczono omawianie wyników dla różnego rozmieszczenia komórek do komórek umieszczonych we wlocie pora oraz w kanale bocznym. Ponadto z analizy wpływu grubości komórek mezenchymalnych na wyniki parametru WSS nie można było wyznaczyć jednoznacznej tendencji, jednak zauważono, że otrzymane naprężenia dla komórki o średniej grubości mieszczą się w zakresie naprężeń uzyskiwanych dla komórek o najmniejszej i największej grubości. Stąd też przy późniejszych analizach wykorzystywano wyniki uzyskiwane dla średniej grubości komórek.

Według danych literaturowych wartości naprężenia ścinającego wpływającego na ściany komórki mezenchymalnej w zakresie 0,03-0,30 Pa powodują różnicowanie osteogenne komórek mezenchymalnych, natomiast w zakresie 0,30-2,00 Pa komórki te przekształcają się w komórki śródbłonna [28, 29]. Wszystkie uzyskane wartości WSS wynoszące minimum 2,00 Pa świadczą o uszkodzeniu komórki i jej śmierci [30]. Zgodnie z tym analiza otrzymanych wyników WSS pozwoliła określić cztery różne ścieżki dla komórek mezenchymalnych poddanych działaniom przepływającego płynu. Komórki, które były stymulowane bodźcem o maksymalnym naprężeniu nieprzekraczającym 0,03 Pa, nie mogą ulec proliferacji z uwagi na nieprzekroczenie bodźca progowego do pobudzenia komórki. Drugą ścieżką jest różnicowanie się komórki mezenchymalnej w komórkę osteogenną podczas działania na jej powierzchnię bodźcem

w zakresie 0,03-0,30 Pa. Różnicowanie się komórek w komórki śródbłonka może się odbywać w zakresie 0,30-2,00 Pa. Działanie bodźcem o wartości równej i większej od 2,00 Pa skutkuje uszkodzeniem komórki i jej śmiercią. Biorąc pod uwagę te cztery możliwe ścieżki życia komórek mezenchymalnych, postanowiono wyróżnić prędkości oraz skaffoldy, dla których możliwe jest różnicowanie osteogenne oraz w komórki śródbłonka. W zestawieniu tym ujęto tylko geometrie, dla których efekt różnicowania jest jednakowy dla wszystkich badanych grubości komórek mezenchymalnych.

Osteogenne różnicowanie komórek na wlocie pora jest możliwe dla następujących skaffoldów przy prędkości przepływu wynoszącej:

- 0,00020 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 10-60%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20-70%;
- 0,00060 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 10-30%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-30%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 10-30%;
- 0,00100 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 10, 20%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 10%;
- 0,00140 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 10%.

Osteogenne różnicowanie komórek w kanale bocznym pora jest możliwe dla następujących skaffoldów przy prędkości przepływu wynoszącej:

- 0,00060 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 40-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 30-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 40-70%;
- 0,00100 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 20-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20-70%;
- 0,00140 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20-70%;

- 0,00180 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 10-70%.

Różnicowanie w komórki śródbłonka na wlocie pora jest możliwe dla następujących skaffoldów przy prędkości przepływu wynoszącej:

- 0,00060 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 50-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 40-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 40-70%;
- 0,00100 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie walca i porowatości 30-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 20-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 30-70%;
- 0,00140 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20-50%;
- 0,00180 m/s:
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 10-50%,
 - skaffoldy o porach w kształcie sześciangu i porowatości 10-70%,
 - skaffoldy o porach w kształcie rombu i porowatości 20 i 30%.

Wymienione parametry są szczegółowym zestawieniem przeprowadzonych badań. Podsumowując, można stwierdzić, że najlepszą geometrią w tym przypadku okazała się geometria sześciangu, która w zależności od ułożenia komórki mezenchymalnej w skaffoldzie wspierała różnicowanie w odmienne struktury. W sytuacji ułożenia komórki na wlocie pora najwięcej parametrów geometrycznych umożliwiało różnicowanie w komórki śródbłonka, natomiast przy ułożeniu komórki w kanale bocznym i dolnym najwięcej parametrów geometrycznych pozwala na różnicowanie osteogenne tychże komórek. W wyniku przeprowadzonych badań numerycznych nad komórkami mezenchymalnymi uzyskano wiele parametrów wpływających w określony sposób na różnicowanie się tych komórek.

5. Wnioski

Otrzymane wyniki umożliwiają precyzyjny wybór optymalnej geometrii skaffoldu w celu kontrolowania procesu różnicowania komórek w bioreaktorze perfuzyjnym. Badania pozwoliły na identyfikację różnych faz życiowych badanych komórek, takich jak różnicowanie w kierunku tkanki kostnej czy śródbłonkowej, a także sytuacji, gdy brakowało różnicowania z powodu braku odpowiedniego bodźca lub gdy bodziec był zbyt silny i doprowadził do zniszczenia komórki.

Bibliografia

1. Chocholata P., Kulda V., Babuska V.: Fabrication of Scaffolds for Bone-Tissue Regeneration. *Materials*, 2019.
2. Polo-Corrales L., Latorre-Esteves M., Ramirez-Vick J.E.: Scaffold Design for Bone Regeneration, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014.
3. Lee K.W., Wang S., Lu L., Jabbari E., Currier B.L., Yaszemski M.J.: Fabrication and characterization of poly (propylene fumarate) scaffolds with controlled pore structures using 3-dimensional printing and injection molding. *Tissue engineering*, 2006.
4. Dziadek M., Cholewa-Kowalska K.: Wybrane metody otrzymywania porowatych rusztowań w inżynierii tkankowej. *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, 2014.
5. Nikolova M.P., Chavali M.S.: Recent advances in biomaterials for 3D scaffolds: A review. *Bioactive materials*, 2019.
6. Collins M.N., Ren G., Young K., Pina S., Reis R.L., Oliveira J.M.: Scaffold fabrication technologies and structure/function properties in bone tissue engineering. *Advanced Functional Materials*, 2021.
7. Stodulska U., Kruk A., Ruśkowski P., Gadomska-Gajadhur A.A.: Otrzymywanie polimerowych rusztowań komórkowych. *Wyroby Medyczne*, 2018.
8. Kumar S.A., Delgado M., Mendez V.E., Joddar B.: Applications of stem cells and bioprinting for potential treatment of diabetes. *World Journal of Stem Cells*, 2019.
9. Lu T., Li Y., Chen T.: Techniques for fabrication and construction of three-dimensional scaffolds for tissue engineering. *International Journal of Nanomedicine*, 2013.
10. Gilbert T.W., Sellaro T.L., Badylak S.F.: Decellularization of tissues and organs. *Biomaterials*, 2006.
11. Fathi I., Eltawila A.: Whole-liver decellularization: Advances and insights into current understanding. *Xenotransplant. New Insights*, 2017.
12. Ghassemi T., Shahroodi A., Ebrahimzadeh M.H., Mousavian A., Movaffagh J., Moradi A.: Current Concepts in Scaffolding for Bone Tissue Engineering, *The Archives of Bone and Joint Surgery*, 2018.
13. Melchels F.P.W., Tonnarelli B., Olivares A.L., Martin I., Lacroix D., Feijen J., Wendt D.J., Grijpma D.W.: The influence of the scaffold design on the distribution of adhering cells after perfusion cell seeding. *Biomaterials*, 2011.
14. Ghaemi R.V., Vahidi B., Sabour M.H., Haghighipour N., Alihemmati Z.: Fluid-Structure Interactions Analysis of Shear-Induced Modulation of a Mesenchymal Stem Cell: An Image-Based Study. *Artificial Organs*, 2016.

15. Moradkhani M., Vahidi B., Ahmadian B.: Finite element study of stem cells under fluid flow for mechanoregulation toward osteochondral cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2021.
16. Lee K.W., Wang S., Lu L., Jabbari E., Currier B.L., Yaszemski M.J.: Fabrication and characterization of poly (propylene fumarate) scaffolds with controlled pore structures using 3-dimensional printing and injection molding. *Tissue engineering*, 2006.
17. Cortez Tornello P.R., Caracciolo P.C., Cuadrado T.R., Abraham G.A.: Structural characterization of electrospun micro/nanofibrous scaffolds by liquid extrusion porosimetry: a comparison with other techniques. *Materials Science and Engineering: C*, 2014.
18. Gendviliene I., Simoliunas E., Rekstyte S., Malinauskas M., Zaleckas L., Jegelevicius D., Bukelskiene V., Rutkunas V.: Assessment of the morphology and dimensional accuracy of 3D printed PLA and PLA/HAp scaffolds. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020.
19. Zhao F., van Rietbergen B., Ito K., Hofmann S.: Flow rates in perfusion bioreactors to maximise mineralisation in bone tissue engineering in vitro. *Journal of Biomechanics*, 2018.
20. Prochor P., Gryko A.: Numerical Analysis of the Influence of Porosity and Pore Geometry on Functionality of Scaffolds Designated for Orthopedic Regenerative Medicine. *Materials*, 2021.
21. Zadpoor A.A.: Bone tissue regeneration: The role of scaffold geometry. *Biomaterials Science*, 2015.
22. Gómez S., Vlad M.D., López J., Fernández E.: Design and properties of 3D scaffolds for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 2016.
23. Kasten P., Beyen I., Niemeyer P., Luginbühl R., Bohner M., Richter W.: Porosity and pore size of beta-tricalcium phosphate scaffold can influence protein production and osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells: An in vitro and in vivo study. *Acta Biomaterialia*, 2008.
24. Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V.K., Bose S., Ohgami Y., Davies N.M.: Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta Biomaterialia*, 2010.
25. Calamaz M., Coupard D., Nouari M., Girot F.A.: Numerical analysis of chip formation and shear localisation processes in machining the Ti-6Al-4V titanium alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2011.
26. Lipowsky H.H., Bowers D.T., Banik B.L., Brown J.L.: Mesenchymal Stem Cell Deformability and Implications for Microvascular Sequestration. *Annals of Biomedical Engineering*, 2018.
27. Katsube Y, Hirose M, Nakamura C, Ohgushi H.: Correlation between proliferative activity and cellular thickness of human mesenchymal stem cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008.
28. Lee D.A., Knight M.M., Campbell J.J., Bader D.L.: Stem cell mechanobiology. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2011.
29. Dan P., Velot É., Decot V., Menu P.: The role of mechanical stimuli in the vascular differentiation of mesenchymal stem cells. *Journal of Cell Science*, 2015.
30. Rand R.P., Burton A.C.: Mechanical properties of the red cell membrane: I. Membrane stiffness and intracellular pressure. *Biophysical Journal*, 1964.

NUMERYCZNA OCENA WPLYWU ZMIANY PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH SKAFFOLDU NA PROCES RÓŻNICOWANIA SIĘ KOMÓREK MEZENCHYMALNYCH

Streszczenie

Cel: Skaffoldy wykorzystuje się w celu naprawy tkanek do czasu ich regeneracji i przywrócenia prawidłowych funkcji biomechanicznych. Celem badań była numeryczna ocena wpływu zmian parametrów geometrycznych skaffoldów na proces różnicowania komórek mezenchymalnych. *Metodyka:* Do badań wykorzystano: skaffoldy o 3 geometriach porów (walec, sześciąt, romb) i 7 porowatościach (10-70%) oraz komórki mezenchymalne o 3 grubościach (2, 4, 6 μm), które umieszczono w skaffoldzie w 3 miejscach (na wlocie, w kanale dolnym i w kanale bocznym). Bodźcem stymulującym komórki był przepływ płynu o 5 prędkościach w zakresie 0,00020-0,00180 m/s. Badano maks. prędkości medium hodowlanego w skaffoldach oraz naprężenia ścinające wpływające na ściany komórek mezenchymalnych. *Wyniki:* Badania wykazały, że najlepszą geometrią dla pora skaffoldu jest sześciąt. W zależności od lokalizacji komórek mezenchymalnych w strukturze skaffoldu obserwowano ich różnicowanie w komórki osteogenne lub komórki śródbłónka. *Wnioski:* Uzyskane dane pozwalają na dobór optymalnej geometrii skaffoldu pod kątem sterowania procesem różnicowania komórek w bioreaktorze perfuzyjnym. Wyniki badań pozwoliły na rozróżnienie różnych cykli życiowych badanych komórek: różnicowanie osteogenne, śródbłónkowe, a także brak różnicowania.

Słowa kluczowe: skaffold, komórka mezenchymalna, przepływ, prędkość medium hodowlanego, naprężenie ścinające

NUMERICAL EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE CHANGES IN SCAFFOLD'S GEOMETRICAL PARAMETERS ON THE DIFFERENTIATION OF MESENCHYMAL CELLS

Abstract

Purpose: Scaffolds are used to repair tissues until they regenerate and restore proper biomechanical functions. The aim of the study was to numerically evaluate the influence of changes in scaffold geometrical parameters on the differentiation process of mesenchymal cells. *Methods:* The research was conducted with the use of scaffolds with 3 pore geometries (cylinder,

cube, rhombus) and 7 porosities (10-70%) as well as mesenchymal cells with 3 thicknesses (2, 4, 6 μm), which were placed in the scaffold in 3 locations (at the inlet, in the lower channel and in the side channel). The stimulus that stimulated the cells was fluid flow at 5 inlet velocities ranging from 0.00020-0.00180 m/s. The max. velocities of the growth medium in the scaffolds and the shear stresses on the mesenchymal cell walls were examined. *Results:* Research has shown that the most functional geometry for scaffold's pore is a cube. Depending on the location of mesenchymal cells in the scaffold structure, cells can differentiate into osteogenic or endothelial cells. *Conclusions:* The obtained results allow for the selection of the optimal scaffold geometry in terms of controlling the cell differentiation process in the perfusion bioreactor. The results of the research made it possible to distinguish different life cycles of the studied cells: osteogenic or endothelial differentiation, and lack of differentiation.

Key words: scaffold, mesenchymal cell, flow, growth medium velocity, shear stress

Grzegorz ILGIEWICZ⁴², Wojciech MACHERZYŃSKI⁴³, Joanna PRAŻMOWSKA-CZAJKA⁴⁴,
Andrzej STAFINIĄK⁴⁵, Regina PASZKIEWICZ⁴⁶

NIOBIUM, TITANUM AND SCANDIUM COMPARISON IN APPLICATION AS FIRST LAYER TO METALLIC OHMIC CONTACTS TO ALGaN/GaN HETEROSTRUCTURES

1. Introduction

AlGaIn/GaN heterostructures are widely used in many research for their suitability to many applications based on advanced electronic devices and are pushing electronic development forward, for example in area of telecommunication, aviation, space and medical industries. In this research comparison of three metals applied for ohmic contact formation to AlGaIn/GaN heterostructures was performed. AlGaIn/GaN heterostructures are specific material, because operation of devices based on them are dependent on two dimensional electron gas (2DEG) formed at AlGaIn/GaN interface close to the AlGaIn surface. Preparation of ohmic contacts should not destroy 2DEG layer located under contacts, but in reality preparation of ohmic contacts effects in partial or total 2DEG destruction. Damage of electron gas layer don't mean that the ohmic contacts do not work, but it probably will result in their worst parameters. Formation of ohmic contact is connected with two main processes, what is connected with two first layers of contacts. Typically ohmic contact to AlGaIn/GaN heterostructures consist of four metals: titanium, aluminum, diffusion stopping metal and gold. All of these metals are being chosen to fulfil specific roles in contact formation and contact operation. Usually as first layer titanium [1] is used, but

⁴² grzorzor.ilgiewicz@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

⁴³ wojciech.macherzynski@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

⁴⁴ joanna.prazmowska@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

⁴⁵ andrzej.stafiniak@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

⁴⁶ regina.paszkievicz@pwr.edu.pl, Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Politechnika Wroclawska

other metals are reported, like niobium [2, 3] and scandium [4, 5]. Titanium cleans heterostructure surface from rest of oxygen, left after preparation to metallization deposition. Also first layer absorbs nitrogen from heterostructure under contact resulting in nitrogen vacancies formation. As second layer usually aluminum is used. Melting point of aluminum is equal to 667°C , where formation temperature of ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructure usually exceed 800°C . Liquid aluminum melts into heterostructure, transporting titanium or other metal used as first layer, allowing to growth of nitrogen vacancies volume and also to reduce distance from metallization to 2DEG. These two layers could be enough to prepare working ohmic contact to AlGaN/GaN, but in practice aluminum reacts with oxygen, especially during electricity flow. To protect contact gold layer is deposited, that do not react with atmosphere gases, it is not corrosive and, what is also important, characterizes with low electrical resistivity. This metal also welds well to gold wires used to connect device to external electrical connectors of device's cover. Gold application has, unfortunately, one problematic disadvantage: it is being dissolved in liquid aluminum and diffuses into contact and heterostructure. Gold presence in heterostructure worsens contact's parameters or causes contact damage. Solution to gold negative influence is separate Al and Au layers with metal stopping diffusion of gold. Stopping diffusion layer metal has to have high melting point and high molecular weight. Usually metals like titanium, nickel, tungsten or platinum are used. In this work as diffusion stopping layer molybdenum was chosen. Main role in contact formation process have two first layers, and, as it was said, two processes are responsible for contact parameters. First one is a diffusion of metallization into heterostructure during formation process. Liquid aluminum penetrates heterostructure, reducing distance between metal of contact and 2DEG. In the case, when depth of diffusion is not large, metallic intrusion may have small or none impact on contact characteristic (Fig. 1). When aluminium diffuses closely to 2DEG (Fig. 1), contact will have proper ohmic characteristic, especially when nitrogen vacancies are present. Metallic intrusions may also penetrate through electron gas. If 2DEG layer under contact is still present, contact will be ohmic, with satisfying area of metallization – 2DEG electron exchange (Fig. 1). Too high penetration of aluminum may be destructive to 2DEG, but contact will be still ohmic. Disadvantage of this case is small area of electron exchange between contact and 2DEG, only on edges of metallization. In effect contact will have worse electrical parameters (Fig. 1).

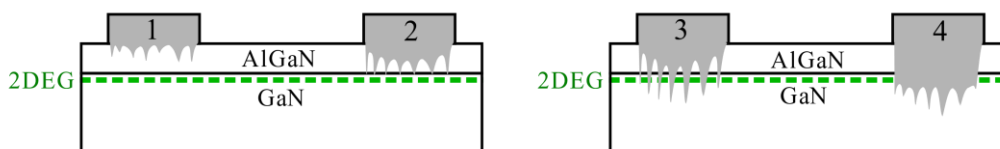


Fig. 1. Aluminum possible penetration of AlGaN/GaN heterostructure depth

Rys. 1. Możliwe głębokości wnikania glinu w głąb heterostruktury AlGaN/GaN

The other one is process needed to obtain ohmic characteristic of contacts to AlGaN/GaN heterostructure is nitrogen vacancies formation. As it was presented in case of aluminum penetration of heterostructure, possible are different depths of vacancies presence. Where depth is low, contact will not be ohmic (Fig. 2). Proper depth of vacancies presence should be possibly close to 2DEG (Fig. 2,3). Formation of nitrogen vacancies in area of 2DEG and below may have negative influence on 2DEG parameters, and, in effect, on contact parameters, but contact should still have ohmic characteristics (Fig. 2).

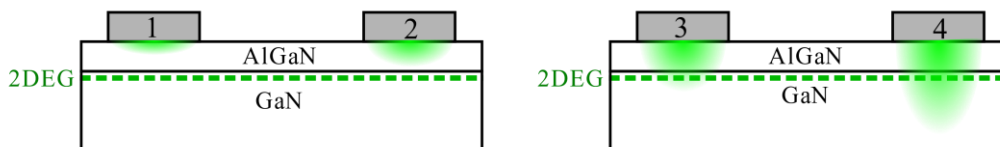


Fig. 2. Different depths of nitrogen vacancies existence under ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures

Rys. 2. Różne głębokości występowania obszaru wakansów azotowych pod kontaktami omowymi do heterostruktur AlGaN/GaN

In reality both, aluminum intrusions and nitrogen vacancies occur simultaneously. Liquid aluminum, penetrating heterostructure, moves also dissolved in it titanium, which reacts close to aluminum with heterostructure. In effect, nitrogen vacancies are located around aluminum in heterostructure, and both complement each other in creating ohmic contact to AlGaN/GaN heterostructure. Although aluminum diffuses into heterostructure, it also partially dissolves diffusion stopping layer, and usually in metallization forms metallic agglomerates and remeltings. Especially on metallization edges. This effect also have negative influence on surface of contact morphology. Possibly flat surface of contact is needed to following lift off process, required to thickening of contacts process.

2. Sample preparation

In research AlGaN/GaN heterostructures, fabricated by MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) process were etched in RIE (Reactive Ion Etching) process using Cl₂/BCl₃/Ar plasma in order to fabricate mesa structure of TLM (Transfer Length Measurement) devices. Multilayered metallic contacts were deposited using PVD (Physical Vapor Deposition) method. The used metallization's schematics were multi-layered stacks:

- Ti/Al/Mo/Au (23/100/45/150 nm),
- Sc/Al/Mo/Au (23/100/45/150 nm),
- Nb/Al/Mo/Au (23/100/45/150 nm).

All of prepared ohmic contacts were formed in RTA (Rapid Thermal Annealing) process at temperature 825°C in nitrogen ambient for 60 seconds.

3. Results

All fabricated contacts were ohmic. To check deviation from ideal ohmic characteristics, two types of figures were plotted. The first one is current-voltage characteristics (Fig. 3). It confirmed that all samples were ohmic.

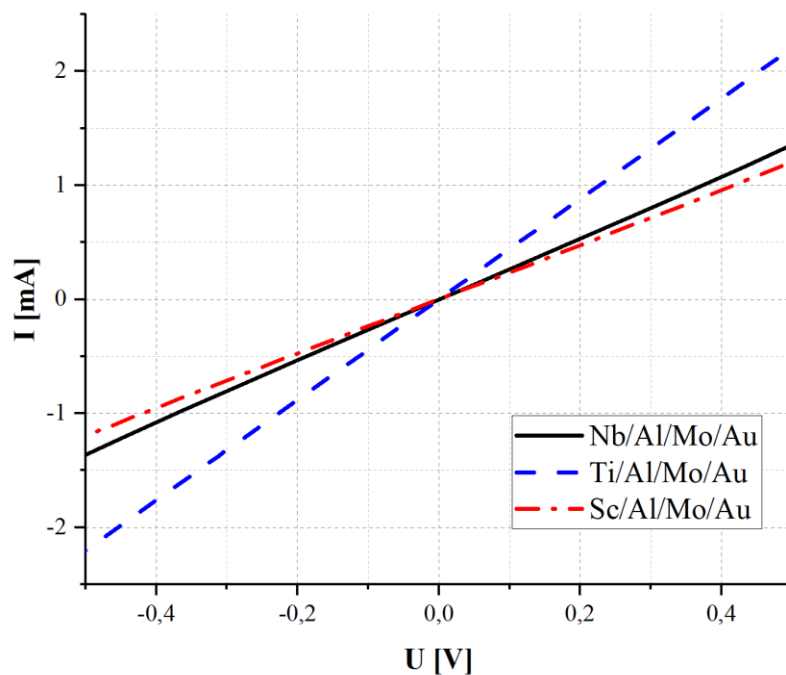


Fig. 3. I-U characteristic of fabricated contacts
Rys. 3. Charakterystyki I-U dla wytworzonych kontaktów

To check deviation from linear characteristic, derivatives plot was drawn (Fig. 4). For linear function derivative is constant. Plotted were derivatives of current with respect to voltage. It may

be seen, that contacts based on Ti/Al/Mo/Au metallization have linear derivative in presented range. Both, scandium and niobium containing samples were characterized with derivatives that were not linear.

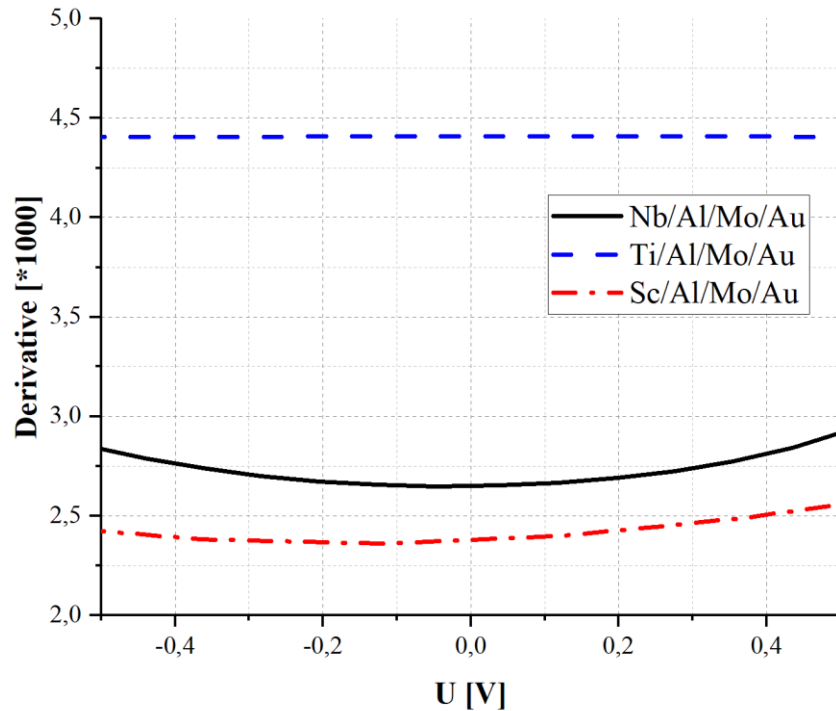


Fig. 4. Differentials for I-U characteristics for prepared contacts
Rys. 4. Pochodna charakterystyk I-U dla wytworzonych kontaktów

Preparation procedures of all metallization stacks before RTA process were similar because all metallization schemes ended up with gold layer. Differences became visible after rapid thermal annealing process. In the case of typically applied metallization, Ti/Al/Mo/Au, morphology change started at the edges of metallization and on steep edge of mesa, where metallization layers may be not continuous (Fig. 5). Rest of the metallization seem to be flat with only small agglomerates on top. Metallization utilizing scandium layer after RTA has surface with no different areas at edges, but also all surface was uneven. Some higher places were visible. Metallization that including niobium has, like in case of applying titanium as first layer, remeltings that start from edges, but they seem to reach areas more distant than in case of Ti containing metallization. In left strap of metallization remelting from both side have merged, but in right strap not remelted metallization area was visible in the centre. Surface of metallization seem, despite remeltings, flat, except edges, which are wavy.

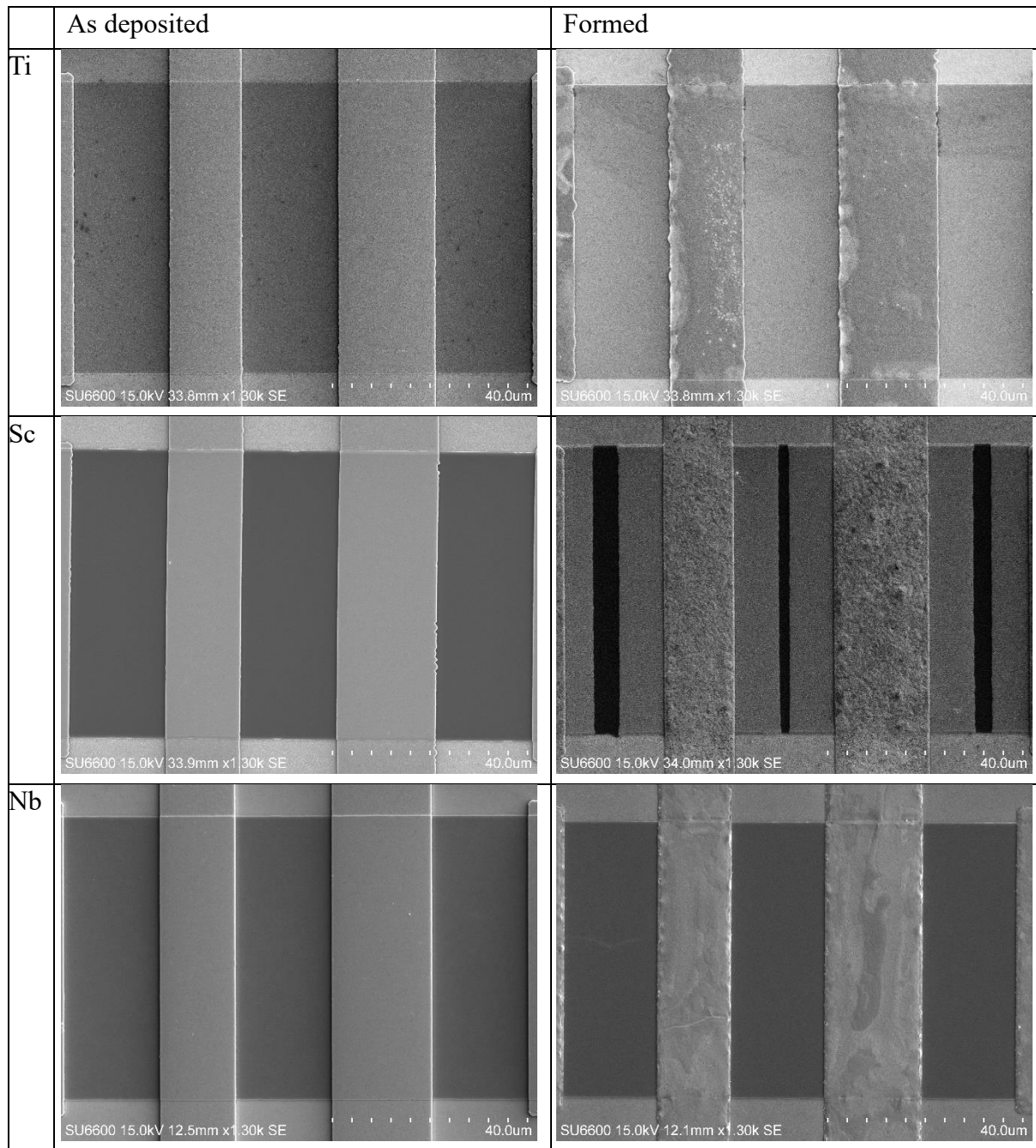


Fig. 5. SEM pictures of fabricated contacts. In first column metal of first contact's layer is shown
 Rys. 5. Zdjęcia z SEM wytworzonych kontaktów. W pierwszej kolumnie zaznaczono metal pierwszej warstwy kontaktu

Performed measurements shown that sheet resistance for prepared ohmic contacts stacks was lowest for scandium including metallization, the highest value was obtained for Nb/Al/Mo/Au metallization. But resistivity of contact turned out to be lowest for typically applied metallization containing titanium. For Scandium and niobium based ohmic contact to AlGaIn/GaN heterostructures the resistivity was 20-30 times higher (Table 1).

Table 1

Electrical parameters of contacts

Metallization	Sheet resistance	Contact resistivity
	[Ω/\square]	$*10^{-4}$ [$\Omega*\text{cm}^2$]
Ti/Al/Mo/Au	1.85	2.25
Sc/Al/Mo/Au	1.49	60.31
Nb/Al/Mo/Au	2.13	45.23

4. Conclusion

In performed research three metals were tested in application as a ohmic contact to AlGaIn/GaN heterostructures. Typically applied metallization, Ti/Al/Mo/Au turned out to have not only lowest contact resistivity, but also smallest deviation from ideal ohmic characteristics. Reason of this result may be that it is composition checked in many research, with formation temperature fitted especially to this metallization. Theory about nitrogen vacancies and metallic intrusion is usually verified using titanium containing metallizations, so other compositions, without titanium, may not allow to nitrogen vacancies formation or need different formation conditions. Promising result is the low sheet resistivity of Sc including metallization and its regular morphology. This metal, using different RTA conditions may allow to obtain ohmic contacts with good morphology. For both metals, niobium and scandium, further research should be performed on optimisation of annealing conditions, to find temperature, ambient and duration that will allow to reduce contacts resistivity keeping good surface morphology.

Acknowledgement

The research was co-financed by the National Science Center – Project OPUS No. 2022/45/B/ST5/04292, the National Center for Research and Development – Project No. 36/564935/SPUB/SP/2023, the National Agency for Academic Exchange – Contract No. BPN/BSK/2023/1/00040/U/00001, and under the subsidy of the Wroclaw University of Technology. The research was accomplished through the product indicators and result indicators achieved under the projects of the National Center for Research and Development: Project LEADER No. 027/533/L-5/13/NCBR/2014 and Project TECHMATSTRATEG No. 1/346922/4/NCBR/2017.

Bibliography

1. Greco G., Iucolano F., Roccaforte F., Ohmic contacts to Gallium Nitride materials. *Appl Surf Sci.* 2016 Oct 15;383:324–45.
2. Lalinsky' T., Vankol G., Mozolova Z., Liday J., Vogrincic P., Vincze A., et al., Nb-Ti/Al/Ni/Au Ohmic Metallic System to AlGaN/GaN.
3. Vanko G., Lalinsky' T., Mozolová Ž., Liday J., Vogrinčič P., Vincze A., et al., Nb-Ti/Al/Ni/Au based ohmic contacts to AlGaN/GaN. *Vacuum.* 2007 Oct 29;82(2 SPEC. ISS.):193–6.
4. Schmitz A.C., Ping A.T., Khan M.A., Chen Q., Metal contacts to n-type GaN. *Journal of Electronic Materials.* 1998;27(4).
5. Diduck Q., Walsh I., Babi D., Eastman L.F., Novel high temperature annealed Schottky metal for GaN devices. *International Journal of High Speed Electronics and Systems.* 2011 Sep;20(3):417–22.

NIOBIUM, TITANIUM AND SCANDIUM COMPARISION IN APPLICATION AS FIRST LAYER TO METALLIC OHMIC CONTACTS TO ALGAN/GAN HETEROSTRUCTURES

Abstract

Development of new electronic devices requires continuous research on new materials and its suitability to specific applications. Usually there are many similar devices, that work utilizing the same effects in electronics devices, but having small difference in construction, what allows them to be applied for different applications. One of promising materials are AlGaN/GaN heterostructures, which now allow to fabricate devices operating with higher frequencies, higher current and power in comparison to silicon based devices, although technology is still not enough advanced to obtain maximum of theoretically predicted parameters of AlGaN/GaN based devices. One of the ways for further development of the AlGaN/GaN devices technology is testing different metallization applied to prepare ohmic contacts. In this research titanium, scandium and niobium were tested and compared as first layer to multilayered ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures.

Keywords: ohmic contacts, AlGaN/GaN heterostructure, titanium, scandium, niobium

PORÓWNANIE NIOBU, TYTANU I SKANDU W ZASTOSOWANIU JAKO PIERWSZA WARSTWA METALICZNYCH KONTAKTÓW OMOWYCH DO HETEROSTRUKTUR ALGAN/GAN

Streszczenie

Wytwarzanie nowych przyrządów elektronicznych wymaga ciągłych badań nad nowymi materiałami i ich przydatnością do specyficznych zastosowań. Zazwyczaj jest wiele podobnych urządzeń wykorzystujących do działania te same efekty, ale mających niewielkie różnice w budowie, co pozwala używać ich w różnych zastosowaniach. Jednym z obiecujących materiałów są struktury AlGa_N/Ga_N, które pozwalają produkować przyrządy pracujące z wyższymi częstotliwościami, wyższymi prądami, większą mocą i innymi parametrami niż przyrządy bazujące na krzemie, mimo że technologia nie jest na tyle zaawansowana, by użyć maksimum z możliwych parametrów AlGa_N/Ga_N. Jedną z dróg rozwoju technologii AlGa_N/Ga_N jest testowanie różnych metalizacji stosowanych do wytwarzania kontaktów omowych. W tych badaniach porównano tytan, skand i niob jako pierwsze warstwy w wielowarstwowych kontaktach omowych do heterostruktur AlGa_N/Ga_N.

Słowa kluczowe: kontakty omowe, heterostruktura AlGa_N/Ga_N, tytan, skand, niob

Muhammad Jahangir KHAN⁴⁷

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDIES OF RE₂Zr₂O₇ PYROCHLORES: A REVIEW

1. Introduction

The rare-earth Re₂Zr₂O₇ where Re = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd oxides have exhibited a burgeoning interest owing to their versatility in a vast spectrum of engineering. Common areas of this oxide's application are thermal barrier coatings, electrolytes in solid oxide fuel cells, catalysts, and radiation tolerance in nuclear waste containment [1][2]. The applications critically depend on the oxides thermal transport properties. Heat insulation applications require ultra-low thermal conductivity to improve the efficiency of thermal management and energy consumption. Examples include ceramic coatings on the hot zones of gas turbine engines that are usually made of YSZ due to their low thermal conductivity; however, YSZ is unstable in phase above 1200⁰C [3][4]. In recent years, pyrochlore-type rare-earth zirconium oxides have garnered significant attention due to their pivotal role in various technological applications. These Re₂Zr₂O₇ oxides possess intricate compositions, exceptional stability, elevated melting points, substantial thermal expansion coefficients, low thermal conductivity, robust ion conductivity, and a remarkable tolerance to defects. Numerous endeavours have been undertaken to fine-tune the pyrochlore compositions, aiming to optimize their properties for specific applications. Vassen et al. and Lehmann et al. have highlighted the potential of Re₂Zr₂O₇ compounds in thermal barrier coatings, which serve to insulate metallic components from high-temperature gas streams in diverse settings such as aircraft propulsion, power generation, and marine propulsion systems[5][6].

The crystal structure of A₂B₂O₇ oxides, where A = Re and B = Zr, is governed by the ratio of the cationic radii, $r(A^{3+})/r(B^{4+})$. Within the range of $1.46 < r(A^{3+})/r(B^{4+}) < 1.78$, these oxides adopt a pyrochlore (P) structure. However, outside this range, the fluorite (F) structure prevails.

⁴⁷ Silesian University of Technology, Department of Materials Technologies, 40-019 Katowice, Krasińskiego 8, Poland. Email: Muhammad.Jahangir.Khan@polsl.pl

In the pyrochlore (P) structure of $A_2B_2O_7$ oxides (Fig. 1a), the unit cell contains eight formula units

($Z = 8$). The A^{3+} cations occupy the 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) crystallographic site, while the B^{4+} cations reside at the 16c ($0, 0, 0$) site. The two distinct O^{2-} anion positions are the 48f ($x, 1/8, 1/8$) site and the 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) site. Additionally, the $1/8$ oxygen vacancies are located at the 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) site. Conversely, in the fluorite (F) structure of $A_2B_2O_7$ oxides (Fig. 1b), the A^{3+} and B^{4+} cations are randomly distributed over the 4a ($0, 0, 0$) site, while the $1/8$ oxygen vacancies are randomly situated at the 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) site [7][8][9].

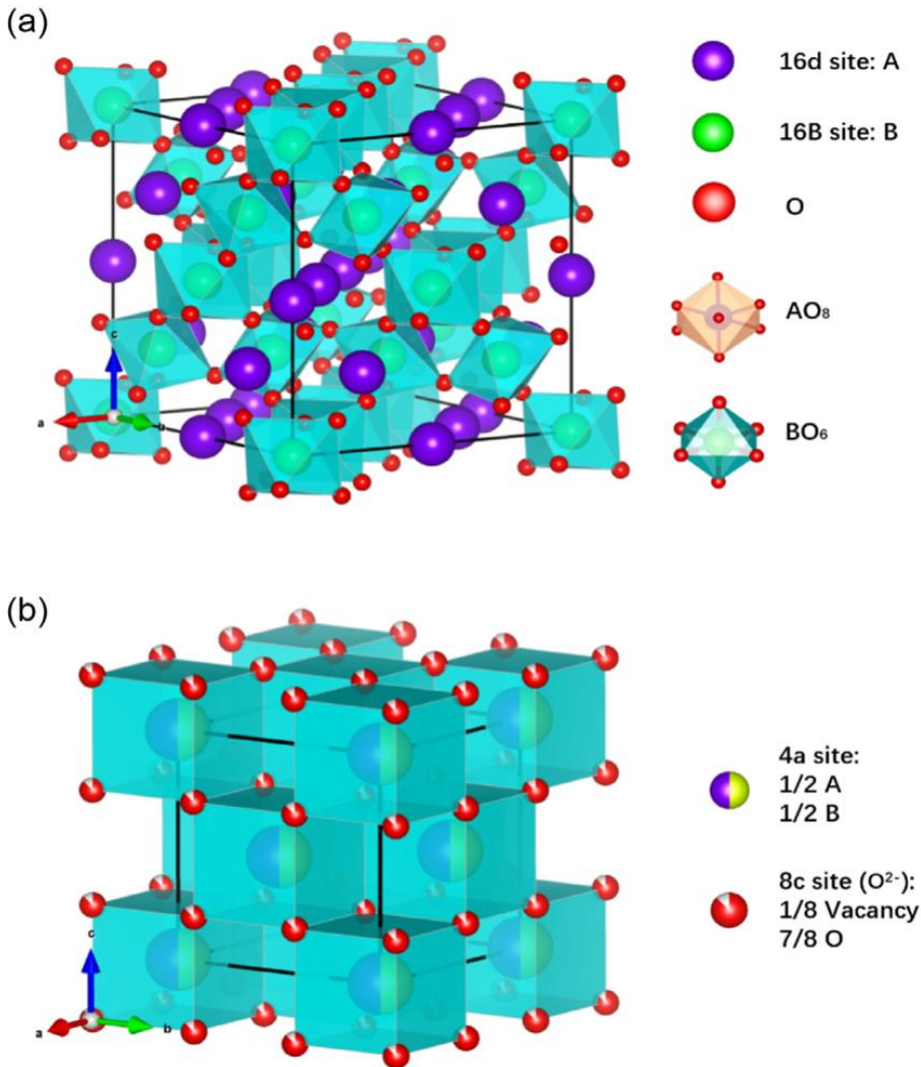


Fig. 1. The crystal structure for (a) P-type and (b) F-type $Re_2Zr_2O_7$ [7]
Rys. 1. Struktura krystaliczna dla (a) typu P i (b) typu F $Re_2Zr_2O_7$ [7]

The $Re_2Zr_2O_7$ compounds exhibit unique characteristics that make them promising candidates for applications requiring low thermal conductivity. $Re_2Zr_2O_7$ compounds crystallizing in the pyrochlore structure have garnered significant attention from researchers.

Extensive studies have been conducted on these materials, and their various properties, such as mechanical and thermal, have also been systematically compared. Various properties of the $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ compounds prove to be particularly challenging to evaluate and characterize, as they are highly influenced by sample-specific conditions. These Intrinsic variations indicate the necessity of additional theoretical studies that can complement experimental ventures and provide invaluable insights into the intrinsic nature of the behaviour of these materials. In the past years, the field of materials science has experienced a true revolution due to the substantial development in computational capabilities and numerical algorithms. The emergence and recent implementation of first-principles calculations based on the method of density functional theory enabled the scientists to predict and explore with high precision a broad range of properties in solid-state materials. In this paper we will presents an overview of mechanical and thermodynamic properties of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by using first principle[10][11].

2. Fundamentals of Density Functional Theory (DFT)

Density functional theory is a powerful quantum-mechanical method used to study matter in atomic and molecular terms. Developed in accordance with the Hohenberg-Kohn theorem, this method rests on the basic premise that the property of the electron's ground state depends on the electron density of the system. DFT can investigate the properties of various matters as long as we can properly approximate the exchange-correlation functional, which compensates for the fact that we must consider multiple interacting bodies. The most important equation of DFT is the Kohn-Sham equation[12][13]. Thus, the following formulation is used:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r})+V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})=\epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

where $\psi_i(\mathbf{r})$ are the Kohn-Sham orbitals, and the effective potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ incorporates the external potential, the Coulomb potential due to the electron density, and the exchange-correlation potential, which is a functional derivative of the exchange-correlation energy:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})=V_{\text{ext}}(\mathbf{r})+\int|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

The exchange-correlation functional, $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$, is critical in capturing the complex quantum effects and providing an accurate description of the electronic structure and properties of the system studied. The successful development of the DFT has been highly enabled by the development of the exchange-correlation functionals, which are formulated based on both theoretical insights as well as empirical developments. These functionals range from the simplest approximations such as the local density approximation and the generalized gradient approximation to more complex hybrid functionals, which incorporate a fraction of the exchange

energy, exactly obtained from Hartree-Fock theory. The wide applicability of DFT to systems of atoms and molecules, solids, and surfaces, and the predictions it allows about their electronic structures, bonding properties, and many other physical and chemical attributes have been made possible by this versatility. The continuous development of exchange-correlation functionals, along with the availability of computer time for more complex systems, has turned DFT into an important technique for materials science, chemistry, physics, and other fields involved in the rational design and analysis of new materials with a wide range of properties[14][15].

3. Mechanical Properties of Re₂Zr₂O₇

The abovementioned mechanical properties' calculations are carried out using the Lagrangian theory of elasticity, considering the material as an anisotropic and homogenous elastic medium. The second-order elastic constants are calculated by the energy strain method and by running elastic codes. In this material with a cubic crystal structure, the elastic stiffness constants C₁₁, C₁₂, and C₄₄ are important. These cubic independent elastic constants are critical for measurements of different mechanical properties and determination of materials' stability. Born-Huang conditions are used to ensure material elastic stability, which means that the elastic constants must prove certain conditions. These conditions include:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad (3)$$

On the bases of these elastic constant one can calculate the different mechanical parameters like Bulk modulus (B), Young's modulus (Y), shear modulus (G), anisotropic factor (A) and Poisson's

$$B = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4)$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (5)$$

$$E = \frac{9G_V B_0}{3B_0 + G_V} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B_0 - E}{6B_0} \quad (8)$$

where G_V and G_R can be found by using the following relations.

$$G_V = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (9)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (10)$$

Pugh's ratio is one of the most crucial parameters that identify the material as either ductile or brittle. Therefore, in the context of structural integrity, the term acquires special significance.

Brittles suffer from minimal to no deformation in areas of crack initiation. It results in a high risk of rapid failure, which is characterized by one of the most dangerous and catastrophic deformations. In its turn, ductile show plastic deformation in the tip of the crack; hence, they have considerable resistance. The critical value of B/G is equal to 1.75. When the B/G ratio is higher than 1.75, the material is ductile, and if it is lower than 1.75, the material is brittle. In essence, the interpretation of B/G aids in assessing a material's ability to withstand external stressors and resist failure. By adhering to this critical criterion, engineers and researchers can make informed decisions regarding material selection for various applications, ensuring structural integrity and safety. Feng, J. presents a comparison of theoretically and experimentally derived values for various mechanical properties of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, including elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, Pugh's ratio, and anisotropic properties (A_Z and A_E)[17][18]. The findings are summarized in Table 1.

Table 1

Elastic constants (GPa), bulk modulus (GPa), shear modulus (GPa), Yong's modulus (GPa), Poisson's ratio (ν), anisotropic properties (A_Z and A_E) of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores (Re = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) [19]

	Method	C11	C12	C44	B	E	G	ν	B/G	A_Z	A_E
La ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	282	122	92	176	208	87	0.302	2.02	1.15	0.13
	Cal.	289	124	100	179	214	83	0.301	2.16	1.21	0.19
	Cal.	290	156	200	200	195	73	0.337	2.74	–	–
	Cal.	336	120	101	192	271	107	0.265	1.79	0.94	0.06
	Cal.	335	120	106	191	268	106	0.266	1.80	0.99	0.01
	Exp.	269	83		175	186	92	0.323	1.90		
Pr ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	273	96	114	155	224	103	0.26	1.50	1.28	0.32
	Exp.	263	92		149	215	100	0.260	1.49		
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	243	69	47	127	213	60	0.222	2.12	0.54	0.41
	Exp.	251	72		131	219	68	0.222	1.93		
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	328	132	101	197	252	100	0.287	1.98	1.03	0.02
	Exp.	300	121		181	231	96	0.287	1.88		
Eu ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	281	83	51	149	243	67	0.227	2.24	0.51	0.42
	Exp.	264	78		140	229	72	0.227	1.94		
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	277	110	52	165	214	63	0.284	2.62	0.62	0.28
	Exp.	265	105		158	205	66	0.284	2.40		

The investigation of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores with $\text{Re} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd}$ revealed a substantial anisotropy in the mechanical properties such as elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio as well as anisotropic properties, A_Z and A_E . Features of mechanical behaviour differ among various crystallographic orientations due to the referred to the direction-dependent nature of the material. Table n represents the calculated elastic constants, bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus that inform about the material's response pattern under the influence of the external force, while Poisson's ratio reveals the capacity of the material to deform under stress. The anisotropic properties A_Z and A_E further emphasize the non-uniform mechanical characteristics of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores, highlighting the importance of considering crystallographic orientation in understanding and predicting their mechanical performance.

4. Thermodynamic Properties of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

In thermodynamic properties we calculate sounds velocities, Debay temperature and thermal conductivity of materials. The sound velocity in a crystal is closely related to its thermal conductivity. Finding an effective method to decrease the sound velocity in solids is important for fabricating superior thermal barrier coatings used in the aerospace industry. Phonons, which are lattice vibrations, play a crucial role in determining thermal conductivity. Strategies to reduce sound velocity, such as introducing defects, nano structuring, or exploiting anisotropic behaviour, can disrupt phonon propagation and lower thermal conductivity. Developing coatings with reduced sound velocity and thermal conductivity through phonon engineering is vital for improving thermal insulation properties required in extreme aerospace environments[19][20]. These velocities can be calculated by using following relations:

Along [100] direction:

$$V_t = (C_{44}/\rho)^{1/2}, V_l = ((C_{11} + 2C_{12})/\rho)^{1/2} \quad (11)$$

Along [110] direction:

$$V_t = (C_{44}/(C_{11} - C_{12})/2\rho)^{1/2}, V_l = ((C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/\rho)^{1/2} \quad (12)$$

Along [111] direction:

$$V_t = ((C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho)^{1/2} V_l = ((C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}/3)/\rho)^{1/2} \quad (13)$$

Here, C_{11} , C_{12} , and C_{44} are the three independent elastic stiffness constants for a cubic crystal system, and ρ is the mass density of the material.

And mean velocity can be found as

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Where

$$v_l = \sqrt{\frac{3B_0 + 4G}{3\rho}} \text{ and } v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (15)$$

The Debye temperature (θ_D) is a fundamental parameter that provides valuable information about the thermal properties and lattice dynamics of a solid material. Some of the key insights we can obtain from the Debye temperature include phonon behaviour and lattice vibrations, thermal properties, and melting point and thermal stability. The following relation can be used to find θ_D .

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (16)$$

The thermal conductivities of Re₂Zr₂O₇ compounds can be calculated by two theoretical models; they are known as Clark's and Cahill's models. Indeed, theoretically, scientific research has focused on predicting the lower-limit estimation of the thermal conductivity in the case of crystalline materials. Clark's model uses Debye-Callaway theory, which considers the role of various phonon scattering processes for lattice thermal conductivity. Particularly, Clark's model evaluates the impact of Umklapp scattering, point defect scattering, and boundary scattering on thermal conductivity. At the same time, Cahill's model is a semi-empirical approach to estimate the thermal conductivity and to create a connection between thermal conductivity and the average sound velocity, Debye temperature, and volume per atom for a certain material[21][22][23]. It is based on the idea that the minimum thermal conductivity of a crystal is limited by the intrinsic anharmonicity of the lattice vibrations. Equations 17 and 18 represents, Clark's model and Cahill's model[19][24].

$$\lambda_{\min} = 0.87k_B \overline{M}_a^{-2/3} E^{1/2} \rho^{1/6} \quad (17)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{k}{2.48} p^{2/3} (v_l + 2v_t) \quad (18)$$

Table 2 shows the theoretically and experimentally calculated values of sounds velocities, Debay temperature and thermal conductivity for Re₂Zr₂O₇ compounds.

Table 2

Longitudinal (v_l), transverse (v_t) and average (v_m) sound wave velocity (m s^{-1}), Debay temperature (k) and thermal conductivity (W/mK) [19][25]

	Method	v_l	v_t	v_m	θ_D	λ_{min} Clark's model	λ_{min} Cahill's model	λ_{min} Exp.
La ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	6960.6	3802.2	4240.2	518.1	1.2	1.3	1.5
	Cal.	6937.5	3713.8	4147.7	506.8	1.2	1.3	
	Cal.	–	–	–	–	1.2	1.3	
	Cal.	7456.9	4216.6	4689.6	573.0	1.4	1.5	
	Cal.	7430.8	4196.9	4668.1	570.3	1.4	1.5	
	Exp.	7026.8	3906.7	4350.8	531.9	-	-	
Pr ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	6863.8	4076.6	4514.1	556.0	1.2	1.4	1.5
	Exp.	4618.5	4000.3	4169.3	514.6	-	-	
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	5710.2	3072.2	3430.0	424.3	1.2	1.1	1.6
	Exp.	3773.9	3268.8	3406.9	421.6	-	-	
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	7049.6	3871.3	4315.6	538.0	1.3	1.5	1.5
	Exp.	4384.0	3797.2	3957.6	493.9	-	-	
Eu ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	5929.1	3136.4	3505.9	439.2	1.3	1.2	1.6
	Exp.	3755.1	3252.5	3389.9	425.7	-	-	
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Cal.	5984.6	3008.8	3374.2	423.8	1.2	1.2	1.6
	Exp.	3548.1	3073.2	3203.0	403.1	-	-	

5. Conclusion

In summary, the Density Functional Theory studies of RE₂Zr₂O₇ pyrochlores outlined in this paper have proven to essential investigate the structural, electronic, mechanical, and thermodynamic characteristics of pyrochlores. Suitable implementations have contributed to more systematic investigations of ill-understood pyrochlore oxides which have numerous applications in various areas including thermal barrier coatings and nuclear waste immobilization, the electronics industry, the construction of modern catalytic materials. In conclusion, DFT has played

a vital role in the accurate prediction and investigation of RE₂Zr₂O₇ compounds. The progression from LDA to more intricate hybrid functionals incorporating exact exchange has dramatically improved computational predictions while also presenting opportunities for further progress. Additionally, the extensive variation of properties for rare earth pyrochlores as a supplement of the RE series has been illustrative of the distinct challenges and prospects in the evaluation and characterization of these materials. The interaction between sample-specific variables and intrinsic uniqueness highlights the critical need for theoretical research to fortify experimental endeavours and drive fundamental understanding and awareness of the pyrochlore oxides' behaviour. In general, a thorough examination of the DFT-based studies contained in this article highlights the central importance of computational tools in expanding our vision of RE₂Zr₂O₇ pyrochlores. Due to offering insight into their structural stabilities and mechanical as well as thermodynamic behavior, these studies identify several paths for follow-up research that will allow enhancing the properties of pyrochlore oxides for particular engineering needs.

Bibliography

1. A. Iqbal, G. Moskal, A. Cavaleiro, A. Amjad, M. J. Khan, The current advancement of zirconate based dual phase system in thermal barrier coatings (TBCs): New modes of the failures: Understanding and investigations, *Alexandria Eng. J.*, vol. 91, no. February, pp. 161–196, 2024, doi: 10.1016/j.aej.2024.01.063.
2. M.J. Khan, G. Moskal, A. Iqba, M. Mikuśkiewicz, T. Pawlik, P. Olesik, 2023. Hot Corrosion Behavior of Single-Layered Gd₂Zr₂O₇, Sm₂Zr₂O₇, and Nd₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings Exposed to Na₂SO₄+ MgSO₄ Environment. *Coatings*, 13(8), “Hot Corrosion Behavior of Single-Layered Gd₂Zr₂O₇, Sm₂Zr₂O₇, and Nd₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings Exposed to Na₂SO₄ + MgSO₄ Environment,” vol. 13, no. 8, p. 14, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13081311>.
3. A. Iqbal, G. Moskal, *Recent Development in Advance Ceramic Materials and Understanding the Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Degradation*, vol. 30, no. 8. Springer Netherlands, 2023. doi: 10.1007/s11831-023-09960-7.
4. M. Stopyra, G. Moskal, M. Mikuśkiewicz, O. Fabrichnaya, A new concept of the chemical composition design of ultra-low conducting thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 8, pp. 5129–5137, 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.010.
5. O. Fabrichnaya *et al.*, Thermophysical properties of pyrochlore and fluorite phases in the Ln₂Zr₂O₇-Y₂O₃ systems (Ln = La, Nd, Sm): 1. Pure pyrochlores and phases in the La₂Zr₂O₇-Y₂O₃ system, *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 118–128, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.060.
6. M.J. Kelly, D.E. Wolfe, J. Singh, J. Eldridge, D.M. Zhu, R. Miller, Thermal barrier coatings design with increased reflectivity and lower thermal conductivity for high-temperature turbine applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 81–93, 2006, doi: 10.1111/j.1744-7402.2006.02073.x.

7. J. Che, X. Wang, X. Liu, G. Liang, S. Zhang, Thermal transport property in pyrochlore-type and fluorite-type $A_2B_2O_7$ oxides by molecular dynamics simulation, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 182, p. 122038, 2022, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122038.
8. Z. Shen, G. Liu, Y. Luo, S. Chen, L. He, R. Mu, Thermal property and failure behaviour of Pr doped $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings, *Corros. Sci.*, vol. 226, no. August 2023, p. 111641, 2024, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111641.
9. J. Feng, B. Xiao, R. Zhou, W. Pan, Thermal conductivity of rare earth zirconate pyrochlore from first principles, *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 9, pp. 727–730, 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.01.010.
10. J.T. Mazumder, R. Mayengbam, S.K. Tripathy, Theoretical investigation on structural, electronic, optical and elastic properties of TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 and HfO_2 using SCAN meta-GGA functional: A DFT study, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 254, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123474.
11. M. Sun *et al.*, Theoretical analysis of thermal and mechanical properties of $Eu_2Hf_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ pyrochlores, *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 127, no. 10, pp. 722–727, 2019, doi: 10.2109/jcersj2.19101.
12. Y.-L. Cheng *et al.*, We are IntechOpen , the world’s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % , *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
13. T. Connor *et al.*, Pyrochlore Compounds From Atomistic Simulations, *Front. Chem.*, vol. 9, no. November, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.733321.
14. J.U. Rehman *et al.*, First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical and mechanical properties of $LaRu_2P_2$ compound for superconducting application, *Mol. Simul.*, vol. 49, no. 1, pp. 76–84, 2023, doi: 10.1080/08927022.2022.2124297.
15. A. Mera, M.A. Rehman, Z. ur Rehman, First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical and mechanical properties of $LaRu_2P_2$ compound for superconducting application, *Chinese J. Phys.*, vol. 87, no. October 2023, pp. 268–283, 2024, doi: 10.1016/j.cjph.2023.11.005.
16. A. Raza, A. Afaq, M.S. Kiani, M. Ahmed, A. Bakar, M. Asif, First-principles calculations to investigate elasto-mechanical and opto-electronic properties of pyrochlore oxides $X_2Zr_2O_7$ ($X=La, Nd$), *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 18, pp. 5005–5018, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.04.111.
17. S. Zhang *et al.*, Impact of isovalent and aliovalent substitution on the mechanical and thermal properties of $Gd_2Zr_2O_7$, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06725-8.
18. Y. Wang *et al.*, Mechanical properties, thermal conductivity and defect formation energies of samarium immobilization in $Gd_2Zr_2O_7$: First-principles study and irradiation experiment, *J. Rare Earths*, vol. 41, no. 3, pp. 422–433, 2023, doi: 10.1016/j.jre.2022.02.009.
19. J. Feng *et al.*, Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ and Gd) pyrochlore, *Acta Mater.*, vol. 59, no. 4, pp. 1742–1760, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.041.
20. D. Zhang *et al.*, Achieving the synergy of low thermal conductivity and superior mechanical properties of Ce doping $La_2Zr_2O_7$ ceramics for thermal protection coatings: Experiment and first-principles calculations, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 163, no. December 2021, p.

- 110606, 2022, doi: 10.1016/j.jpccs.2022.110606.
21. F. Luo *et al.*, Ab initio calculation of mechanical and thermodynamic properties of Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 243, no. November 2019, p. 122565, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122565.
 22. Q. Chen *et al.*, Impact of nonstoichiometry on the mechanical properties and thermal conductivity of gadolinium zirconate ceramics, *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 21, pp. 33972–33980, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.08.092.
 23. J. Yang, M. Shahid, M. Zhao, X. Ren, J. Feng, W. Pan, The pressure dependence of physical properties of La₂Zr₂O₇: First-principles calculations and Quasi-harmonic Debye approximation, *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 435–440, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.089.
 24. X. Guo, J. Zhang, First principles study of thermodynamic properties of lanthanum zirconate, *Mater. Today Proc.*, vol. 1, no. 1, pp. 25–34, 2014, doi: 10.1016/j.matpr.2014.09.006.
 25. B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, F.Z. Li, Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇ pyrochlore, *Acta Mater.*, vol. 55, no. 9, pp. 2949–2957, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.12.035.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDIES OF RE₂ZR₂O₇ PYROCHLORES: A REVIEW

Abstract

Pyrochlore oxides especially of the form Re₂Zr₂O₇ have attracted significant attention due to their potential application in a broad range of fields including thermal barrier coatings TBC, nuclear waste immobilization, catalysis and electronic devices. Density functional theory DFT has so far revolutionized the investigation of the structure, energetics, and properties of materials. In this research work, we present the recent trends of the DFT study on the pyrochlore Re₂Zr₂O₇ and their structural stability, Thermodynamic and mechanical Property. We show the motivation, recent progress, calculation method, and the future trend.

Keywords: Pyrochlore, DFT, rear earth zirconates, elastic constants, mechanical parameters, TBC

BADANIA TEORII FUNKCJONAŁU GĘSTOŚCI PIROCHLORÓW RE₂ZR₂O₇: PRZEGLĄD

Streszczenie

Tlenki pirochloru, zwłaszcza w postaci Re₂Zr₂O₇, przyciągnęły znaczną uwagę ze względu na ich potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym na powłoki barierowe termiczne TBC, jako unieruchomienie odpadów nuklearnych, kataliza i urządzenia elektroniczne. Teoria funkcyjonału gęstości DFT do tej pory zrewolucjonizowała badanie struktury, energetyki i właściwości materiałów. W tej pracy badawczej przedstawiamy najnowsze trendy w badaniu DFT pirochloru Re₂Zr₂O₇ i jego stabilności strukturalnej, właściwości termodynamicznych i mechanicznych. Pokazujemy motywację, ostatnie postępy, metodę obliczeniową i przyszły trend.

Słowa kluczowe: pirochlor, DFT, cyrkoniany ziem tylnych, stałe sprężystości, parametry mechaniczne, TBC

SYNTEZA SONOCHEMICZNA CHALKOHALOGENKÓW BIZMUTU I ICH WŁAŚCIWOŚCI FOTOELEKTRYCZNE

1. Wstęp

Globalne ocieplenie i próby przeciwdziałania zmianom klimatu wymuszają działania mające na celu zminimalizowanie emisji gazów cieplarnianych, której znaczna część wynika z działalności przemysłu energetycznego. Wdrażana w coraz większym stopniu transformacja energetyczna prowadzi do poszukiwań nowych i wydajniejszych metod otrzymywania energii z odnawialnych źródeł. Jednym z najpopularniejszych i najczęściej wykorzystywanych rodzajów zielonej energii jest energia słoneczna, pozyskiwana za pomocą paneli fotowoltaicznych. W ciągu ostatnich dwóch dekad poczynione zostały znaczące postępy w dziedzinie fotowoltaiki. Rozwiązania wykorzystujące konwencjonalny krzem, siarczki i selenki metali, CIGS i inne materiały poddawane są ciągłej optymalizacji i udoskonaleniom. W ciągu ostatnich lat szczególną uwagę cieszą się perowskity, w szczególności perowskity metaloorganiczne, osiągające rekordowe wydajności i mogące mieć zastosowanie w postaci drukowanych cienkich warstw, również na elastycznych podłożach [1-3]. Każde z istniejących rozwiązań pomimo licznych zalet ma również wady – cenę, problematyczną obróbkę czy wykorzystanie toksycznych materiałów w procesie produkcji. Wadą metaloorganicznych perowskitów jest ich niska stabilność w warunkach środowiskowych [4]. Jedną z alternatywnych grup materiałów proponowanych jako potencjalny krok naprzód w rozwoju fotowoltaiki są chalkohalogenki [5].

Chalkohalogenki są rozległą grupą materiałów zawierających pierwiastki z 16. i 17. grupy układu okresowego. W niniejszej pracy szczególna uwaga poświęcona została chalkohalogenkom z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$, gdzie A – Sb, Bi; B – S, Se; C – Cl, Br, I. Dotychczas liczne prace podejmowały tematykę chalkohalogenków z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$, skupiając się na szklach [6] i zastosowaniu

⁴⁸ Jakub.Jala@polsl.pl, Zakład Fizyki Ciała Stałego, Instytut Fizyki Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska

monokryształów, cienkich warstw i nanocząstek, w szczególności chalkohalogenków antymonu SbSI, SbSeI oraz SbSBr [7-10]. Prace nad chalkohalogenkami nasiliły się w ostatnich latach ze względu na ich liczne korzystne do wykorzystania w elektronice właściwości – piezo-, piro- i ferroelektryczność oraz przerwę energetyczną w zakresie 0,7-2,2 eV [5]. W wyniku wspomnianych badań na bazie chalkohalogenków wytworzone zostały nanogeneratory wykorzystujące efekt piezoelektryczny [11] i tryboelektryczny [12], czujniki wilgotności [13], fotodetektory [14], czujniki obciążenia [15], a także funkcjonalne kompozyty, wykorzystujące chalkohalogenki jako funkcjonalne wypełnienie [16-17]. Chalkohalogenki bizmutu BiSI (jodosiarczek bizmutu) oraz BiSeI (jodoselenek bizmutu) wskazywane są jako potencjalnie użyteczne materiały na absorbery w panelach fotowoltaicznych ze względu na ich niezwykle korzystną wartość przerwy energetycznej, od 1,25 do 1,6 eV, odpowiadającą wartości zbliżonej do maksymalnej wydajności kwantowej dla pojedynczego ogniwa słonecznego według granicy Shockleya-Queissera (1,33 eV) [18]. Dotychczasowe prace wykonane na chalkohalogenkach bizmutu potwierdzają ich potencjał do zastosowań jako fotodetektory i ogniwa fotowoltaiczne [19].

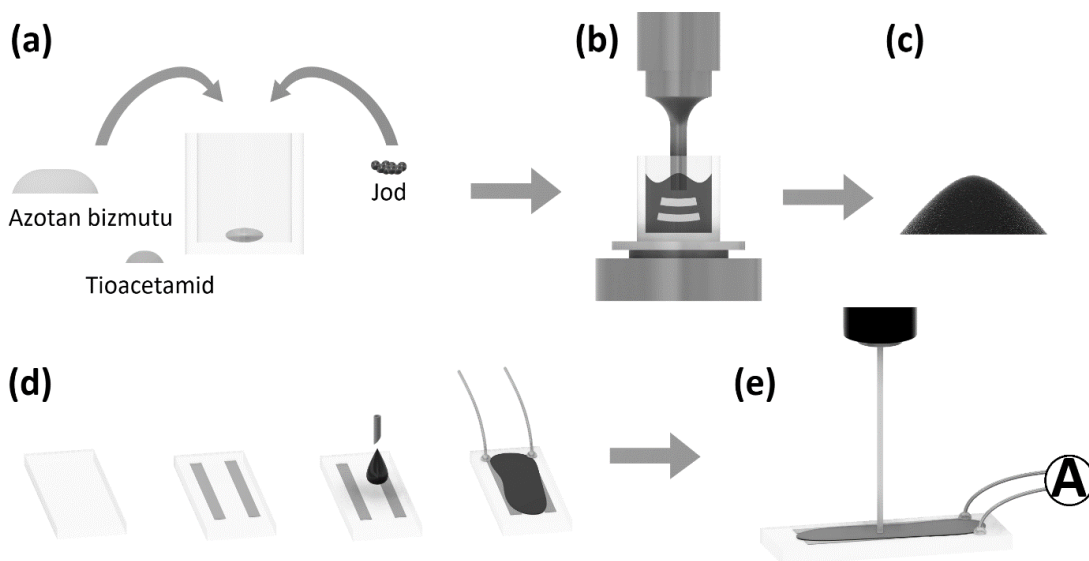
W niniejszej pracy po raz pierwszy zaprezentowano sonochemiczną metodę syntezy nanodrutów BiSI. Zaproponowana metoda pozwala na wytworzenie chalkohalogenku bizmutu w czasie kilku minut. Zsyntezowane nanodruły wykorzystano do wytworzenia fotodetektora MSM (metal-półprzewodnik-metal) w celu zbadania użyteczności uzyskanego materiału w zastosowaniach konwersji energii świetlnej na elektryczną.

2. Materiały i metodyka

Azotan bizmutu, tioacetamid, jod i kwas octowy 99,5% zakupiono w Warchem (Polska), a glikol etylenowy w Avantor (Polska). Naważki przygotowano w taki sposób, aby stosunek molowy bizmutu, siarki i jodu w docelowej mieszaninie wynosił 1:1,5:1,25. W zlewce umieszczono mieszadło magnetyczne. Do zlewki wiano glikol etylenowy i kwas octowy w stosunku objętościowym 6:4. Syntezę przeprowadzono w szklanej zlewce, na płytce grzewczej z mieszadłem magnetycznym. Temperaturę płytki ustawiono na 80 st. C, obroty mieszadła na 600 obrotów na minutę. Mieszaninę poddawano oddziaływaniu ultradźwięków w określonych cyklach: 10 sekund ultradźwięków i 5 sekund przerwy, przez 6 i pół minuty, przy amplitudzie 25% (moc maksymalna sonotrody – 750 W). Po tym czasie uzyskano czarny żel, który następnie został wypłukany w etanolu za pomocą wirówki (12 razy, 4500 obrotów na minutę, 5 minut na cykl). Otrzymany materiał wysuszono. Na szklane podłoże o wymiarach 30 x 10 mm i grubości 2

mm naparowano dwie równoległe złote elektrody o grubości 150 nm za pomocą napylarki Quorum Q150T ES (Quorum Technologies, Wielka Brytania). Zsyntezowany materiał rozmieszano w etanolu, po czym nakropiono na przygotowane podłoże. Kable miedziane przyłączono do elektrod za pomocą pasty srebrnej.

Przygotowane próbki umieszczono w zaciemnionej komorze. Do oświetlania próbek wykorzystano laser argonowy Reliant 50S (LaserPhysics, USA) o długości fali 488 nm i mocy do 500 mW. Pomiaru elektrycznego wykonano, korzystając z elektrometru Keithley 6517b (Tektronix, USA). Pomiaru wykonano w cyklach: 60 sekund oświetlania, 60 sekund bez oświetlenia. Badania zrealizowano dwukrotnie – pierwszy raz przy braku napięcia przyłożonego do elektrod próbki, drugi raz przy 5 V napięcia. Uzyskane dane analizowano z wykorzystaniem oprogramowania OriginPro (OriginLab, USA). Materiał zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom Pro X (ThermoFischer, USA), używając detektora BSE i techniki EDS. Abstrakt graficzny przedstawiający metodykę syntezy, przygotowania próbki oraz pomiarów zaprezentowano na rysunku 1. Zdjęcie przygotowanego materiału zamieszczono na rysunku 2.



Rys. 1. Abstrakt graficzny przedstawiający metodykę przeprowadzonych badań, (a) – zmieszanie składników w zlewce w otoczeniu glikolu etylenowego, z mieszadłem magnetycznym w zlewce, (b) – synteza sonochemiczna za pomocą sonotrody przy nagrzewaniu i mieszaniu na płytce grzewczej, (c) – uzyskany produkt, (d) – przygotowanie fotodetektora MSM; na szklane podłoże, na które zostały naparowane dwie równoległe złote elektrody, zostaje nakropiony zsyntezowany wcześniej materiał (mieszanina BiSI i etanolu), a następnie do elektrod za pomocą pasty srebrnej przymocowane zostają kable miedziane, (e) – schemat pomiaru, próbka podłączona do nanoamperomierza oświetlana jest prostopadle padającą wiązką lasera

Fig. 1. Graphical abstract displaying methodology of carried out research, (a) – mixing of ingredients in ethylene glycol with an magnetic stirrer added, (b) – sonochemical synthesis with ultrasonic horn and heating and mixing from heating plate, (c) – obtained product, (d) – MSM photodetector preparation; parallel gold electrodes have been evaporated onto a glass substrate, after which synthesized material has been dropped onto the substrate (mixture of BiSI and ethanol), and copper wires were attached using silver paste, (e) –

measurement scheme, sample connected to nanoammeter is illuminated by laser beam perpendicular to sample surface

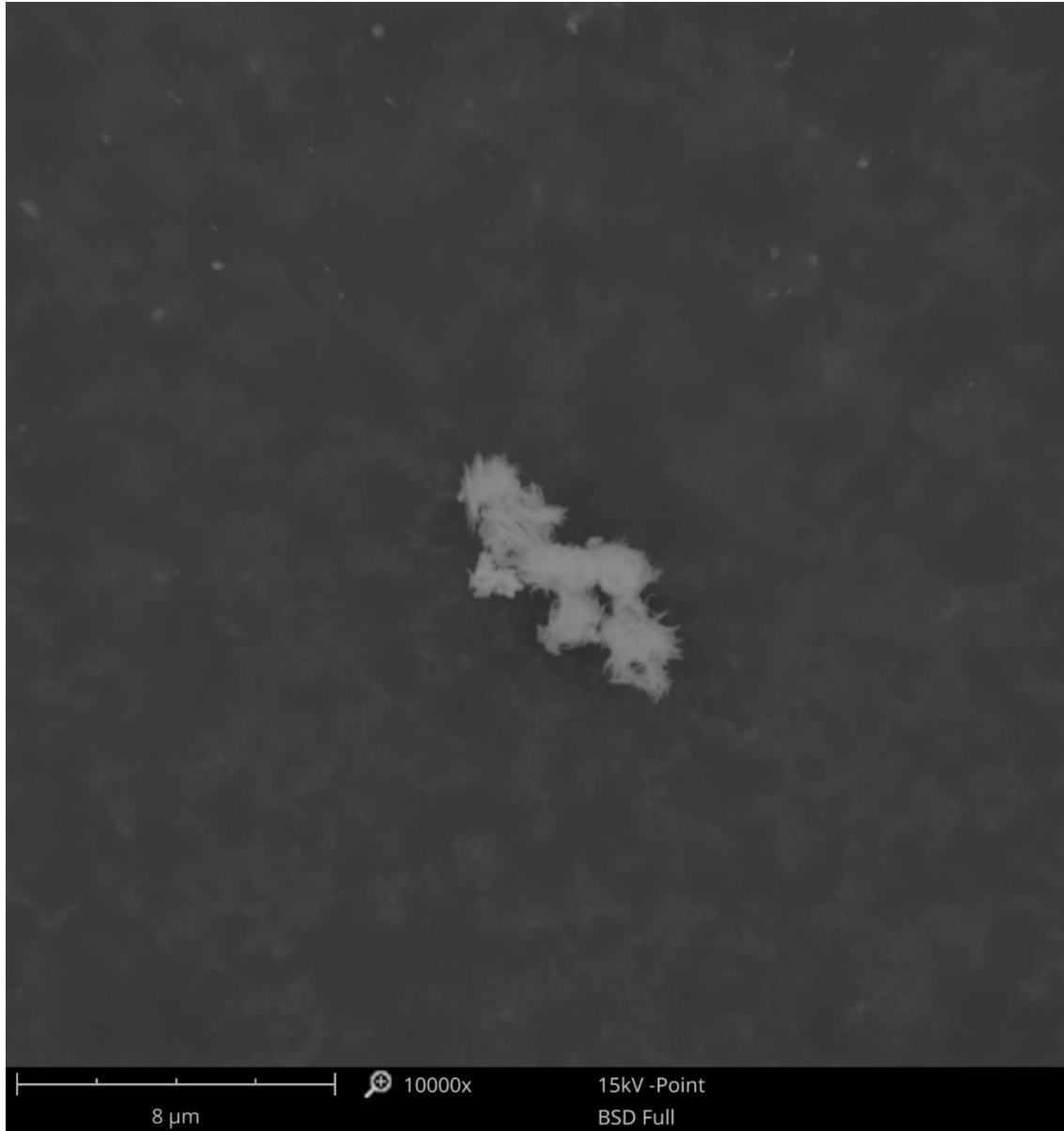


Rys. 2. Fotografia otrzymanego po syntezie materiału (nanodrutów BiSI) w szklanej fiołce
Fig. 2. Photograph of synthesized product (BiSI nanowires) in a glass vial

3. Wyniki

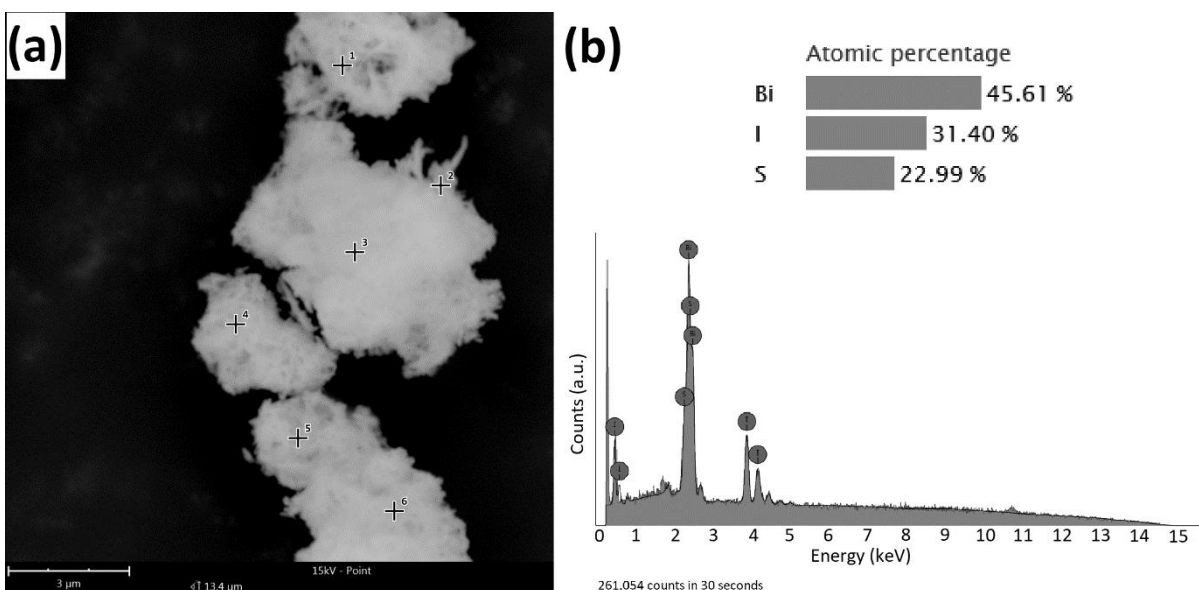
Skaningowa mikroskopia elektronowa

Próbki do badań SEM/EDS przygotowano przez naniesienie proszku nanodrutów BiSI na taśmę węglową przyklejoną do stolika mikroskopu. Przy badaniu morfologii jodosiarczku bizmutu zastosowano detektor BSE, który pokazuje różnice w kontraście w zależności od masy atomowej badanej próbki (ciemne tło taśmy węglowej z jasnymi nanodrutami BiSI). Przykładową mikrofotografię badanych nanodrutów zamieszczono na rysunku 3.



Rys. 3. Mikrofotografia SEM przedstawiająca aglomerat nanodrutów BiSI, powiększenie 10 000x, detektor BSE
Fig. 3. SEM micrograph of BiSI nanowires agglomerate, 10 000x magnification, BSE detector

Nanodrutu BiSI widoczne na rysunku 3 zbite są w aglomerat, co jest tendencją częstą dla materiałów z tej grupy [20]. Kształt zsyntezowanych cząstek tworzących aglomeraty jest zgodny z przewidywaniami – uzyskane kryształy BiSI przypominają cienkie igły i włoski. Pojedyncze nanodrutu przedstawione na rysunku 3 mają długości rzędu kilkuset nanometrów (do około 750 nm) i średnice rzędu kilkudziesięciu nanometrów (40-80 nm).



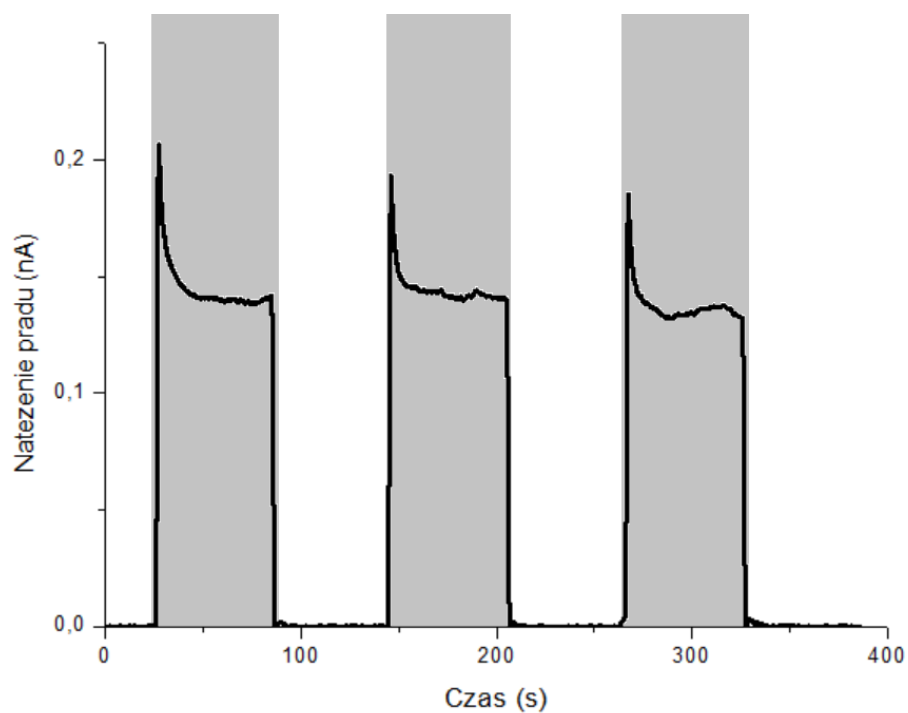
Rys. 4. Wyniki badań EDS, (a) – mikrofotografia przedstawiająca obszar, na którym wykonano analizę EDS, z oznaczeniami punktów, które badano (1-6), (b) – przykładowe widmo uzyskane przy badaniu (punkt 4 na (a))

Fig. 4. EDS examination results, (a) – SEM micrograph showing area examined by EDS, with examined points marked by numbers (1-6), (b) – example of obtained spectrum (point 4 in (a))

Wyniki badań EDS potwierdzają uzyskanie docelowego składu chemicznego BiSI. Widoczne na rysunku 4(b) różnice w składzie (45,61% bizmutu, 31,40% jodu i 22,99% siarki) wynikają z problematycznego położenia pików bizmutu i siarki – ze względu na nałożenie się pików przy wartości energii $\sim 2,5$ keV detektor nie jest w stanie wyznaczyć właściwego stosunku pomiędzy tymi dwoma pierwiastkami. Obecna ilość jodu (około 1/3) jest odpowiednia.

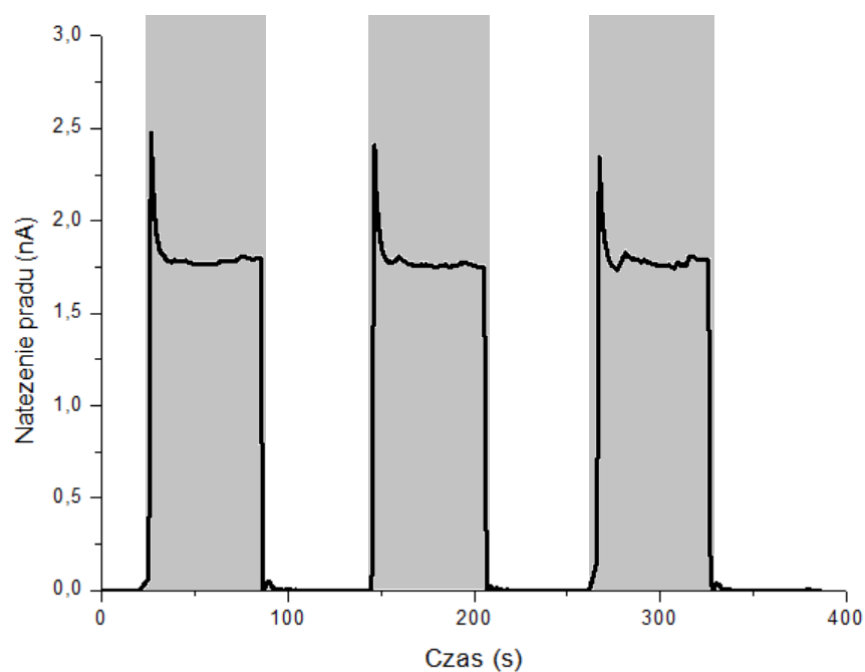
Pomiary fotoprądu

Wykonane pomiary odpowiedzi fotoprądowej dla przygotowanych próbek zestawiono na rysunkach 5 (przy braku napięcia na elektrodach) i 6 (przy 5 V napięcia). Pomiary wykonywano w zamkniętej komorze przy braku zewnętrznego oświetlenia. Laser doprowadzony został do komory przez światłowód przeprowadzony przepustem i kierowany był prostopadle do powierzchni próbki. Pomiary rozpoczęto od ustabilizowania próbki przez 15 minut, po czym rozpoczęto rejestrację sygnału. Przez pierwsze 30 sekund próbka znajdowała się w stanie nieoświetlonym, po czym uruchomiono laser na 60 sekund. Po upływie tego czasu laser wyłączono na 60 sekund. Cykl uruchamiania i wyłączania lasera powtórzono trzykrotnie przy obu opisywanych pomiarach.



Rys. 5. Wyniki pomiarów fotoprądu przy oświetlaniu próbki laserem o długości fali 488 nm przy braku napięcia pomiędzy elektrodami próbki; szare obszary oznaczają czas, w którym próbka była oświetlana

Fig. 5. Photocurrent measurements results during sample illumination with 488 nm wavelength laser without bias voltage; grey areas show time periods during which the sample was illuminated



Rys. 6. Wyniki pomiarów fotoprądu przy oświetlaniu próbki laserem o długości fali 488 nm przy 5 V napięcia pomiędzy elektrodami próbki; szare obszary oznaczają czas, w którym próbka była oświetlana

Fig. 6. Photocurrent measurements results during sample illumination with 488 nm wavelength laser with 5 V of bias voltage; grey areas show time periods during which the sample was illuminated

Zarejestrowane na rysunku 5 i rysunku 6 zmiany natężenia prądu elektrycznego wynikające z oświetlania próbki laserem dowodzą możliwości wykorzystania uzyskanego materiału w fotodetektorze. Wartości odpowiedzi fotoprądowej przy braku napięcia na elektrodach osiągają wartość około 0,2 nA i po kilku, kilkunastu sekundach stabilizują się przy wartości 0,15 nA. 5 V napięcia między elektrodami skutkuje wzrostem odpowiedzi na oświetlenie do 2,5 nA, stabilizującej się po czasie przy 1,75 nA. Czas narastania zarówno przy pomiarze bez napięcia, jak i przy pomiarze z 5 V napięcia wyniósł średnio około 1,5 sekundy.

4. Wnioski

Metoda syntezy sonochemicznej zaproponowana w powyższej iniejszej pracy pozwala na wydajną produkcję nanodrutów funkcjonalnego chalkohalogenku BiSI. Otrzymane nanodrutu mają wymiary nieprzekraczające 1 μm (długość) oraz średnicę rzędu kilkudziesięciu (40-80) nanometrów.

Opisywana metoda umożliwia otrzymanie BiSI w rekordowym czasie – poniżej 10 minut. Dotychczasowe metody wykorzystujące syntezy z roztworów i reakcje w reaktorach ciśnieniowych wymagały od jednej do kilku godzin [21, 22].

Nanodrutu jodosiarczku bizmutu zsyntezowane metodą sonochemiczną mogą być stosowane jako materiał aktywny w fotodetektorze typu MSM (metal-półprzewodnik-metal). Wytworzone metodą nakrapiania urządzenie wykazuje zdolność detekcji padającego promieniowania zarówno przy oddziaływaniu napięcia na próbkę, jak i przy jego braku.

Metoda nakrapiania (drop casting) pozwala na szybkie i tanie wytworzenie fotodetektora MSM wykorzystującego BiSI jako materiał funkcjonalny.

Bibliografia

1. Chen C., Chen J., Han H., Chao L., Hu J., Niu T., Dong H., Yang S., Xia Y., Chen Y., Huang W.: Perovskite solar cells based on screen-printed thin films, *Nature*, **2022**, 612, 266-271, Springer Nature, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05346-0>
2. Jung H.S., Han G.S., Park N.G., Ko M.J.: Flexible Perovskite Solar Cells, *Joule*, **2019**, 3, 1850-1880, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.023>
3. Tang G., Yan F.: Recent progress of flexible perovskite solar cells, *Nano Today*, **2021**, 39, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101155>
4. Park B.W., Seok S.I.: Intrinsic Instability of Inorganic–Organic Hybrid Halide Perovskite Materials, *Advanced Materials*, **2019**, 31, John Wiley & Sons, <https://doi.org/10.1002/adma.201805337>

5. Ghorpade U.V., Suryawanshi M.P., Green M.A., Wu T., Hao X., Ryan K.M.: Emerging Chalcohalide Materials for Energy Applications, *Chemical Reviews*, **2023**, 123 (1), 327-378, American Chemical Society, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00422>
6. Savvyskii D., Sanders M., Golovchak R., Knorr B., Dierolf V., Jain H.: Crystallization of Stoichiometric SbSI Glass, *Journal of the American Ceramic Society*, **2014**, 97 (1), 198-205, John Wiley & Sons, <https://doi.org/10.1111/jace.12734>
7. Ghosh P.K., Bhalla A.S., Cross L.E.: Preparation and electrical properties of thin films of antimony sulphur iodide (SbSI), *Ferroelectrics*, **2011**, 51 (1), 29-33, Taylor & Francis, <https://doi.org/10.1080/00150198308009049>
8. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D.: A Ferroelectric-Photovoltaic Effect in SbSI Nanowires, *Nanomaterials*, **2019**, 9 (4), MDPI, <https://doi.org/10.3390/nano9040580>
9. Nie R., Hu M., Risqi A.M., Zhongping L.: Efficient and Stable Antimony Seleniodide Solar Cells, *Advanced Science*, **2021**, 8 (8), John Wiley & Sons, <https://doi.org/10.1002/advs.202003172>
10. Inushima T., Uchinokura K.: Anomalous Piezoelectric Properties of Ferroelectric Semiconductor SbSBr, *Ferroelectrics*, **2011**, 286 (1), 119-129, Taylor & Francis, <https://doi.org/10.1080/00150190390206301>
11. Purusothaman Y., Alluri N.R., Chandrasekhar A., Kim S.J.: Photoactive piezoelectric energy harvester driven by antimony sulfoiodide (SbSI): A $A_VB_VIC_{VII}$ class ferroelectric-semiconductor compound, *Nano Energy*, **2018**, 50, 256-265, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.058>
12. Toroń B., Mistewicz K., Jesionek M., Koziół M., Zubko M., Stróż D.: A new hybrid piezo/triboelectric SbSeI nanogenerator, *Energy*, **2022**, 238, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122048>
13. Nowak M., Nowrot A., Szperlich P., Jesionek M., Kępińska M., Starczewska A., Mistewicz K., Stróż D., Szala J., Rzychoń T., Talik E., Wrzałik R.: Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2014**, 210, 119-130, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.02.012>
14. Godel K.C., Steiner U.: Thin film synthesis of SbSI micro-crystals for self-powered photodetectors with rapid time response, *Nanoscale*, **2016**, 8, 15920-15925, Royal Society of Chemistry, <https://doi.org/10.1039/C6NR04759A>
15. Koziół M., Toroń B., Szperlich P., Jesionek M.: Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate, *Composites Part B: Engineering*, **2019**, 157, 58-65, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.105>
16. Toroń B., Szperlich P., Nowak M., Stróż D., Rzychoń T.: Novel piezoelectric paper based on SbSI nanowires, *Cellulose*, **2017**, 25, 7-15, Springer, <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1597-y>
17. Jesionek M., Toroń B., Szperlich P., Biniaś W., Biniaś D., Rabiej S., Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J.: Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile, *Polymer*, **2019**, 180, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121729>
18. Ehrler B., Alarcon-Llado E., Tabernig S.W., Veeken T., Garnett E.C., Polman A.: Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit, *ACS Energy Letters*, **2020**, 5 (9), 3029-3033, American Chemical Society, <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c01790>
19. Li Y., Wang S., Hong J., Zhang N., Wei X., Zhu T., Zhang Y., Xu Z., Liu K., Jiang M., Xu H.: Polarization-Sensitive Photodetector Based on High Crystallinity Quasi-1D BiSeI

- Nanowires Synthesized via Chemical Vapor Deposition, *Small*, **2023**, 19, John Wiley & Sons, <https://doi.org/10.1002/sml.202302623>
20. Nowacki B., Jała J., Mistewicz K., Przyłucki R., Kopeć G., Stenzel T.: Flexible SbSI/Polyurethane Nanocomposite for Sensing and Energy Harvesting, *Sensors*, **2023**, 23 (1), MDPI, <https://doi.org/10.3390/s23010063>
 21. Sun H., Yang G., Chen J., Kirk C., Robertson N.: Facile synthesis of BiSI and Bi₁₃S₁₈I₂ as stable electrode materials for supercapacitor applications, *Journal of Materials Chemistry C*, **2020**, 8, 13253-13262, Royal Society of Chemistry, <https://doi.org/10.1039/D0TC02993A>
 22. Kunioku H., Higashi M., Abe R.: Low-Temperature Synthesis of Bismuth Chalcogenides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band gap, *Scientific Reports*, **2016**, 6, Springer Nature, <https://doi.org/10.1038/srep32664>

SYNTEZA SONOCHEMICZNA CHALKOHALOGENKÓW BIZMUTU I ICH WŁAŚCIWOŚCI FOTOELEKTRYCZNE

Streszczenie

Chalkohalogenki bizmutu stanowią potencjalną alternatywę dla rozwijanych obecnie materiałów przeznaczonych na panele fotowoltaiczne i fotodetektory. W pracy przedstawiona została metoda sonochemicznej syntezy nanodrutów jodosiarczku bizmutu BiSI, pozwalająca na otrzymanie produktu w ciągu kilku minut. Uzyskane nanodruły zbadano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, a następnie za pomocą metody nakrapiania wytworzono prosty i tani element mogący pracować jako fotodetektor. Pomiary fotoprądowe wykonano przy oświetlaniu próbki laserem o długości fali 488 nm z napięciem przystawionym do elektrod i bez tego napięcia. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania zsyntezowanych nanodrutów jako materiału funkcjonalnego w fotodetektorze typu MSM (metal-półprzewodnik-metal).

Słowa kluczowe: sonochemia, chalkohalogenki, nanodruły, fotodetektor

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF BISMUTH CHALCOHALIDES AND THEIR PHOTOELECTRIC PROPERTIES

Abstract

Bismuth chalcogenides are a potential alternative for currently developed photovoltaics and photodetector materials. In this work a method of sonochemical synthesis of bismuth sulphide (Bi₂S₃) nanowires is presented. This method allows for synthesis of nanowires in a few minutes time. Obtained nanowires were examined using scanning electron microscopy. An inexpensive and simple photodetector was manufactured from Bi₂S₃ nanowires using drop casting method. Photocurrent measurements were carried out under sample illumination with 488 nm wavelength laser, with and without bias voltage. Obtained results confirm possibility of applying synthesized nanowires as a functional material in MSM (metal-semiconductor-metal) photodetector.

Keywords: sonochemistry, chalcogenides, nanowires, photodetector

Magdalena JARZYŃSKA⁴⁹

UDOSKONALANIE PROCESU LOGISTYCZNEGO Z WYKORZYSTANIEM MAP PROCESÓW

Wstęp

Stały rozwój logistyki jest wymuszany przez coraz większe wymagania współczesnego dynamicznego rynku i zmienne oczekiwania klientów. Pod względem logistycznym rok 2020 okazał się największym wyzwaniem dla różnych branż. Pandemia COVID-19 wpłynęła na zachowania klientów, którzy z konieczności większość swoich zakupów przenieśli do Internetu, wymuszając zwiększenie nacisku m.in. na cyfryzację procesu logistycznego oraz, ze względów bezpieczeństwa, na ograniczenie liczby osób pracujących w magazynach. Zatem od roku 2020 w logistyce istnieje podejście określane jako Logistyka 4.0, które charakteryzuje się dążeniem do maksymalnego wykorzystania inteligentnych rozwiązań w celu doskonalenia procesów logistycznych, zwiększenia ich wydajności, redukcji błędów, a także kosztów operacyjnych. Podstawowe elementy charakteryzujące Logistykę 4.0 to wprowadzenie autonomicznych pojazdów i środków transportu wewnętrznego, które potrafią określać swoje położenie z zastosowaniem całej gamy czujników, to wykorzystanie robotów, w tym robotów inteligentnych, oraz aplikacja algorytmów matematycznych, w tym sztucznej inteligencji, do synchronizacji dostaw.

Obecnie tam, gdzie kończy się zakres Logistyki 4.0, wprowadzana jest wersja 5.0 tego podejścia z położeniem jeszcze większego nacisku na rozwój technologii zarządzania wiedzą i zrównoważonym rozwojem. Następuje połączenie systemów cyfrowych z czynnikiem ludzkim, czego przykładem jest wprowadzenie robotów do współpracy z ludźmi (cobotów). Tym samym logistyka 5.0 pozwala na synergiczne połączenie zdolności i wiedzy człowieka z wydajnością i precyzją maszyn. Według założeń Logistyki 5.0 technologia i ludzie mają się wzajemnie

⁴⁹ Magdalena.Jarzyńska@polsl.pl, Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl>

uzupełniać, a interakcję pomiędzy nimi mają umożliwić sztuczna inteligencja oraz rzeczywistość rozszerzona. W Logistyce 4.0 wszelkie powtarzające się i rutynowe działania wykonują maszyny, natomiast Logistyka 5.0 stawia w centrum umiejętności człowieka, jego kreatywność i zdolność do podejmowania decyzji.

Stąd też w obecnym czasie właściciele centrów logistycznych skupiają się na rozwoju oraz usprawnieniach procesów logistycznych w duchu zaleceń Logistyki 4.0 oraz 5.0. Wsparciem tych procesów są nowoczesne narzędzia do modelowania i symulacji procesów pozwalające na analizę dowolnie złożonych ich przebiegów. Dzięki tym nowoczesnym metodom wszelkie sugerowane rozwiązania można sprawdzić i przeanalizować w formie różnorodnych scenariuszy przed praktycznym wdrożeniem. Temu zakresowi tematyki poświęcono niniejsze opracowanie. Zostały tu scharakteryzowane pokrótce cechy wyróżniające Logistykę 4.0, 5.0, a także zagadnienia związane z cross-dockingiem oraz mapowaniem procesów. Wynika to z faktu, że te zagadnienia rozpatrywano przy optymalizacji badanego procesu logistycznego. Analizowany proces logistyczny dotyczy elastycznie zautomatyzowanego systemu wytwarzania typoszeregu kół zębatach przeznaczonych dla branży automotive (wymogi dotyczące jakości, kompletacji oraz wysyłki). Proces ten przeanalizowano, korzystając z oprogramowania FlexSim. Kryteria badań odnosiły się do wymogów przeładunku komplementacyjnego produktów oraz czasu oczekiwania na ich kompletację.

Logistyka 4.0 a Logistyka 5.0

Logistyka jako taka odnosi się do wszystkich działań związanych z procesami zaopatrzenia (transport, przechowywanie, dostarczanie towarów przez dostawców), produkcji oraz dystrybucji (system transportowy, magazynowania i dostawa do klienta). Obecnie klient oczekuje jak najszybszej dostawy zakupionego towaru, a spełnienie tych oczekiwań wymaga od sprzedawcy współpracy z sieciami dostaw [1]. W szczególności ma to istotne znaczenie w przypadku małych i średnich przedsiębiorstw, dla których nieopłacalne staje się budowanie własnych powierzchni magazynowych. Mając na względzie ogrom kosztów oraz zadań operacyjnych związanych z obsługą takich magazynów wiele zakupów realizowanych jest przez centra logistyczne rozmieszczone strategicznie w kilku lokalizacjach w kraju dla zaoszczędzenia czasu dostaw, a przedsiębiorstwa mogą pracować w reżimie dostaw just-in-time.

Jak wspomniano uprzednio, Logistyka 4.0 powstała bezpośrednio na podstawie założeń czwartej rewolucji przemysłowej, czyli na bazie koncepcji Przemysł 4.0 [1]. Charakterystyczne dla niej są [2]:

- systemy cyberfizyczne (z ang. cyber-physical systems, CPS),
- Internet rzeczy (z ang. Internet of Things, IoT),
- Internet usług (z ang. Internet of Service, IoS)
- koncepcja inteligentnej fabryki (z ang. Smart Factory).

Ponadto w ramach tego podejścia rozwijane są takie rozwiązania jak: systemy ubieralne (z ang. wearables), chmury obliczeniowe (z ang. cloud computing), mgła obliczeniowa (z ang. fog computing), Big Data, technologia łańcucha bloków (z ang. blockchain), boty internetowe, technologia druku 3D oraz 4D, wirtualna rzeczywistość, coboty oraz pojazdy autonomiczne typu AGV (z ang. Automated Guided Vehicles). Wszystkie te rozwiązania technologiczne służą tylko jednemu celowi, a mianowicie usprawnieniu w możliwie jak najbardziej optymalny sposób realizowanych procesów działania. Podobne aspekty przejęło podejście Logistyki 4.0. W jej przypadku z zastosowaniem Internetu między innymi budowane są kompleksowe systemy zarządzania magazynem, w którym można w czasie rzeczywistym zarządzać zgromadzonymi zasobami i monitorować je oraz analizować optymalne wykorzystanie powierzchni i infrastruktury magazynowej. Zgodnie z tą filozofią „Logistyka nie tylko musi nadążać za współczesnymi zmianami, ale w wielu wypadkach je wyprzedzać, spełniając oczekiwania klientów” [1].

Logistyka 5.0, podobnie jak podejście Przemysł 5.0, łączy wiedzę i wrodzone zdolności ludzi z działaniem maszyn w celu osiągnięcia największej elastyczności procesu logistycznego. Najważniejszą cechą Logistyki 5.0 jest zwrócenie uwagi na czynnik ludzki. W tym podejściu, na podstawie raportu Komisji Europejskiej „Industry 5.0 – Towards a sustainable, human centric and resilient European industry”, zakłada się całkowite współdziałanie ludzi z maszynami. Pojawiają się coboty, nazywane również mechatronicznymi asystentami człowieka. Coboty to roboty zaprojektowane specjalnie tak, żeby w bezpieczny sposób pomagały ludziom w wykonywaniu ich pracy, szczególnie w przypadku gdy praca ta jest powtarzalna i monotonna. Skupienie na czynniku ludzkim nie dotyczy tylko stworzenia bezpiecznych stanowisk pracy. W ramach Logistyki 5.0 kluczowy jest nacisk na traktowanie klienta w sposób indywidualny, zgodny z jego preferencjami. Łączy się to z założeniem Przemysłu 4.0/5.0 co do elastyczności produkcji dostosowanej do wymagań klienta.

Można dodatkowo wskazać, że podejście Przemysł 5.0 kładzie nacisk na wykorzystanie odnawialnych źródeł energii oraz projektowanie wydajnych energetycznie systemów w celu uzyskania bardziej zrównoważonego procesu produkcyjnego. Tak samo w podejściu Logistyka 5.0 istotne staje się między innymi zmniejszenie śladu węglowego takiego procesu oraz jego zrównoważanie.

Dane uzyskiwane przez wykorzystywane w Logistyce 4.0/5.0 systemy typu ERP/MRP umożliwiają wiarygodną analizę badanych procesów, a także tworzenie ich wiarygodnych modeli i przeprowadzanie badań symulacyjnych potrzebnych do udoskonalania tychże systemów.

Modelowanie procesów

Pomocnymi technikami w Logistyce 4.0 są modelowanie procesów i ich symulacja komputerowa. Dzięki tego typu technikom można w sposób bezkosztowy sprawdzić skuteczność nowych założeń i teorii dotyczących racjonalizacji bądź optymalizacji badanych procesów. Rezultatem takich symulacji mogą być optymalny harmonogram i struktura systemów technicznych, „które wywierają wpływ na wszystkie aspekty ludzkiej pracy i życia, włączając w to środowisko, bezpieczeństwo oraz wytwory, które są produkowane (sposób, w jaki są dostarczane), sprzedawane i użytkowane” [4]. Modelowanie i symulacje komputerowe poprawiają zdolność przewidywania możliwych rozwiązań i wiążą się ze skróceniem czasu poświęconego na kolejne próby [4].

W przypadku niniejszego artykułu badania oparte na symulacjach polegały na modelowaniu zależności pomiędzy zmiennymi warunkami przebiegających procesów (produkcyjnego oraz logistycznego). Zmieniając wartości danych wejściowych, analizowano zróżnicowane wyniki badań symulacyjnych oraz, opierając się na analizie porównawczej, wyciągano wnioski na temat sprawności działania systemu w kontekście jego projektowania oraz integracji z innymi podsystemami produkcyjnymi i logistycznymi. Wykorzystane do badań oprogramowanie (FlexSim) daje możliwość przetestowania zastosowania rozwiązań zgodnych z założeniami Logistyki 4.0 w zakresie procesu zarówno technologicznego, jak i logistycznego.

Zastosowanie cross-docking

Koncepcja cross-dockingu zakłada zamianę magazynu w miejsce przeładunkowe, w którym pomijany jest etap samego fizycznego magazynowania. Służy ona przede wszystkim usprawnianiu łańcuchów dostaw w burzliwym otoczeniu. W wyniku tego podejścia skróceniu ulega czas od przyjęcia towaru do jego wysyłki. Można zatem znacznie zredukować koszty operacyjne oraz zmniejszyć ilość zalegającego towaru. Cross-docking jako proces można podzielić na cztery etapy [3]:

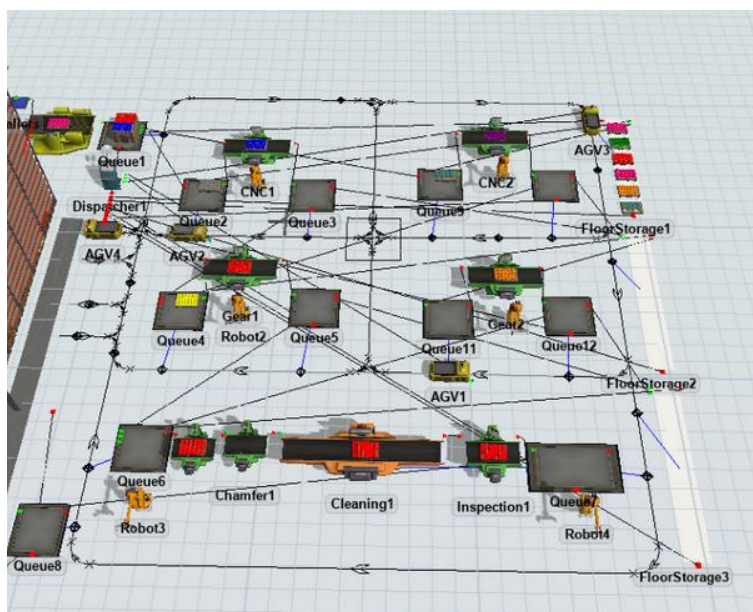
- przyjęcie towaru w dokach przeładunkowych,
- sortowanie towaru pod względem docelowych miejsc przeznaczenia,
- grupowanie towarów z różnych dostaw w zależności od adresów wysyłkowych,

– wysyłka uporządkowanych towarów do miejsc przeznaczenia.

W przypadku braku konieczności podziału dostaw na mniejsze komponenty pełne palety (tzw. model cross-dockingu pełnych palet) poddawane są tylko kontroli jakości, a następnie bezpośrednio przekierowywane do rozwiezienia do klientów końcowych. W drugim modelu cross-dockingu kompletacja przesyłek następuje w miejscu przeładunkowym, co pozwala na sporą elastyczność i personalizację zamówień.

Charakterystyka analizowanego systemu

W artykule został przeanalizowany zautomatyzowany system wytwarzania typoszeregu kół zębatach. Proces produkcyjny składa się z następujących operacji: obróbka mechaniczna (zgrubna i kształtująca, toczenie, wiercenie, wytaczanie), czyszczenie detali, kontrola, transport z pomocą AGV, paletyzacja, depaletyzacja, manipulacja robotami przemysłowymi, magazynowanie typu ASRS (z ang. Automated Storage and Retrieval System). Model systemu produkcyjnego wykonany w programie FlexSim 23 przedstawiony został na rysunku 1.



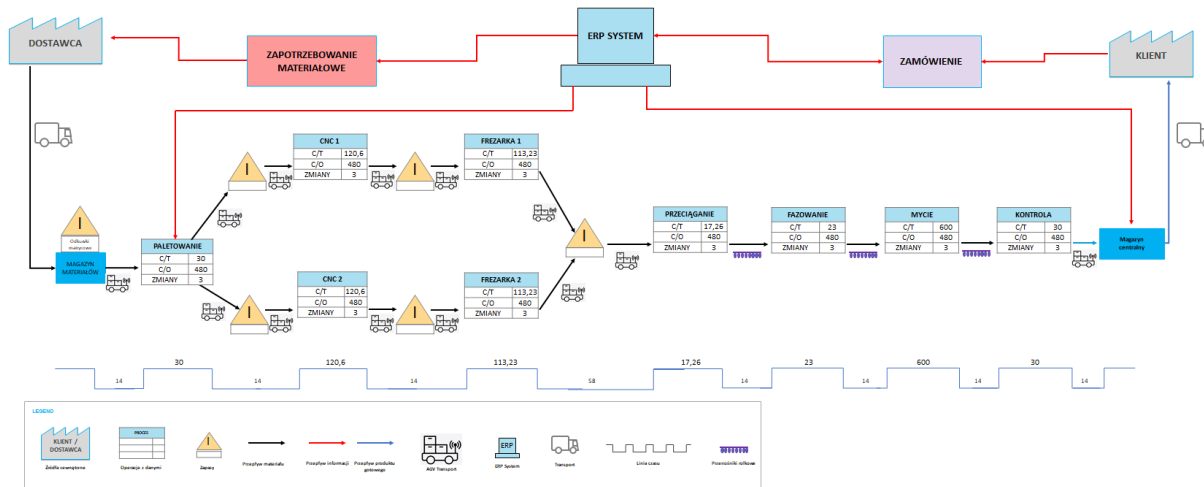
Rys. 1. Model analizowanego systemu produkcyjnego w programie FlexSim

Fig. 1. Model of the analyzed FMS in FlexSim software

Źródło: Gołda G., System FlexSim, Gliwice 2024.

System produkcyjny złożony jest z działających równolegle obrabiarek CNC, natomiast do transportu pomiędzy poszczególnymi stanowiskami służą zautomatyzowane środki transportu,

w tym wózki AGV oraz przenośniki rolkowe. Analiza istoty działania tego systemu, w celu jej usprawnienia, przeprowadzona została przy wykorzystaniu techniki mapowania procesów (rys. 2). Pozwala ona na analizę struktury systemu, w tym na analizę relacji między jego komponentami, co jest utrudnione w systemie symulacyjnym, jakim jest FlexSim.

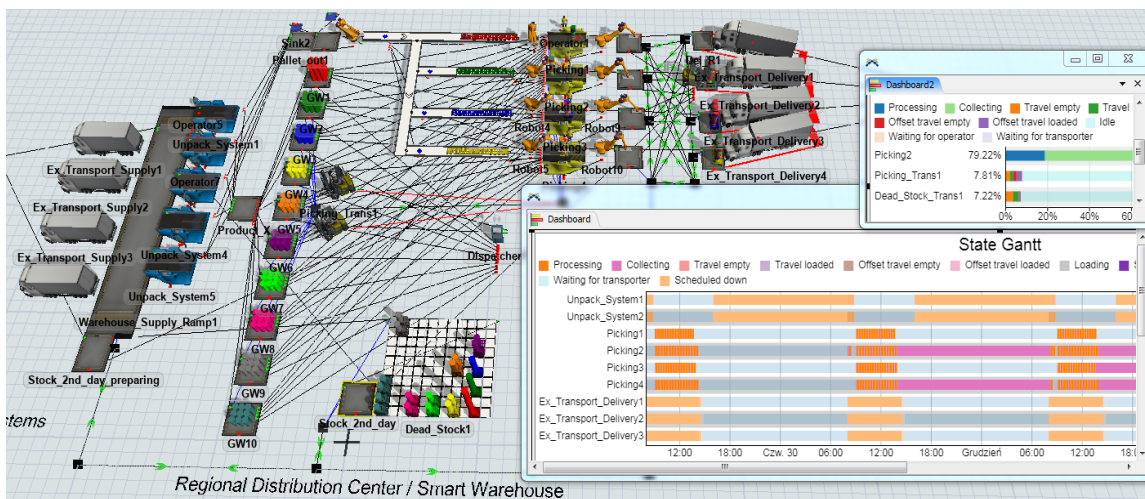


Rys. 2. Mapa systemu produkcyjnego

Fig. 2. Map of the FMS

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku analizowanego procesu logistycznego cross-docking został wykorzystany do sortowania i komplementacji (rys. 3) dostarczonych do magazynu centralnego kół zębatach o różnych cechach konstrukcyjnych, wymiarach i przeznaczeniu branżowym oraz rozsyłanych do różnych klientów końcowych.



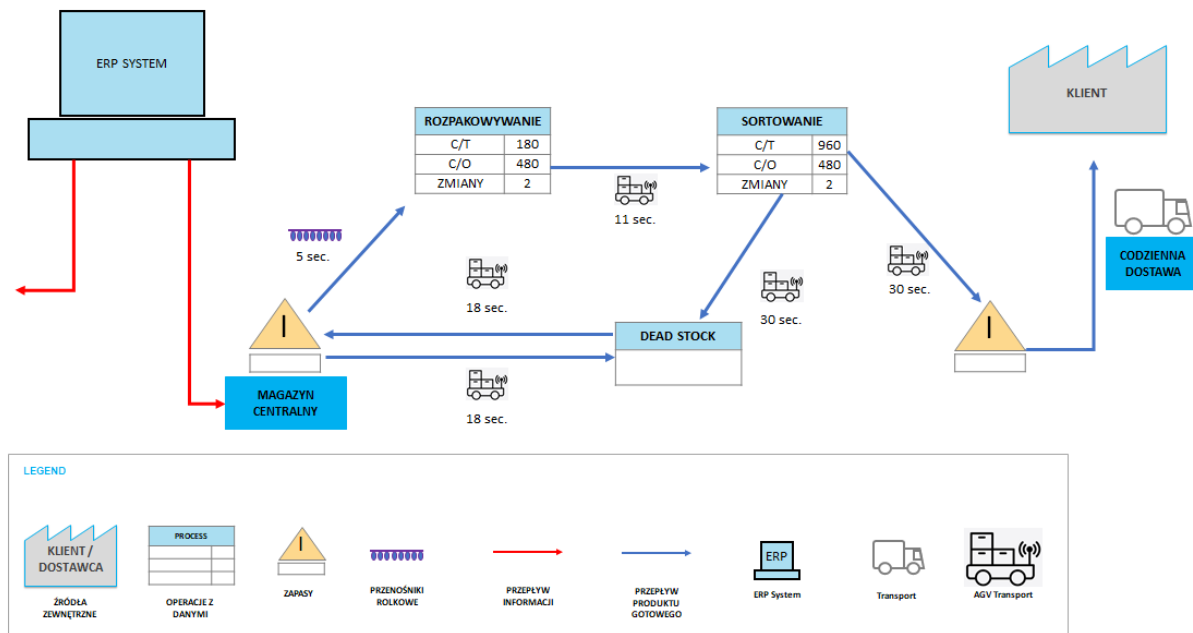
Rys. 3. Model cross-dockingu w procesie logistycznym

Fig. 3. Model of cross-docking in logistic process

Źródło: Gołda G., System FlexSim, Gliwice 2024.

Zgodnie z założeniami dostawy realizowane są codziennie. Wielkość produkcji to 1150 kół zębatych o różnych wymiarach, różnych wersjach procesów technologicznych i różnym przeznaczeniu. Dostarczonych w ramach jednej zmiany 118 palet dzieli się na dwie części. Jedna trafia do punktu sortowania i kompletacji (w przypadku istnienia w danym dniu roboczym zamówień na elementy ją tworzące), druga natomiast trafia do magazynu „dead stock” (w przypadku braku zamówienia). „Dead stock” to bufor do przechowywania części produkcji w oczekiwaniu na resztę dostawy w celu uzupełnienia kompletacji. Symulacja tak zdefiniowanych założeń w programie FlexSim pokazała nadmierne gromadzenie zapasów gotowego produktu (kół zębatych) w magazynie „dead stock”. W związku z tym, że zasady cross-dockingu narzucają całkowity brak lub minimalny magazyn wyrobu gotowego, model ten okazał się błędny.

W związku z powyższym analizie poddano mapę procesu w celu zidentyfikowania problemów w strukturze systemu logistycznego. Na tej podstawie określono założenia drugiego podejścia do opisu działania badanego systemu. Według drugiej symulacji dostawy zostały przewidziane na co drugi dzień, podczas których to dni liczba dostarczanych palet nie uległa sumarycznie zmianie. Zatem 118 palet zostało podzielonych na dwie części, z których jedna trafiła do strefy cross-dockingu, a druga do magazynu „dead stock” (rys. 4).



Rys. 4. Mapa procesu logistycznego

Fig. 4. Map of logistic process

Źródło: opracowanie własne.

W dniu dostawy palety wysłane do sortowania zostają rozpakowane, produkty skompletowane zgodnie z indywidualnymi zamówieniami, a następnie załadowane na ciężarówki i rozwiezione do klientów końcowych. Po zakończeniu pierwszej zmiany roboczej druga zmiana pakuje

nadwyżki na palety, które następnie są dostarczane do magazynu „dead stock”, gdzie będą czekały na następny dzień. W następnym dniu na stanowiska rozładunku dostarczane są palety z magazynu „dead stock”, gdzie następuje rozpaletyzowanie produktów oraz kompletacja pod zamówienia klientów. System ten działa zgodnie z filozofią dostaw Just in Time/Just in Case. Zaplanowane dostawy zapewniają zaspokojenie rzeczywistego popytu. Kompletacja, zabezpieczenie i pakowanie kompletu kół zębatach dla każdego klienta w niejednorodnej jednostki ładunkowej trwa obecnie średnio około 16 minut (w zależności od złożoności zamówienia). W czasie jednej zmiany roboczej centrum dystrybucji realizuje 59 przesyłek (palet) na rzecz 8 grup klientów regionalnych „prosto z rampy wyładunkowej”. Czas przeładunku na 4 stanowiskach pakowania trwa łącznie około 5,5 godziny.

Podsumowanie

W tym artykule zaprezentowano podejście do racjonalizacji procesu logistycznego w magazynie wysyłkowym oparte na wykorzystaniu map procesów oraz metod modelowania i symulacji procesów. Badania prowadzono dla procesu logistycznego w przedsiębiorstwie produkującym koła zębata dla branży automotive. Zaprezentowane podejście tworzy kompleksowy system symulacyjny. Pozwala on przyspieszyć badania związane z usprawnianiem działania złożonych systemów logistycznych przez analizę struktury systemu z wykorzystaniem map procesów, a balansowanie ich działania z zastosowaniem oprogramowania do symulacji procesów.

W zaprezentowanym przypadku badano system kompletacji produkcji pod zamówienia składane przez 8 kooperujących zakładów produkcyjnych. Problem stanowiła zmienność zamówień z tych zakładów, co powodowało zmienność w zleceniach kompletacyjnych dla każdego z nich. Jednakże uzyskane rezultaty, w tym realna poprawa działania magazynu wysyłkowego, pozwalają na stwierdzenie, że prezentowane podejście wykazuje się cechami, które pozwalają na uproszczenie działań w zakresie racjonalizacji działań systemów logistycznych.

Bibliografia

1. Barcik R., Odlanicka-Poczobutt M.: Logistyka 4.0 – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo „Dom Organizatora”, Toruń 2020.
2. Cyplik P., Odważny F.: Korelacja między koncepcją Industry 4.0 a współczesną logistyką – wyzwania i kształtujące się trendy, *Gospodarka Materiałowa i Logistyka*, nr 10/2018, s. 22-27.

3. www.emerson.pl/cross-docking-i-rewolucja-w-logistyce-e-commerce/
4. Burczyński T.: Modelowanie i symulacja komputerowa jako kluczowy element współczesnej metodologii badań naukowych, PAN, 2016, s. 31-66.

UDOSKONALANIE PROCESU LOGISTYCZNEGO Z WYKORZYSTANIEM MAP PROCESÓW

Streszczenie

W artykule przedstawiono problem modelowania i symulacji wybranych procesów logistycznych realizowanych w branży automotive. Analizowane procesy dotyczą balansowania elastycznie zautomatyzowanego systemu wytwarzania typoszeregu kół zębatach. Celem artykułu jest prezentacja metodyki optymalizacji procesu logistycznego na podstawie jego analizy i badań symulacyjnych proponowanych rozwiązań dla badanego procesu logistycznego zgodnie z zasadami Produkcji 4.0. Jako narzędzie analizy wykorzystano technikę mapowania procesów. W rezultacie przeprowadzonych działań poprawiono przepływ produktów, korzystając z podejścia opartego na cross-dockingu.

Słowa kluczowe: Logistyka 4.0, Logistyka 5.0, mapowanie procesów, cross-docking

IMPROVING THE LOGISTICS PROCESS USING PROCESS MAPS

Abstract

The article presents the problem of modelling and simulation of selected logistics processes implemented in the automotive industry. The analysed processes concern the balancing of a flexibly automated system for producing a series of gear types. The article aims to present the methodology for optimizing the logistics process based on its analysis and simulation tests of the proposed solutions for the examined logistics process by the principles of Production 4.0. The process mapping technique was used as an analysis tool. As a result of the activities carried out, the flow of products was improved using an approach based on cross-docking.

Keywords: Logistics 4.0, Logistics 5.0, process mapping, cross-docking

Jarosław KALABIS⁵⁰

WŁASNOŚCI MECHANICZNE NAPOIN Z MULTIDRUTÓW CUAL12 ORAZ CUAL10NI10 WYTWORZONYCH METODĄ DRUKU 3D

Wprowadzenie

Rynek druku 3D silnie się rozwija dzięki możliwości redukcji kosztów, które w głównej mierze uzależnione są od czasu prototypowania i fazy testów oraz badań materiałów lub wyrobów już gotowych. Produkcja oparta na drukowaniu metodą WAAM (Wire Arc Additive Manufacturing) ma wiele zalet wykorzystywanych przy produkcji złożonych elementów metalowych [1]. Przewiduje się obiecujące kierunki rozwoju tej technologii, więc rozwój materiałów wsadowych do tej techniki druku 3D jest w dzisiejszych czasach nieodzownym elementem badań nad nowymi materiałami [1]. Ważnym elementem badań nad nowymi materiałami jest również optymalizacja procesu, monitorowanie zmiennych lub zastosowanie w przyszłości sztucznej inteligencji. Znane są próby wykorzystania elementów drukowanych jako gotowych wyrobów stosowanych w inżynierii, czego przykładem jest np. most w centrum Amsterdamu, wytworzony przez holenderską firmę MX3D. Most został umieszczony nad kanałem Oudezijds Achterburgwal (Wallen). Projekt ten stanowi przełom dla innowacyjnych możliwości druku 3D, a wprowadzenie tej techniki do obiektu użytku publicznego zwiększa świadomość społeczną i integrację tej technologii. Projekt symbolizuje prędkość, z jaką rozwija się ta nowa technologia i możliwe jej zastosowania [2].

Materiały na bazie miedzi, w tym CuAl oraz CuAlNi, będące przedmiotem pracy, wykazują dużą odporność w środowisku korozyjnym [3]. Elementy wytworzone w technologii druku 3D z wykorzystaniem tych materiałów mogą być stosowane w przemyśle stoczniowym lub wydobywczym. Ciągły rozwój inżynierii druku 3D i zapotrzebowanie na nowe technologie materiałowe stają się szańcem na coraz częstsze wykorzystywanie w przedsiębiorstwach produkcyjnych.

⁵⁰ Jaroslaw.Kalabis@imn.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, www.imn.gliwice.pl

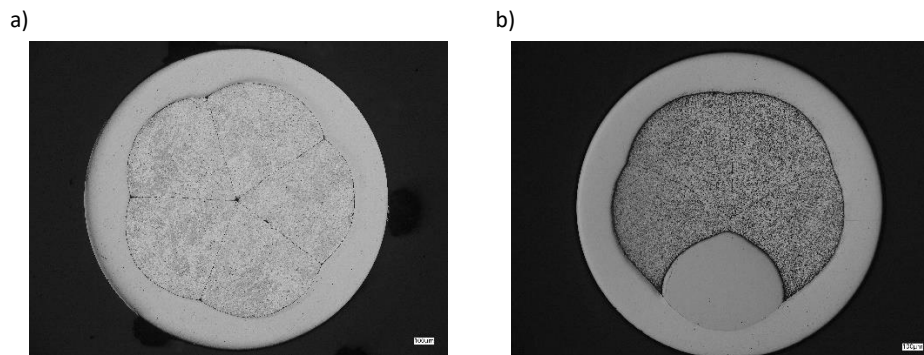
W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem technologii wytwarzania materiałów multimetalowych możliwych do stosowania w spawalnictwie, w tym w druku 3D. Zakres pracy obejmował wytworzenie dwóch wariantów drutów multiwłóknistych: CuAl12 oraz CuAl10Ni10, a także badania własności mechanicznych po próbie druku 3D metodą WAAM.

Wytwarzanie multidrutów CuAl oraz CuNi

Próby obejmowały wytworzenie drutów multiwłóknistych CuAl i CuAlNi z wykorzystaniem drutów aluminiowych (Al) oraz drutów niklowych (Ni) przez przygotowanie kompozytowych drutów płaszczowych oraz ich dwukrotne pakietowanie do rur miedzianych (Cu). Ostateczną formę multidrutów otrzymywano przez przeciąganie przygotowanych pakietów do średnicy $\varnothing 1$ mm.

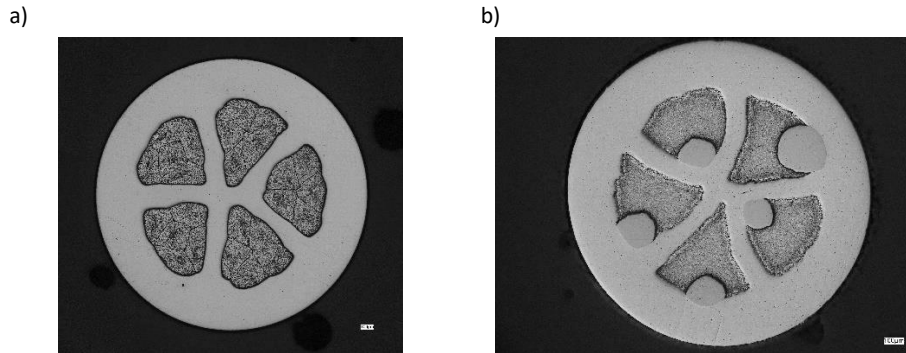
Etapem I prac nad wytworzeniem drutów multimetalowych CuAl i CuAlNi było pakietowanie pięciu odcinków drutów. Odcinki drutu aluminiowego (wariant CuAl – 5 odcinków drutu Al) i niklowego (wariant CuAlNi – 4 odcinki drutu Al i 1 odcinek drutu Ni) o średnicy $\varnothing 2,15$ mm wprowadzano do rury miedzianej o średnicy $\varnothing 8$ mm (rys. 1). W dalszej kolejności wykonywano operację ciągnięcia z wykorzystaniem ciągarci ławowej.

Etap II obejmował podział otrzymanych drutów kompozytowych CuAl i CuAlNi na pięć równych odcinków i ich ponowne pakietowanie do rury miedzianej o średnicy $\varnothing 8,0$ mm (rys. 2). Tak przygotowane pakiety poddawano ciągnięciu w celu otrzymania średnicy $\varnothing 1$ mm.



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

Fig. 1. Cross-section of the multiwire, after first series stacking: a) CuAl, b) CuNi
Source: own study.



Rys. 2. Przekrój poprzeczny multidrutu po drugim pakietowaniu: a) CuAl, b) CuNi

Źródło: opracowanie własne.

Fig. 2. Cross-section of multiwire, after second stacking: a) CuAl, b) CuNi

Source: own study.

Druk 3D metodą WAAM

Drukowanie przestrzenne stanowi jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłowych. Obecnie najczęściej wykorzystywane są techniki druku proszkowego, jednak drukowanie z drutów litych i proszkowych, lub ich kombinacja, wciąż nie jest powszechnie znane w przemyśle. Jednakże wraz z postępem technologicznym wykorzystanie drutów do tworzenia modeli 3D staje się coraz bardziej realne i można się spodziewać, że w niedalekiej przyszłości będzie to powszechna praktyka. Rozwój wytwarzania przyrostowego koncentruje się na dwóch podstawowych nurtach: szybkim opracowywaniu wyrobów oraz ich seryjnym wytwarzaniu. Techniki szybkiego opracowywania i wytwarzania (z ang. Rapid Prototyping – Rapid Manufacturing) obejmują takie działania, które do wytworzenia fizycznych modeli nie wymagają specjalnych przyrządów czy uchwytów technologicznych, a koncepcja ich wytwarzania opiera się wyłącznie na podstawie modeli 3D generowanych w systemach CAD. Wire Arc Additive Manufacturing jest obecnie bardzo popularny i cieszy się dużym zainteresowaniem. Proces ten, oparty na nakładaniu warstw za pomocą spawarki łukowej, zapewnia dużą elastyczność w zakresie geometrii. Dzięki tej zalecie możliwe jest uzyskanie skomplikowanych kształtów przy minimalnym zużyciu materiału, co stanowi istotną różnicę w porównaniu z tradycyjnymi metodami, gdzie generuje się znaczne ilości odpadów w postaci wiórów. Metoda WAAM cechuje się wieloma zaletami: osiąga wysoką wydajność stapiania oraz istnieje tu możliwość instalacji różnych materiałów. Wymagany jest jedynie specjalny sposób spawania/napawania (w przypadku drukarek opartych na systemach Fronius – CMT – Cold Metal Transfer), pozwalający w pełni zapanować nad procesem podawania kropli ciekłego metalu na wytwarzany element. Przedstawione w artykule próbki zostały wytworzone przy użyciu drukarki Gefertec ARC403,

będącej na wyposażeniu laboratorium Wytwarzania i Aplikacji w Centrum Zaawansowanych Technologii Materiałowych w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Na rysunku 3 przedstawiono fotografię wykonaną po pierwszych próbach drukowania materiałem multiwłóknistym CuAl12 oraz CuAl10Ni10 w osłonie gazu ArHe30, natomiast rysunek 4 pokazuje próbki użyte do dalszych badań po odcięciu z blachy podkładowej X12Cr13.

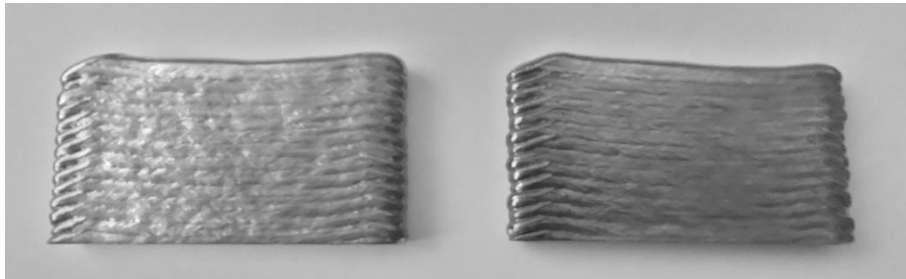


Rys. 3. Próby drukowania na blasze nierdzewnej X12Cr13

Źródło: opracowanie własne.

Fig. 3. Printing tests on X12Cr13 stainless steel sheet

Source: own study.



Rys. 4. Próbkę odcięte z blachy podkładowej: lewa strona CuAl12, prawa strona CuAl10Ni10

Źródło: opracowanie własne.

Figure Fig. 4. Samples cut from the backing sheet: left side CuAl12, right side CuAl10Ni10

Source: own study.

W tabeli 1 zestawiono parametry, przy których uzyskano w pełni przetopiony materiał wykazujący zjawisko zwilżalności powierzchni, a napoiny charakteryzowały się poprawnym kształtem prostoliniowym i wypukłym licem. W trakcie eksperymentów z procesem drukowania 3D metodą WAAM przeprowadzono próby zmiany prędkości podawania drutu w zakresie 5-10 m/min. Niestety te zmiany spowodowały wystąpienie nieprawidłowości, takich jak niedokładne stopienie materiału, przyklejenie się końcówki prądowej oraz zwiększona podatność na tworzenie odprysków. Podczas eksperymentów dokonywano również zmian w ustawieniach prądu spawania

w zakresie 100-150 A. Rezultatem tych zmian było przyklejenie się materiału drutu spawalniczego do końcówki prądowej oraz występowanie nieprawidłowości w zajarzeniu łuku elektrycznego.

Tabela 1

Parametry prądowe wykonanych napoin

Drut	Prąd spawania, [A]	Napięcie spawania, [V]	Prędkość podawania drutu, [m/min]	Przepływ gazu ArHe30 [l/min]
CuAl12	117	17	6,1	17
CuAl10Ni10	119	17,5	6,0	17

Źródło: opracowanie własne.

Ustalenie parametrów spawalniczych przedstawionych w tabeli 1 umożliwiło uzyskanie napoin dobrej jakości, które poddano badaniom własności mechanicznych w próbie spęczania oraz badaniu twardości HV10.

Badania napoin

Badanie własności mechanicznych w próbie ściskania

Aby zbadać właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów po druku 3D, wykonano próbki

w kształcie walców, gdzie wysokość była równa średnicy próbki. Materiały plastyczne zachowują się podczas ściskania w sposób analogiczny do rozciągania, gdy naprężenia nie przekraczają granicy plastyczności. Po przekroczeniu tej granicy w próbce pojawiają się trwałe odkształcenia, prowadzące do spękania próbki i przyjęcia kształtu beczki. Próba kończy się po zaobserwowaniu trwałych odkształceń plastycznych lub po złamaniu próbki. W tabeli 2 przedstawiono wyniki próby ściskania dla materiałów CuAl12 oraz CuAl10Ni10, gdzie każdy wariant materiału został poddany ściskaniu trzech próbek.

Tabela 2

Wyniki próby ściskania materiału CuAl12 oraz CuAl10Ni10

Oznaczenie	Obszar, [mm ²]	Granica plastyczności, [MPa]	Naprężenie ściskające, [MPa]	Siła maksymalna, [kN]	Skrócenie procentowe, [%]
CuAl12 (1)	20,59	151,3	-14,7	29,6	53,6
CuAl12 (2)	20,59	158,4	-12,9	27,0	50,2

CuAl12 (3)	20,59	142,6	-12,7	29,4	56,2
Średnia	20,59	150,7	-13,4	28,6	53,3
Odchylenie std.	0	7,91	1,10	1,44	3,00
Oznaczenie	Obszar, [mm ²]	Granica plastyczności, [MPa]	Naprężenie ściskające, [MPa]	Siła maksymalna, [kN]	Skrócenie procentowe, [%]
CuAl10Ni10 (1)	21,24	183,7	-9,8	33,2	55,9
CuAl10Ni10 (2)	21,24	165,5	-9,6	32,5	55,5
CuAl10Ni10 (3)	21,24	167,3	-9,7	32,2	54,6
Średnia	21,24	172,1	-9,7	32,6	55,3
Odchylenie std.	0	10,02	0,1	0,51	0,66

Źródło: opracowanie własne.

Próba ściskania wykazała, że próbki wykonane ze stopu CuAl12 charakteryzują się średnią wartością granicy plastyczności 150,7 MPa, średnim naprężeniem ściskającym -13,4 MPa, średnią siłą maksymalną 28,6 kN z trzech pomiarów oraz skróceniem procentowym na poziomie 53,3% z trzech pomiarów. Próbki wykonane ze stopu CuAl10Ni10 charakteryzują się średnią wartością granicy plastyczności 172,1 MPa, średnim naprężeniem ściskającym -9,7 MPa, średnią siłą maksymalną 32,6 kN z trzech pomiarów oraz skróceniem procentowym na poziomie 55,3% z trzech pomiarów.

Badanie twardości

W celu sprawdzenia własności mechanicznych powstałych napoin wykonano serię badań twardości metodą Vickresa HV10 ($F=98,07N$) z użyciem stożka diamentowego. Wyniki pomiarów twardości przedstawiono w tabelach 2-5. Na rysunku 9 pokazano schemat wykonania odcisków pomiarowych.

Tabela 2

Pomiary twardości HV10 badanych napoin
(strefa górna próbek)

Lp.	Próbka/ odcisk	1	2	3	Średnia	Odchylenie std.
1	CuAl12	90	88	83	87	3,86
7	CuAl10Ni10	62	67	65	65	2,73

Źródło: [opracowanie własne].

Tabela 3

Pomiary twardości HV10 badanych napoin
(strefa środkowa górna)

Lp.	Próbka/ Odcisk	4	5	6	średnia	Odchylenie std.
1	CuAl12	71	75	69	72	2,8
7	CuAl10Ni10	63	64	62	63	1,2

Źródło: [opracowanie własne]

Tabela 4

Pomiary twardości HV10 badanych napoin
(strefa środkowa dół)

Lp.	Próbka/ Odcisk	7	8	9	średnia	Odchylenie std.
1	CuAl12	65	71	70	69	3,3
7	CuAl10Ni10	61	62	66	63	2,4

Źródło: [opracowanie własne]

Tabela 5

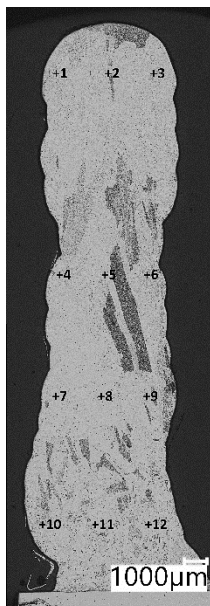
Pomiary twardości HV10 badanych napoin
(strefa dolna próbek)

Lp.	Próbka/ Odcisk	10	11	12	średnia	Odchylenie std.
1	CuAl12	66	71	81	72	7,6
7	CuAl10Ni10	65	66	73	68	4,0

Źródło: [opracowanie własne]

Badania twardości wykazały, że średnia twardość napoiny wykonanej z multidrutu CuAl12 jest wyższa w każdej strefie od napoiny wykonanej z multidrutu CuAl10Ni10. Dla strefy górnej odczytano średnią twardość próbki CuAl12 na poziomie 87 HV z odchyleniem standardowym wynoszącym 3,8, podczas gdy średnia twardość napoiny z multidrutu CuAl10Ni10 w tej samej strefie wynosiła 65 HV z odchyleniem 2,7, co pokazano w tabeli 2. Dla strefy środkowej górnej odczytano średnią twardość próbki CuAl12 na poziomie 72 HV z odchyleniem standardowym wynoszącym 2,8, natomiast średnia twardość napoiny z multidrutu CuAl10Ni10 w tej samej strefie wynosiła 63 HV z odchyleniem 1,2, co pokazano w tabeli 3. Dla strefy środkowej dolnej odczytano średnią twardość próbki CuAl12 na poziomie 69 HV z odchyleniem standardowym wynoszącym 3,3, a średnia twardość napoiny z multidrutu CuAl10Ni10 w tej samej strefie

wynosiła 63 HV z odchyleniem 2,4, co pokazano w tabeli 4. W strefie dolnej próbki CuAl12 zmierzono średnią twardość HV10 wynoszącą 72 HV z odchyleniem standardowym 7,6, natomiast średnia twardość próbki CuAl10Ni10 w strefie dolnej wynosiła 68 HV z odchyleniem standardowym 4,0, co przedstawiono w tabeli 5. W wyniku przeprowadzonych badań twardości HV10 stwierdzono, że napoina wykonana z multidrutu CuAl10Ni10 charakteryzuje się niższą twardością, jednak wykazuje lepszą jednorodność odczytanych wyników twardości, co można potwierdzić niższym odchyleniem standardowym odczytanych wskazań twardościomierza.



Rys. 9. Schemat wykonywania odcisków HV10
Źródło: opracowanie własne.

Wnioski z przeprowadzonych prób i badań

Na podstawie przeprowadzonych badań materiałów CuAl12 i CuAl10Ni10 na próbkach wydrukowanych metodą WAAM można stwierdzić, że te nowe materiały w postaci multidrutów są przydatne do procesu druku 3D. Przez wiele zmian i modyfikacji programu drukarki Gefertec AC403 uzyskano dobre parametry druku 3D, co pozwoliło na efektywne działania przy zachowaniu kontroli nad procesem i wytwarzanym elementem testowej ścianki. Materiały poddane procesowi druku charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak wysoka granica plastyczności i duża twardość HV10. Materiał CuAl12 cechuje się większą twardością, natomiast materiał CuAl10Ni10 wykazuje wyższą granicę plastyczności. Planowane są dalsze badania materiałów w celu zbadania ich przydatności do wykorzystania w środowisku wody morskiej.

Bibliografia

1. Liu J., Xu Y., Ge Y., Hou Z., Chen S.: Wire and arc additive manufacturing of metal components: a review of recent research developments. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-50 (2020).
2. Derekar K.S.: A review of Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) and advances in WAAM of aluminium. *Materials Science and Technology*, Vol. 34, No. 8, pp. 895-916.
3. Golis B., Błażejowski Z., Pilarczyk J., Dyja H.: *Druty miedziane, aluminiowe i bimetalewe*. Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001, ISBN 83-87745-01-4.

WŁASNOŚCI MECHANICZNE NAPOIN WYTWORZONYCH Z MULTIDRUTÓW CUAL12 ORAZ CUAL10NI10 METODĄ DRUKU 3D

Streszczenie

W pracy opisano metodykę otrzymywania materiału wsadowego do technologii spawania, który może zostać wykorzystany również do druku 3D. Metodyka badań obejmowała zastosowanie dostępnych na rynku drutów, które posłużyły do wytworzenia multimetalowego pakietu poddanego w dalszej kolejności procesowi przeróbki plastycznej – ciągnięcia. W pracy przedstawiono wykonanie dwóch wariantów drutów multiwłóknistych na bazie miedzi. Wariant pierwszy to drut CuAl12, wariant drugi to CuAl10Ni10, pakietowane podwójnie w rurę miedzianą. Technologia otrzymywania multidrutów polegała na ciągnięciu pakietów do wymiaru $\varnothing 1$ mm. Gotowe multidrutu poddawano obserwacji mikroskopowej w celu sprawdzenia ułożenia włókien w kompozycie, a gotowe odcinki próbne poddano procesowi druku 3D metodą WAAM na blasze X12Cr13. Wykonane napoiny poddano badaniom własności mechanicznych w próbie ściskania oraz badaniu twardości HV10.

Słowa kluczowe: multidrut, napoina, CuAl12, CuAl10Ni1

MECHANICAL PROPERTIES OF PADDING WELDS PRODUCED FROM CUAL12 AND CUAL10NI10 MULTIWIRES BY 3D PRINTING

Abstract

The paper outlines the methodology for acquiring input material for welding technology, which can also be utilized for 3D printing. The research approach involved utilizing commercially available wires to create a multi-metal package, which underwent a plastic processing procedure known as drawing. The study details the production of two types of multi-filament wires based on copper. The initial type comprises CuAl12 wire double-bundled within a copper pipe, while the second type is CuAl10Ni10 double-bundled in a copper pipe. The process of obtaining multiwires involved drawing the packages to a diameter of $\varnothing 1$ mm. The finalized multiwires underwent microscopic examination to assess the fiber arrangement within the composite. Subsequently, the completed test sections were 3D printed using the Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) technique on an X12Cr13 sheet. The welded joints were then evaluated for mechanical properties through compression testing and HV10 hardness testing.

Keywords: multiwire, padding, CuAl12, CuAl10Ni10

SZKOLENIE PERSONELU POKŁADOWEGO JAKO ELEMENT SYSTEMU ZARZĄDZANIA BEZPIECZEŃSTWEM PRZEWOŹNIKA LOTNICZEGO

Wstęp

Personel pokładowy został zatrudniony na pokładach samolotów pasażerskich wraz z rozwojem technologicznym, kiedy ten typ transportu stawał się coraz bardziej popularny, lecz nie zawsze był bezpieczny. Jego zadaniem było dbanie o stan psychofizyczny pasażerów, który mógł ulec pogorszeniu w związku ze strachem przed lataniem. Spowodowało to, że w początkowym okresie w roli stewardess zatrudniane były pielęgniarki [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**]. Obecnie na stanowisku członka personelu pokładowego pracują absolwenci wielu kierunków, osoby ze średnim wykształceniem, a wykształcenie nie jest czynnikiem decydującym o przyjęciu do pracy. Zamiast tego kandydaci na członków personelu pokładowego powinni charakteryzować się odpowiedzialnością, odpornością na stres, kulturą osobistą oraz chęcią ciągłego doskonalenia swoich umiejętności.

Członkowie personelu pokładowego przed rozpoczęciem wykonywania swoich obowiązków na pokładach statków powietrznych odbywają kilkutygodniowe szkolenie (którego zakres tematyczny regulowany jest międzynarodowymi przepisami), zwieńczone serią egzaminów kończących każdy dział teoretyczny, a także egzaminem praktycznym z serwisu i postępowania w sytuacjach awaryjnych, który przeprowadza się na certyfikowanych urządzeniach symulatorowych. Powoduje to, że członkowie personelu pokładowego wnoszą wiele korzyści do systemu zarządzania bezpieczeństwem organizacji lotniczych.

⁵¹

1. Szkolenie personelu pokładowego

Rozwój technologii, który nastąpił w latach pięćdziesiątych dwudziestego wieku, podkreślił rolę czynnika ludzkiego w łańcuchu zarządzania bezpieczeństwem, co dało podwaliny do obecnego systemu zarządzania bezpieczeństwem. Położono nacisk na szkolenie pilotów i personelu pokładowego, ich współpracę, a także odejście od nawyków w stronę procedur określonych przepisami [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**].

Przewoźnicy lotniczy przeprowadzają kursy szkoleniowe według krajowych oraz międzynarodowych przepisów. W Polsce tryb szkolenia personelu pokładowego określa ustawa Prawo lotnicze.

Linie lotnicze realizują szkolenie według programu zatwierdzonego przez Urząd Lotnictwa Cywilnego. Prowadzą one różne rodzaje szkolenia różniące się treścią oraz sposobem egzaminowania. Rozróżnia się kursy podstawowe, okresowe, wznawiające przeprowadzane po dłuższej przerwie w wykonywaniu obowiązków na pokładzie samolotu oraz na dany typ samolotu.

Szkolenia podstawowe dla personelu pokładowego przeprowadza się w celu zaznajomienia kandydatów ze środowiskiem pracy, wiedzą teoretyczną i praktyczną potrzebną do profesjonalnego wykonywania zadań oraz zapewnienia bezpieczeństwa pasażerom. Szkolenie to składa się z czterech modułów: szkolenia teoretycznego, praktycznego, zajęć na symulatorze oraz lotu obserwacyjnego. W zakresie bezpieczeństwa szczególnie ważne jest szkolenie na pokładzie symulatora, gdzie personel pokładowy ćwiczy radzenie sobie w sytuacjach niestandardowych oraz zagrażających bezpieczeństwu lotu. Do lotu obserwacyjnego dopuszczeni są kandydaci na członków personelu pokładowego, którzy z powodzeniem ukończyli szkolenie teoretyczne oraz symulatorowe.

Program szkolenia rozpoczynają procedury ogólne stosowane w linii lotniczej, która je organizuje. Pod nazwą procedury ogólne znajdują się kompetencje personelu pokładowego, obowiązki i odpowiedzialność personelu pokładowego, środki ostrożności dotyczące zdrowia personelu pokładowego, system zarządzania bezpieczeństwem, teoria lotu oraz leasing/code share, który oznacza współpracę operacyjną z innymi przewoźnikami, zazwyczaj należącymi do tego samego aliansu, w wykonywaniu lotów.

Szkolenie personelu pokładowego w części obowiązków i odpowiedzialności mówi między innymi o kompetencjach, sposobie dopuszczania do pracy, łańcuchu dowodzenia w załodze wraz z odpowiedzialnością kapitana i szefa pokładu, obowiązku utrzymania swojej wiedzy teoretycznej i przygotowania do pracy na akceptowalnym poziomie. Kolejnym segmentem szkolenia są środki ostrożności dotyczące zdrowia personelu pokładowego. Porusza ważną kwestię, jaką jest limitacja

czasu lotu oraz czasu operacji lotniczych wykonywanych w określonym czasie, a także odpoczynek załóg. Te trzy kwestie odgrywają bardzo ważną rolę w procesie utrzymania poziomu bezpieczeństwa. Kondycja załóg (w tym przeciwdziałanie przemęczeniu) zarówno lotniczych, jak i pokładowych ma kluczowy wpływ na bezpieczeństwo. Wraz ze wzrostem poziomu zmęczenia spada koncentracja załóg i szybkość reakcji na wystąpienie zagrożenia. Poruszane są też tematy ciąży, leków, uzależnień, odpoczynku.

Szkolenie z zarządzania systemem bezpieczeństwa odnosi się głównie do raportowania sytuacji, które mogą prowadzić do powstawania zagrożenia, natomiast teoria lotu uczy kursantów elementów budowy statku powietrznego i faz lotu.

Rozdział procedury standardowe to wszystkie obowiązki personelu pokładowego związane z przygotowaniem do lotu, czyli między innymi godzina meldowania, briefing załogi, czynności na różnych fazach lotu, kategorie pasażerów specjalnych, przewóz bagażu i zwierząt na pokładzie, przewóz broni i urządzeń elektronicznych.

Dział sprzęt awaryjny uczy kontroli przedstartowej oraz sposobu użycia całego sprzętu służącego do zabezpieczania lotu, który dostępny jest na pokładzie samolotu.

Poniższe rysunki przedstawiają wybrany sprzęt awaryjny.

Istnieją trzy typy kapturew przeciwdymnych:



Rys. 1. Kaptury przeciwdymne typu: 1. Putittan Bennet, <https://flightchic.com/2023/10/12/swiss-replaces-faulty-protective-breathing-equipment-pbe/>, 2. Drager, <https://safetysuministros.com/en/product/pbe-drager/>, 3. Eros, <https://www.clearsim.com/collections/oem>

Fig. 1. Protecting breathing equipment: 1. Putittan Bennet, <https://flightchic.com/2023/10/12/swiss-replaces-faulty-protective-breathing-equipment-pbe/>, 2. Drager, <https://safetysuministros.com/en/product/pbe-drager/>, 3. Eros, <https://www.clearsim.com/collections/oem>

Gaśnice halonowe oraz wodna:



Rys. 2. Przykłady gaśnic obecnych na pokładach samolotów: 1. gaśnica KIDDE, <https://kidde.pl/glo-p2-gam-gasnica-proszkowa>, 2. gaśnica AIR TOTAL, <https://sklep-pilota.eu/strona-glowna/323-gasnica-1-kg-tso-dla-samolotu.html>, 3. gaśnica wodna, <https://360.ael.aero/primera/b737/>

Fig. 2. Examples of fire extinguishers present on board aircraft: 1. KIDDE fire extinguisher, <https://kidde.pl/glo-p2-gam-gasnica-proszkowa>, 2. AIR TOTAL fire extinguisher, <https://sklep-pilota.eu/strona-glowna/323-gasnica-1-kg-tso-dla-samolotu.html>, 3. Water extinguisher, <https://360.ael.aero/primera/b737/>

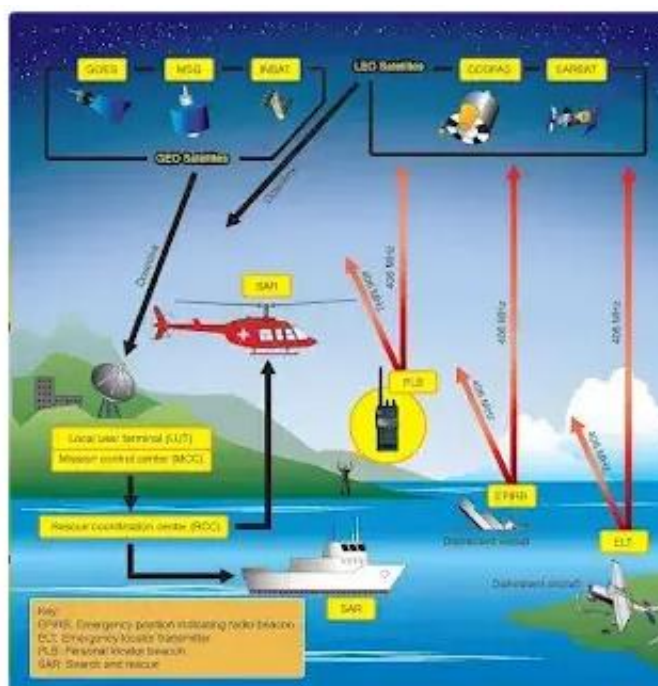
Beacons, czyli nadajniki sygnału niebezpieczeństwa statku powietrznego, służą wskazaniu służbom ratunkowym lokalizacji statku powietrznego, który uległ wypadkowi. Przykłady lokalizatorów przenośnych znajdują się poniżej.



Rys. 3. Nadajniki sygnału niebezpieczeństwa statków powietrznych, 1. Kannad 406 AS, <https://transair.co.uk/survival-equipment/kannad-elts/kannad-406-as-aeronautical-survival-elt>, 2. Beacon RESCU 406, <https://www.trast-aero.com/rus/catalog/view.php?ModelId=1029>, 3. Beacon RESCUE 406 SG, https://aerospace.honeywell.com/content/dam/aerobt/en/documents/learn/products/recorders-and-transmitters/datasheet/N61-3010-000-000_Rescu_406SG_ELT-bro.pdf

Fig. 3. Aircraft distress signal transmitters

Zasadę działania ELT zaprezentowano na rysunku 4.



Rys. 4. Zasada działania nadajnika ELT,

<https://www.aircraftsystemstech.com/2017/05/emergency-locator-transmitter-elt.html>

Fig. 4. Principle of operation of the ELT, <https://www.aircraftsystemstech.com/2017/05/emergency-locator-transmitter-elt.html>

Powyżej pokazano jedynie przykłady wyposażenia awaryjnego statków powietrznych. Jego typ, ilość oraz rozlokowanie dobiera się indywidualnie do typu samolotu.

Kolejnym działem teoretycznym są procedury awaryjne. Każda linia lotnicza musi przygotować kandydatów do pracy w sytuacjach awaryjnych oraz niestandardowych, z którymi mogą spotkać się podczas pracy na pokładzie samolotu, w teorii oraz podczas zajęć praktycznych w symulatorze. Uczestnicy poznają tu kategorie sytuacji awaryjnych, komunikację na wypadek awarii. Uczą się, jak postępować w sytuacji awaryjnej na lądzie oraz w przypadku wodowania, jak przygotować do tego kabinę oraz pasażerów, co zrobić, gdy wystąpi dekompresja, pożar lub zadymienie, utrata przytomności przez pilota oraz w jaki sposób przeprowadzić ewakuację.

Podczas lotu mogą wystąpić przypadki medyczne. Personel pokładowy musi być przygotowany na pomoc pasażerom oraz innym członkom załogi w sytuacji, gdy na pokładzie samolotu nie ma wykwalifikowanych pracowników medycznych, a w przeciwnym razie być dla nich wsparciem. Podczas kursu stewardessy uczą się, w jaki sposób udzielać pierwszej pomocy, jak loty wpływają na organizm ludzi, oceniać stopień poszkodowania. Przedstawiane i omawiane są najczęściej występujące przypadki medyczne, medycyna i higiena lotnicza, sposoby zapobiegania zmęczeniu i apteczki medyczne będące na pokładzie.

Personel pokładowy przed przystąpieniem do wykonywania obowiązków uczy się technik przetrwania w niesprzyjającym środowisku, jak gorące i suche pustynie, koło podbiegunowe, sposoby przetrwania w razie wodowania i inne, oraz tego, co jest najważniejszą kwestią w każdym z nich. Zapoznają się z chorobami, z którymi mogą mieć kontakt podczas podróży.

Przewóz materiałów niebezpiecznych i broni również mieści się w programie szkoleń personelu pokładowego. Znajdują się tam: klasyfikacja przedmiotów i substancji niebezpiecznych, dokumentacja wymagana do przewozu, obowiązki i przepisy w zakresie ochrony załogi i pasażerów, sytuacje awaryjne spowodowane niebezpiecznymi substancjami, ograniczenia przewozu i raportowanie incydentów.

Szkolenie świadomość bezpieczeństwa to kwestie: priorytetów bezpieczeństwa, aktów nieuprawnionego dostępu, instytucji regulujących kwestie bezpieczeństwa dotyczące lotnictwa cywilnego, przepisy krajowe i zagraniczne, bezpieczeństwo na terenie portu lotniczego i na pokładzie samolotu, ochrona statku powietrznego, procedury postępowania w sytuacji zagrożenia dla bezpieczeństwa lotu [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**].

Ostatnim elementem szkolenia są statki powietrzne, na których wykonywane będą obowiązki zawodowe, ich specyfika i wyposażenie.

Szeroki zakres szkolenia personelu pokładowego oraz zasady egzaminowania powodują, że personel pokładowy prezentuje bardzo wysoki poziom przygotowania zarówno teoretycznego, jak i praktycznego do wykonywania swoich obowiązków służbowych.

2. Obowiązki personelu pokładowego mające wpływ na poziom bezpieczeństwa operacji lotniczych

W latach od 1959 do 1989 Airbus przeprowadził badania, które wykazały, że działania załóg lotniczych przyczyniły się do powstania siedemdziesięciu procent wypadków; na tej podstawie położono większy nacisk na szkolenie załóg, w tym również personelu pokładowego [2]. W ciągu kolejnych ośmiu lat NASA przeanalizowała 2628 raportów złożonych zarówno przez pilotów, jak i stewardessy, na podstawie których stworzyła NASA Aviation Safety Reporting System, będący metodą raportowania ASRS [2].

Podstawową rolą personelu pokładowego jest zapewnienie bezpieczeństwa na pokładzie samolotu, natomiast obowiązkiem przewoźnika jest wyznaczenie wymaganego składu załogi pokładowej do wykonania operacji lotniczej. Każdy członek załogi pokładowej zobowiązany jest do posiadania i umiejętności wykorzystania w praktyce wiedzy teoretycznej oraz umiejętności

praktycznych w zakresie, który zapewnił najwyższy stopień bezpieczeństwa lotu. Do obowiązków personelu pokładowego należy ponadto pełna współpraca z naziemnymi służbami zaangażowanymi w organizację lotu. Oddziałuje to nie tylko na atmosferę pracy, lecz także na wzajemne zrozumienie oraz wpływa pozytywnie na poziom bezpieczeństwa.

Istotnym elementem bezpieczeństwa operacji lotniczych w zakresie załogi zarówno kokpitowej, jak i pokładowej jest właściwa komunikacja na każdym etapie lotu. Z tego powodu załogi przechodzą na kursach wstępnych i okresowych szkolenia z zakresu Crew Resource Management. Przed każdym lotem rozpoczynającym czas pełnienia obowiązków przeprowadzane są dwa briefingi załogi. Pierwszy przeprowadza szef pokładu – purser. Jest to pierwsza sytuacja przed wykonaniem operacji, gdy może on ocenić przygotowanie załogi pokładowej do pracy. Briefing jest bardzo ważny ze względów bezpieczeństwa, gdyż podczas niego prowadzący go purser zadaje pytania kontrolne z zakresu procedur ogólnych, awaryjnych, sprzętu awaryjnego, a także medycyny. Sprawdzane jest posiadanie dokumentów osobistych i służbowych potrzebnych do wykonania lotu. W przypadku gdy któryś z członków załogi wykáže brak odpowiedniego poziomu wiedzy teoretycznej, szef pokładu zobowiązany jest do zastąpienia go innym członkiem personelu, ponieważ ma to bezpośredni wpływ na bezpieczeństwo nie tylko pasażerów, lecz także załogi samolotu. W następnej kolejności przeprowadzany jest przedstartowy briefing załogi kokpitowej oraz pokładowej, podczas którego dowódca statku powietrznego przekazuje załodze informacje na temat czasu lotu i planowanej trasy, warunków meteorologicznych podczas przelotu, sposobu komunikacji na wypadek sytuacji awaryjnej lub próby nieuprawnionego dostępu do kokpitu. Szef pokładu jest zobowiązany do zameldowania gotowości personelu pokładowego do pracy, zameldowania sprawdzenia stanu sprzętu awaryjnego oraz gotowości do rozpoczęcia boardingu pasażerów na pokład.

Personel pokładowy po wejściu na pokład samolotu za pomocą listy kontrolnej sprzętu awaryjnego dokonuje jego sprawdzenia zarówno pod kątem obecności, jak i sprawności do użycia; kontroli podlegają również obecność wyposażenia kabiny, czystość i sprawność urządzeń pokładowych. Po wyjściu naziemnych służb personel pokładowy wykonuje procedurę Cabin Sweep, polegającą na sprawdzeniu kabiny pasażerskiej pod kątem uszkodzeń wyposażenia lub pęknięć szyb, obecności instrukcji bezpieczeństwa, pozostawienia przez osoby postronne jakichkolwiek przedmiotów. Personel pokładowy sprawdza kabinę wizualnie lub manualnie, kiedy jest to konieczne. Procedura ta wykonywana jest zawsze po rozpoczęciu pracy na pokładzie danego dnia, po wyjściu pasażerów, po wyjściu lotniskowych służb naziemnych oraz po ponownym wejściu na pokład, po jego pozostawieniu bez nadzoru, przynajmniej jednego członka załogi. Innym typem kontroli kabiny pod względem bezpieczeństwa jest procedura cabin security search. Wykonuje się ją na polecenie dowódcy statku powietrznego po powrocie samolotu z kraju o podwyższonym poziomie zagrożenia. Personel pokładowy musi w tym przypadku dokładnie

sprawdzić, czy w kabinie pasażerskiej nie pozostawiono przedmiotu, który mógłby spowodować zagrożenie dla bezpieczeństwa. Dotyczy to kieszeni foteli pasażerskich, przestrzeni pomiędzy ścianami a fotelami oraz pomiędzy fotelami, półek bagażowych, schowków na sprzęt awaryjny, wyposażenia kuchni pokładowych oraz toalet. Po wykonaniu cabin security search kapitan umieszcza w dzienniku technicznym odpowiedni wpis, a w niektórych portach lotniczych potwierdza jego wykonanie dodatkowo na formularzu dostarczonym przez służby lotniskowe.

Do obowiązków personelu pokładowego poza kontrolą stanu wnętrza samolotu należy również kontrola wyposażenia zewnętrznego mającego wpływ na realizację lotu. Zaliczają się do tego schody, rękaw, ale również poszycie samolotu w miejscach mających z nimi kontakt [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**]. Podczas podstawiania schodów i rękawa zdarza się, że robione jest to ze zbyt dużą siłą i powstają wgniecenia, a nawet pęknięcia w poszyciu samolotu. Ważne jest, by personel pokładowy w takich sytuacjach reagował, sprawdzał samolot oraz informował kapitana o wszelkich zaobserwowanych nieprawidłowościach. Obsługa lotniska odpowiada za wybór odpowiednich narzędzi umożliwiających wprowadzenie oraz wyprowadzenie pasażerów z pokładu, ale personel pokładowy zobowiązany jest do oceny, czy wyposażenie to nie powoduje zagrożenia dla bezpieczeństwa pasażerów. Służby naziemne podstawiają do drzwi samolotu schody lub rękaw, którymi pasażerowie opuszczają pokład lub wchodzi na niego. Personel pokładowy powinien zwrócić uwagę na to, czy poszycie samolotu nie zostało w żaden sposób uszkodzone.

Po odpowiednim przygotowaniu kabiny pasażerskiej do lotu odbywa się wprowadzenie pasażerów na pokład samolotu. Choć pozornie moment ten nie ma wpływu na bezpieczeństwo lotu, personel pokładowy obserwuje pasażerów pod kątem ich kondycji psychofizycznej oraz trzeźwości. W przypadku gdy pasażer znajduje się pod wpływem alkoholu, środków psychoaktywnych, jest agresywny, jego zachowanie powoduje dyskomfort innych pasażerów i potencjalnie może doprowadzić do sytuacji niebezpiecznej, personel, mając na uwadze bezpieczeństwo lotu, powinien wycofać go z listy pasażerskiej. Zdarzają się sytuacje, gdy pasażer zachowujący się w sposób niebudzący zastrzeżeń podczas boardingu nagle z różnych powodów zakłóca lot, próbuje wtargnąć do kokpitu, atakuje personel pokładowy i innych pasażerów, choć występuje to bardzo rzadko. Również pasażerowie z ograniczoną mobilnością są czynnikiem mającym wpływ na bezpieczeństwo, dlatego wchodzi na pokład jako pierwsi, a opuszczają samolot po pozostałych pasażerach. Personel pokładowy przeprowadza im indywidualny briefing, przydziela pasażerów asystujących na wypadek sytuacji awaryjnej.

Kolejnym elementem przedstartowego przygotowania do lotu jest znane wszystkim pasażerom tak zwane safety demo. Personel pokładowy prezentuje pasażerom, w których miejscach mają zabezpieczyć swój bagaż podręczny, w jaki sposób używać pasów bezpieczeństwa i maski tlenowej w przypadku dekompresji, gdzie znajdują się wyjścia awaryjne, wskazuje

oświetlenie awaryjne, lokalizację i sposób użycia kamizelek ratunkowych, a także pasażerowie są proszeni

o zapoznanie się z instrukcją bezpieczeństwa. W przypadku osób niewidomych personel pokładowy przeprowadza indywidualne safety demo. W tym przypadku pasażer zapoznaje się dotykaniem z wszystkimi elementami wyposażenia awaryjnego, jest informowany o lokalizacji najbliższego wyjścia awaryjnego ze wskazaniem, ile rzędów dzieli go od wyjścia, jak należy postępować na wypadek dekompresji oraz przydzielany jest osobie niewidzącej pasażer asystujący na wypadek konieczności ewakuacji. Podczas całego lotu personel odpowiedzialny jest za monitorowanie kabiny i pasażerów pod kątem bezpieczeństwa. Przed lądowaniem powtórnie przygotowuje kabinę pasażerską w taki sposób jak przed startem, by bagaż był zabezpieczony w odpowiedni sposób w przeznaczonym do tego miejscu, a pasażerowie zajmowali swoje miejsca.

Bezpośrednio przed startem i lądowaniem personel pokładowy zajmuje przypisane mu miejsca oraz wykonuje procedurę „silent review”, składającą się z czterech punktów: A, B, C, D. Polega ona na powtórzeniu czterech najważniejszych w tym momencie kwestii, które mają wpływ na przeprowadzenie ewentualnej ewakuacji. Są to A – aircraft, B – brace, C – command, D – duties. Aircraft – personel pokładowy skupia się na sposobie otwierania wyjścia awaryjnego, awaryjnego uruchamiania trapu ewakuacyjnego, lokalizacji wyjść awaryjnych. Brace to pozycja awaryjna odpowiednia do lokalizacji stanowiska personelu pokładowego i położenia w stosunku do kierunku lotu. Przez command w tym przypadku rozumie się komendy podawane na wypadek konieczności ewakuacji, przykładowo, czy będzie to lądowanie na lądzie, wodowanie, stanowisko znajduje się przy trapie ewakuacyjnym jedno- lub dwuścieżkowym. Duties oznacza ogół obowiązków związanych z przeprowadzeniem ewakuacji.

Inną sytuacją niestandardową, która wymaga postępowania personelu pokładowego zgodnie z ustaloną procedurą i ma wpływ na kwestię bezpieczeństwa, jest uzupełnianie paliwa z pasażerami na pokładzie. Wymaga to współpracy załogi kokpitowej, pokładowej oraz naziemnych służb lotniskowych. Pasażerowie muszą być powiadomieni o tym specjalną zapowiedzią, która informuje o sytuacji i przekazuje wskazówki dotyczące bezpieczeństwa, poproszeni o nieużywanie urządzeń elektronicznych i niemanipulowanie przy passenger service unit. Sygnalizacja „zapiąć pasy” musi być wyłączona, „nie palić” włączona. Odwrotnie do sytuacji standardowej pasażerowie wymagający asysty wchodzą na pokład po zakończeniu uzupełniania paliwa, natomiast personel pokładowy zajmuje miejsca w kabinie przypisane procedurą, by móc szybko zareagować i ewakuować pasażerów.

Sytuacje awaryjne, które wymagają ingerencji personelu pokładowego, to nieplanowane zdarzenia przed lotem, w jego trakcie i po locie, planowane sytuacje awaryjne podczas lotu wymagające przygotowania kabiny pasażerskiej do lądowania w określonym czasie i odpowiednio do tego skoordynowanych działań, nieplanowane sytuacje podczas lotu,

jak między innymi dekompresja lub przypadek medyczny, w tym utrata przytomności przez członka załogi. Personel pokładowy musi być świadomy, w jakich okolicznościach upoważniony jest do rozpoczęcia ewakuacji bez otrzymania takiej komendy od załogi kokpitowej oraz jakie kroki musi podejmować w sytuacji zagrożenia bezpieczeństwa lotu. Kluczowa w sytuacjach niestandardowych jest świadomość sytuacyjna i umiejętność właściwego doboru czynności do zaistniałej sytuacji, a także dostosowywanie działań do zmieniających się okoliczności.

W sytuacjach standardowych ważnym czynnikiem wpływającym na poziom bezpieczeństwa jest wspomniana wcześniej prawidłowa komunikacja. Personel pokładowy powinien potrafić się efektywnie komunikować z wykorzystaniem profesjonalnej terminologii oraz łączności pokładowej.

Podsumowanie

Mimo że personel pokładowy rzadko uważany jest za czynnik wpływający na bezpieczeństwo operacji lotniczych, odgrywa on znaczącą rolę w systemie zarządzania bezpieczeństwem przewoźnika lotniczego. Wymagające szkolenie teoretyczne oraz symulatorowe sprawia, że jest on profesjonalnie przygotowany, by skutecznie reagować na zagrożenie dla bezpieczeństwa lotu i sytuacje niestandardowe na pokładzie samolotu. Od zameldowania się do pracy personel pokładowy wykonuje wiele czynności regulowanych procedurami, których głównym celem jest zapewnienie bezpieczeństwa operacji lotniczej.

Conclusion

Although cabin crew are rarely considered to be a factor in the on the safety of flight operations, they play a significant role in an air carrier's safety management system. Demanding theoretical and simulator training makes them professionally equipped to respond effectively to flight safety threats and non-standard situations on board an aircraft. From check-in to work, cabin crew perform a series of activities governed by procedures, the main purpose of which is to ensure the safety of the flight operation.

Bibliografia

1. M. Żmigrodzka, K. Kostur-Balcerzak, Jakość wyszkolenia personelu pokładowego jako współczynnik bezpieczeństwa operacji lotniczych, Facta Simonidis, wyd. Akademia Zamojska, wyd. 11, Zamość 2018 | 11 |
2. M. Lasota, Wybrane aspekty szkolenia i procedur personelu pokładowego, wyd. Akademia Sztuki Wojennej, Warszawa 2020.
3. J.R. Ford, Dunedin Raport: „The Effects of Joint Flight Attendant and Flight Crew CRM Training Programmes on Intergroup Teamwork and Communication”, Dunedin 2010, p. 10.
4. Instrukcja operacyjna przewoźnika lotniczego, Warszawa 2022.
5. K. Kostur-Balcerzak, M. Żmigrodzka, Bezpieczeństwo obsługi pasażerów w transporcie lotniczym, Dęblin 2015.
6. RESCU 406SG EMERGENCY LOCATOR TRANSMITTER (ELT). Smaller, lighter and safer with more features and lower maintenance RESCU 406SG ELT | aerospace.honeywell.com, [in:] https://aerospace.honeywell.com/content/dam/aerobt/en/documents/learn/products/recorders-and-transmitters/datasheet/N61-3010-000-000_Rescu_406SG_ELT-bro.pdf, dostęp: 10.04.2024.
7. Podręcznik personelu pokładowego przewoźnika lotniczego, Warszawa 2024.
8. Aviation News, Aviation Safety, Crew Life, <https://flightchic.com/2023/10/12/swiss-replaces-faulty-protective-breathing-equipment-pbe>, opubl. 12.10.2023, dostęp: 1.04.2024.
9. Safety suministros, <https://safetysuministros.com/en/product/pbe-drager/>, dostęp: 1.04.2024.
10. Original products from airplanes. Airplane products for steward practices. Original components for flight simulators, <https://www.clearsim.com/collections/oem>, dostęp: 1.04.2024.
11. Gaśnica proszkowa 2 kg (P2-GAM), <https://kidde.pl/glo-p2-gam-gasnica-proszkowa>, dostęp: 1.04.2024.
12. Gaśnica AIR TOTAL, <https://sklep-pilota.eu/strona-glowna/323-gasnica-1-kg-tso-dla-samolotu.html>, dostęp: 1.04.2024.
13. Gaśnica wodna, <https://360.ael.aero/primera/b737/>, dostęp: 04.04.2024.
14. Transair flight equipment, Kannad 406 AS ELT, <https://transair.co.uk/survival-equipment/kannad-elts/kannad-406-as-aeronautical-survival-elt>, dostęp: 2.04.2024.

15. TRAST, Trade Aero Space Technologies, RESCU 406 S, <https://www.trast-aero.com/rus/catalog/view.php?ModelId=1029>, dostęp: 2.04.2024.
16. Honeywell Aerospace, RESCU 406SG EMERGENCY LOCATOR TRANSMITTER (ELT), https://aerospace.honeywell.com/content/dam/aerobt/en/documents/learn/products/recorders-and-transmitters/datasheet/N61-3010-000-000_Rescu_406SG_ELT-bro.pdf, dostęp: 2.04.2024.
17. Aeronautics guide, Aircraft Emergency Locator Transmitter (ELT), <https://www.aircraftsystemstech.com/2017/05/emergency-locator-transmitter-elt.html>, dostęp: 2.04.2024.

SZKOLENIE PERSONELU POKŁADOWEGO JAKO ELEMENT SYSTEMU ZARZĄDZANIA BEZPIECZEŃSTWEM PRZEWOŹNIKA LOTNICZEGO

Streszczenie

Personel pokładowy przed przystąpieniem do pełnienia obowiązków na pokładzie statku powietrznego przechodzi wieloetapowe szkolenie poruszające tematy z zakresu bezpieczeństwa, medycyny, procedur standardowych i awaryjnych, specyfiki samolotów, na których będą pracować, materiałów niebezpiecznych, zarządzania bezpieczeństwem i wielu innych. Od poziomu jego wyszkolenia teoretycznego i praktycznego w dużej mierze zależy bezpieczeństwo lotu. Międzynarodowe przepisy regulują programy oraz harmonogram szkoleń, ale w dużej mierze od profesjonalizmu instruktorów oraz predyspozycji kandydatów zależy to, w jaki sposób personel pokładowy poradzi sobie w sytuacji zagrożenia. Stewardessy są na pierwszej linii podczas sytuacji awaryjnej występującej w kabinie pasażerskiej bądź w przestrzeniach przeznaczonych do pracy i odpoczynku personelu pokładowego. Od szybkości i skuteczności ich działania zależy to, jakie decyzje i kroki podejmie załoga kokpitowa w przypadku sytuacji niebezpiecznej poza kokpitem. Artykuł przedstawia szkolenie personelu pokładowego, jego obowiązki i odpowiedzialność w obliczu zagrożenia.

Słowa kluczowe: bezpieczeństwo, personel pokładowy, szkolenia lotnicze, lotnictwo cywilne

CABIN CREW TRAINING AS PART OF AN AIR CARRIER'S SAFETY MANAGEMENT SYSTEM

Abstract

Flight attendants undergo a multi-stage training course addressing topics such as safety, medicine, standard and emergency procedures, specifics of the aircraft they will be working on, hazardous materials, safety management and much more before they begin their duties aboard aircraft. The level of their theoretical and practical training largely determines flight safety. International regulations govern programs and training schedules, but it largely depends on the professionalism of the instructors and the aptitude of the candidates as to how cabin crew will handle an emergency situation. Stewardesses are “on the front line” during an emergency situation occurring on the passenger cabin or in spaces designated for cabin crew work and rest. How fast and efficiency they work can determine what decisions and steps the cockpit crew will take in the event of an emergency situation outside the cockpit. The article presents the training of cabin crew, their duties and responsibilities in the face of an emergency.

Keywords: safety, cabin crew, flight training, civil aviation

Piotr KANIA⁵², Agnieszka SIEWNIAK⁵³

ZASTOSOWANIE ROZPUSZCZALNIKÓW GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH JAKO KATALIZATORÓW W SYNTEZIE CYKLICZNYCH WĘGLANÓW

1. Wstęp

W obecnych czasach w projektowaniu procesów chemicznych kładzie się nacisk na zagadnienia ochrony środowiska. Opracowywane technologie powinny być materiało- i energooszczędne oraz małoopadowe, co jest zgodne z zasadami zielonej chemii i inżynierii. Jednym z problemów, będących wyzwaniem dla współczesnego świata, jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, w tym dwutlenku węgla (CO₂). Procesy, w których CO₂ stosowany jest jako substrat, stanowią istotny element priorytetowych działań mających na celu redukcję jego emisji, a w konsekwencji dodatni wpływ na środowisko naturalne. Biorąc pod uwagę efektywne wykorzystanie dwutlenku węgla istotne mogą być niektóre reakcje: Kolbego-Schmitta, sztucznej fotosyntezy i cykloaddycji. CO₂ można wykorzystać do produkcji takich związków jak mocznik, alkohol metylowy, cykliczne i liniowe węglany, kwas salicylowy, kwas mrówkowy, poliwęglany, poliuretany [1]. W niniejszej pracy szczególną uwagę zwrócono na reakcje CO₂ z epoksydami prowadzone w celu otrzymania cyklicznych węglanów, cieszących się zainteresowaniem ze względu na szerokie zastosowania. Istotną rolę w tych reakcjach odgrywają katalizatory, spośród których rozpuszczalniki głęboko eutektyczne cechują się wysoką efektywnością.

⁵² piotkan801@student.polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

⁵³ agnieszka.siewniak@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

2. Cykliczne węglany

Cykliczne węglany (ang. *cyclic carbonates* – CC) są szeroko stosowane jako aprotyczne polarne rozpuszczalniki (dobrze rozpuszczają zarówno związki małowczątkowe, jak i wielkocząsteczkowe, np. poliakrylonitryl) o pożądanym właściwościach fizykochemicznych. Cechują się wysoką temperaturą wrzenia i zapłonu, biodegradowalnością, a także niską toksycznością i szybkością parowania [2]. Spośród różnych CC jednymi z najczęściej spotykanych, o najszerszej skali zakresu zastosowań, są węglany propylenu i etylenu. Związki te ze względu na wysoką stałą dielektryczną mają potencjał pełnienia funkcji składników elektrolitów do akumulatorów. Ponadto znajdują zastosowanie w takich produktach jak farby, powłoki, smary, barwniki czy produkty kosmetyczne i pielęgnacyjne [3]. Cykliczne węglany mogą również stanowić alternatywę dla konwencjonalnych rozpuszczalników wykorzystywanych w syntezach chemicznych. Przykładem może być użycie cyklicznych węglanów w reakcji Hecka, w której zastąpiono szkodliwe związki, takie jak np. *N,N*-dimetyloformamid, *N*-metylopirolidon czy *N,N*-dimetyloacetamid [4]. Zamiana ta wpłynęła na wzrost wydajności przeprowadzonych syntez w odniesieniu do reakcji prowadzonych z udziałem konwencjonalnych rozpuszczalników, a także zmieniła charakter tego procesu na bardziej przyjazny dla środowiska. Sama reakcja Hecka pełni istotną funkcję w przemyśle farmaceutycznym, co także poszerza zakres aplikacyjności CC. Istotne jest również wykorzystanie cyklicznych węglanów jako reagentów do produkcji poliwęglanów, a także poliuretanów i żywic [3, 5]. W tym przypadku także CC stanowią zrównoważoną alternatywę dla szkodliwych związków, takich jak np. silnie toksyczny fosgen [3].

2.1. Otrzymywanie cyklicznych węglanów

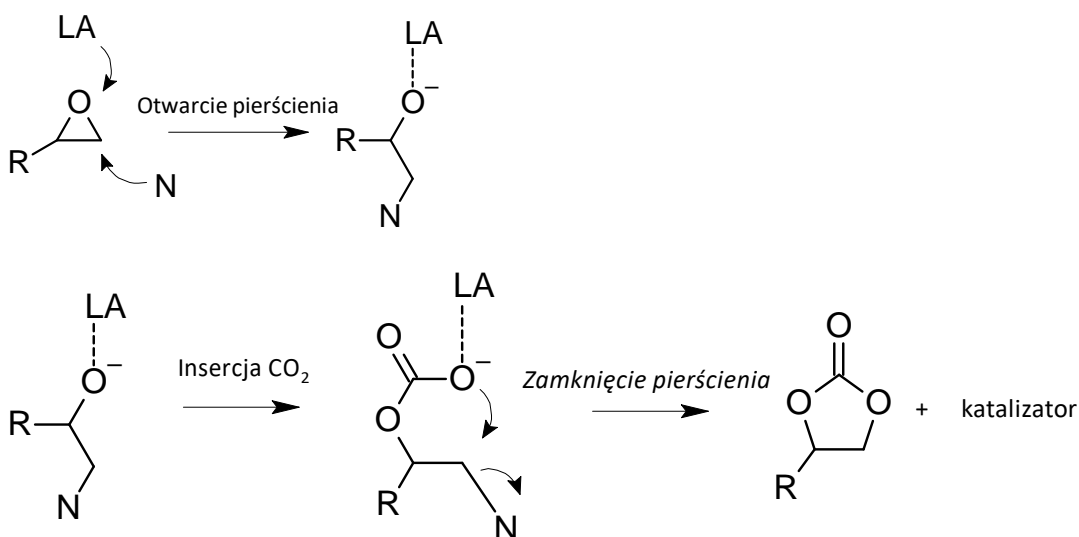
Spośród wielu możliwych dróg syntezy cyklicznych węglanów jedną z najbardziej zrównoważonych jest reakcja epoksydów z dwutlenkiem węgla. Charakteryzuje się ona 100-procentową ekonomią atomową i wykorzystaniem odpadowego CO₂, co może przyczynić się do zmniejszenia jego emisji [6]. Ponadto w reakcji tej nie stosuje się dodatku rozpuszczalników, wymagana jest jednak obecność katalizatora, który umożliwia przeprowadzić ten proces w możliwie najłagodniejszych warunkach, z wysoką wydajnością cyklicznych węglanów. Wśród typowych katalizatorów tej reakcji wymienić można halogenki teteraalkilooniowe, ciecze jonowe, kompleksy metali oraz różne katalizatory na bazie metali przejściowych i pierwiastków grup głównych [7]. Poszukiwania idealnego katalizatora i dobór odpowiednich warunków w ostatnich latach stały się przedmiotem intensywnych badań, a liczba prac na ten temat stale rośnie.

2.2. Mechanizm syntezy cyklicznych węglanów w wyniku reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do epoksydu

Gdy analizuje się mechanizm cykloaddycji dwutlenku węgla do epoksydu, możliwe jest wyróżnienie trzech podstawowych etapów o następującej kolejności: otwarcie pierścienia epoksydu, wprowadzenie cząsteczki dwutlenku węgla i zamknięcie pierścienia [8].

Początkowo następuje aktywacja pierścienia epoksydu za pomocą kwasu Lewisa (LA), który przez wiązanie wodorowe łączy się z atomem tlenu (rys. 1). Kolejno następuje atak nukleofila (N) na atom węgla epoksydu z mniejszą zawadą przestrzenną. W rezultacie dochodzi do otwarcia pierścienia przez zerwanie wiązania węgiel-tlen i utworzenie pośredniego związku oksyanionu. Otwarcie pierścienia epoksydu jest etapem determinującym szybkość całej reakcji cykloaddycji [8].

Na kolejnym etapie dochodzi do stabilizacji pośredniego oksyanionu za pomocą kwasu Lewisa, co przyspiesza insercję dwutlenku węgla. Następnie w wyniku wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji z jednoczesną eliminacją nukleofila tworzy się cykliczny węglan i następuje regeneracja katalizatora [8].



Rys. 1. Etapy reakcji dwutlenku węgla z epoksydem

Fig. 1. Steps in the reaction of carbon dioxide with epoxide

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

Istotny wpływ na szybkość tego procesu mają katalizatory, które najczęściej mają miejsca będące kwasami Lewisa (LA), odpowiedzialne za aktywację cząsteczki epoksydu, oraz zasadami Lewisa, za pośrednictwem których zachodzi atak nukleofilowy prowadzący do otwarcia pierścienia epoksydu. Kwasy Lewisa zapewnione są przez centrum metaliczne lub przez wiązania wodorowe w przypadku np. cząsteczek organicznych. Zasadami Lewisa są zazwyczaj halogenki

tetraalkiloamoniowe [3, 9]. Odpowiedni dobór anionu halogenkowego, pełniącego funkcję nukleofila, może przyczynić się do zwiększenia aktywności katalitycznej. Odgrywa on bowiem kluczową rolę podczas otwarcia pierścienia epoksydu i samego procesu przegrupowania wewnątrzcząsteczkowego [8].

3. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne

Wśród licznych prac dotyczących procesów syntezy cyklicznych węglanów szczególną uwagę cieszą się katalizatory bazujące na niedrogich, odnawialnych i zrównoważonych surowcach. Wśród nich wyróżnić można rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (*ang.* deep eutectic solvents – DESs) zbudowane z donorów oraz akceptorów wiązań wodorowych. Rezultaty licznych badań naukowych obrazują potencjał rozpuszczalników głęboko eutektycznych, które w znacznym stopniu wpisują się w najnowsze trendy dotyczące komponowania katalizatorów reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do epoksydów [9].

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne powstają na skutek interakcji dwóch lub większej ilości związków w odpowiednio dobranym stosunku molowym, pełniących rolę donorów i akceptorów wiązań wodorowych, tworzących mieszaninę eutektyczną. Związki te posiadają charakterystyczną właściwość, jaką jest niższa temperatura topnienia DESs w odniesieniu do ich indywidualnych komponentów [10]. Po raz pierwszy właściwość tą przedstawił zespół Abbott otrzymując DESs na bazie chlorku choliny i mocznika o temperaturze topnienia wynoszącej 12°C, mimo iż temperatura topnienia chlorku choliny wynosi 302°C a mocznika 133°C [11]. Praca ta zapoczątkowała zainteresowanie rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi, które trwa aż po dzień dzisiejszy.

3.1. Budowa DESs oraz ich typy

DESs zbudowane są z odpowiednio dobranych donorów wiązań wodorowych (HBD), spośród których najczęściej stosowanymi są kwasy karboksylowe, amidy, alkohole a także aminokwasy, oraz z akceptorów wiązań wodorowych (HBA), którymi mogą być halogenki tetraalkiloamoniowe, halogenki tetraalkilofosfoniowe czy halogenki metali (również uwodnione) [10,12]. Oddziaływania pomiędzy HBA i HBD zachodzą poprzez wiązania wodorowe mające główny wpływ na właściwości DESs, jak i również poprzez siły elektrostatyczne i van der Waals [5]. Spośród różnych przykładów DESs możliwy jest ich podział na pięć podstawowych typów. Pierwszy z nich dotyczy DESs powstałych poprzez połączenie nieuwodnionych chlorków metali

(HBD) i czwartorzędowych soli oniovych pełniących rolę HBA. W DESs typu II z kolei jako akceptory wiązań wodorowych wykorzystywane są uwodnione halogenki metali. Zmiana ta pozwala zwiększyć pole możliwych kombinacji DESs oraz zwiększa ich aplikacyjność w zastosowaniach przemysłowych. Typ III dotyczy DESs zbudowanych podobnie jak w pozostałych przypadkach z czwartorzędowych soli amoniowych jako HBA, ale innych HBD, którymi na ogół są związki organiczne (kwasy karboksylowe, alkohole, amidy itp.). W DESs typu czwartego jako akceptory wiązań wodorowych wykorzystuje się uwodnione bądź też niewodnione sole metali, podczas gdy HBD mogą być takie związki jak mocznik, glikol etylenowy, acetamid czy 1,6-heksanodiol. Najnowszy typ DESs – piąty bazuje wyłącznie na niejonowych substancjach, a może być on utworzony przez takie związki, jak na przykład tymol, mentol [12].

3.2. Właściwości rozpuszczalników głęboko eutektycznych

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne posiadają wiele pożądanych cech takich jak niska lotność, stabilność termiczna czy niski koszt produkcji. Ponadto uznawane są za związki bezpieczne, w większości biodegradowalne, a w przypadku DESs na bazie naturalnych komponentów również za związki nietoksyczne [13]. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne porównywane są często do cieczy jonowych (*ang.* ionic liquids, ILs) ILs również posiadają podobne właściwości do DESs, jednak wiele z nich są związkami toksycznymi, a także wykazano, iż są one słabo lub tylko częściowo biodegradowalne. Dodatkowym atutem DESs jest ich prosta synteza, niewymagająca dużych nakładów finansowych oraz wysoka czystość otrzymywanych związków, przez co nie jest wymagane ich dodatkowe oczyszczanie [14].

Gęstość DESs najczęściej jest wyższa od gęstości wody i na ogół mieści się w przedziale 1,04-1,63 g/cm³. Wyjątek stanowią DESs hydrofobowe o niższej gęstości niż woda. Należy jednak podkreślić, iż ze wzrostem długości łańcucha HBD gęstość maleje [15]. Lepkość DESs z kolei ze względu na rozległą sieć wiązań wodorowych pomiędzy HBA i HBD jest dość wysoka. Zwykle wynosi ona powyżej 100 cP w temperaturze pokojowej [14].

Podsumowując, na właściwości fizykochemiczne DESs wpływają głównie komponenty, z których są one zbudowane, a także ich stosunek molowy. Niezwykle istotnym więc, jest dobór HBA i HBD syntezowanego DESs, gdyż to właśnie one mogą w dużej mierze limitować ich zastosowanie w rozwiązaniach przemysłowych [13,14].

3.3. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne pochodzenia naturalnego

Szczególną uwagę w ostatnich latach cieszą się rozpuszczalniki głęboko eutektyczne na bazie składników pochodzenia naturalnego (*ang.* natural deep eutectic solvents NADES).

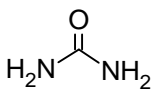
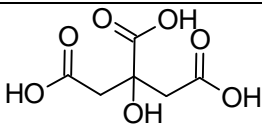
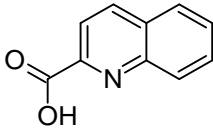
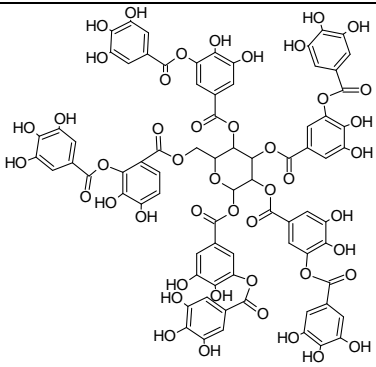
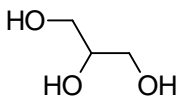
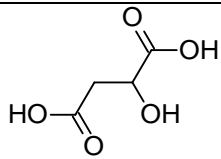
komponentami takich DESs mogą być cukry, poliole czy na przykład aminokwasy [16]. Uzyskiwane w ten sposób DESs znajdują szczególnie zastosowanie w procesie ekstrakcji związków biologicznie czynnych [15], ale także ogólnie w biotechnologii [16]. Coraz częściej jednak pojawiają się prace, w których NADES wykorzystuje się w syntezach organicznych, stwarzając wówczas zieloną alternatywę dla konwencjonalnych katalizatorów.

4. Zastosowanie DESs w syntezie cyklicznych węglanów

Spośród licznych opisywanych w literaturze przykładów zastosowania rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako katalizatorów w reakcji syntezy cyklicznych węglanów z dwutlenku węgla i epoksydów w niniejszej pracy dokonano przeglądu DESs, w których donory wiązań wodorowych są pochodzenia naturalnego (tabela 1).

Tabela 1

Przykłady donorów wiązań wodorowych pochodzenia naturalnego

			
Mocznik	Kwas cytrynowy		
		Kwas chinaldynowy	Kwas taninowy
Glicerol	Kwas jabłkowy		

Źródło: opracowanie własne.

W 2007 roku zespół Zhu zaprezentował pracę na temat zastosowania DES na bazie chlorku choliny i mocznika w reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do tlenku propylenu [17]. Warto zauważyć, że w użytym DES nie tylko HBD, lecz także HBA jest pochodzenia naturalnego. Reakcję syntezy węglanu propylenu prowadzono przy użyciu dwutlenku węgla w stosunku molowym do epoksydu wynoszącym 2,45 w temperaturze 110°C przez 10 godzin. Stosunek molowy chlorku choliny i mocznika w DES wynosił 1:2, a do samej reakcji wykorzystano 1% molowych katalizatora. Zastosowany rozpuszczalnik głęboko eutektyczny pozwolił na osiągnięcie 99% wydajności produktu. W celu ułatwienia wydzielenia katalizatora DES immobilizowano na sitach molekularnych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono

wysoką aktywność katalityczną DES po ponownym wykorzystaniu go w procesie. Ponadto, dzięki użyciu immobilizowanego DES, osiągnięto znaczącą redukcję czasu tej reakcji z 10 godzin do 4 przy zachowaniu tej samej wydajności.

Inne przykłady DESs, których donory wiązań wodorowych również są pochodzenia naturalnego, zaprezentował zespół Vagnoni [18]. Jako komponenty rozpuszczalników głęboko eutektycznych wybrano chlorek/jodek choliny, poliole, a także kwasy karboksylowe. W badaniach nad reakcją syntezy węglanu styrenu z tlenku styrenu i CO₂, przeprowadzonych z użyciem katalizatorów na bazie chlorku choliny, zaobserwowano najwyższe selektywności reakcji (99%), donorami wiązań wodorowych były wówczas kwasy malonowy i jabłkowy. Reakcje te prowadzone były pod ciśnieniem 0,4 MPa w temperaturze 80°C przez 8 godzin. Z kolei badania z udziałem DESs na bazie jodku choliny wykazały, że najlepsze wyniki osiągnięto dla glicerolu jako donora wiązań wodorowych. Uzyskano wówczas 99-procentową konwersję tlenku styrenu przy 96-procentowej selektywności. Należy również uwzględnić, że reakcje te prowadzone były w tej samej temperaturze jak w przypadku chlorku choliny, jednak pod ciśnieniem atmosferycznym i przez 7 godzin.

Obiecujące rezultaty wykorzystania kwasu jabłkowego jako donora wiązań wodorowych zostały także przedstawione w pracy zespołu Yanga w 2022 roku [19]. W reakcji modelowej tlenku styrenu z dwutlenkiem węgla DES na bazie kwasu jabłkowego i bromku acetylocholinylu pozwolił na osiągnięcie wydajności produktu równej 98% i selektywności ponad 99%. Reakcja ta była prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 80°C przez 2 godziny z użyciem 10% molowych katalizatora w stosunku do epoksydu. Ponadto DES ten można było łatwo oddzielić od mieszaniny reakcyjnej, a wykorzystanie go w kolejnych pięciu cyklach reakcji nie powodowało spadku jego aktywności. Porównanie widm FTIR świeżej porcji katalizatora oraz katalizatora po serii przeprowadzonych z nim reakcji nie wykazało żadnych istotnych różnic, co potwierdza jego stabilność.

W 2022 roku ukazała się także praca zespołu Wanga, w której przedstawiono kolejne przykłady DESs o wysokiej skuteczności katalitycznej w syntezach cyklicznych węglanów [20]. Tym razem jako reakcję modelową wybrano syntezę węglanu propylenu z tlenku propylenu i CO₂. Użyty DESs złożony był z halogenków tetrabutylamoniowych jako HBA oraz kwasu cytrynowego, malonowego, 1,3-propanodiolu lub glicerolu jako HBD. Spośród nich najwyższą wydajność syntezy węglanu propylenu (95%) uzyskano dla reakcji prowadzonej z DES na bazie kwasu cytrynowego i bromku tetrabutylamoniowego w stosunku molowym 1:2,5. Reakcja ta prowadzona była przez jedną godzinę w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem 0,8 MPa, z użyciem 0,9% molowych DES. W pracy tej przedstawiono także wpływ obecności grup hydroksylowych w odniesieniu do aktywności katalizatora. Wykazano, że są one odpowiedzialne za bardziej

wydajną aktywację epoksydu oraz pełnią ważną funkcję w tworzeniu się wiązań wodorowych i stabilizacji produktów pośrednich.

W syntezie cyklicznych węglanów zastosowano również DES na bazie chlorku choliny i kwasu taninowego [9]. Jest to kolejny przykład katalizatora opartego na komponentach pochodzenia naturalnego, który cechuje się wysoką aktywnością katalityczną. W wyniku reakcji prowadzonej przez 4 godziny w temperaturze 130°C, pod ciśnieniem 1 MPa, z użyciem 0,08% mol. katalizatora uzyskano 99-procentową wydajność węglanu propylenu. Stosunek donora do akceptora wiązań wodorowych najbardziej efektywnego DES wynosił 1:20. Jego wysoka aktywność wynika prawdopodobnie z obecności dużej liczby grup hydroksylowych kwasu taninowego. W pracy tej przedstawiono także porównanie wybranych przykładów DESs, wykorzystywanych w syntezach cyklicznych węglanów, pod względem parametrów mierzących ich zielony charakter, spośród których DESs na bazie kwasu taninowego wypada szczególnie obiecująco.

W 2024 roku ukazała się także praca zespołu Mogalea, opisująca zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie wodorotlenku trietylododekanoamoniowego ([TEA-12][OH]) i kwasu chinaldynowego (Q-COOH) [21]. Spośród DESs różniących się stosunkiem molowym tych komponentów najniższą temperaturę topnienia (100,17°C) uzyskano dla 0,9 TEA-12 i 0,1 Q-COOH. DESs ten wykazywał zarazem najwyższą aktywność katalityczną w procesach cykloaddycji dwutlenku węgla do epoksydów. TOF (ang. *turnover frequency* – częstotliwość obrotów) obliczony dla DESs o najwyższej aktywności w reakcji cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny wyniósł 1466 h⁻¹. Reakcja ta prowadzona była w 130°C, pod ciśnieniem 17 barów, z użyciem 0,1% molowego katalizatora przez pół godziny. Możliwe jest również uzyskanie stosunkowo wysokiego TOF (288 h⁻¹) w łagodniejszej temperaturze 70°C. W odniesieniu do innych rozpuszczalników głęboko eutektycznych aktywność katalityczna DESs na bazie TEA-12 i Q-COOH jest znacznie wyższa (nawet 10-krotnie).

5. Podsumowanie

Cykliczne węglany ze względu na pożądane właściwości oraz szerokie spektrum zastosowań cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców. Badania nad ich syntezą z dwutlenku węgla i epoksydów skupiają się głównie na poszukiwaniu układów katalitycznych o wysokiej aktywności i pożądanych właściwościach. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne wpisują się w dużej mierze w najnowsze trendy dotyczące poszukiwań katalizatorów odnawialnych, niedrogich, jak również przyjaznych dla środowiska. Przedstawione w niniejszej pracy przykłady ich

zastosowań w reakcji CO₂ z epoksydami potwierdzają ich skuteczność; cykliczne węglany można otrzymać z wysoką wydajnością. Szczególną uwagę zwrócono na DESs, których donory wiązań wodorowych, a także niejednokrotnie ich akceptory, są pochodzenia naturalnego. Otrzymane w ten sposób zielone katalizatory, a także wykorzystanie odpadowego dwutlenku węgla stwarza możliwość pozyskiwania cennych związków w zgodzie z zasadami zielonej chemii i inżynierii.

Bibliografia

1. Sahil, Gupta N. (2024). Cyclic carbonates: Treasure of fine chemicals obtained from waste stream CO₂ over carbon-based heterogeneous catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 193, 114297.
2. Lopes E.J.C., Ribeiro A.P.C., Martins L.M.D.R.S. (2020). New trends in the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. *Catalysts*, 10(5) 479.
3. Pescarmona P.P. (2021). Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, (29) 100457.
4. Parker H.L., Sherwood J., Hunt A.J., Clark J.H. (2014). Cyclic carbonates as green alternative solvents for the heck reaction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(7), 1739–1742.
5. Mańka D., Siewniak A. (2022). Deep Eutectic Solvents as Catalysts for Cyclic Carbonates Synthesis from CO₂ and Epoxides. *Molecules*, 27, (24) 9006.
6. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T. (2017). Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Topics in Current Chemistry* 375(3) 50.
7. Yan T., Liu H., Zeng Z.X., Pan W.G. (2023). Recent progress of catalysts for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Journal of CO₂ Utilization* (68) 102355.
8. Mishra V., Peter S.C. (2024). A comprehensive overview of the catalytic pathway for CO₂ utilization with epoxide to cyclic carbonate. *Chem Catalysis*, 4(1), 100796.
9. Brzęczek-Szafran A., Siewniak A., Chrobok A. (2023). Assessment of Green Chemistry Metrics for Carbon Dioxide Fixation into Cyclic Carbonates Using Eutectic Mixtures as Catalyst: Comprehensive Evaluation on the Example of a Tannic Acid-Derived System. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(31), 11415–11423.
10. Álvarez M.S., Longo M.A., Rodríguez A., Deive F.J. (2024). The role of deep eutectic solvents in catalysis. A vision on their contribution to homogeneous, heterogeneous and electrocatalytic processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 132, 36–49.
11. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 70–71.
12. Martín M.I., García-Díaz I., López F.A. (2023). Properties and perspective of using deep eutectic solvents for hydrometallurgy metal recovery. *Minerals Engineering*, 203, 108306.
13. Omar K.A., Sadeghi R. (2023). Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 384, 121899.
14. Yeow A.T.H., Hayyan A., Hayyan M., Usman Mohd Junaidi M., Saleh J., Jeffrey Basirun W., Roslan Mohd Nor M., al Abdulmonem W., Zulhaziman M., Salleh M., Mohamed Zuki F.,

- Diana Hamid M. (2024). A comprehensive review on the physicochemical properties of deep eutectic solvents. *Results in Chemistry*, 7, 101378.
15. Negi T., Kumar A., Sharma S.K., Rawat N., Saini D., Sirohi R., Prakash O., Dubey A., Dutta A., Shahi N.C. (2024). Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications. *Heliyon*, 10(7), e28784.
 16. Jesus A.R., Paiva A., Duarte A.R.C. (2023). Current developments and future perspectives on biotechnology applications of natural deep eutectic systems. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 39, 100731.
 17. Zhu A., Jiang T., Han B., Zhang J., Xie Y., Ma X. (2007). Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. *Green Chemistry*, 9(2), 169–17.
 18. Vagnoni M., Samori C., Galletti P. (2020). Choline-based eutectic mixtures as catalysts for effective synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 42, 101302.
 19. Yang X., Liu Z., Chen P., Liu F., Zhao T. (2022). Effective synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by acetylcholine bromide-based deep eutectic solvents. *Journal of CO₂ Utilization*, 58, 101936.
 20. Wang Z., Yan T., Guo L., Wang Q., Zhang R., Zhan H., Yi L., Chen J., Wu X. (2022). Synthesis of TBAB-based Deep Eutectic Solvents as the Catalyst in the Coupling Reaction between CO₂ and Epoxides under Ambient Temperature. *ChemistrySelect*, 7(36) e202202091.
 21. Mogale R., Abraha Y.W., Schutte-Smith M., Hendrik G. Visser, Erasmus E. (2024). Highly efficient DES-based catalytic systems for carbon dioxide utilization via cycloaddition with epoxide substrates. *Molecular Catalysis*, 554, 113812.

ZASTOSOWANIE ROZPUSZCZALNIKÓW GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH JAKO KATALIZATORÓW W SYNTEZIE CYKLICZNYCH WĘGLANÓW

Streszczenie

Jedną z możliwych dróg zagospodarowania odpadowego dwutlenku węgla jest wykorzystanie go jako surowca w reakcjach chemicznych. Spośród różnych przykładów takich reakcji szczególnie obiecująca jest cykloaddycja CO₂ do epoksydów, prowadząca do otrzymania cyklicznych węglanów. Związki te zaliczają się do cennych rozpuszczalników o szerokim spektrum zastosowań. Reakcja CO₂ z epoksydami przebiega ze 100-procentową wydajnością atomową i nie wymaga korzystania z dodatkowych rozpuszczalników. Jednak w celu osiągnięcia wysokiej wydajności konieczne jest prowadzenie jej z udziałem katalizatorów. Liczne badania nad doбором katalizatora do tego procesu dowodzą, że rozpuszczalniki głęboko eutektyczne są niezwykle obiecujące, a w szczególności ich podgrupa – NADES, bazująca wyłącznie na komponentach pochodzenia naturalnego. Zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych

pozwała na otrzymanie cyklicznych węglanów z zadowalającą wydajnością w stosunkowo łagodnych warunkach.

Słowa kluczowe: cykliczne węglany, dwutlenek węgla, epoksydy, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne

USE OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS AS CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF CYCLIC CARBONATES

Abstract

One possible way to manage waste carbon dioxide is to use it as a raw material in chemical reactions. Among various examples of such reactions, cycloaddition of CO₂ to epoxides leading to cyclic carbonates is particularly promising. These compounds are among the valuable solvents with a wide range of applications. The reaction of CO₂ with epoxides proceeds with 100% atomic efficiency and does not require the use of additional solvents. However, in order to achieve high yields, it is necessary to conduct it with catalysts. Numerous studies on catalyst selection for this process show that deep eutectic solvents are extremely promising. Especially their subgroup – NADES based exclusively on components of natural origin. The use of deeply eutectic solvents makes it possible to obtain cyclic carbonates with satisfactory yields under relatively mild conditions.

Keywords: cyclic carbonates, carbon dioxide, epoxides, deep eutectic solvents

Adam KASPRZAK^{54,55}

TENSILE YIELD STRENGTH PREDICTION FOR POLYPROPYLENE USING COWPER-SYMONDS MODEL IN THE LOW RANGE OF STRAIN RATES

1. Introduction

Polymer materials such as polypropylene, which was originally introduced in 1951 [1], are widely used in many industries. They require good strength properties, resistance to aging, dimensional stability throughout the product life cycle, high resistance to cracking, and importantly, the ability to be used in mass production processes such as extrusion or injection molding [2-5].

Table 1

Basic mechanical properties for Polypropylene [6]	
Density	0,89 – 0.93 [g/cm^3]
Young's modulus	1100 – 1800 [MPa]
Poisson ration	0,89 – 0.93 [g/cm^3]
Yield strength in RT	20 – 40 [MPa]
Shore hardness	45 – 83 [D]
Melting point	140 – 165 [$^{\circ}C$]

Due to the above advantages, Polypropylene has found wide application in the automotive industry, where it is used not only to manufacture components contained within the car's interior, but also to produce parts exposed to mechanical factors and responsible for human safety [7]. An example of such a solution is a brake fluid reservoir that is part of the braking systems of passenger cars. In the entire product life cycle, critical mechanical stress occurs once during the factory

⁵⁴ Department of Machine Design and Research, Wrocław University of Science and Technology, Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław, Poland. E-mail: adam.kasprzak@pwr.edu.pl

⁵⁵ Robert Bosch Sp. z o. o., Wrocławska 43, 55-095 Mirków, Poland.

process of first filling, when a special filling head exerts significant load on the filler neck simultaneously in many directions.



Fig. 1. Example of brake fluid reservoir mounted on brake system's pump
Rys. 1. Przykład zbiornika na płyn hamulcowy, zamontowanego na pompie układu hamulcowego

Because of the ongoing topological optimization of the above component, it is crucial to examine and validate the tank's strength before production. For many years, numerical testing methods based on the Finite Element Method (FEM) have been leading in such solutions due to their advantages, such as speed or accuracy of the results obtained. However, to fully base the validation of the structure on numerical methods, it is necessary to apply the most accurate material model of the simulated object.

2. Cowper-Symonds model

Due to the nature of the applied force, i.e., the occurrence of loads at a relatively small but variable speed of their application, it is necessary to examine the basic properties of the material used, such as flow stress depending on the strain rate. One of the proposed constitutive models, which is able to reflect that change of parameter, is the Cowper-Symonds model [8], which is typically used for metallic materials and their wide spectrum of strain rates during tension or compression tests [9-11].

The Cowper-Symonds model parameterizes the dynamic flow stress using equation:

$$\sigma_d = \sigma_s \left(1 + \left(\frac{\dot{\epsilon}}{C} \right)^{1/q} \right) \quad (1)$$

where σ_d, σ_s represents the dynamic and static yield strength obtained from, among others, tensile tests. $\dot{\epsilon}$ is a strain rate and C, q are the constant parameters of the model. Because of the form of equation (1), the Cowper-Symonds model is characterized by a non-linear, in practice close to logarithmic, dependence of flow stress (σ_d) on strain rate ($\dot{\epsilon}$).

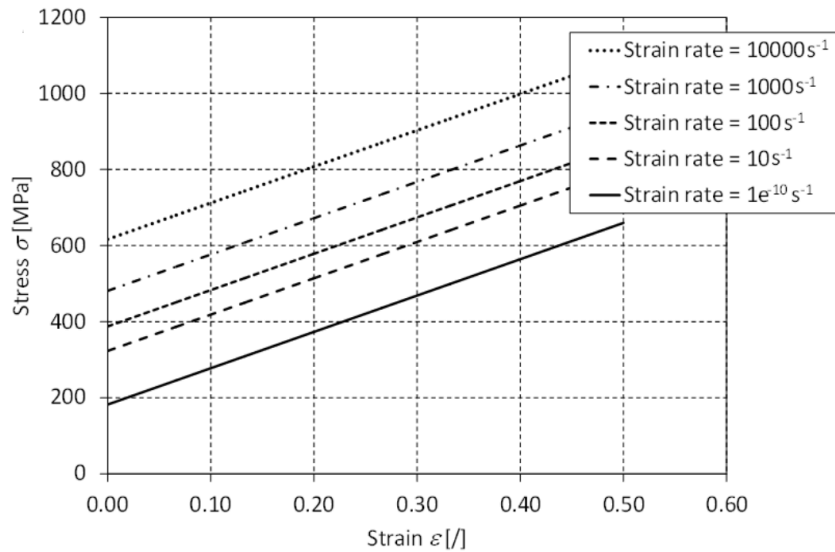


Fig. 2. Example of flow stress curve for different strain rates using Cowper-Symonds model [11]

Rys. 2. Przykład krzywej wytrzymałości plastycznej dla różnych wartości prędkości odkształcenia przy użyciu modelu Compera-Simondsa [11]

It is worthy to mention that we could expect that for tension and compression test, the parameter will be different [8, 9].

3. Material, samples and experimental techniques

The material subjected to analysis on a Zwick type universal testing machine was Polypropylene with the trade name Sabc 83MF10, obtained in the form of flat plates with a thickness of 2,2 [mm]. The samples were machine cut to obtain different values of the rounding radius (R_1), which allowed for a wider range of strain rates ($\dot{\epsilon}$), with a limited number of speed settings for the travel head of the strength machine (v). This also allows for the assessment of the impact of other parameters, including the state of material strain, i.e. triaxiality (η) on the results obtained. The characteristic points, whose behavior is reflected in the stress-travel curves studied in the further part of the study, have been marked in the figure below.

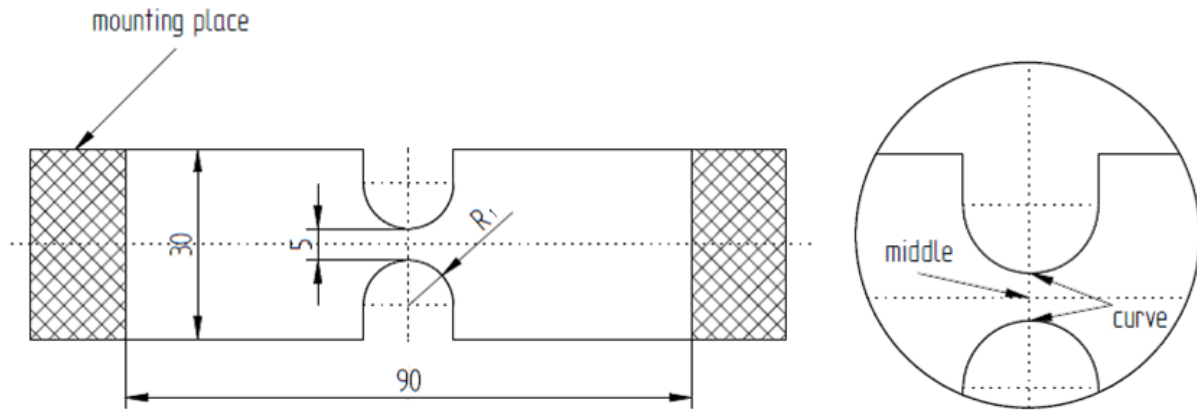


Fig. 3. Characteristic dimension (in [mm]) of samples for tension test
 Rys. 3. Wymiary charakterystyczne (w [mm]) próbek do badań na rozciąganie

The twelve prepared samples were tension until the upper limit of plasticity (R_{eH}) was reached using a strength machine with a controllable head movement speed, using a swivel mounting system.

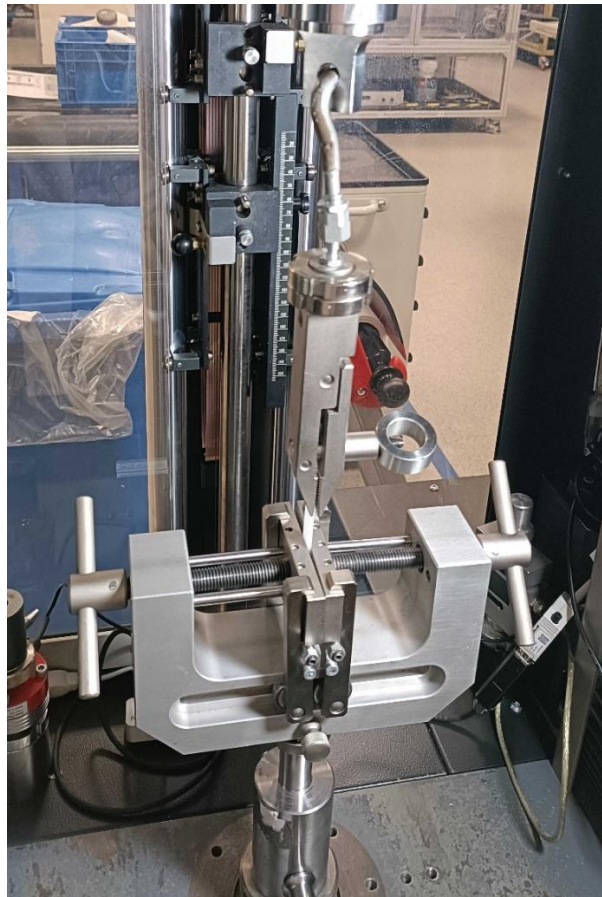


Fig. 4. Mounting set for samples on universal testing machine
 Rys. 4. System mocujący próbki na maszynie wytrzymałościowej

In order to read the values of triaxiality (η) and strain rate ($\dot{\varepsilon}$), a dynamic explicit FEM simulation was carried out simultaneously using a linear-elastic material model with Young's modulus $E = 1200 [MPa]$ and Poisson's ratio $\nu = 0,40[-]$. The lack of consideration of material hardening does not have a significant impact on the result due to the limited scope of the study, i.e., observations until the appearance of significant plastic deformations.

4. Experimental data processing and result

A series of twelve tests was conducted according to the combination below. The input values and already calculated output results for each sample were presented simultaneously.

Table 2

Tension test parameter scheme

Input data			Output data			
No	$R_1 [mm]$	$v [mm/s]$	$R_{p0,2} [MPa]$	$R_{eH} [MPa]$	$\eta [-]$	$\dot{\varepsilon} [1/s]$
1	3	0,1	16,75	21,55	0,52	0,00583
2		1	19,43	25,13		0,05830
3		5	19,47	24,79		0,29150
4	5	0,1	14,94	20,09	0,45	0,00499
5		1	18,97	24,11		0,04985
6		5	19,02	25,08		0,24925
7	10	0,1	12,49	20,36	0,40	0,00404
8		1	18,69	22,94		0,04040
9		5	19,14	24,81		0,20200
10	20	0,1	9,52	20,23	0,37	0,00335
11		1	18,47	23,05		0,03345
12		5	19,01	24,53		0,16725

The values of the conventional yield strength ($R_{p0,2}$), the upper yield strength (R_{eH}) and the below engineering stress curve as a function of head travel (presented on Fig. 5) were determined according to the relationship:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

where the current force (F) read from the tensometric sensor was divided by the original cross-sectional area (A). The strain rate ($\dot{\varepsilon}$) was obtained thanks to the knowledge of the change in the value of logarithmic elastic deformation ($\Delta\varepsilon$) at the smallest possible time increment (Δt), which reached values in the range from 0,04 to 0,06 [s]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \quad (3)$$

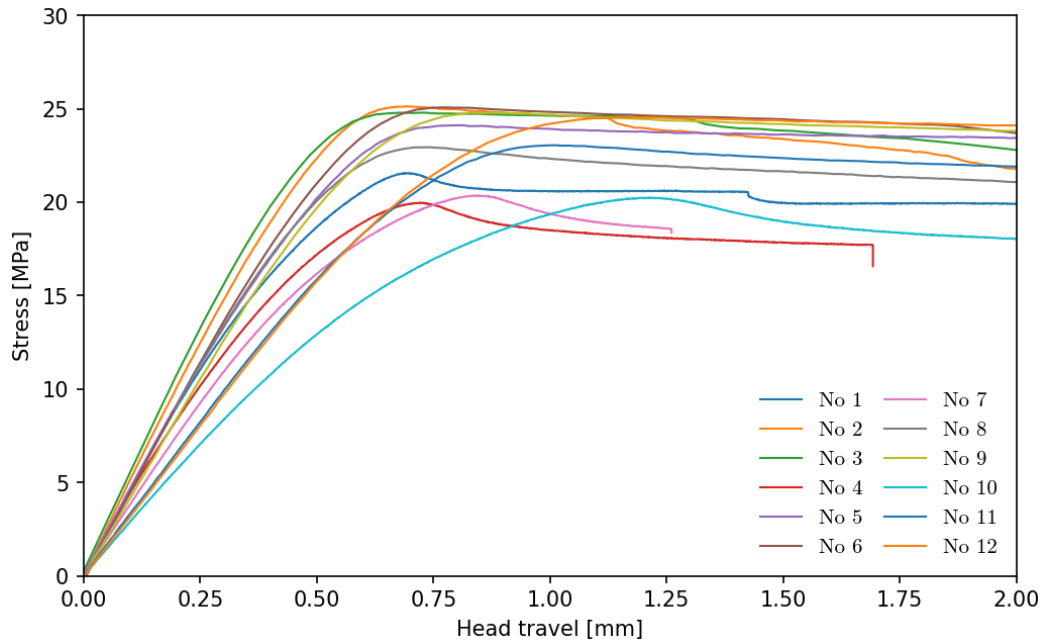


Fig. 5. Engineering stress-head travel curves
Rys. 5. Krzywe naprężeń w funkcji drogi głowicy

The values of triaxiality (η) and strain rate ($\dot{\varepsilon}$) were read at the location marked as a curve in Fig. 3 at the moment of reaching the conventional yield strength ($R_{p0,2}$).

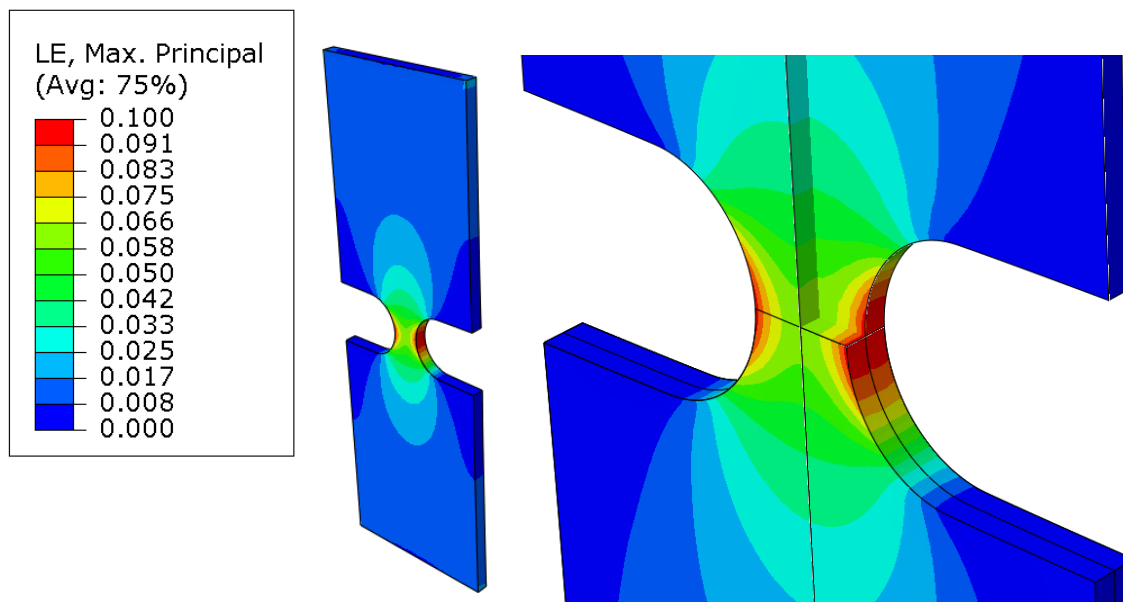


Fig. 6. Distribution of logarithmic elastic strains in the critical cross-section for sample no. 6
Rys. 6. Rozkład logarytmicznych odkształceń elastycznych w krytycznym przekroju dla próbki nr 6

The base values obtained in this way were used to construct a graph of the dependence of the conventional yield strength ($R_{p0,2}$) and the upper yield strength (R_{eH}) as a function of strain rate ($\dot{\epsilon}$).

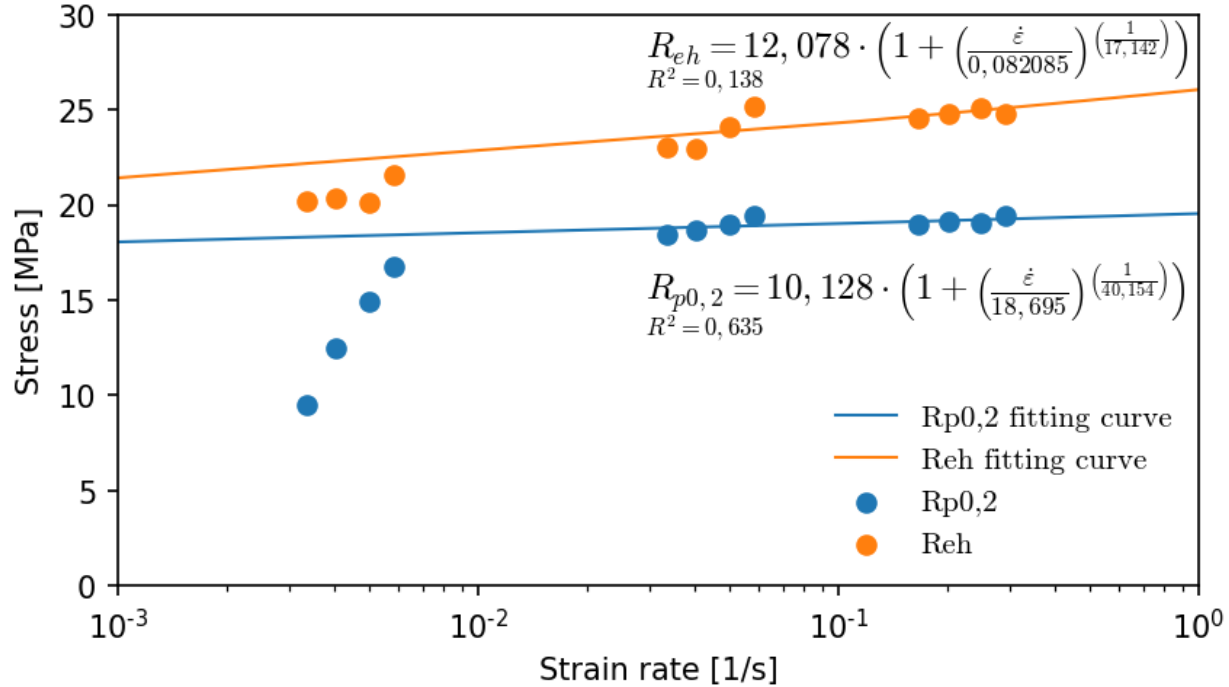


Fig. 7. $R_{p0,2}$ and R_{eH} data as a function of elastic stress strain rate ($\dot{\epsilon}$)

Rys. 7. Wartości $R_{p0,2}$ i R_{eH} oraz w funkcji prędkości odkształcenia elastycznego ($\dot{\epsilon}$)

Thanks to presenting the results on a logarithmic axis, it was possible at a later stage to justify the exclusion of results for the four lowest strain rate ($\dot{\epsilon}$) values from the regression curves. Their task is to propose the values of coefficients C and q according to relation (1) based on optimization by the least squares method (LSM). Due to the nature of the Cowper-Symonds model, it is possible to adopt flow stress (σ_d) based on the conventional yield strength ($R_{p0,2}$) while maintaining a satisfactory value of the coefficient of determination (R^2), according to the following relationship:

$$\sigma_d = 10,128 \left(1 + \left(\frac{\dot{\epsilon}}{18,695} \right)^{1/40,154} \right) \quad (4)$$

5. Summary, conclusions and limitations

The strain rate sensitive hardening of the Polypropylene Sabic 83MF10 under dynamic tension loads were discussed in this article. Based on presented investigation it is possible to highlight that:

- A noticeable non-linear increase in the values of the conventional yield strength ($R_{p0,2}$) and the upper yield strength (R_{eH}) is shaped according to the Cowper-Symonds model for elastic strain rate ($\dot{\epsilon}$) values ranging from 0,01 to 1 [1/s]. For a lower range, a drastic drop in both values is observed, especially the conventional yield strength ($R_{p0,2}$), which suggests a significant influence of the creep and relaxation phenomena. To define them, it is necessary to conduct further research for material models that include, among others, viscoelastic properties [12-14]. For further research, larger values of elastic strain rate ($\dot{\epsilon}$), are suggested, which would allow for additional validation of the proposed model [15].
- Among samples with a similar elastic strain rate ($\dot{\epsilon}$), those with a smaller rounding radius obtain disproportionately higher values of the conventional yield strength ($R_{p0,2}$) and the upper yield strength (R_{eH}). This highlights the existence of a dependency of both these values and flow stress (σ_d) on triaxiality (η). This suggests a high value of further research on the Drucker-Prager model for the aforementioned material [16].
- The proposed hybrid approach, which includes classical calculations and numerical reading of values, despite its advantages in the form of simplified procedures, introduces a noticeable error in reading, among others, the values of current stresses. In order to construct a full true stress-strain curve, it is possible to proceed, among others, in accordance with the Bridgman procedure [17].
- For further research, it is suggested to consider a wider range of examined input parameters. This includes, for example, following the Johnson-Cook model [18,19] and comparing the proposed model for stretched samples with the results of a compression test [20].

Bibliography

1. Stinson S. (1987). Discoverers of Polypropylene Share Prize. Chemical & Engineering News. 65 (10): 30. DOI:10.1021/cen-v065n010.p030.
2. INEOS. (n.d.). Polypropylene Processing Guide. INEOS. Retrieved from <https://www.ineos.com>. 23.04.2024.
3. Maddah H.A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. American Journal of Polymer Science, 6(1), 1-11. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.012.

4. Hossain M.T., Shahid M.A., Mahmud N., Habib A., Rana M.M., Khan S.A., Hossain M.D. (2024). Research and application of polypropylene: a review. *Nano*, 19(2). DOI: 10.1186/s11671-023-03952-z.
5. Karger-Kocsis J., Barany T. (2019). *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*. SpringerLink. DOI: 10.1007/978-3-030-12903-3.
6. MatWeb. (n.d.). Material Property Data Sheet. Retrieved from <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=08fb0f47ef7e454fbf7092517b2264b2&ckck=1>. 23.04.2024.
7. Maier C., Calafut T. (1998). Applications. In C. Maier & T. Calafut (Eds.), *Polypropylene* (pp. 87-107). William Andrew Publishing. ISBN: 9781884207587.
8. Cowper G.J., Symonds P.S., Report, Brown University, Division of Applied Mathematics, 1957
9. Cadoni E., Forni D., Gieleta R. et al., Tensile and compressive behaviour of S355 mild steel in a wide range of strain rates. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 227, 29–43 (2018). DOI: 10.1140/epjst/e2018-00113-4.
10. Knobloch M., Pauli J., Fontana M. (2013). Influence of the strain-rate on the mechanical properties of mild carbon steel at elevated temperatures. *Materials & Design*. 49: 553-565. DOI:10.1016/j.matdes.2013.01.023.
11. Škrlec A., Klemenc J., *Strojniški vestnik*. Journal of Mechanical Engineering 62(2016)4, 220-230. DOI:10.5545/sv-jme.2015.3266.
12. Zhou X., Yu D., Barrera O. (2023). Chapter Three – Mechanics constitutive models for viscoelastic solid materials: Development and a critical review. S.P.A. Bordas (ed.), *Advances in Applied Mechanics*, Volume 56 (pp. 189-321). Elsevier. ISBN 9780323992480. DOI: 10.1016/bs.aams.2022.09.003.
13. Kraus M.A., Schuster M., Kuntsche J. et al., Parameter identification methods for visco- and hyperelastic material models. *Glass Struct Eng* 2, 147–167 (2017). DOI: 10.1007/s40940-017-0042-9.
14. Findley W.N., Lai J.S., Onaran K. (1989). *Viscoelasticity of Engineering Materials*. Chapman and Hall. pp. 1-20. DOI: 10.1016/B978-0-12-819252-8.00003-3.
15. Mulliken A.D., Boyce M.C. (2006). Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates. *International Journal of Solids and Structures*, 43(5), 1331-1356. DOI:10.1016/j.ijsolstr.2005.07.011.
16. Seltzer R., Cisilino A.P., Frontini P.M., Mai Y.-W. (2011). Determination of the Drucker–Prager parameters of polymers exhibiting pressure-sensitive plastic behaviour by depth-sensing indentation. *International Journal of Mechanical Sciences*, 53(6), 471-478. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2011.04.002.
17. Bridgman P.W. (1952). *Studies in Large Plastic Flow and Fracture: With Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure*. Harvard University Press. DOI:10.4159/harvard.9780674731349.
18. Chandra Sekher Yerramalli S., Sumant C., Kumar Prusty R., Chandra Ray B. (2022). Finite element modelling and experimentation of plain weave glass/epoxy composites under high strain-rate compression loading for estimation of Johnson-Cook model parameters. *International Journal of Impact Engineering*, 167, 104262. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2022.104262.

19. Yang M., Li W., Dong P., Ma Y., He Y., Zhao Z., Chen L. (2022). Temperature and strain rate sensitivity of yield strength of amorphous polymers: Characterization and modeling. *Polymer*, 251, 124936. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2022.124936.
20. Donato G.H.B., Bianchi M. (2012). Pressure Dependent Yield Criteria Applied for Improving Design Practices and Integrity Assessments against Yielding of Engineering Polymers. *Journal of Materials Research and Technology*, 1(1), 2-7. DOI: 10.1016/j.jmrt.2012.02.003.

TENSILE YIELD STRENGTH PREDICTION FOR POLYPROPYLENE USING COWPER-SYMONDS MODEL IN THE LOW RANGE OF STRAIN RATES

Abstract

This study investigates by hybrid approach of classical calculations and numerical explicit FEM simulation the strain rate sensitive hardening of Polypropylene Sabc 83MF10 under dynamic tension loads. The Cowper-Symonds model is employed to characterize the non-linear increase in yield strength with strain rate, within the range of **0,01** to **1** [**1/s**]. For lower strain rates, a drastic decrease in yield strength is observed, suggesting the significant influence of creep and relaxation phenomena. The study proposes further research incorporating viscoelastic properties for a more comprehensive material model. Additionally, the study observes a disproportionate increase in yield strength for samples with smaller radius, indicating a dependency on triaxiality which suggests further research on the Drucker-Prager model for this material. The study concludes by recommending a broader range of input parameters for future studies, including the Johnson-Cook model and comparison of tensile test results with compression test results.

Keywords: polypropylene, Cowper-Symonds, strain rate, yield strength

PROGNOZOWANIE GRANICY PLASTYCZNOŚCI DLA POLIPROPYLENU PRZY UŻYCIU MODELU COWPERA-SYMONDSA W NISKIM ZAKRESIE PRĘDKOŚCI ODKSZTAŁCENIA

Streszczenie

Niniejszy artykuł bada umocnienie polipropylenu Sabc 83MF10 w wyniku odkształcenia pod wpływem dynamicznych obciążeń rozciągających, stosując hybrydowe podejście klasycznych obliczeń i numerycznej symulacji FEM. Model Cowpera-Symonds jest tutaj stosowany do

charakteryzowania nieliniowego wzrostu dynamicznego naprężenia uplastyczniającego wraz z prędkością odkształcenia, w zakresie od **0,01** do **1** [**1/s**]. Dla niższych prędkości odkształcenia obserwuje się drastyczny spadek umownej granicy plastyczności, co sugeruje znaczący wpływ zjawisk pełzania i relaksacji. Zaproponowano dalsze badania, włączając właściwości lepkosprężyste dla bardziej kompleksowych modeli materiałowych. Dodatkowo badanie obserwuje nieproporcjonalny wzrost granicy plastyczności dla próbek o mniejszym promieniu, co wskazuje na zależność od stanu wyężenia materiału, co sugeruje dalsze badania nad modelem Druckera-Pragera dla tego materiału. Badanie kończy się rekomendacją szerszego zakresu parametrów wejściowych dla przyszłych analiz, w tym modelu Johnsona-Cooka, i porównania wyników testów na rozciąganie i ściskanie.

Słowa kluczowe: polipropylen, Cowper-Symonds, prędkość odkształceń, granica plastyczności

Agata KAWULOK (HADRYŚ)⁵⁶, Violetta KOZIK⁵⁷, Dominika KWANDRANS⁵⁸

NOWE POCHODNE GEMCYTABINY Z NIESTEROIDOWYMI LEKAMI PRZECIWPALNYMI JAKO ALTERNATYWA CELOWANEGO LECZENIA NOWOTWORU TRZUSTKI

1. Wstęp

Złożona natura i skala występowania raka we współczesnym świecie, wraz ze statystykami dotyczącymi zachorowalności i umieralności, czynią tę grupę chorób istotnym zagrożeniem w aspekcie globalnie rozumianego zdrowia publicznego. Prawdziwym wyzwaniem dla społeczności naukowców zajmujących się badaniami w zakresie poszukiwania potencjalnych substancji biologicznie aktywnych, mogących znaleźć zastosowanie w terapii, jest fakt, że mimo wprowadzania innowacyjnych leków do terapii liczba zgonów pacjentów, u których występują różne rodzaje nowotworów, stale rośnie. Gruczolakorak trzustki jest śmiertelną chorobą o rosnącej częstotliwości występowania i przewiduje się, że stanie się drugą najczęstszą przyczyną zgonów z powodu chorób nowotworowych. Często jest on wykrywany w zaawansowanym stadium, co przyczynia się do 5-letniego przeżycia pacjentów w zakresie 2% – 9%. Nowotwór ten zajmuje zdecydowanie ostatnie miejsce pod względem rokowania dla pacjentów [1, 2]. W terapii najczęściej stosowana jest resekcja chirurgiczna, jednak w wielu przypadkach nie jest ona możliwa z powodu zbyt zaawansowanego stadium choroby. Obecne standardy leczenia obejmują resekcję (jeśli jest ona możliwa), a następnie napromienianie i/lub chemioterapię za pomocą m.in. gemcytabiny, która jest najczęściej stosowanym lekiem w przypadku nowotworu trzustki [3]. Niestety obecne metody terapii nie są wystarczająco skuteczne, a statystyki przeżywalności

⁵⁶ Agata.Hadrys@us.edu.pl, Bioorganika, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach <http://us.edu.pl>

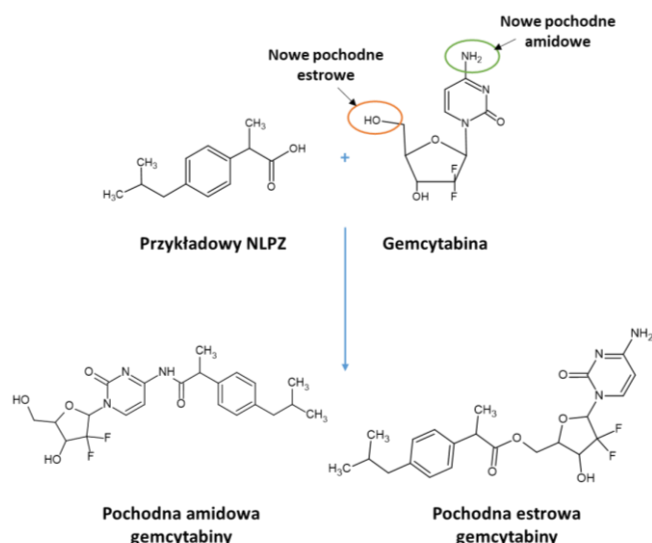
Agata.Kawulok@gliwice.nio.gov.pl, Klinika Transplantacji Szpiku i Onkohematologii, Narodowy Instytut Onkologii w Gliwicach, <https://www.io.gliwice.pl/>

⁵⁷ Violetta.Kozik@us.edu.pl, Bioorganika, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach <http://us.edu.pl>

⁵⁸ Dominika.Kwandrans@us.edu.pl, Bioorganika, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach <http://us.edu.pl>

są niezbyt zadowalające. Jednym z głównych wyzwań skutecznego leczenia jest przezwycięzenie gęstego podścieliska nowotworu (desmoplazji), składającego się z komórek gwiaździstych (ang. *pancreatic stellate cells*, PSC), których nadaktywność sprzyja rozwojowi komórek nowotworowych trzustki i tworzeniu macierzy zewnątrzkomórkowej nowotworu (ang. *extracellular matrix*, ECM), która z kolei stanowi barierę dla leczenia cytotoksycznego. Oddziaływania między komórkami nowotworowymi a różnymi składnikami tkanki w obrębie masy guza (układ naczyniowy, komórki podścieliska i zapalne, macierz zewnątrzkomórkowa oraz interakcja z komórkami gwiaździstymi trzustki) tworzą mikrośrodowisko sprzyjające rozwojowi nowotworu [4–6]. Dlatego uzasadnione jest badanie i wprowadzanie nowych metod oraz terapii kombinowanych, które mogą wpłynąć na poprawę efektywność leczenia.

Modyfikacja struktury chemicznej gemcytabiny, opisana w niniejszej pracy, zakłada wprowadzenie do jej struktury chemicznej znanych pochodnych profenowych (niesteroidowych leków przeciwzapalnych, NLPZ) w pozycji (N)-4 oraz C5' cząsteczki. Koncepcja ta zrodziła się na podstawie warunków panujących w środowisku nowotworowym, które jest powiązane z powstawaniem stanu zapalnego oraz obecnością receptorów cyklooksygenazy-2 (COX-2). Oprócz właściwości przeciwzapalnych NLPZ mogą odgrywać rolę w działaniu przeciwnowotworowym przez ich zdolność do indukowania apoptozy, hamowania angiogenezy i wzmacniania komórkowej odpowiedzi immunologicznej. Dlatego zastosowanie pochodnych profenowych o sprawdzonej aktywności i działaniu biologicznym wydaje się zasadne w kontekście znalezienia potencjalnego leku, który będzie nie tylko leczył pacjenta onkologicznego, lecz jednocześnie zostanie także ukierunkowany na środowisko nowotworowe, które jest stanem zapalnym.



Rys. 1.1. Schemat modyfikacji gemcytabiny z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi
 Fig. 1.1. Chemical structure modification of gemcitabine with non-steroidal anti-inflammatory drugs
 Źródło: opracowanie własne.

2. Gemcytabina oraz niesteroidowe leki przeciwzapalne i ich rola w terapii przeciwnowotworowej

Gemcytabina (5'-deoksy-5-fluocytydyna) jest najczęściej stosowanym lekiem w leczeniu nowotworu trzustki. Należy do grupy antymetabolitów pirymidynowych, jest analogiem 2'-deoksycytydyny. W medycynie stosowana w postaci leku Gemzar, który jest wodnym roztworem chlorowodoru gemcytabiny, w infuzji dożylniej. W gemcytabinie atomy wodoru przy węglu C2' deoksycytydyny zostały zastąpione atomami fluoru. Prolek gemcytabiny jest przekształcany wewnątrzkomórkowo do monofosforanu difluorodeoksycytydyny przez kinazę deoksycytydynową, która z kolei jest przekształcana do dwóch aktywnych metabolitów: difosforanu gemcytabiny (dFdCTP) i trifosforanu gemcytabiny (dFdCTP). Oba fosforany spowalniają proces niezbędny do produkcji DNA. Następnie dFdCTP konkuruje z dCTP o włączenie do DNA. Włączenie dFdCTP do DNA jest najbardziej prawdopodobnym mechanizmem śmierci komórkowej wywołanym przez gemcytabinę. Po wstawieniu nukleotydu gemcytabiny na końcu nici DNA polimerazy DNA nie postępują dalej, co skutkuje zaburzeniem jego syntezy i prowadzi do śmierci komórki [7]. Gemcytabina jest lekiem fazowo-specyficznym, działającym w fazie S podziału komórkowego, oraz toksycznym, szybko metabolizowanym i wydalonym z organizmu, co zmniejsza wydajność jego działania. Dlatego w celu zwiększenia skuteczności zaleca się przyjmowanie dużych dawek gemcytabiny, a to z kolei skutkuje wyższą toksycznością. Ponadto wiele nowotworów rozwija swoistą oporność na gemcytabinę. W celu poprawy wydajności, aktywności oraz kontrolowanego transportu i uwalniania gemcytabiny stosowane są różne jej modyfikacje w pozycji (N)-4 (przy grupie aminowej) oraz C5' (przy grupie hydroksylowej) cząsteczki [7, 8].

NLPZ należą do najczęściej stosowanych farmaceutyków na całym świecie. Są dobrze znanymi lekami przeciwzapalnymi, a swoje działanie wywierają przez hamowanie syntezy prostaglandyn dzięki blokowaniu enzymu cyklooksygenazy (COX) [9]. W opublikowanej literaturze istnieje wiele doniesień dotyczących prewencyjnego oraz leczniczego wpływu NLPZ w chorobach nowotworach, takich jak rak jelita grubego [10–15], trzustki [16,17], wątroby [18,19], piersi [20–22], jajnika [23–25], prostaty [26–28], skóry [29], tarczycy [30] oraz nowotworów głowy i szyi [31]. Oprócz właściwości przeciwzapalnych istnieją inne mechanizmy, które mogą odgrywać kluczową rolę w działaniu przeciwnowotworowym NLPZ. Dobrze znane działanie przeciwzapalne NLPZ jest jednym z możliwych zastosowań nie tylko w profilaktyce, lecz także w leczeniu nowotworów. Do mechanizmów tych należy między innymi zdolność do indukowania apoptozy, hamowania angiogenezy i wzmacniania komórkowej odpowiedzi immunologicznej. Cząsteczkami wykorzystywanymi jako cel zwalczania stanów zapalnych związanych z nowotworami są COX, NF- κ B (ang. *nuclear factor kappa-light-chain-enhancer of*

activated B cells), cytokiny/chemokiny i ich receptory oraz czynnik wzrostu fibroblastów (ang. *fibroblast growth factor*, FGF) i jego receptor, a także czynnik wzrostu śródbłonka naczyń (ang. *vascular endothelial growth factor*, VEGF) [32]. Warto wspomnieć, że w ciągu ostatnich kilku dekad stwierdzono nadekspresję COX w różnych rodzajach nowotworów, takich jak rak trzustki, prostaty, szyjki macicy, piersi, płuc i okrężnicy. Stwierdzono także, że nadekspresja COX stymuluje angiogenezę, która jest kluczowym czynnikiem wpływającym na pojawianie się przerzutów [33].

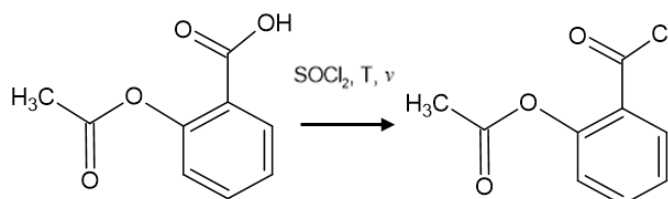
Hamujące działanie NLPZ na COX sprawiło, że leki stały się popularnymi farmaceutykami wykorzystywanymi w profilaktyce nowotworów ze względu na ścisły związek między przewlekłym zapaleniem a mikrośrodowiskiem nowotworowym. Istnieją dwie izoformy COX, tj. COX-1 i COX-2. COX-1 ulega ekspresji w większości tkanek ssaków i jest odpowiedzialna za pośredniczenie w różnych normalnych procesach fizjologicznych. Z kolei poziom COX-2 jest niski lub niewykrywalny w większości normalnych tkanek, ale jest indukowany w odpowiedzi na szeroki zakres bodźców w komórkach nabłonka, komórkach śródbłonka i makrofagach [33]. Poziomy COX-2 są często podwyższone w nowotworach płuc, piersi, przełyku, pęcherza moczowego, prostaty i trzustki. COX-2 odgrywa istotną rolę w promowaniu karcynogenezy i oporności komórek nowotworowych na chemio- i radioterapię. COX-2 jest uwalniany przez fibroblasty związane z nowotworem (ang. *cancer-associated fibroblasts*, CAF), komórki makrofagów typu 2 (M2) i komórki nowotworowe do mikrośrodowiska nowotworu (ang. *tumor microenvironment*, TME) [34]. Co więcej, zarówno COX-1, jak i COX-2 biorą udział w syntezie prostaglandyn. Prostaglandyny wytwarzane przez COX-1 odgrywają rolę w funkcjonowaniu płytek krwi i cytoprotekcji przewodu pokarmowego, podczas gdy te wytwarzane przez COX-2 biorą udział w bólu i zapaleniu (35). Różne funkcje izoform COX pomagają wyjaśnić różnice w efektach terapeutycznych i skutkach ubocznych różnych klas lub podgrup NLPZ. Istnieje kilka sposobów kategoryzacji NLPZ. Jeden z nich opiera się na kinetyce ich interakcji z COX-1 lub COX-2. Takie interakcje mogą być (1) swobodnie odwracalne (np. piroksykam i ibuprofen), zależne od czasu, (2) wolno odwracalne (np. diklofenak, indometacyna i celekoksyb) oraz (3) nieodwracalne (np. aspiryna), inny z kolei opiera się na ich selektywności wobec COX *in vitro* [36].

NLPZ są dobrze znanymi inhibitorami COX, dzięki czemu są interesującym kandydatem na lek o działaniu przeciwnowotworowym. Co więcej, niektóre produkty aktywności COX (np. prostaglandyna E2) biorą udział w tworzeniu się guzów [34]. Wykazano, że ekspresja prostaglandyny E2 (PGE2) zwiększa się w komórkach nowotworowych i ma zdolność stymulowania proliferacji komórek nowotworowych, w tym komórek nowotworowych raka trzustki [32, 34, 37]. Udowodniono, że aspiryna hamuje proliferację komórek raka trzustki opornych na gemcytabinę i wzmacnia działanie cytotoksyczne gemcytabiny [38–41].

Podejście prolekowe umożliwia uzyskanie obiecujących leków przez rozwój i poprawę bezpieczeństwa oraz skuteczności istniejących produktów leczniczych. Wzajemne proleki zwykle składają się z dwóch biologicznie aktywnych substancji połączonych ze sobą w taki sposób, że każda z nich działa jako prekursor dla drugiej.

3. Metody syntezy 4-(N)- oraz C-5'-podstawionych pochodnych gemcytabiny

Synteza koniugatów NLPZ i gemcytabiny może potencjalnie skutkować powstaniem związków o synergistycznym działaniu terapeutycznym w leczeniu nowotworów. Jedną z najprostszych metod syntezy amidów jest synteza z chlorkami kwasowymi. Chlorki kwasowe to pochodne kwasów karboksylowych, w których atom wodoru w grupie karboksylowej został zastąpiony przez atom chloru. Są bardzo reaktywne i powszechnie stosowane jako substraty lub reagenty w różnych reakcjach chemicznych, zwłaszcza w syntezie organicznej. Otrzymywanie chlorku kwasowego można przeprowadzić przez reakcję NLPZ chlorkiem tionylu. Chlorki kwasowe są zdolne do reagowania z grupą zarówno hydroksylową, jak i aminową cząsteczek, dlatego w przypadku otrzymywania 4-(N) podstawionych związków konieczne jest zastosowanie grupy zabezpieczającej dla grup hydroksylowych gemcytabiny w pozycji C-5' oraz C-3'.



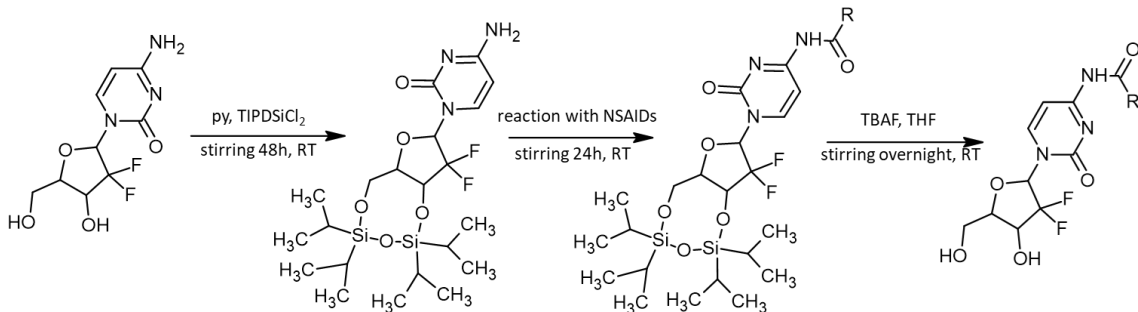
Rys. 3.1. Synteza chlorku kwasowego kwasu acetylosalicylowego za pomocą chlorku tionylu

Fig. 3.1. Synthesis of acetylsalicylic acid chloride using thionyl chloride

Źródło: opracowanie własne.

W celu uzyskania selektywnych pochodnych amidowych konieczne jest zastosowanie grup zabezpieczających, szczególnie grup hydroksylowych 3-C' oraz 5-C'. Istnieje kilka metod zabezpieczania grup hydroksylowych, a jednymi z najczęściej stosowanych strategii są przekształcenia ich w mniej reaktywne grupy funkcyjne przez modyfikację chemiczną. Najczęściej spotykane grupy zabezpieczające grupy hydroksylowej to tert-butyldimetylosilil (TBS), trimetylosilil (TMS), metyl (Me), benzyl (Bn), acetyl (Ac). Grupy zabezpieczające można selektywnie wprowadzać i usuwać, umożliwiając kontrolowanie reaktywności grup hydroksylowych podczas wieloetapowej syntezy. Wybór grupy zabezpieczającej zależy od czynników takich jak stabilność, łatwość wprowadzania i usuwania oraz kompatybilność z innymi grupami funkcyjnymi obecnymi w cząsteczce. Jedną z grup zabezpieczających stosowanych do

selektywnego zabezpieczenia grup hydroksylowych jest chlorek 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraizopropylodisiloksanu (TIPDSiCl₂). Umożliwia on jednoczesną i selektywną ochronę grup 3'- i 5'-hydroksylowych w reszcie cukrowej nukleozydów [42].



Rys. 3.2. Synteza 4-(N)-podstawionej pochodnej gemcytabiny z NLPZ z zastosowaniem TIPDSiCl₂ jako grupy zabezpieczającej grupy hydroksylowe przy 3-C' oraz 5-C'

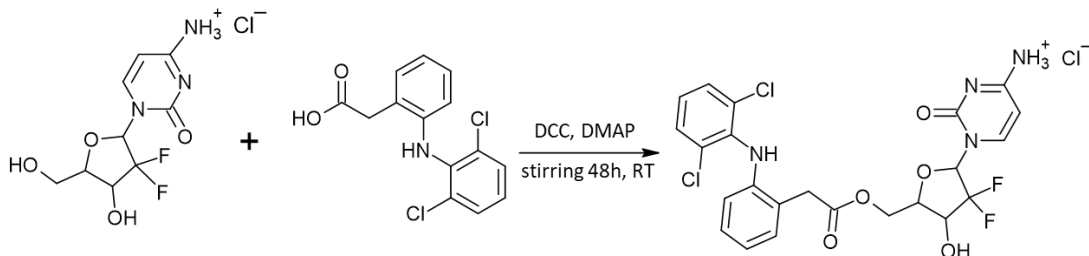
Fig. 3.2. Synthesis of 4-(N)-substituted derivative of gemcitabine and NSAIDs using TIPDSiCl₂ as a protecting group of the hydroxyl groups at 3-C' and 5-C'

Źródło: opracowanie własne na podstawie [43].

W literaturze można znaleźć tylko jeden przykład syntezy koniugatów gemcytabiny z diklofenakiem oraz indometacyną [44]. Autorzy proponują zastosowanie syntezy z wykorzystaniem środków sprzęgających w celu aktywacji grupy karboksylowej, takich jak dicykloheksylokarbodiimid (DCC) oraz 4-dimetyloaminopirydyny (DMAP) jako katalizatora. Reakcja ta nosi nazwę estryfikacji Steglicha. Warunki reakcji można zmienić w kierunku estryfikacji, a nie tworzenia wiązania amidowego, przez zabezpieczenie grupy aminowej. Stosowanie gemcytabiny w postaci chlorowodoru zmniejsza reaktywność grupy aminowej tak, że bardziej dostępna będzie grupa hydroksylowa jako dobry nukleofil, który będzie przyłączał aktywowaną grupę karboksylową NLPZ, tworząc wiązanie estrowe.

Metoda Shaheeda i in. na pierwszym etapie zakłada rozpuszczenie w chloroformie równowagowej ilości NLPZ oraz DCC, mieszanie roztworu przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej (roztwór A) oraz równoczesne przygotowanie roztworu chlorowodoru gemcytabiny i DMAP w DMF. Następnie roztwory A i B zmieszano i prowadzono reakcję przez 48 godzin w temperaturze pokojowej z mieszaniem. DCC jest środkiem odwadniającym, który oddziela cząsteczkę wody od grup karboksylowych i hydroksylowych dwóch reagentów, w wyniku czego powstaje nierozpuszczalny N,N'-dicykloheksylomocznik, N-acylo-N,N'-dicykloheksylomocznik i O-acylo-N,N'-dicykloheksylomocznik. Pierwszym etapem reakcji, w których pośredniczy karbodiimid, jest dodanie DCC do grupy karboksylowej do NLPZ w celu uzyskania pochodnych O-acyloizomocznika, które są przejściowym półproduktem. Następnie O-acylomocznik jest silnie aktywowany i reaguje z grupą hydroksylową w obecności DMAP, tworząc ester. DMAP działa jak katalizator nukleofilowy, ułatwiając reakcję przez promowanie tworzenia acylowanych związków pośrednich.

DCC jest jednym z najczęściej używanych środków sprzęgających, zwłaszcza w zastosowaniach z zakresu syntezy organicznej. Niepożądanym skutkiem tej reakcji może być spontaniczne przegrupowanie O-acyloizomocznika do nieaktywnego N-acyloizomocznika. Produkt uboczny reakcji inicjowanej przez DCC – dicykloheksylomocznik (DCU) – jest nierozpuszczalny w wodzie i musi zostać usunięty [45]. Wydajność uzyskana przez grupę Shaheeda i in. to 58-61%.



Rys. 3.3. Synteza 5-C'-podstawionej pochodnej gemcytabiny z diklofenakiem w reakcji Steglicha
 Fig. 3.3. Synthesis of 5-C'-substituted gemcitabine derivative with diclofenac using the Steglich reaction
 Źródło: opracowanie własne na podstawie [44].

Inną potencjalną metodą syntezy proleków gemcytabiny i NLPZ jest zastosowanie chlorowodoru 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)karbodiimidu (EDCI) jako środka sprzęgającego [46]. EDC to najpopularniejszy karbodiimid stosowany do sprzęgania substancji biologicznych zawierających karboksylany i aminy. Zarówno sam odczynnik, jak i izomocznik, powstały jako produkt uboczny reakcji sieciowania, są rozpuszczalne w wodzie i można je łatwo usunąć przez dializę lub filtrację żelową. Aby uniknąć potencjalnych problemów związanych z epimeryzacją przy wykorzystywaniu karbodiimidów jako odczynników sprzęgających, jako dodatek można zastosować HOBt (1-hydroksybenzotriazol) lub HOSu (N-hydroksysukcynimid). Są to aktywatory grupy karboksylowej w reakcjach syntezy amidów, zwiększające reaktywność kwasów karboksylowych. Zaletą dodania HOBt lub HOSu do reakcji z EDC jest zwiększenie rozpuszczalności i stabilności aktywnego półproduktu. Substancje te znacznie zwiększają wydajność sprzęgania w porównaniu z wydajnością uzyskiwaną wyłącznie przy użyciu EDC [45].



Rys. 3.4. Synteza 4-(N)-podstawionej pochodnej gemcytabiny z ibuprofenem przy użyciu środka sprzęgającego EDCI oraz HOBt jako katalizatora reakcji
 Fig. 3.4. Synthesis of 4-(N)-substituted gemcitabine derivative with ibuprofen using EDCI coupling agent HOBt as a reaction catalyst
 Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

4. Podsumowanie

Istnieje wiele dowodów eksperymentalnych i klinicznych opisujących rolę NLPZ w zapobieganiu różnym typom nowotworów, szczególnie w połączeniu z chemioterapią. Na podstawie tej obserwacji przewiduje się, że nowy prolek poprawi skuteczność działania gemcytabiny przez uzupełniające się właściwości farmakologiczne i ulepszone właściwości fizykochemiczne.

Badania nad aktywnością COX potwierdzają, że enzym ten może brać udział w patogenezie nowotworów. Ekspresja COX-2 występuje w 40% do 80% ludzkich nowotworów, a zakres i intensywność ekspresji są większe w komórkach nowotworowych niż w komórkach niezłośliwych. Co więcej, nowotwory dobrze i umiarkowanie zróżnicowane wykazują znacznie wyższą ekspresję COX-2 niż nowotwory słabo zróżnicowane. COX-2 nie jest także wykrywany w naczyniach prawidłowych tkanek, więc wzajemne proleki NLPZ i gemcytabiny mogą być selektywnie ukierunkowane do komórek nowotworowych. Ponadto synteza proleków gemcytabiny z pochodnymi profenowymi niesie ze sobą kilka kluczowych korzyści. Pochodne w miejscu ugrupowania karboksylanowego NLPZ eliminowałyby ich zdolność do hamowania COX-1, nieznacznie wpływając na ich właściwości hamujące COX-2. Działania niepożądane ze strony przewodu pokarmowego stanowią najczęstsze ze wszystkich niepożądanych reakcji, a często prowadzą one do owrzodzenia i krwawienia. Dlatego opracowanie biodroczalnych pochodnych przez tymczasowe maskowanie grupy kwasowej może prowadzić do zmniejszenia toksyczności dla przewodu pokarmowego pacjentów onkologicznych.

Bibliografia

1. Hu J.X., Zhao C.F., Chen W.B., Liu Q.C., Li Q.W., Lin Y.Y., et al.: Pancreatic cancer: A review of epidemiology, trend, and risk factors. *World J Gastroenterol.* 2021 Jul 21;27(27):4298–321.
2. Bray F., Ferlay J., Soerjomataram I., Siegel R.L., Torre L.A., Jemal A.: Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA: A Cancer Journal for Clinicians.* 2018 Nov;68(6):394–424.
3. Brown T.J., Reiss K.A., O'Hara M.H.: Advancements in Systemic Therapy for Pancreatic Cancer. *Am Soc Clin Oncol Educ Book.* 2023 Jun;(43):e397082.
4. Weniger M., Honselmann K., Liss A.: The Extracellular Matrix and Pancreatic Cancer: A Complex Relationship. *Cancers.* 2018 Sep 6;10(9):316.
5. Apte M.V., Wilson JS., Lugea A., Pandol S.J.: A Starring Role for Stellate Cells in the Pancreatic Cancer Microenvironment. *Gastroenterology.* 2013 May;144(6):1210–9.
6. Mekapogu A.R., Pothula S.P., Pirola R.C., Wilson J.S., Apte M.V.: Multifunctional role of pancreatic stellate cells in pancreatic cancer. *Ann Pancreat Cancer.* 2019 Jun;2:10–10.

7. Singh A.: A review on gemcitabine modification. *Materials Today: Proceedings*. 2020 Oct;S2214785320368103.
8. Toschi L., Finocchiaro G., Bartolini S., Gioia V., Cappuzzo F.: Role of gemcitabine in cancer therapy. *Future Oncology*. 2005 Feb;1(1):7–17.
9. Wong R.S.Y.: Role of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Cancer Prevention and Cancer Promotion. Patrignani P, editor. *Advances in Pharmacological Sciences*. 2019 Jan 31;2019:3418975.
10. Ruder E.H., Laiyemo A.O., Graubard B.I., Hollenbeck A.R., Schatzkin A., Cross A.J.: Non-steroidal anti-inflammatory drugs and colorectal cancer risk in a large, prospective cohort. *Am J Gastroenterol*. 2011 Jul;106(7):1340–50.
11. Friis S., Riis A.H., Erichsen R., Baron J.A. Sørensen H.T.: Low-Dose Aspirin or Nonsteroidal Anti-inflammatory Drug Use and Colorectal Cancer Risk. *Ann Intern Med*. 2015 Sep;163(5):347–55.
12. Sandler R.S., Halabi S., Baron J.A., Budinger S., Paskett E., Keresztes R., et al.: A randomized trial of aspirin to prevent colorectal adenomas in patients with previous colorectal cancer. *N Engl J Med*. 2003 Mar 6;348(10):883–90.
13. Baron J.A., Cole B.F., Sandler R.S., Haile R.W., Ahnen D., Bresalier R., et al.: A randomized trial of aspirin to prevent colorectal adenomas. *N Engl J Med*. 2003 Mar 6;348(10):891–9.
14. Pathi S., Jutooru I., Chadalapaka G., Nair V., Lee S.O., Safe S.: Aspirin Inhibits Colon Cancer Cell and Tumor Growth and Downregulates Specificity Protein (Sp) Transcription Factors. *PLoS One*. 2012 Oct 26;7(10):e48208.
15. Yao M., Zhou W., Sangha S., Albert A., Chang A.J., Liu T.C., et al.: Effects of nonselective cyclooxygenase inhibition with low-dose ibuprofen on tumor growth, angiogenesis, metastasis, and survival in a mouse model of colorectal cancer. *Clin Cancer Res*. 2005 Feb 15;11(4):1618–28.
16. Khalaf N., Yuan C., Hamada T., Cao Y., Babic A., Morales-Oyarvide V. et al.: Regular Use of Aspirin or Non-Aspirin Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs Is Not Associated With Risk of Incident Pancreatic Cancer in Two Large Cohort Studies. *Gastroenterology*. 2018 Apr 1;154(5):1380-1390.e5.
17. Thakkar A., Chenreddy S., Wang J., Prabhu S.: Evaluation of ibuprofen loaded solid lipid nanoparticles and its combination regimens for pancreatic cancer chemoprevention. *International Journal of Oncology*. 2015 Apr 1;46(4):1827–34.
18. Petrick J.L., Sahasrabudde V.V., Chan A.T., Alavanja M.C., Beane-Freeman L.E., Buring J.E., et al.: NSAID use and risk of hepatocellular carcinoma and intrahepatic cholangiocarcinoma: The Liver Cancer Pooling Project. *Cancer Prev Res (Phila)*. 2015 Dec;8(12):1156–62.
19. Abdelmalak J., Tan N., Con D., Elick G., Majeed A., Kemp W., Roberts S.K.: The Effect of Aspirin Use on Incident Hepatocellular Carcinoma-An Updated Systematic Review and Meta-Analysis. *Cancers (Basel)*. 2023 Jul 6;15(13):3518.
20. Harris R.E., Chlebowski R.T., Jackson R.D., Frid D.J., Ascenseo J.L., Anderson G., et al.: Breast cancer and nonsteroidal anti-inflammatory drugs: prospective results from the Women’s Health Initiative. *Cancer Res*. 2003 Sep 15;63(18):6096–101.
21. Kim S., Shore D.L., Wilson L.E., Sanniez E.I., Kim J.H., Taylor J.A., et al.: Lifetime use of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and breast cancer risk: results from a prospective study of women with a sister with breast cancer. *BMC Cancer*. 2015 Dec 16;15:960.

22. Dierssen-Sotos T., Gómez-Acebo I de Pedro M., Pérez-Gómez B., Servitja S., Moreno V., et al.: Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs and risk of breast cancer: The Spanish Multi-Case-control (MCC) study. *BMC Cancer*. 2016 Aug 20;16(1):660.
23. Prizment A.E., Folsom A.R., Anderson K.E.. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs and risk for ovarian and endometrial cancers in the Iowa Women's Health Study. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*. 2010 Feb;19(2):435–42.
24. Trabert B., Ness R.B., Lo-Ciganic W.H., Murphy M.A., Goode E.L., Poole E.M., et al.: Aspirin, nonaspirin nonsteroidal anti-inflammatory drug, and acetaminophen use and risk of invasive epithelial ovarian cancer: a pooled analysis in the Ovarian Cancer Association Consortium. *J Natl Cancer Inst*. 2014 Feb;106(2):djt431.
25. Baandrup L., Kjaer S.K., Olsen J.H., Dehlendorff C., Friis S.: Low-dose aspirin use and the risk of ovarian cancer in Denmark. *Ann Oncol*. 2015 Apr;26(4):787–92.
26. Vidal A.C., Howard L.E., Moreira D.M., Castro-Santamaria R., Andriole G.L., Freedland S.J.: Aspirin, NSAIDs, and risk of prostate cancer: results from the REDUCE study. *Clin Cancer Res*. 2015 Feb 15;21(4):756–62.
27. Doat S., Cénée S., Trétarre B., Rebillard X., Lamy P.J., Bringer J.P., et al.: Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and prostate cancer risk: results from the EPICAP study. *Cancer Med*. 2017 Oct;6(10):2461–70.
28. Shebl F.M., Sakoda L.C., Black A., Koshiol J., Andriole G.L., Grubb R., et al.: Aspirin but not ibuprofen use is associated with reduced risk of prostate cancer: a PLCO study. *Br J Cancer*. 2012 Jun 26;107(1):207–14.
29. Clouser M.C., Roe D.J., Foote J.A., Harris R.B.: Effect of non-steroidal anti-inflammatory drugs on non-melanoma skin cancer incidence in the SKICAP-AK trial. *Pharmacoepidemiol Drug Saf*. 2009 Apr;18(4):276–83.
30. Yang N., Liang Y., Yang P., Jiang L.: Flurbiprofen inhibits cell proliferation in thyroid cancer through interrupting HIP1R-induced endocytosis of PTEN. *Eur J Med Res*. 2022 Feb 24;27:29.
31. Shi J., Leng W., Zhao L., Xu C., Wang J., Chen X., et al.: Nonsteroidal anti-inflammatory drugs using and risk of head and neck cancer: a dose-response meta analysis of prospective cohort studies. *Oncotarget*. 2017 Nov 17;8(58):99066–74.
32. Zappavigna S., Cossu A.M., Grimaldi A., Bocchetti M., Ferraro G.A., Nicoletti G.F., et al.: Anti-Inflammatory Drugs as Anticancer Agents. *IJMS*. 2020 Apr 9;21(7):2605.
33. Hu H., Han T., Zhuo M., Wu L lei., Yuan C., Wu L., et al.: Elevated COX-2 Expression Promotes Angiogenesis Through EGFR/p38-MAPK/Sp1-Dependent Signalling in Pancreatic Cancer. *Sci Rep*. 2017 Dec;7(1):470.
34. Hashemi Goradel N., Najafi M., Salehi E., Farhood B., Mortezaee K.: Cyclooxygenase-2 in cancer: A review. *J Cell Physiol*. 2019 May;234(5):5683–99.
35. Ulrich C.M., Bigler J., Potter J.D.: Non-steroidal anti-inflammatory drugs for cancer prevention: promise, perils and pharmacogenetics. *Nat Rev Cancer*. 2006 Feb;6(2):130–40.
36. Tacconelli S., Bruno A., Grande R., Ballerini P., Patrignani P.: Nonsteroidal anti-inflammatory drugs and cardiovascular safety – translating pharmacological data into clinical readouts. *Expert Opinion on Drug Safety*. 2017 Jul 3;16(7):791–807.
37. Finetti F., Travelli C., Ercoli J., Colombo G., Buoso E., Tralbalzini L.: Prostaglandin E2 and Cancer: Insight into Tumor Progression and Immunity. *Biology (Basel)*. 2020 Dec 1;9(12):434.

38. Takayama Y., Kusamori K., Tsukimori C., Shimizu Y., Hayashi M., Kiyama I., et al.: Anticancer drug-loaded mesenchymal stem cells for targeted cancer therapy. *Journal of Controlled Release*. 2021 Jan;329:1090–101.
39. Ou Y. qiu, Zhu W. bo, Li Y., Qiu P. xin, Huang Y. jun, Xie J., et al.: Aspirin inhibits proliferation of gemcitabine-resistant human pancreatic cancer cells and augments gemcitabine-induced cytotoxicity. *Acta Pharmacol Sin*. 2010 Jan;31(1):73–80.
40. Zhou H., Yun X., Shu Y., Xu K.: Aspirin increases the efficacy of gemcitabine in pancreatic cancer by modulating the PI3K/AKT/mTOR signaling pathway and reversing epithelial-mesenchymal transition. *Oncol Lett*. 2023 Feb 1;25(3):101.
41. Yip-Schneider M.T., Sweeney C.J., Jung S.H., Crowell P.L., Marshall M.S.: Cell cycle effects of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and enhanced growth inhibition in combination with gemcitabine in pancreatic carcinoma cells. *J Pharmacol Exp Ther*. 2001 Sep;298(3):976–85.
42. Zhu X.F., Williams H.J., Scott A.I.: Aqueous trifluoroacetic acid—an efficient reagent for exclusively cleaving the 5'-end of 3',5'-TIPDS protected ribonucleosides. *Tetrahedron Letters*. 2000 Dec 2;41(49):9541–5.
43. Stephenson A.A., Cao S., Taggart D.J., Vyavahare V.P., Suo Z.: Design, synthesis, and evaluation of liver-specific gemcitabine prodrugs for potential treatment of hepatitis C virus infection and hepatocellular carcinoma. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2021 Mar 213:113135.
44. Shaheed D.Q., Kareem A., Mubarak H., Abbas H.K., Dakhil M.A., Hussein A.H.: Design and synthesis of diclofenac and indomethacin - conjugates with gemcitabine as a possible mutual prodrugs. *World Journal of Pharmaceutical Research*. 2015 Jan 4(2):08-17.
45. Hermanson G.T.: Chapter 4 - Zero-Length Crosslinkers. In: Hermanson G.T. *Bioconjugate Techniques (Third Edition)*. Boston: Academic Press; 2013. p. 259–73.
46. Hong S., Fang Z., Jung H.Y., Yoon J.H., Hong S.S., Maeng H.J.: Synthesis of Gemcitabine-Threonine Amide Prodrug Effective on Pancreatic Cancer Cells with Improved Pharmacokinetic Properties. *Molecules*. 2018 Oct 11;23(10):2608.

NOWE POCHODNE GEMCYTABINY Z NIESTEROIDOWYMI LEKAMI PRZECIWZAPALNYMI JAKO ALTERNATYWA CELOWANEGO LECZENIA NOWOTWORU TRZUSTKI

Streszczenie

Spośród nowotworów złośliwych jednym z najtrudniejszych w leczeniu jest rak trzustki. Obecne standardy medyczne leczenia raka trzustki obejmują w szczególności operacje resekcyjne (jeśli to możliwe), chemioterapię i radioterapię, ale ich skuteczność jest bardzo ograniczona i kwestionowana przez kilku czołowych naukowców w tej dziedzinie. Leczenie nowotworu trzustki ewoluowało w ciągu ostatnich dwóch dekad. Zrodzone z potrzeby interdyscyplinarnego podejścia i rosnącej skali problemu obecne metody leczenia zmierzają w kierunku stosowania terapii celowanych. Jednak żadna z obiecujących strategii terapeutycznych nie przełożyła się

jeszcze na skuteczne leczenie tego nowotworu. Brak skutecznych metod terapii powoduje bardzo niskie statystyki przeżywalności (ok. 95-procentowa śmiertelność w raku przewodowym trzustki w ciągu roku od wykrycia). Gemcytabina jest dobrze znanym lekiem przeciwnowotworowym, który można stosować w leczeniu wielu nowotworów litych. W organizmie ulega przemianie pod wpływem deaminazy cytydyny do nieaktywnej pochodnej 2',2'-difluorodeoksyurydyny. Ze względu na szybki metabolizm enzymatyczny i wydalanie z organizmu wydajność gemcytabiny spada. Aby zwiększyć skuteczność stosowania gemcytabiny, zaleca się przyjmowanie dużych dawek, co powoduje toksyczność ze strony przewodu pokarmowego. Ponadto u wielu chorych rozwija się oporność na gemcytabinę. W celu poprawy aktywności cytotoksycznej, stabilności metabolicznej i poprawy mechanizmu dostarczania leków obecne trendy obejmują tworzenie nowych proleków lub zastosowanie nośników. Ważnym elementem tworzenia koniugatów leków przeciwnowotworowych jest ich ukierunkowanie do niszy nowotworowej. W pracy przedstawiono koncepcję syntezy pochodnych gemcytabiny z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi, których działanie polega na hamowaniu syntezy prostaglandyn przez blokowanie enzymu cyklooksigenazy (COX). Izoforma COX-2 jest związana ze stanem zapalnym, obecnym w środowisku nowotworowym. Dlatego synteza nowych pochodnych gemcytabiny z NLPZ wydaje się zasadna i obiecująca z punktu widzenia nie tylko poprawy stabilności leku oraz jego aktywności, lecz także tropizmu do stanu zapalnego, jakim jest nisza nowotworowa. Praca ta przybliży potencjalne metody otrzymania nowych pochodnych gemcytabiny zmodyfikowanych w pozycjach 4-(N) oraz 5' cząsteczki.

Słowa kluczowe: nowotwór trzustki, koniugaty gemcytabiny, niesteroidowe leki przeciwzapalne, terapia celowana nowotworów

NOVEL GEMCITABINE DERIVATIVES WITH NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS AS AN ALTERNATIVE TARGETED TREATMENT FOR PANCREATIC CANCER

Abstract

Among malignancies, pancreatic cancer is one of the most difficult to treat. Current medical standards for the treatment of pancreatic cancer specifically include resection surgery (if possible), chemotherapy, and radiation therapy, but their effectiveness is limited and questioned by several leading researchers in the field. Treatment of pancreatic cancer has evolved over the past two

decades. The need for a multidisciplinary approach and the growing magnitude of the problem have led to a shift in treatment. Current therapies are moving toward the use of targeted therapies. However, none of the promising therapeutic strategies have yet been reflected into effective treatments for this cancer. The lack of effective therapies results in minimal survival statistics (approximately 95% mortality in ductal carcinoma of the pancreas within a year of detection). Gemcitabine is a well-known anticancer drug that can be used to treat many solid tumors. In the body, it is metabolized under the influence of cytidine deaminase to the inactive derivative 2',2'-difluorodeoxyuridine. Due to rapid enzymatic metabolism and excretion from the body, gemcitabine's efficiency decreases. High doses are recommended to increase gemcitabine efficacy, which results in gastrointestinal toxicity. In addition, many patients develop resistance to gemcitabine. Current trends include creating new prodrugs or using carriers to improve cytotoxic activity, metabolic stability, and drug delivery mechanisms. An important part of creating anticancer drug conjugates is targeting them to the tumor niche. This paper presents the concept of synthesizing gemcitabine derivatives with non-steroidal anti-inflammatory drugs, which act by inhibiting prostaglandin synthesis by blocking the cyclooxygenase (COX) enzyme. The COX-2 isoform is associated with inflammation present in the tumor environment. Therefore, the synthesis of new gemcitabine derivatives from NSAIDs seems reasonable and promising in terms of improving the drug's stability and its activity, and the tropism to inflammation, which is the tumor microenvironment. This work approximates potential methods for obtaining new gemcitabine derivatives modified at the 4-(N) and 5' positions of the molecule.

Keywords: pancreatic cancer, gemcitabine conjugates, nonsteroidal anti-inflammatory drugs, targeted cancer therapy

Mateusz KAWULOK⁵⁹, Michał MAĆKOWSKI²

PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI SIECI NEURONOWYCH TYPU YOLO W PROCESIE ADAPTACJI GRAFIK DOSTOSOWANYCH DO POTRZEB OSÓB NIEWIDOMYCH

1. Wstęp

Przystosowywanie tradycyjnych materiałów edukacyjnych do formy elektronicznej stanowi istotny kierunek rozwoju w obecnej epoce cyfryzacji. Jest on szczególnie ważny dla osób niewidomych, dla których dostępność informacji wizualnej jest kluczowa i powinna być dostosowana do ich potrzeb m.in. w sposobie przekazu za pomocą pozostałych zmysłów. Istnieje obecnie wiele rozwiązań wspomagających osoby z dysfunkcjami wzroku, ale mimo to adaptacja grafik w wielu dziedzinach nadal jest wyzwaniem. Jedną z nich jest edukacja, gdzie nauki przyrodnicze i ścisłe bardzo często opierają się na analizie obrazów z wykresami oraz schematami. Biorąc pod uwagę np. matematykę, można wyszczególnić kilka lub nawet kilkanaście elementów umieszczanych na grafikach, które pozwalają na przekazanie informacji w zwartej i intuicyjnej formie. Niestety stanowi to barierę dla niewidomych, przez co utrudnieniu ulega cały proces nabywania wiedzy przekazywanej w takiej formie. Odpowiedzią na te wyzwania może być zastosowanie uczenia maszynowego, zyskującego obecnie coraz większe znaczenie w nowoczesnych narzędziach technologicznych. Dzięki jego dynamicznemu rozwojowi otwiera się wiele ścieżek z potencjalnymi rozwiązaniami automatyzującymi procesy adaptacji grafik, tak aby były one w stanie przekazać osobie niewidomej wszystkie informacje dostępne w codziennych warunkach bez żadnych przeszkód dla osób widzących.

Uczenie maszynowe stało się w ostatnich latach jedną z kluczowych gałęzi rozwoju kierunków technologii informatycznej. Znajduje ono zastosowanie w wielu dziedzinach, począwszy od badań

⁵⁹ Mateusz.Kawulok@polsl.pl, Katedra Systemów Rozproszonych i Urządzeń Informatyki, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rau8/>

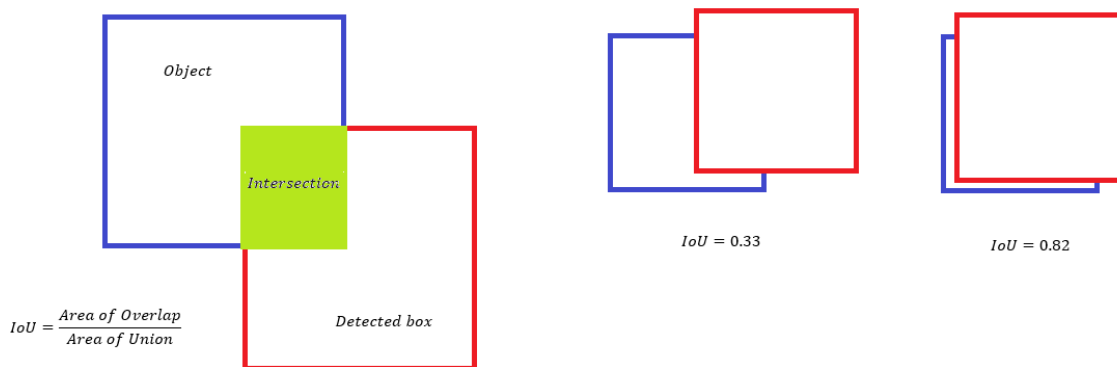
² Michał.Mackowski@polsl.pl, Katedra Systemów Rozproszonych i Urządzeń Informatyki, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rau8/>

naukowych, a skończywszy na automatyzacji podstawowych narzędzi używanych w codziennym życiu. Wśród przykładów można wymienić m.in. analizę tekstu, dopasowywanie rekomendacji na podstawie historii przeglądania treści czy też spersonalizowane reklamy [1]. Do wszystkich wymienionych przypadków często wykorzystywane jest tzw. głębokie uczenie (ang. *deep learning*). Jednym ze szczególnych przykładów tego podejścia są sieci neuronowe, odwzorowujące swoim działaniem biologiczne neurony komunikujące się ze sobą w mózgu. Początek historii ich rozwoju sięga drugiej połowy XX wieku, a dokładnie roku 1958, kiedy to Rosenblatt przedstawił perceptron uznany za podstawę dla sieci neuronowych [2]. Rok 1986 przyniósł kolejne zmiany, ponieważ grupa naukowców zaprezentowała działanie algorytmu propagacji wstecznej, co pozwoliło na tworzenie wielowarstwowych sieci mających możliwość rozwiązywania złożonych problemów nieliniowych. Obecnie jednym z najbardziej obiecujących podejść w tym temacie są sieci neuronowe typu YOLO (*You Only Look Once*) rozwijane nieprzerwanie od 2016 roku. Charakteryzują się one możliwościami szybkiej i dokładnej analizy obrazów i filmów w czasie rzeczywistym. Podstawa ich działania została oparta na wykrywaniu i klasyfikacji obiektów przez przydzielenie ich do odpowiedniej klasy. Te właściwości pozwoliły na zastosowanie YOLO w wielu dziedzinach związanych z wizją komputerową, m.in. w systemach monitorowania. Powyższe cechy pozwalają na zaproponowanie i zbadanie wykorzystania powyższego rodzaju sieci w kontekście analizy wykresów i grafik związanych z naukami ścisłymi, głównie matematyką. Potencjał ten został dotychczas wykazany w wielu innych obszarach związanych z analizą obrazów, dotyczących m.in. pożarów lasów [3] oraz chorób liści kukurydzy [4]. Pomimo szerokiego spektrum związanego z wykorzystaniem YOLO kontekst adaptacji grafik do potrzeb osób niewidomych nie został dotychczas w pełni zbadany.

Celem poniższego artykułu jest przedstawienie wyników przeprowadzonych badań związanych ze skutecznością wybranych wersji sieci YOLO w kontekście filtrowania informacji i wykrywania istotnych, z punktu widzenia osoby niewidomej, elementów zawartych na wykresach matematycznych. Główniej ocenie podlega skuteczność rozpoznawania i klasyfikacji obiektów mierzona podstawowymi współczynnikami stosowanymi w tego typu sieciach, czyli średnią precyzją oraz macierzą błędów. Wspomniane istotne elementy zawarte na wykresach to m.in. osie, reprezentacje funkcji czy pojedyncze elementy, np. punkty i asymptoty [5]. Wyniki porównania pozwolą zidentyfikować zalety i ograniczenia wybranych wersji sieci YOLO, co w konsekwencji wskaże potencjalne dalsze kierunki rozwoju zaproponowanego rozwiązania mającego na celu adaptację grafik do potrzeb osób niewidomych. Wykonane badania stanowiąc będą również jeden z kroków w kierunku pełnej automatyzacji procesów związanych z przygotowaniem zadań dla osób z niepełnosprawnościami wzrokowymi, co może przełożyć się na stworzenie samodzielnego narzędzia wspomagającego obecne procesy edukacyjne. Całość wspomnianego rozwiązania ma na celu rozwinięcie współpracy osób widzących i niewidomych, przez co możliwe będzie przełamywanie barier związanych z życiem społecznym i naukowym.

2. Rozwój sieci neuronowych typu YOLO

W uczeniu maszynowym sieci neuronowe typu YOLO są obecnie intensywnie rozwijaną dziedziną. Podstawowe założenie związane z identyfikacją obiektów na obrazach i filmach w czasie rzeczywistym okazało się w dzisiejszych czasach jednym z ważniejszych elementów w powszechnie używanych rozwiązaniach. Pośród wielu algorytmów detekcji, pojawiających się przez lata, sieci te odznaczają się odpowiednią równowagą pomiędzy szybkością a dokładnością identyfikowanych obiektów [1]. Główną miarą pozwalającą na ocenę działania danej wersji sieci jest tzw. miara AP (ang. *average precision*), czyli średnia precyzja. Jest to wartość, której wynik jest wypadkową biorącą pod uwagę trzy oddzielne czynniki. Pierwszy z nich określa stosunek pomiędzy dokładnością a liczbą rozpoznanych obiektów. Duża liczba wykrytych jednocześnie elementów może spowodować, że część z nich zostanie nieprawidłowo zaklasyfikowana, co w sposób naturalny wpływa na osiągnięty rezultat. Druga składowa skupia się na ocenie skuteczności rozpoznawania obiektów wielu kategorii na jednym obrazie. Przy obliczaniu tego czynnika brany jest pod uwagę współczynnik błędu dla każdej klasy z osobna, a końcowa wartość to średnia wszystkich kategorii. Pozwala to na uzyskanie pełniejszego obrazu niż w przypadku, kiedy wszystkie błędy grupowane są jako jedna kategoria. Ostatni z nich określa, z jakim prawdopodobieństwem można stwierdzić, że element znajdujący się na obrazie został rozpoznany poprawnie. Wspomniane prawdopodobieństwo reprezentowane jest przez miarę określaną jako IoU (ang. *Intersection over Union*) i jest istotna z punktu widzenia końcowego wyniku, ponieważ rezultatem działania sieci YOLO jest obraz ze sklasyfikowanymi obiektami zaznaczonymi przez prostokątne obszary określane jako *bounding box*, które reprezentują relatywne położenie obiektu w analizowanej przestrzeni. Na rys. 1 przedstawiony został wpływ wartości prawdopodobieństwa na skuteczność klasyfikacji obiektu. Im wyższa jest wartość IoU, tym większa jest pewność poprawności klasyfikacji.



Rys. 1. Wzór na wyliczenie parametru IoU wraz z przykładowymi wartościami (opracowanie własne)
 Fig. 1. Formula for calculating the IoU parameter with example values (own research)

Historia rozwoju sieci YOLO rozpoczęła się w drugiej dekadzie XXI wieku. Pierwsza wersja została przedstawiona w ramach konferencji CVPR 2016 (*2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*) [6]. Nowatorstwo zaprezentowanego podejścia polegało na fakcie, że do przeprowadzenia klasyfikacji wystarczyła jedna analiza obrazu przez sieć. Od tej cechy wzięły się jednocześnie nazwa oraz skrót utożsamiany później z tą gałęzią rozwoju sieci neuronowych. Pomimo swojego nowatorstwa pierwsza wersja miała również pewne ograniczenia, m.in. w liczbie jednocześnie wykrywanych elementów danej klasy, co utrudniało detekcję sąsiadujących ze sobą obiektów tego samego typu. Wynik miary AP, czyli średniej dokładności dla YOLOv1, wyniósł 63,4% dla ówczesnego modelowego zbioru danych *PASCAL VOC*. Druga wersja, opublikowana w ramach konferencji CVPR 2017 (*2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*) [7], naprawiła niektóre problemy YOLOv1, wprowadzając m.in. zmianę architektury sieci, jednocześnie zachowując przy tym dotychczasową szybkość detekcji. Oprócz tego wprowadzono wiele zmian związanych z procesem nauki sieci, m.in. możliwe było wykorzystanie obrazów o różnych rozmiarach w procesie trenowania. Poprawie uległa średnia dokładność, gdzie wersja YOLOv2 uzyskała wynik 78,6% na tym samym modelowym zbiorze danych. YOLOv3 [8] opublikowane zostało w czasopiśmie ArXiv w roku 2018 i wprowadzało kolejne zmiany związane z działaniem sieci oraz jej architekturą. Ważną zmianą, o której należy wspomnieć, jest działanie *bounding box*. W przeciwieństwie do poprzednich wersji, gdzie każdy wykryty obiekt miał tylko jeden prostokątny obszar o czterech współrzędnych określających jego położenie w przestrzeni, tym razem zdecydowano się na wykorzystanie regresji logicznej. Nowe działanie polegało na wyznaczeniu przez sieć kilku potencjalnych lokalizacji i wyborze tej z najwyższym prawdopodobieństwem (IoU) przy jednoczesnym odrzuceniu pozostałych. Trzecia wersja sieci uzyskała wynik AP na poziomie 36,2% oraz AP₅₀ równy 60,6%. Są to wyniki niższe niż otrzymywane przez wcześniejsze wersje, ale było to spowodowane zmianą modelowego zbioru danych z *PASCAL VOC* na Microsoft COCO [9], który od tego momentu stał się podstawowym zbiorem testowym. Wprowadzona została również nowa miara AP₅₀, która określała skuteczność wykrywania obiektów na poziomie prawdopodobieństwa (IoU) wyższym niż 0,5. Kolejna wersja opublikowana została po 2 latach, czyli w 2020 roku, w czasopiśmie ArXiv [10]. Ze względu na fakt, że w publikacji nie uczestniczyli ci sami autorzy co w poprzednich wersjach, społeczność początkowo sceptycznie podchodziła do nowego rozwiązania. Przedstawione rozwiązanie zostało po czasie zaakceptowane jako oficjalna kontynuacja rozwoju, m.in. dlatego, że zachowała wszystkie wyróżniające się cechy poprzedników, usprawniając jednocześnie proces uczenia sieci i optymalizację parametrów. Skuteczność sieci na zbiorze testowym MS COCO wyniosła 43,5% dla AP oraz 65,7% dla AP₅₀. Kilka miesięcy później pojawiła się wersja piąta, ale tym razem nie została poparta publikacją, pojawiając się na serwisie Github [11], a autorem był założyciel i CEO firmy Ultralytics. Wśród

nowości YOLOv5 warto wymienić stworzenie wersji mobilnych sieci dla systemów iOS oraz Android. Przeskalowano i podzielono również całe rozwiązanie na sieci pięciu różnych wielkości, tak aby można było dopasować je do swoich potrzeb, i możliwości środowiska, na którym są używane. Każda z nich różniła się złożonością, przez co możliwe było użycie YOLOv5 na wielu urządzeniach z uwzględnieniem ich parametrów. Wynik średniej precyzji ukształtował się na poziomie 55,8%. Rok po opublikowaniu wersji czwartej w ramach konferencji CVPR 2021 (2021 *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*) przedstawiono Scaled-YOLOv4 [12], którego nowym aspektem był fakt możliwości skalowania modelu. Dawała ona wybór twórcy danego modelu, czy preferuje on większą precyzję, rezygnując z szybkości, lub mniejszą dokładność przy dużej prędkości działania. Najlepiej obrazuje to parametr AP, który dla wersji skupiającej się na zmniejszeniu czasu detekcji wynosił 22%, natomiast dla większej precyzji 56%. Dalszy rozwój zaowocował w nowe podejścia opublikowane w czasopiśmie ArXiv: YOLOR [13] w maju 2021 roku oraz YOLOX [14] w lipcu 2021 roku. W obu podejściach zbadane zostały zmiany podstawowych koncepcji znanych dotychczas. W przypadku YOLOR wykorzystano rozwiązanie oparte na podziale zadań, gdzie w sieci głównej wydzielane zostały podsieci odpowiedzialne za wykonanie konkretnych czynności, tj. klasyfikacja oraz detekcja. Te zmiany pozwoliły uzyskać średnią precyzję AP na poziomie 55,4% oraz AP₅₀ wynoszące 73,3%. Drugie podejście, czyli YOLOX, wprowadzało zmiany związane z optymalizacją oraz działaniem detekcji, która została podzielona na dwa czynniki: pewność klasyfikacji oraz dokładność lokalizacji. Wynik AP tego rozwiązania wyniósł 50,1%. W 2022 roku w czasopiśmie ArXiv opublikowane zostały trzy kolejne wersje sieci: YOLOv6 [15], YOLOv7 [16], DAMO-YOLO [17]. Wszystkie, tak samo jak poprzednie, wprowadzały zmiany w dotychczasowej architekturze, natomiast każda z osobna miała swoje indywidualne cechy odróżniające ją od pozostałych. W pierwszej z nich przedstawiono nowe straty regresji i klasyfikacji. Pozwoliło to osiągnąć wyniki na poziomie AP równym 52,5% oraz AP₅₀ wynoszącym 70%. Druga z wymienionych wersji skupiała się na poprawie dokładności, nie rezygnując tym samym z szybkości, uzyskując średnią precyzję AP równą 55,9% i AP₅₀ wynoszącą 73,5%. Ostatnia ze wspomnianych wersji wprowadzała zmiany m.in. w procesie uczenia, opierając się na modelu szkolnym, gdzie początkowo nauczyciel przekazuje wiedzę uczniom, a ci następnie sami starają się ją utrwalić. Średnia precyzja wynosi w tym przypadku 50%. Wersje sieci opublikowane w 2023 roku to YOLOv8 [18] oraz YOLO-NAS [19]. Wersja ósma, stworzona ponownie przez firmę Ultralytics, oprócz nowości dodanych w ramach YOLOv5 wprowadziła m.in. podział zadań, czyli wykorzystanie jednego rozwiązania do wielu zagadnień związanych z wizją komputerową, takich jak segmentacja oraz detekcja. Wynik AP w tym przypadku wynosił 53,9%. Druga ze wspomnianych wersji to rozwiązanie stworzone przez firmę Deci, specjalizującą się w tworzeniu oprogramowania opartego na pracy ze sztuczną inteligencją. Wersja skupiała się na

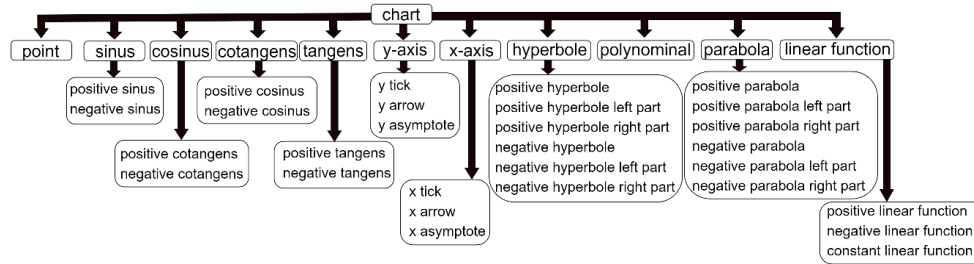
kilku aspektach, tj. wykrywanie małych obiektów oraz dokładność lokalizacji, przez co możliwe było ich zastosowanie m.in. w systemach brzegowych. Wynik AP dla tej wersji to 52,2%. Od 2020 roku rozwijane było rozwiązanie nazwane PP-YOLO, którego wersje PP-YOLO [20], PP-YOLO2 [21] oraz PP-YOLOE [22] publikowane były w ramach czasopisma AvXiv. Zmiany wprowadzane w tym kierunku miały naturalny wpływ na całą oficjalną dystrybucję głównej sieci YOLO. Ostatnią wersją, jaka ukazała się do tej pory, jest YOLOv9 [23], opisana w czasopiśmie AvXiv z roku 2024. Wprowadzone w tej wersji zmiany w architekturze sieci pozwoliły m.in. na zmniejszenie obliczeń koniecznych do uzyskania satysfakcjonujących rezultatów w porównaniu z poprzednimi iteracjami. Wyniki, jakie udało się osiągnąć dla miar średniej precyzji, to AP na poziomie 55,6% oraz dla AP_{50} wynoszące 72,8%.

W niniejszej publikacji wybranych zostało kilka z opisanych powyżej sieci w celu porównania skuteczności zastosowania ich w kontekście analizy grafik przedstawiających wykresy matematyczne. Wyselekcjonowane wersje to: YOLOv5, YOLOv6, YOLOv7, YOLOv8, YOLO-NAS oraz YOLOv9.

3. Metodyka badań

Ze względu na brak istniejących zbiorów danych zawierających odpowiednie obrazy badania podzielono na kilka etapów, z których początkowe skupiały się na dekompozycji elementów zawartych na wykresach matematycznych oraz wygenerowaniu i przygotowaniu bazy wiedzy. Końcowe prace polegały na trenowaniu, weryfikacji skuteczności i ocenie przydatności danej wersji sieci w rozpatrywanym kontekście.

Na początku badań wykonana została dekompozycja informacji graficznej zawartej na wykresach na podstawowe elementy istotne z punktu widzenia dalszego wykorzystania modeli wynikowych. Obrazy podzielono na najmniejsze możliwe do identyfikowalnej jednostki, które w dalszych pracach reprezentowały klasę rozpoznawaną przez sieć neuronową. Dekompozycja zakładała podejście od ogółu do szczegółu, gdzie pierwszym elementem był zawsze wykres matematyczny. Wykonany podział na klasy przedstawiony został na rys. 2.

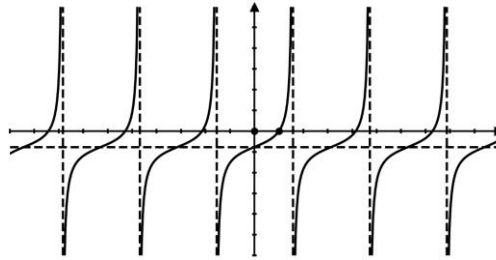


Rys. 2. Dekompozycja wykresów na elementy (opracowanie własne)

Fig. 2. Decomposition of charts into elements (own research)

Analizując gałęzie zaproponowanej dekompozycji, można zauważyć pewne klasy, które wynikają bezpośrednio z potrzeby dostosowania rozwiązania do potrzeb osób niewidomych. Mowa tutaj konkretnie o podziale zaproponowanym m.in. dla wykresów paraboli oraz hiperboli, gdzie wykres z dodatnim i ujemnym współczynnikiem dodatkowo rozdzielony został na poszczególne części. Jest to umotywowane podejściem polegającym na późniejszej dywersyfikacji opisu elementu na obrazie w zależności od potrzeb ucznia. Przykładowo wykres funkcji bardzo często wymaga dodania osobnej deskrypcji dla każdego z ramion paraboli lub hiperboli. Przedstawiona dekompozycja stanowiła podstawę dalszych prac, szczególnie w przypadku weryfikacji średniej precyzji sieci.

Drugi krok całej metodologii badań opierał się na przygotowaniu zbiorów danych, dzięki którym możliwe było wytrenowanie modeli opartych na wybranych wersjach sieci YOLO. W tym celu przygotowane zostały skrypty generujące obrazy w formacie *.png* w języku *Python* dla każdego z wybranych rodzajów wykresu oraz dla pojedynczych elementów na nich zawartych. W trakcie tego procesu zachowana została zasada, w myśl której część zbioru danych powinna zawierać nieprawidłowe lub zniekształcone dane, tak aby zapobiec błędom w nauce sieci tylko na idealnych przypadkach. Rozkład procentowy danych nieprawidłowych wynosił 10% całego zbioru danych. Końcowa kolekcja zawierała 14 000 obrazów, gdzie każda klasa reprezentowana była przez minimum 1500 wystąpień. Ostatnim krokiem w procesie przygotowywania danych było nadanie etykiet (ang. *label*) wszystkim obiektom znajdującym się na rysunkach za pomocą narzędzi współpracujących z formatem rozpoznawanym przez sieci YOLO. Był to jeden z krytycznych etapów, ponieważ od dokładności etykiet w dużej mierze zależą uzyskane wyniki końcowe. Tak przygotowany zbiór podzielony został na podzbiory odpowiedzialne za trenowanie i weryfikację postępów sieci. Przykładowy wykres znajdujący się w omawianych obrazach przedstawiono na rys. 3



Rys. 3. Obraz z przygotowanych zbiorów danych przedstawiający wykres tangensa (opracowanie własne)
 Fig. 3. Image from the prepared datasets representing a tangent plot (own research)

Cały opisany powyżej etap pozwolił przejść do procesu uczenia sieci na przygotowanych danych. Stanowiskiem badawczym był komputer stacjonarny o następujących parametrach: procesor *AMD Ryzen 9 3950X 16-Core*, pamięć *RAM 128 GB*, karta graficzna *NVIDIA GeForce 3090Ti*. Pozwoliło to na wykorzystanie architektury o najbardziej skomplikowanej budowie w przypadku sieci, które umożliwiały taki wybór.

4. Przeprowadzone badania

Pierwszy etap badań oparty został na weryfikacji, jaka wersja sieci osiągnie najlepsze wyniki średniej precyzji AP_{50} . Każda z nich trenowana była przez 10 epok, czyli iteracji, w których YOLO miało możliwość zapoznania się ze wszystkimi obrazami zawartymi w zbiorze danych. Po każdej z nich dokonywana była walidacja postępów. Wyniki pierwszego etapu badań przedstawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1

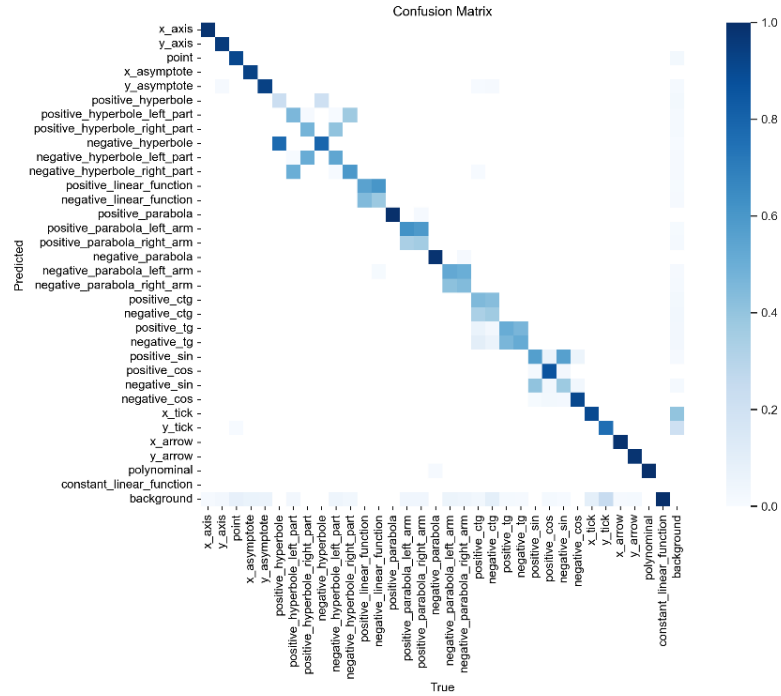
Porównanie precyzji klasyfikacji sieci YOLO po 10 epokach

Wersja	Średnia dokładność – AP_{50}
YOLOv5	0,714
YOLOv6	0,591
YOLOv7	0,563
YOLOv8	0,700
YOLO-NAS	0,679
YOLOv9	0,687

Źródło: opracowanie własne.

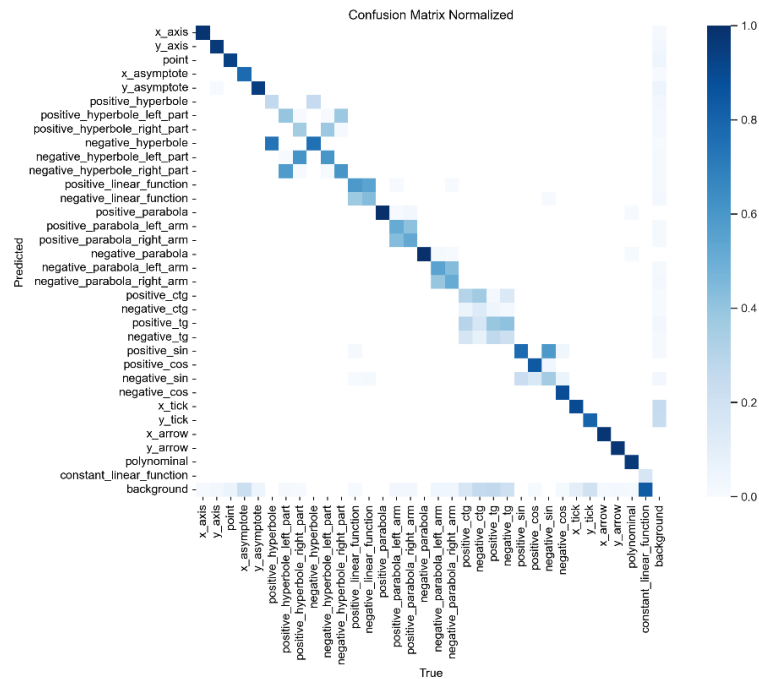
Z uzyskanych rezultatów wynika, że na przygotowanym zbiorze danych najlepiej poradziły sobie sieci YOLOv5 oraz YOLOv8. Bardzo niskim wskaźnikiem średniej precyzji cechują się natomiast sieci YOLOv6 oraz YOLOv7. Jednym z powodów uzyskania takich rezultatów mógł być relatywnie krótki czas treningu, wyznaczony jako 10 epok.

W drugim etapie badań przeanalizowane zostały macierze błędów (zaprezentowane na rys. 4 oraz rys. 5) dla wersji, które osiągnęły najlepsze rezultaty, czyli w omawianym przypadku YOLOv5 oraz YOLOv8.



Rys. 4. Macierz błędu dla YOLOv5 (opracowanie własne)

Fig. 4. Confusion matrix for YOLOv5 (own research)



Rys. 5. Macierz błędu dla YOLOv8 (opracowanie własne)

Fig. 5. Confusion matrix for YOLOv8 (own research)

Rozpoczynając analizę od wersji YOLOv5, można zauważyć, że większość klas uzyskała bardzo dobre wyniki średniej precyzji. Mowa tutaj m.in. o osiach x oraz y , punktach, asymptotach i wielomianach. Problematiczne klasy skupione są głównie wokół reprezentacji funkcji, tj. parabol, hiperboli i funkcji trygonometrycznych. Podczas analizy kolejno każdej ze wspomnianych grup dla parabol problematyczny okazał się podział na lewe i prawe ramię paraboli w przypadku tych o zarówno dodatnim, jak i ujemnym współczynniku. Sieć bardzo często myliła jedną klasę z drugą, co można zauważyć na przekątnej macierzy, w której znajdują się cztery pola o różnych odcieniach niebieskiego. Z pozytywnych aspektów tej grupy warto zaznaczyć, że YOLOv5 bardzo dobrze sprawdziło się w rozróżnianiu parabol o dodatnim i ujemnym współczynniku. Drugą kategorią, w której sieć napotkała problemy, były hiperbole, co może być spowodowane tym, jak wygląda wykres takiej funkcji, ponieważ poprawna wizualizacja zawsze obejmuje dwie ćwiartki układu współrzędnych. Tutaj zarówno w przypadku całej reprezentacji, jak i prawej oraz lewej części występowały problemy ze skutecznością klasyfikacji. Ostatnia grupa, która okazała się problematyczna, to funkcje trygonometryczne. Z negatywnych aspektów należy zauważyć, że najgorsze wyniki osiągnęły klasy związane z tangensem i cotangensem, lepiej wygląda sytuacja w przypadku sinusa, natomiast najlepszy wskaźnik udało się uzyskać dla cosinusa. Takie rezultaty mogą wynikać z poziomu skomplikowania funkcji trygonometrycznych i z dużego podobieństwa, jakie pomiędzy nimi występuje. Mimo niektórych wyników można uznać, że sieć dobrze poradziła sobie ze zbiorem danych uczących.

Sieć YOLOv8 również miała problemy w przypadku klas wymienionych powyżej, natomiast należy zauważyć, że dużo gorzej wypadają wyniki średniej precyzji dla funkcji trygonometrycznych, gdzie nie występuje już żadna klasa z dobrym współczynnikiem tak jak w przypadku cosinusa dla YOLOv5. Wyniki klas związanych z parabolami i hiperbolami prezentują się podobnie dla obu wersji sieci.

5. Podsumowanie

W publikacji przedstawiona została krótka historia rozwoju sieci neuronowych typu YOLO oraz zbadane zostały możliwości zastosowania jej wersji w kontekście adaptacji informacji graficznej dostosowanej do potrzeb osób niewidomych. Uzyskane wyniki pozwalają na kontynuację prac badawczych, które wskażą odpowiednią wersję sieci, która sprawdzi się we wszystkich przypadkach związanych z wykresami matematycznymi. W przeprowadzonych eksperymentach najlepsze wyniki osiągnęły wersje YOLOv5 oraz YOLOv8, co na obecny moment pozwala na wytyczenie kolejnych etapów rozwoju w celu utworzenia kompletnego

zautomatyzowanego rozwiązania związanego z adaptacją materiałów. Sieci wykorzystane w ramach badań podlegać będą dalszym analizom oraz zweryfikowany zostanie wpływ parametrów związanych z treningiem na uzyskiwaną dokładności klasyfikacji. Wśród tych parametrów znajdować się będą m.in. liczba epok oraz optymalizatory nauki.

Uzyskane w publikacji modele mogą już na tym etapie zostać wykorzystane w dalszych pracach jako punkt wyjściowy narzędzia automatyzującego proces adaptacji materiałów do potrzeb osób niewidomych. Wspomniane modele pozwolą finalnie na stworzenie programu, w którym nauczyciele będą mogli dowolnie edytować parametry związane ze skanowanymi obrazami z podręczników szkolnych. Przyspieszy to tym samym proces, który obecnie jest bardzo czasochłonny w przypadku pracy w klasach integracyjnych zakładających współpracę uczniów widzących i niewidomych.

Z negatywnych aspektów należy wspomnieć, że wyniki uzyskane dla niektórych klas wymagają zdecydowanej poprawy, a mowa tutaj m.in. o parabolach, hiperbolach i funkcjach trygonometrycznych. Przed przystąpieniem do tworzenia programu, mającego służyć jako edytor, należy poprawić wyniki uzyskane dla tych elementów. Może to zostać osiągnięte przez zwiększenie zbioru danych dla problematycznych klas oraz dywersyfikację przypadków, z uwzględnieniem liczby przykładów, w których występują dane błędne lub zniekształcone.

Podsumowując, można stwierdzić, że opisywane i zbadane sieci znajdują swoje zastosowanie w kontekście opisanym w artykule, ale wymagają one dalszego rozwoju i prac związanych z ich dokładnością, tak aby mogły one być wykorzystane w procesach związanych z edukacją.

Bibliografia

1. Diwan T., Anirudh, G., Tembhurne J.V.: Object detection using YOLO: challenges, architectural successors, datasets and applications. *Multimed Tools Appl* 82, 9243–9275 (2023).
2. Pan Y.: Different Types of Neural Networks and Applications: Evidence from Feedforward, Convolutional and Recurrent Neural Networks. *Highlights in Science, Engineering and Technology*. 85. 247-255 (2024).
3. Casas E., Ramos L., Bendek E., Rivas-Echeverría F.: "Assessing the Effectiveness of YOLO Architectures for Smoke and Wildfire Detection", in *IEEE Access*, vol. 11, pp. 96554-96583, 2023, DOI: 10.1109/ACCESS.2023.3312217
4. Li R., Li Y., Qin W., Abbas A., Li S., Ji R., Wu Y., He Y., Yang J.: Lightweight Network for Corn Leaf Disease Identification Based on Improved YOLO v8s. *Agriculture*. 2024; 14(2):220.
5. Maćkowski M., Brzoza P., Kawulok M., Meisel R., Spinczyk D.: Multimodal Presentation of Interactive Audio-Tactile Graphics Supporting the Perception of Visual Information by Blind People. *ACM Trans. Multimedia Comput. Commun. Appl.* 19, 5s, Article 167 (October 2023).

6. Redmon J., Divvala S., Girshick R., Farhadi A.: "You Only Look Once: Unified, Real-Time Object Detection", 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Las Vegas, NV, USA, 2016, pp. 779-788.
7. Redmon J., Farhadi A.: "YOLO9000: Better, Faster, Stronger", 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Honolulu, HI, USA, 2017, pp. 6517-6525.
8. Redmon J., Farhadi A.: YOLOv3: An Incremental Improvement. Computer Science, arXiv: 1804.02767 (2018)
9. Lin T., Maire M., Belongie S.J., Hays J., Perona P., Ramanan D., Dollár P., Zitnick, C.L.: Microsoft COCO: Common Objects in Context. European Conference on Computer Vision (2014).
10. Bochkovskiy A., Wang C., Liao, H.M.: YOLOv4: Optimal Speed and Accuracy of Object Detection. ArXiv, abs/2004.10934 (2020).
11. Źródło: <https://github.com/ultralytics/yolov5>
12. Wang C., Bochkovskiy A., Liao, H.M.: Scaled-YOLOv4: Scaling Cross Stage Partial Network. 2021 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 13024-13033 (2020).
13. Wang C.Y., Yeh I.H., Liao H.Y.M.: You only learn one representation: Unified network for multiple tasks. arXiv 2021, arXiv:2105.04206.
14. Ge Z., Liu S., Wang F., Li Z., Sun, J.: Yolox: Exceeding Yolo series in 2021. arXiv 2021, arXiv:2107.08430.
15. Li C., Li L., Jiang H., Weng K., Geng Y., Li L., Ke Z., Li Q., Cheng M., Nie W., Li Y., Zhang B., Liang Y., Zhou L., Xu X., Chu X., Wei X., Wei X.: YOLOv6: A Single-Stage Object Detection Framework for Industrial Applications. ArXiv, abs/2209.02976 (2022).
16. Wang C.Y., Bochkovskiy A., Liao H.Y.M.: YOLOv7: Trainable Bag-of-Freebies Sets New State-of-the-Art for Real-Time Object Detectors. ArXiv: 2207.02696 (2022).
17. Xu X., Jiang Y., Chen W., Huang Y., Zhang Y., Sun X.: DAMO-YOLO: A Report on Real-Time Object Detection Design. arXiv 2022, arXiv:2211.15444.
18. Źródło: <https://github.com/ultralytics/ultralytics>
19. Źródło: <https://github.com/Deci-AI/super-gradients>
20. Long X., Deng K., Wang G., Zhang Y., Dang Q., Gao Y., Shen H., Ren J., Han S., Ding E., Wen S.: PP-YOLO: An Effective and Efficient Implementation of Object Detector. ArXiv, abs/2007.12099 (2020).
21. Huang X., Wang X., Lv W., Bai X., Long X., Deng K., Dang Q., Han S., Liu Q., Hu X., Yu D., Ma Y., Yoshie O.: PP-YOLOv2: A Practical Object Detector. ArXiv, abs/2104.10419 (2021).
22. Xu S., Wang X., Lv W., Chang Q., Cui C., Deng K., Wang G., Dang Q., Wei S., Du Y., Lai B.: PP-YOLOE: An evolved version of YOLO. ArXiv, abs/2203.16250 (2022).
23. Wang C., Yeh I., Liao H.: YOLOv9: Learning What You Want to Learn Using Programmable Gradient Information. ArXiv, abs/2402.13616 (2024).

PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI SIECI NEURONOWYCH TYPU YOLO W PROCESIE ADAPTACJI GRAFIK DOSTOSOWANYCH DO POTRZEB OSÓB NIEWIDOMYCH

Streszczenie

Publikacja skupia się na weryfikacji skuteczności sieci YOLO (*You Only Look Once*) w kontekście adaptacji tradycyjnych materiałów edukacyjnych do formy elektronicznej, ze szczególnym uwzględnieniem osób niewidomych. Mimo istnienia wielu rozwiązań wspomagających osoby z dysfunkcjami wzroku adaptacja grafik w dziedzinach ścisłych nadal jest problematyczna. Szczególną trudnością jest przekazywanie informacji wizualnych, które są powszechne w edukacji matematycznej. W odpowiedzi na te wyzwania skuteczne okazać się może wykorzystanie uczenia maszynowego, które staje się coraz bardziej znaczące w nowoczesnych rozwiązaniach. Szczególne miejsce w tej dziedzinie zajmują sieci neuronowe typu YOLO, znane z szybkiej i dokładnej analizy obrazów w czasie rzeczywistym. Potencjał tych sieci nie został jeszcze w pełni zweryfikowany w kontekście adaptacji grafik dla osób niewidomych. Przeprowadzone badania pozwoliły określić skuteczność wybranych wersji YOLO w filtrowaniu informacji i rozpoznawaniu istotnych elementów na wykresach matematycznych, tj. osie, funkcje czy asymptoty. Dzięki temu zidentyfikowano zalety i ograniczenia wybranych do porównania wersji sieci oraz wskazano dalsze potencjalne kierunki rozwoju w adaptacji grafik do formy cyfrowej dla osób niewidomych. Pełna automatyzacja procesów związanych z przygotowaniem materiałów dla osób z niepełnosprawnościami wzrokowymi może przyczynić się do stworzenia samodzielnego narzędzia wspomagającego nauczycieli oraz uczniów w procesie przekazywania i zdobywania wiedzy.

Słowa kluczowe: dostępność, adaptacja informacji graficznej, sztuczna inteligencja, klasyfikacja obiektów, uczenie maszynowe

COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF YOLO-TYPE NEURAL NETWORKS IN THE PROCESS OF ADAPTING GRAPHICS ADJUSTED TO THE NEEDS OF BLIND PEOPLE

Abstract

The publication focuses on verifying the effectiveness of the YOLO (*You Only Look Once*) network in the context of adapting traditional educational materials to electronic form, with a particular focus on blind people. Despite the existence of many solutions to assist visually impaired people, the adaptation of graphics in the sciences is still problematic. Communicating visual information, which is common in mathematics education, is particularly difficult. In response to these challenges, the use of machine learning, which is becoming increasingly prominent in modern solutions, can be effective. YOLO neural networks, known for their fast and accurate analysis of images in real time, have a special place in this field. The potential of these networks has not yet been fully validated in the context of graphic adaptation for blind people. The research carried out made it possible to determine the effectiveness of selected versions of YOLO in filtering information and recognising relevant elements in mathematical graphs, i.e. axes, functions or asymptotes. This identified the advantages and limitations of the versions selected for comparison, and pointed to further potential developments in adapting graphs to digital form for blind people. Full automation of the processes involved in preparing materials for visually impaired people can contribute to the creation of an automated tool to assist teachers and students in the process of imparting and acquiring knowledge.

Keywords: accessibility, adaptation of graphical information, artificial intelligence, object classification, machine learning

Maurycy KEMPA¹, Jacek REINER²

LASER TRANSMISSION WELDING FOR POLYMER JOINING

Introduction

Technical developments are placing increasing demands on designed structures. Modern metal alloys offer high mechanical strength, while widely used polymeric materials show high resistance to aggressive environments. These desirable characteristics of both groups of materials have led to demand for making dissimilar joints. Therefore, new methods of processing and process guidance are also an interesting direction of development. In this area, laser technologies show great potential, offering high flexibility and easy automation of the process. One of such methods is relatively new technology of transmission laser welding, which makes it possible to obtain strong joints in mono- and dissimilar materials.

The purpose of the work is to practically test the capabilities of LTW using a Nd:YAG disk laser. The research includes similar joints made with PMMA, strength tests and microscopic analysis. The next step is to determine the effect of process parameters on weld formation. A final evaluation of the welds and the breaking force allows the results to be compared with a competing adhesive bonding method.

LTW operating principle

Laser Transmission Welding is a non-contact method of joining materials in which radiation energy is emitted to the boundary of the joined parts. The resulting heat plasticizes and then melts the materials, causing them to be permanently mechanically and chemically joined [2]. A visualisation of the method is shown in Fig.1. It is necessary to apply pressure, which promotes mixing of the molten materials, increases surface contact and cuts off air access to the liquid material. The most important feature is the transmission of the top layer, which determines the

penetration ability for a given wavelength. In addition, radiation may not be properly delivered to the absorbing part due to scattering in the first element or absorption on inner impurities. The selection of materials with the right properties is very important and strictly dependent on the laser source used.

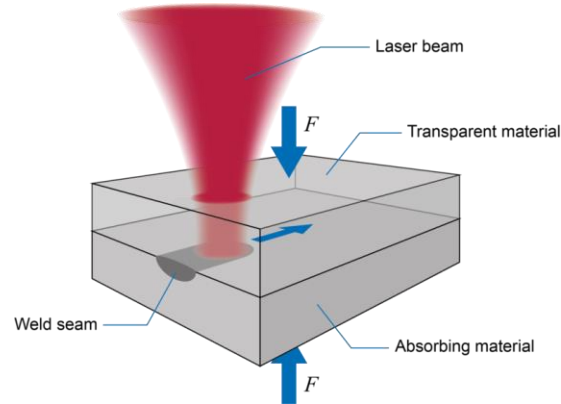


Fig. 1. Principle of LTW technology

Rys. 1. Schemat działania metody LTW

Source: Laserline GmbH. *Plastic Welding*. <https://www.laserline.com/en-int/laser-welding-plastic/> [4].

An interesting area of research is to investigate the effect of surface preparation on the quality of dissimilar joints. This way, it is possible to modify the absorptivity and increase the surface area on which the bonding of materials occurs. In this regard, worth mentioning is the modification of roughness by grinding or sandblasting, but also precision laser processing or even making periodic structures on the metal surface (LIPSS). Prior etching of the metal surface, similarly for adhesive bonds, can also make a significant difference.

Materials and methods

Sample used

Samples of 50 x 20 mm were prepared for testing - 120 transparent (2 mm thick) and 40 coloured black (3 mm thick). The samples are factory-protected with a film, which must be removed before the process, not to interfere with the results. The material from which the samples were made was produced by extrusion, which has an impact on the properties – see Table 1 for a comparison. The plastic produced from liquid monomer is not suitable for LTW applications. The product is sold under a number of trade names including Plexiglas®, Perspex® and Acrylon®, but the main ingredient is always poly(methyl methacrylate). Depending on the manufacturer, there may also be additives of other polymers from the polyacrylate group.

Table 1

Comparison of PMMA properties depending on the manufacturing method

Property	Plexiglas® G (cast), 6 mm	Plexiglas® MC (extruded), 6 mm
Mechanical properties		
Modulus of longitudinal elasticity	3.1 Gpa	
Tensile strength	72.4 Mpa	70.3 Mpa
Compressive strength	124 Mpa	110 Mpa
Bending strength	110 Mpa	103 Mpa
Notched impact strength (Izod)	0.63 kJ/m ²	
Unnotched impact strength (Charpy)	29.4 kJ/m ²	
Rockwell hardness	M-100	M-90
Elongation at break	4,9%	4,5%
Physical properties		
Density	1.19 g/cm ³	
Water absorption	0,2%	0,3%
Transmission (visible range)	92%	
Refractive index	1,49	
Thermal properties		
Forming temp.	143 – 182 °C	135 – 177 °C
Maximum continuous operating temp.	82 – 93 °C	77 – 88 °C
Specific heat	1.26 J/g*K	
Thermal conductivity	0.187 W/m*K	

Source: Altuglas International Arkema. Plexiglas® general information and physical properties [1].

Workstation

The research was performed on a welding station equipped with a Fanuc M-710iC70 robot. A Trumpf TruDisk 8001 disk laser with a wavelength of 1030 nm was used along with a Trumpf PFO-33 scanning head. The beam had a top-hat profile with known parameters – Fig. 2. Microscopic observations were carried out on a Keyence VH-Z20R with a maximum magnification of 200x. Optical measurements of the welds were made on a Keyence VHX-600 coupled to the microscope. An Instron 5944 2kN testing machine and Instron Bluehill software were used to test the breaking force of the specimens.

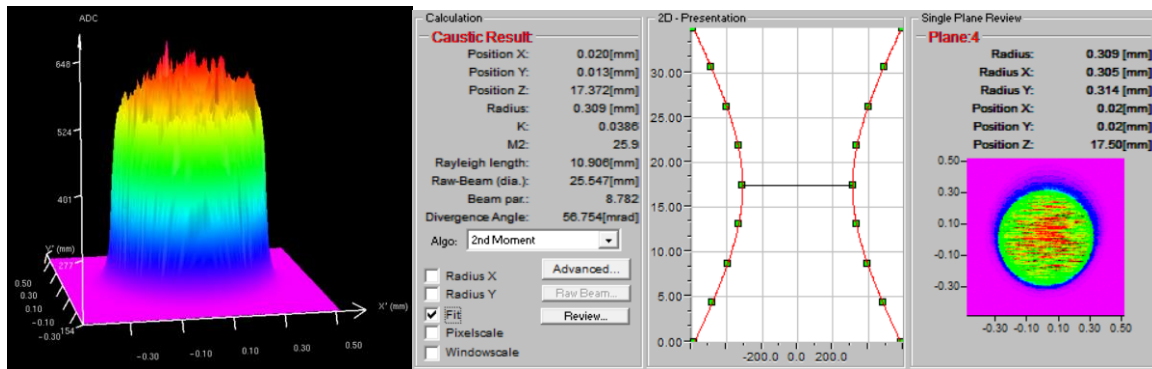


Fig. 2. Beam caustics determined for 500 W power using Primes Laser Diagnostics Software

Rys. 2. Kaustyka wiązki wyznaczona dla mocy 500 W za pomocą oprogramowania Primes Laser Diagnostics Software

Source: Own elaboration.

Methodology

Samples were placed in a table-mounted holder in the welding station. Before the process began, extraction was turned on to remove fumes of molten material, and the head optics were protected by a crossjet. The working field was purged with high-pressure air, which affected the cooling rate of the material.

The protective film of PMMA was removed immediately before joining, taking care to keep the surface clean. Joints were made with a length of 20 mm parallel to the shorter side of the samples. The compression was carried out through a bolt clamp, as shown in Fig. 3.

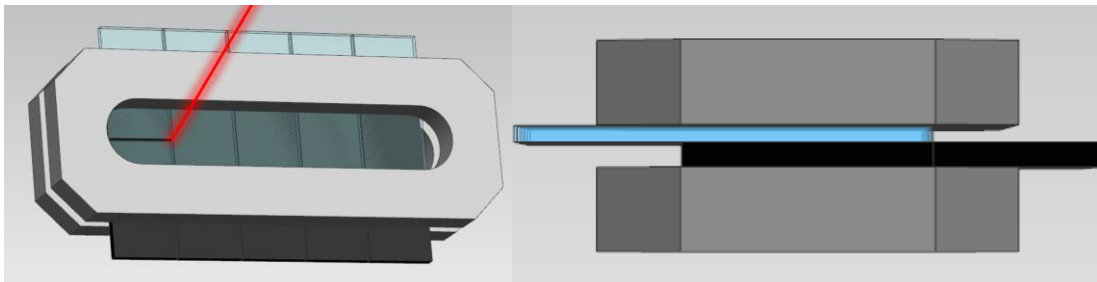


Fig.3. Model of sample configuration in the clamp

Rys. 3. Model konfiguracji próbek w zacisku

Source: Own elaboration

Tensile tests were conducted after the room temperature had stabilized - 30 min after the device was turned on. The tensile speed was 2 mm/min in each case. It was planned to perform two types of specimens – double and single samples, in order to check how the type of stress affects the strength of welds. They are schematically shown in Fig. 3.

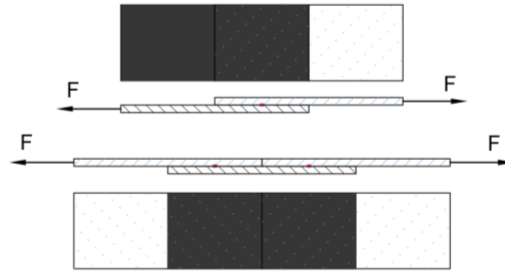


Fig. 3. Visualisation of specimens intended for strength testing. From the top - single and double
 Rys.3 Schemat próbek przeznaczonych do testów wytrzymałościowych. Od góry – pojedyncza i podwójna
 Source: Own elaboration.

In order to observe the depth of remelting, selected samples were prepared for cross sections. The specimens were cut into three pieces and the middle one was selected in which the parameters are stabilized. The surfaces were sanded on both sides with 1000 and 2500 grit sandpaper, resulting in two seam deposits from each weld.

Laser welding

Sets of specimens were positioned in the fixture and subjected to mechanical clamping of 0.5 MPa. The laser beam was focused 1 mm below the surface of the lower element for defocusing. The control test showed high radiation absorption by the black PMMA, causing rapid degradation of the plastic. Since both layers must plasticize to form a weld, uniform energy delivery is required. For this reason, the beam power was kept to an available minimum (160 W) and tests were carried out by varying the scanning speed of the spot. The parameters of the following samples are given in Table 2.

Table 2

Performed tests combinations of black and transparent PMMA, power 160 W

Speed [mm/s].	Sample No.	Breaking force [N].
5	1	220
10	2	225
15	3	323
20	4	177
30	5	267
35	6	346
40	7	130
45	8	217
50	9	194
55	10	-
60	11	722
70	12	863
80	13	583
90	14	227
100	15	241

Welds were formed for all parameters. Sample No. 10 was damaged due to improperly applied pressure. The joints were characterized by a width of 1 mm, no burns and a completely smooth outer surface. An example is shown in Fig.4.

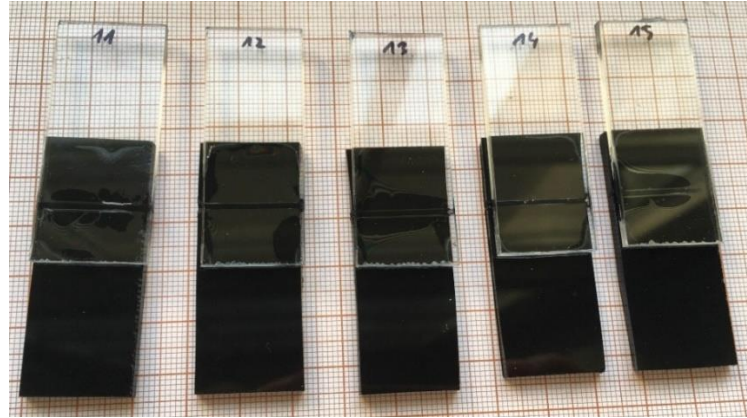


Fig. 4. Despite the highly reflective surface, the absorption of black PMMA was sufficient to create joints. The outer surfaces were intact in every case

Rys. 4. Pomimo wysoce refleksyjnej powierzchni absorpcja czarnego PMMA była wystarczająca do utworzenia spoin. Powierzchnie zewnętrzne były za każdym razem nienaruszone

Source: Own elaboration.

No weld defects were observed on the face side. On the rim side, remelting and a heat affected zone were visible. Scanning speed in the range of 5 - 15 mm/s resulted in complete burn-through of the bottom layer, but subsequent strength tests showed that the joints were able to carry significant loads by only edge seam. A photo of the underside of samples 1 - 5 is shown in Fig. 5. The visible discoloration is not HAZ, but combustion products ejected from the vapour channel during the process.

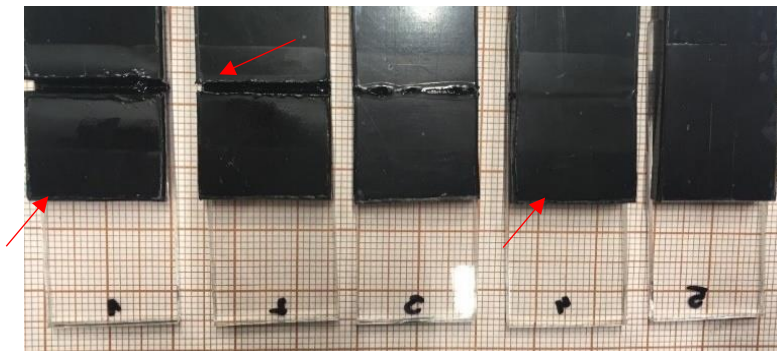


Fig. 5. The underside of samples 1-5; the first three samples were clearly burnt through, in the other two the vapour channel reached at least half the thickness of the bottom layer. All around is visible dust formed in the process

Rys. 5. Spód próbek 1-5; trzy pierwsze próbki zostały przepalone, w pozostałych dwóch kanał parowy sięgał co najmniej do połowy grubości dolnej warstwy. Dookoła widoczny pył powstały w procesie

Source: own elaboration.

Tensile strength tests

In order to check whether the type of stress has a significant effect on the strength, investigation was performed on single and double specimens. To confirm the higher strength of single specimens is due to their geometry, specimens were created with two welds at opposite ends, made with different parameters – Fig. 6. The joints prepared in this way were first tested as double, and after breaking, the resulting single specimen was tested again.



Fig. 6. Double samples with welds created for different parameters
 Rys. 6. Podwójne próbki ze spoinami utworzonymi dla różnych parametrów
 Source: own elaboration.

The results of the maximum forces obtained in this way are compared in Fig. 7. Regardless of the parameters used, single specimens carried higher loads each time. The increase in strength averaged 50%. However, the forces were considerably lower than for single, unloaded specimens (11 - 15), whose values reached more than 800 N. The tests also differed in the nature of stretching and the failure obtained. The development of cracks in loaded specimens was also often audible, which was independent of their type or final force value. On the tensile diagram, such spots have a characteristic saw-shaped appearance.

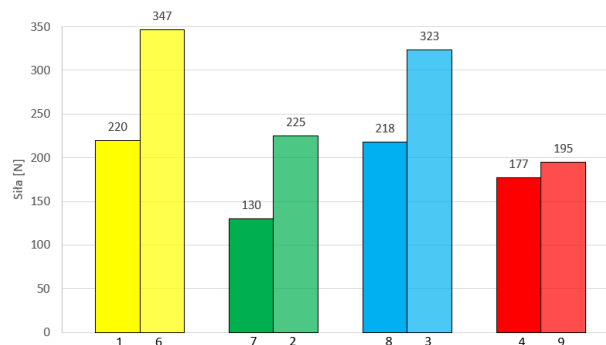


Fig. 7. Graph of the obtained destructive forces for double (dark colors) and single (light colors) samples
 Rys. 7. Wykres uzyskanych sił niszczących dla próbek podwójnych (kolory ciemne) i pojedynczych (kolory jasne)
 Source: own elaboration.

Fig. 8 shows a comparison of the tensile curves of single and double samples. The same colour is used to describe a pair of specimens, originally joined together. The difference in the slope of the lines and the maximum elongation can be clearly seen. The ratio of the averaged directional coefficient of the lines of the single and double specimens was approximately 1.9, while the ratio of the average elongations of the specimens corresponded to the ratio of their lengths before testing. The exact values describing the graphs are presented in the Table 3.

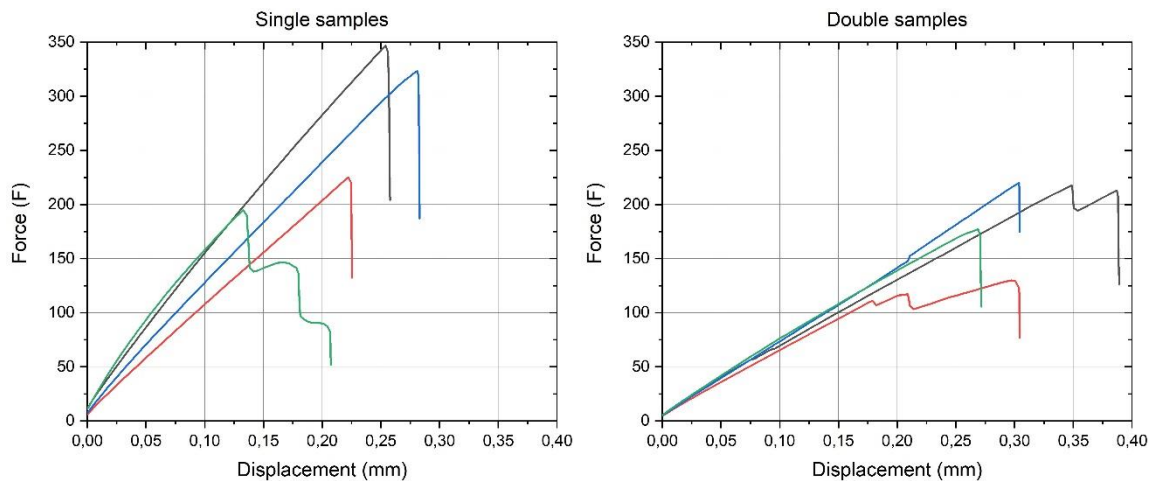


Fig. 8. Comparison of tensile curves obtained for single and double specimens

Rys. 8. Porównanie krzywych rozciągania uzyskanych dla próbek pojedynczych i podwójnych

Source: own elaboration.

The change in directional coefficient for single specimens reflects the previous loading of the material and, as a result its strengthening, occurring due to the straightening of the polymer chains. The static tensile tests are similar in nature to adhesive joints, in which the breaking force of a single specimen is related to the surface covered by glue (for example, ASTM D1002, ASTM D3163, ASTM D3164 standards). The conducted experiment shows that the results obtained under standardized conditions, can significantly deviate from the actual strength of the joint.

Table 3

Characteristic values of tensile curves for samples 1-15

Type of sample	Directional factor	Average force [N]	Average elongation [mm]
Double	640	186	0,32
Single loaded	1218	273	0,24
Single unencumbered	1139	528	0,52

Four different types of failure were noted during the tensile tests. In the first case, the weld was destroyed which was the result of shear force. The second case was the failure of the transparent layer just behind the weld, which was related to internal thermal stresses in the HAZ

and due to microcracking in this region. In single samples, failure appeared at the edge of the transparent PMMA, which was responsible for the complex stress condition and stress accumulation at this spot. This type of failure was characteristic of all joints carrying the highest loads – Fig. 9.

With deep PMMA burnout, breaking point was also observed at the notch formed inside the vapor channel. A presentation of the occurring failure is shown in Fig. 10. Failing to correctly relate a particular breakthrough to its cause can lead to mistaken conclusions about the strength of the joint. During preparation of literature review, papers were found in which the authors did not attach much importance to this analysis. For example, a specimen breakage in the parent material does not mean that the weld has a higher strength than PMMA itself, and the failure probably occurred because of the plastic's susceptibility to bending load. During the experiments, such a case occurred for a load of 863 N, although the force needed to destroy the sample reaches 2.8 kN as it was found during static tensile test.



Fig. 9. Four types of failure observed, from left – on the weld, in the parent material, in the immediate vicinity of the weld and on the vapour channel

Rys. 9. Cztery zaobserwowane rodzaje złomów, od lewej – na spoinie, w materiale macierzystym, w bezpośrednim sąsiedztwie spoiny oraz na kanale parowym

Source: own elaboration.

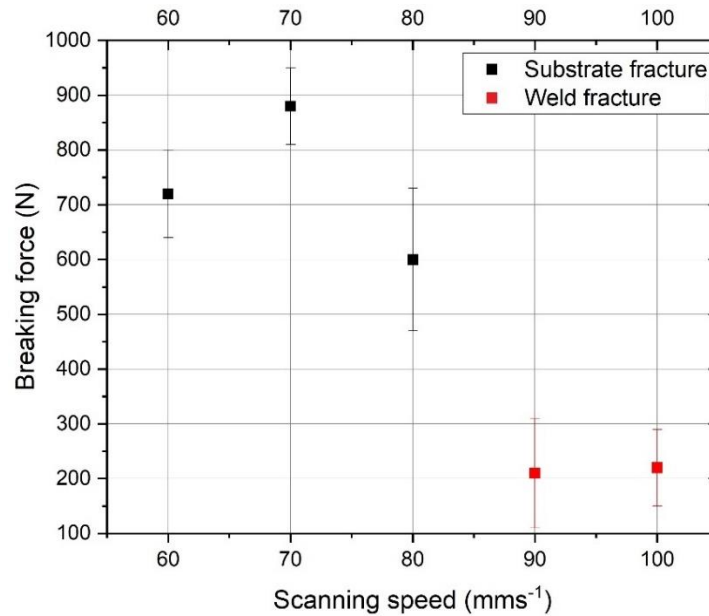


Fig. 10. Breaking forces obtained for samples 11-15
 Rys. 10. Siły zrywające uzyskane dla próbek 11-15
 Source: own elaboration.

The resulting breakthroughs most often had a dull, rough surface, but in some cases locally smooth areas were noted, similar to fatigue beach marks known from metal breakthroughs. An example of such an area is shown in Fig. 11. Smooth areas were also observed with failure that occurred in the parent material along the weld. On the other hand, failure of a single specimen resulted in a classic matte breakthrough.



Fig. 11. Matte breakthrough with a visible area with a smooth surface
 Rys. 11. Przełom matowy z widocznym miejscem o gładkiej powierzchni
 Source: own elaboration.

The welds often showed diffraction of light on the gap between the samples, changing shape depending on the pressure applied. When clamped in the jaws of the testing machine, this effect illustrated the extent to which the specimen was deformed – Fig. 12. This indicates strong pressure between the parts and the presence of internal stresses. A similar effect was obtained by compressing two "fresh" samples, so this is not related to the laser process, but only to the distance

between the layers. It is probably possible to correlate the diffraction patterns with the mechanical parameters of the weld.

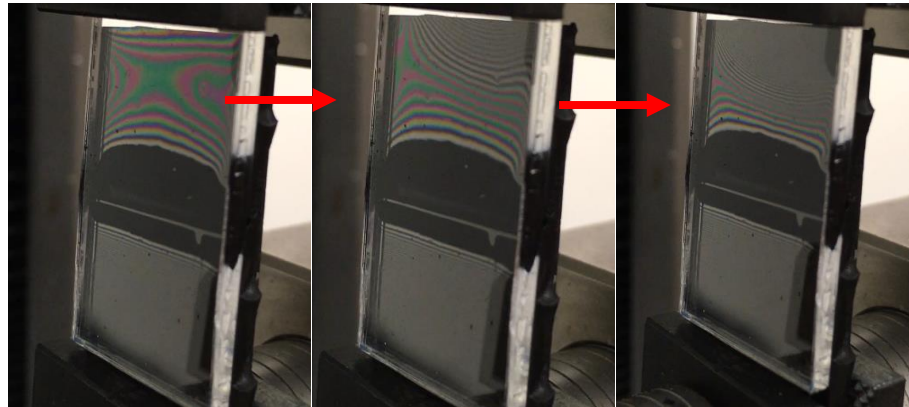


Fig. 12. The diffraction phenomenon on the gap between the samples illustrates the deformation when clamped in the holder

Rys. 12. Zjawisko dyfrakcji na szczelinie pomiędzy próbkami obrazuje odkształcenia przy mocowaniu w uchwycie
Source: own elaboration.

In further studies, scanning speeds in the range of 60 - 80 mm/s were used, which significantly limited the depth of the vapor channel. Using a microscope, the profile was determined and the channel made in the absorbing layer was measured. The results are shown in Fig. 13. The average depth of the six measurements was 867 μm and reached its highest value at the beginning of the path, before the process stabilized.

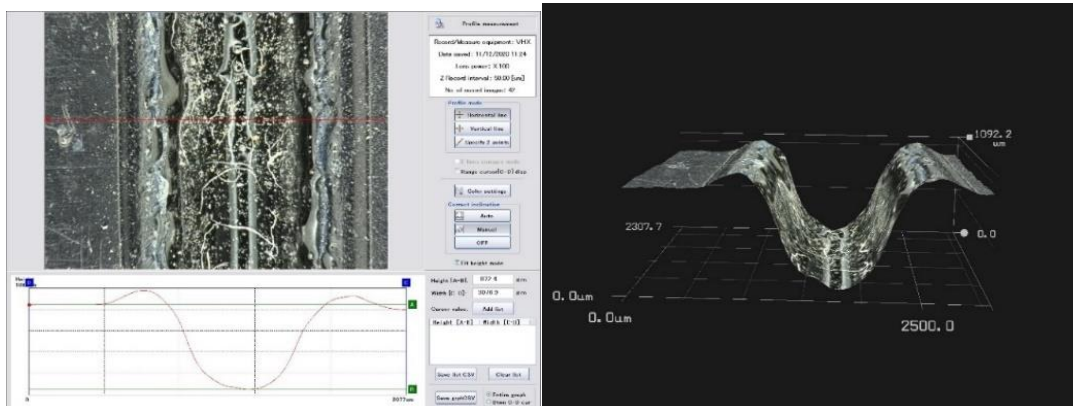


Fig. 13. Measurement results of the vapour channel (160 W, 60 mm/s) - the depth for the 6 measurements ranged from 836 – 892 μm

Rys. 13. Wyniki pomiaru kanału parowego (160 W, 60 mm/s) – głębokość dla 6 pomiarów mieściła się w zakresie 836 – 892 μm

Source: own elaboration.

During the experiment transparent part was removed, hence the remelted material was formed along the path and therefore can be observed on the profile. Only this part of the material was involved in the formation of the weld with the other piece, which illustrates the difficulty of

estimating the actual cross-sectional area of the welds. Thus, the breaking forces of the joints were determined, not their strength. Despite the formation of the notch, the vapour channel did not significantly affect the transmitted force. As long as its depth did not exceed the threshold value, the weld in most cases turned out to be the weaker part. Its width far exceeds the total width of the welds but takes no credit for applied load. The use of a much lower power is necessary in this case to produce a full width joint. Table 4 shows the parameters of a control series for 60 - 80 mm/s, a series with double beam scanning and a series with increased defocusing.

Table 4

Values of the parameters of welds made with the power of 160 W. The first power value indicates single sample, the second double sample

V [mm/s].	Control series	F_{zryw.} [N]	Double iteration	F_{zryw.} [N]	Defocus 11 mm	F_{zryw.} [N]
60	<i>16</i>	310/336	<i>21</i>	342/582	<i>26</i>	990
65	<i>17</i>	176/364	<i>22</i>	180/316	<i>27</i>	704
70	<i>18</i>	313/376	<i>23</i>	341/-	<i>28</i>	783
75	<i>19</i>	312/304	<i>24</i>	250/295	<i>29</i>	393
80	<i>20</i>	228/286	<i>25</i>	209/409	<i>30</i>	261

The force discrepancies for double samples are negligible and can be assumed to be within the repeatability error of the process. For single samples, the discrepancies occur only for the extreme values of scanning speed. Most likely, the additional iteration of the beam does not significantly affect the strength, since it deepens the vapor channel without widening the joint. The additional melting may only be the plastic that has deposited from the inside of the transparent PMMA, creating a reinforcement of the main part of the joint.

Samples 26 - 30 were prepared as single samples, so a comparison was made with the previous series 11 - 15. The beam defocus was achieved by changing the distance of the optical system from the material. It was chosen so that the area of the spot was doubled, which results from the determined Rayleigh length – 10.9 mm. A comparison chart with a defocus of 1 mm is provided in Fig. 14. Considering the samples that were destroyed by PMMA failure, it was found that the results did not differ significantly. Extracting the average force from for 60 mm/s and 70 mm/s yielded a difference of 50 N in favour of the beam with a defocus of 11 mm. Considering the measurements of the vapor channel, it can be concluded that the increased defocus generates a wider channel, but a similar amount of remelted material. An increase in the width of the vapor channel was noted, but no change in its depth.

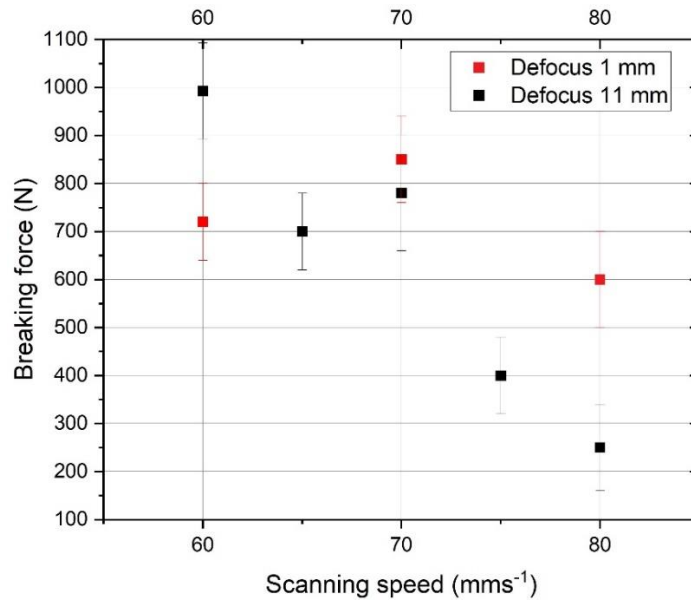


Fig. 14. Comparison of breaking forces for samples with a different focus values (@ 160W)
 Rys. 14. Porównanie sił zrywających dla próbek z różnym defocusem (160 W)
 Source: own elaboration.

Microscopic analysis

At the edges of the welds, gas bubbles were observed, associated with the formation of microcracks – Fig. 15. Their presence only on one side, can be explained by the formation of a one-sided joint, which was evident on the asymmetrical remelted material. The formation of extensive cracks in the plane parallel to the surface of the sample was also noted – Fig. 16.

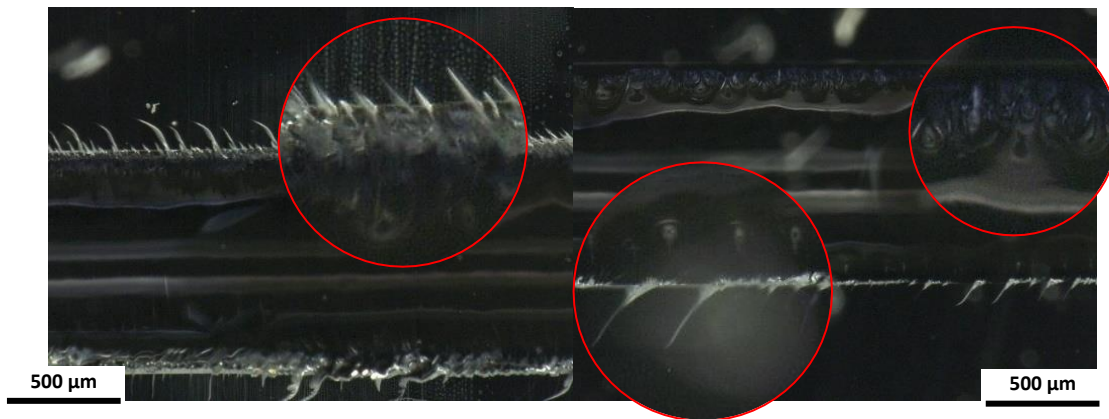


Fig. 15. Microscopic images of welds – gas bubbles visible on the edges correlate with the presence of microcracks in the material
 Rys. 15. Mikroskopowe obrazy spoin – widoczne na krawędziach pęcherze gazów korelują z występowaniem mikropęknięć w materiale
 Source: own elaboration.

The 26 - 30 series showed the formation of short, curved microcracks departing obliquely from the weld edge, while the double iteration series generally showed their greater number and length – Fig. 17.

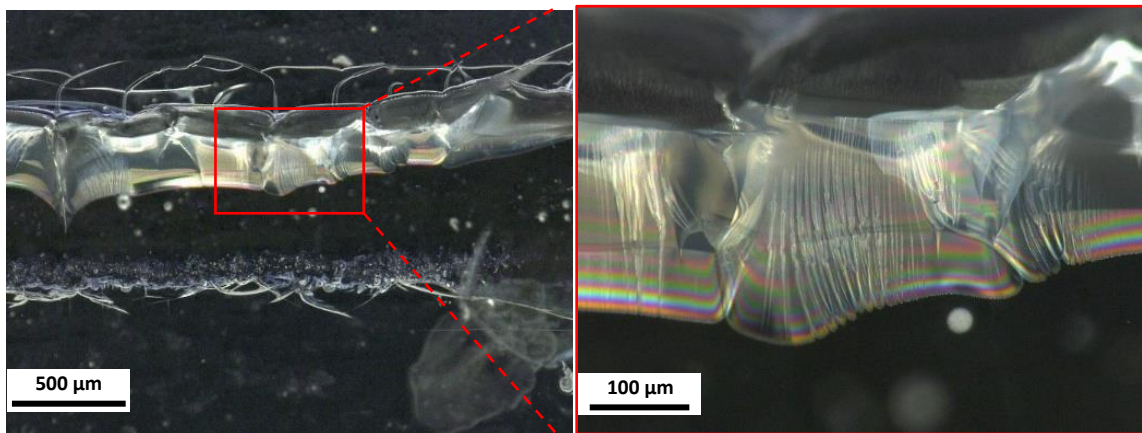


Fig. 16. Transverse cracks with splitted light

Rys. 16. Poprzeczne pęknięcia, na których występowały pasy rozszczepionego światła

Source: own elaboration.

Separation of a distinct phase between the layers was also observed. The crystalline patterns it formed on the surface of the materials are shown in Fig. 2.18. Most likely, this is a substance added to the plastic at the production stage, since PMMA is an amorphous plastic, not prone to crystalline separations.

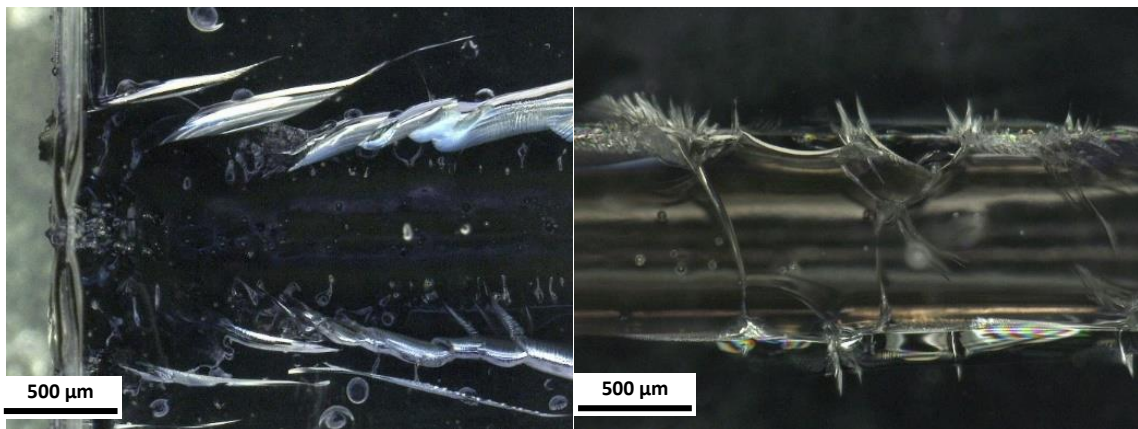


Fig. 17. Examples of defects observed in double samples

Rys. 17. Przykłady defektów obserwowanych w próbkach podwójnych

Source: own elaboration.

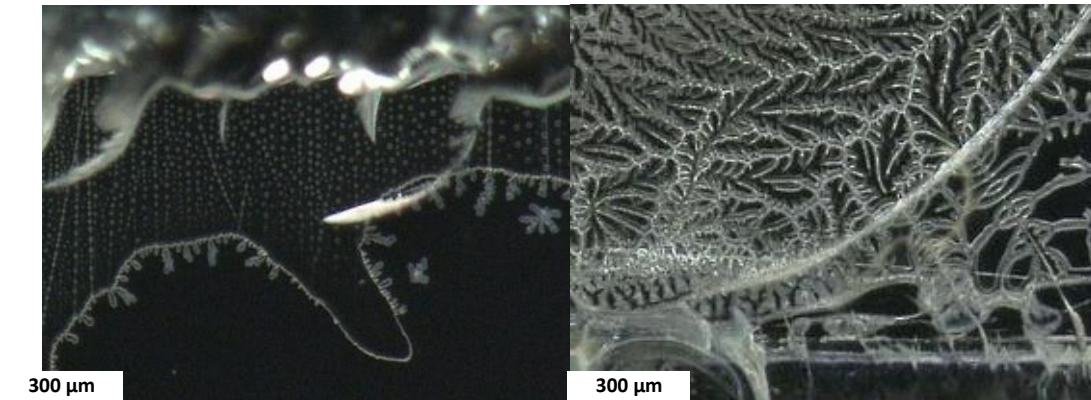


Fig.18. Characteristic patterns of crystallized material found in weld zone
 Rys. 18. Charakterystyczne wzory skrytalizowanego materiału wokół spoiny
 Source: own elaboration.

DoE method

In order to statistically determine the effect of the parameters on weld strength, the Design of Experiment method was used. High and low levels were determined for each of the selected parameters – Table 5. The beam in this case was defocused, resulting in a reduction in energy density from 5.3 W/cm^2 to 1 W/cm^2 in order to underline the effects.

Table 5

Defined factors and values corresponding to high and low levels

Factor	Name	Unit	Low level	High level
P	Power	[W]	160	200
V	Speed	[mm/s]	50	70

For the purpose of averaging the results, sets of three specimens made with the same parameters in each experiment were prepared. The obtained values are shown in Table 6.

Table 6

Tensile test results of DOE samples

P [W].	V [mm/s].	Sample No.	Breaking force [N].	Average value
160	50	31.1 - 31.3	320	319
			305	
			333	
160	70	32.1 - 32.3	356	318
			325	
			274	
200	50	33.1 - 33.3	401	330
			322	
			266	
200	70	34.1 - 34.3	267	332
			418	
			310	

The results are included in the graph shown in Fig. 19. The high effect of beam power on the obtained strength is clearly visible. The genesis of this phenomenon is multistage - before the formation of the vapor channel, the energy is absorbed by the black layer, causing it to melt. The more the material is plasticized before the release of gases, the easier it is to bond to the transparent layer. The black dust produced by PMMA ablation, described earlier, probably causes energy absorption throughout the channel volume. Since the thermal conductivity of the plastic is low, the highest temperature occurs in the centre of the weld. The additional defocus increases the width of the spot, so the increased power allows higher temperatures to be achieved over the entire area, hence the speed itself is of secondary importance. In addition, despite the significant reduction in energy density, the transmitted force classifies at the same level - 313 N for control series sample and an average of 318 N for the 32 series. It follows that the energy density above the threshold value necessary to melt the plastic, does not affect the strength of the joint. Therefore, for LTW purposes, there is no need to use high-powered lasers.

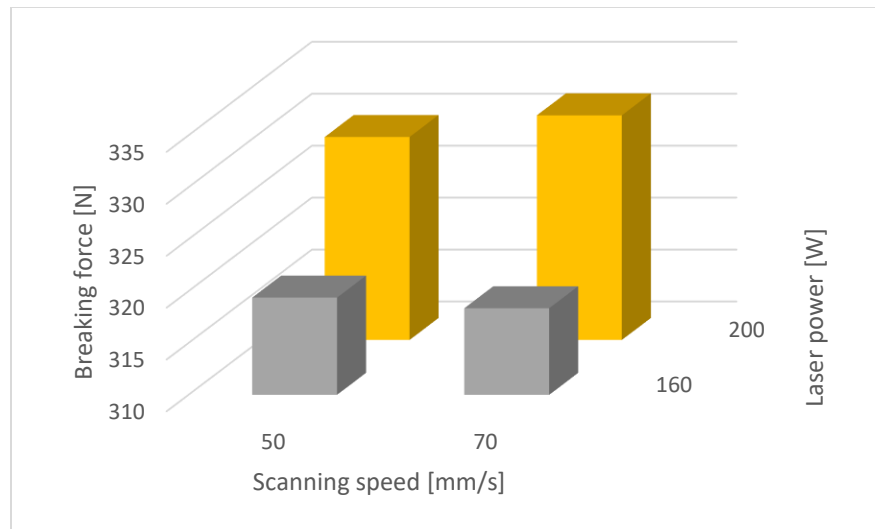


Fig. 19. Maximum forces obtained for DOE samples; results were averaged over three values
 Rys. 19. Maksymalne siły uzyskane dla próbek DOE; wyniki zostały uśrednione na podstawie trzech wartości
 Source: own elaboration.

In order to analyse the joints obtained, weld seams were taken as described at the beginning of the chapter and measured on the microscope. Some cross-sections showed only a one-sided bond of the materials, which is in agreement with the difference in the height of the remelted material observed on the 3D profile. Fig. 20 shows how small the thickness of the formed weld is. The measured value is 85 μm , but after subtracting the transverse crack, the width is only 55 μm . The calculated area of the weld at this location was 0.037 mm^2 . Visual inspection of the weld in the second cross-section, reveals a similarly sized HAZ in the transparent layer, the formation of a joint on the same side, and developing cracks. The vapor channel has a similar shape, indicating the stability of the absorbed energy. Its geometry clearly mimics the beam profile and shows excess energy in the centre of the weld.

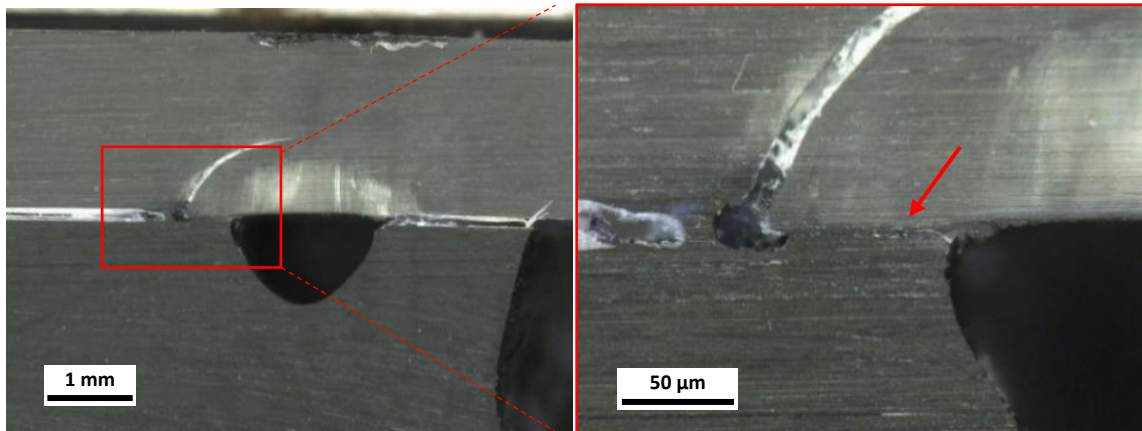


Fig. 20. Weld deposit 50/200 The joining of materials occurred only on the left side of the channel
 Rys. 20. Zgląd spoiny 50/200. Połączenie materiałów nastąpiło jedynie z lewej strony kanału
 Source: own elaboration.

The vapour channel reaches a depth of 1.5 mm and a width of 1 mm, while its geometry changes noticeably at a speed of 70 mm/s. A difference in depth of the order of 400 µm and a two-times smaller change in weld width were observed, which is in line with speculations about the role of speed. Comparisons of weld seams made at 160 W show that it mainly affects the depth of the vapour channel, while keeping the width at a similar level – Fig. 21.

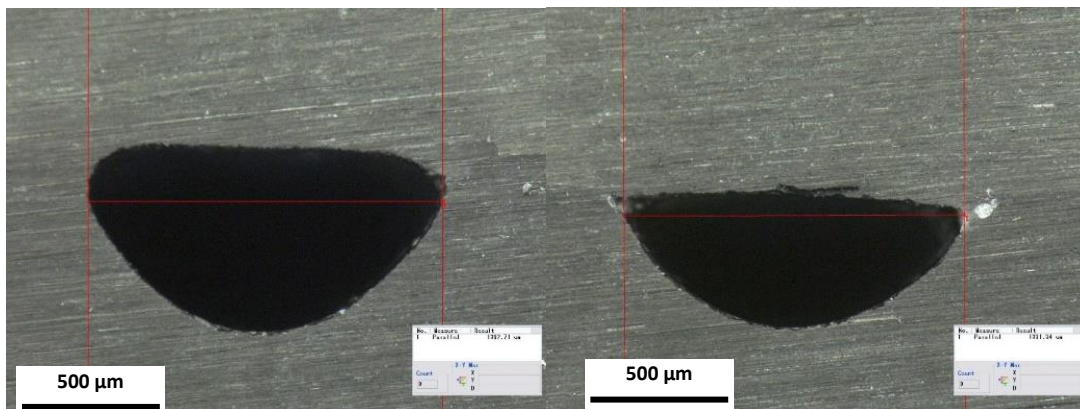


Fig. 21. Comparison of vapour channel geometry of 50/160 and 70/160 welds. Measured width of 1392 µm and 1331 µm
 Rys. 21. Porównanie geometrii kanałów parowych spoin 50/160 i 70/160. Zmierzona szerokość 1392 µm i 1331 µm
 Source: own elaboration

Thanks to the transparent top layer, the heat-affected zone and the micro-cracks that occur can be observed. The higher scanning speed of the beam seems to correlate with the occurrence of fewer cracks, as can be seen in the images above. Smaller channel depth also results in a reduced HAZ height. Cracks in the absorbing material occur due to thermal stresses generated in the process, or as a result of these stresses, during the making of the cross-sections. They were observed for both weld seams of the 70/200 weld – Fig. 22, despite which samples from this series showed the highest strength.

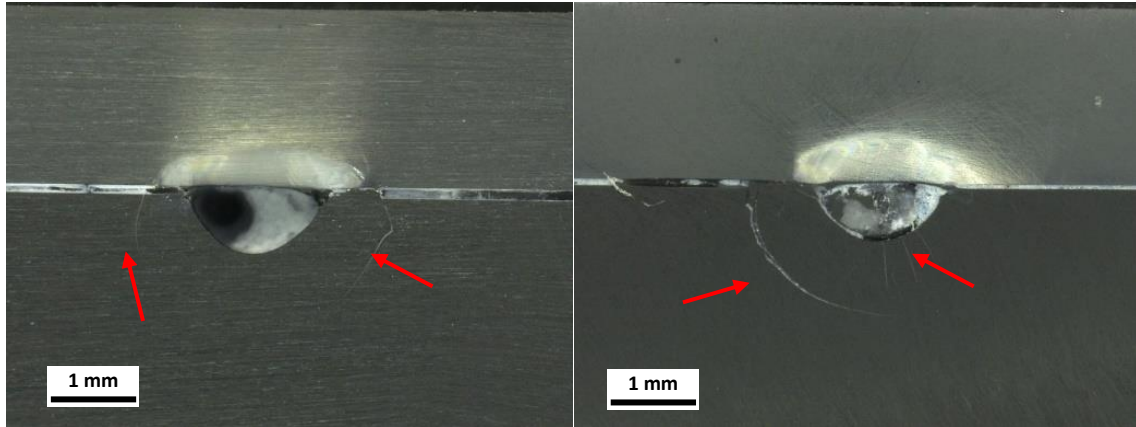


Fig. 22. Cracks in the absorbent material observed for the 70/200 weld
 Rys. 22. Pęknięcia materiału absorbującego zaobserwowane dla spoiny 70/200
 Source: own elaboration.

Actual determination of the weld area along the entire length of the specimen is difficult due to its irregularity. This is illustrated in Fig. 23, which shows microscopic images of the destroyed joint from the absorbing and transparent sides. The melt is characterized by a jagged edge, while the transparent side shows material that has deposited on the inner surface but does not transfer any load.

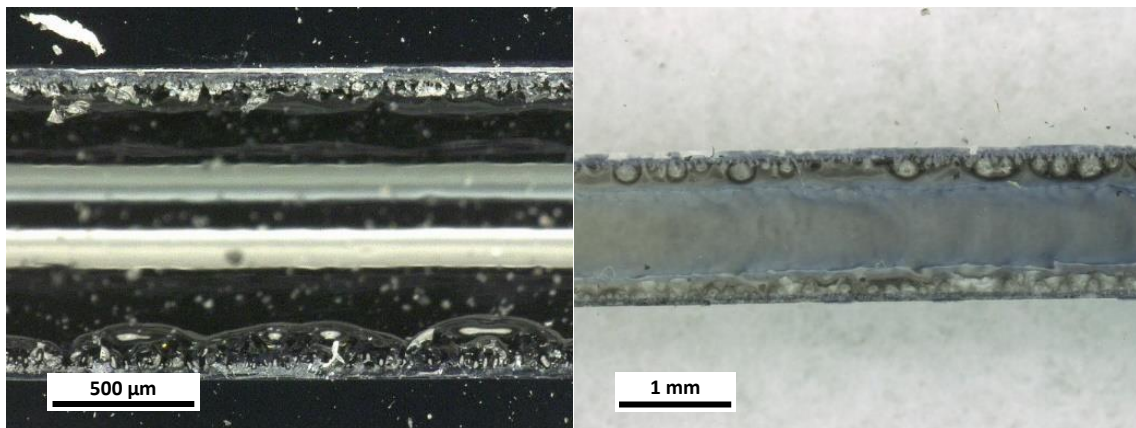


Fig. 23. View of the damaged joint from the absorbing layer (left) and the transparent layer (right)
 Rys. 23. Widok zniszczonego połączenia od strony warstwy absorbującej (z lewej) i transparentnej (z prawej strony)
 Source: own elaboration.

In order to relate the obtained strengths to other bonding methods, three specimens were made glued with low-viscosity 2-cyanoacrylate ethyl adhesive. The bonding was made on a surface of 200 mm², at room temperature, under a pressure of 10 N lasting for 120 seconds. The bonded surfaces were clean, and the polarity of PMMA makes it a suitable material for the adhesive used. The average breaking force was 1093 N with an overlap of 20 mm. The resulting joint was characterized by complete transparency, but required prolonged clamping.

For comparison, specimens from the 34 series were selected, in which the resulting weld takes 1.5 mm in width and carries an average load of 332 N. Normalizing the strength of the adhesive joint to the width of the weld, the result is 82 N. Based on the presented results, an adhesive joint possible on the same surface as the LTW weld will carry 4 times less load. From an application point of view, for a given load, the length of LTW seam can be 4 times shorter than glued joints, while their manufacturing time is many times faster and simpler to automate.

Summary

In this paper, the mechanics of laser transmission welding were presented, and robust plastic-to-plastic class joints were made using this technique. The influence of parameters on the strength of the joints was studied. The occurring defects and the causes for their formation were determined. Detailed analysis and microscopic measurements of the welds were made and the phenomena observed during the process were described. The obtained joints were tested for tensile strength. Fatigue and the mechanisms responsible for them were discussed. In order to relate the results, the maximum loads were compared with an adhesive joint, the strength of which turned out to be 4 times lower than the welds made with the LTW technique. Weld cross-sections were made, which allowed a better understanding of the interaction of the laser beam with the material and led to the disclosure of the formation of one-sided remelting. The effect of parameters on the geometry and formation of the vapor channel was also determined.

The joints showed a high tendency to form proper welds, but their strength depended mainly on the type of load applied. The joints obtained were characterized by the presence of a deep vapor channel and a fusion with a small width, which shows that the laser source used is not suitable for this application. Despite this, the breaking forces were classified at a level of more than 300 N with welds 20 mm long and only 1.5 mm wide. The use of an appropriate wavelength and beam power, thus eliminating of the vapor channel, will certainly increase the strength of the joints.

Bibliography

1. Altuglas International Arkema. Plexiglas® general information and physical properties.
2. Chan C.W., Smith G.C., 2016. Fibre laser joining of highly dissimilar materials: Commercially pure Ti and PET hybrid joint for medical device applications. *Materials & Design* 103, 278–292.
3. Hilton P.A., Jones I.A., Kennish Y., 2003. *Transmission Laser Welding of Plastics*.

4. Laserline GmbH. Plastic Welding. <https://www.laserline.com/en-int/laser-welding-plastic/>.

LASER TRANSMISSION WELDING FOR POLYMER JOINING

Abstract

The article examines the possibilities of a modern method of joining plastics using a laser beam. Laser Transmission Welding (LTW) allows to join mono- and dissimilar materials together, combine plastic with metal parts and enable welds in transparent materials [3]. In the study, samples made of two types of PMMA were used. The results of strength tests and seam cross-sections are presented, then the influence of parameters on the formation of the joint is determined. The resulting welds were also examined using an optical microscope and the parameters were optimised for selected joints.

Keywords: Laser Transmission Welding, polymer joining, process automation

LASEROWE ZGRZEWANIE TRANSMISYJNE W ZASTOSOWANIU ŁĄCZENIA POLIMERÓW

Streszczenie

W artykule sprawdzono możliwości nowoczesnej metody łączenia tworzyw sztucznych z wykorzystaniem wiązki laserowej. Transmisyjne zgrzewanie laserowe (ang. Laser Transmission Welding, LTW) pozwala na łączenie materiałów jedno- i różnoimiennych, na kombinację tworzywa sztucznego z metalem oraz na wykonywanie spoin w materiałach transparentnych [3]. W badaniach wykorzystano próbki wykonane z dwóch typów PMMA. Przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych i zgłady spoin oraz porównano wpływ parametrów na powstawanie złącza. Uzyskane spoiny zbadano za pomocą mikroskopu optycznego oraz dokonano optymalizacji parametrów dla wybranych spoin.

Słowa kluczowe: spawanie laserowe, łączenie polimerów, automatyzacja procesów

Alina KROKOSZYŃSKA⁶⁰, Piotr RUTKOWSKI⁶¹

ENERGIA Z BIOMASY ODPADOWEJ

Wprowadzenie

Pozyskiwanie nowych rozwiązań dotyczących zielonej energii w sektorze przemysłu chemicznego i energetycznego jest w ostatnich latach jednym z głównych nurtów. Globalne problemy związane ze wzrostem zanieczyszczenia środowiska i stale rosnącą emisją szkodliwych gazów do atmosfery mobilizują do poszukiwań rozwiązań mających na celu ograniczenie postępujących zmian klimatu. Powszechnie znane odnawialne źródła energii, takie jak energia wiatrowa, słoneczna i wodna, geotermalna i pozyskiwana z biomasy, dopełniane są kolejnymi rozwiązaniami technologicznymi. Biomasa odpadowa, której globalna ilość wciąż rośnie, jest bardzo atrakcyjnym energetycznie materiałem. Pozyskiwana z gospodarstw rolnych, z pozostałości po pracach ogrodowych, a także z odpadów przemysłowych i komunalnych, odpowiednio opracowana, znajduje szerokie zastosowanie w produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Znaczenie biomasy w sektorze odnawialnych źródeł energii stale rośnie. Najczęściej porównywana jest z węglem kamiennym, względem którego różni się czterokrotnie większą zawartością tlenu oraz mniejszą zawartością węgla, azotu i siarki, jednakże nie wpływa to negatywnie na jej potencjalne wykorzystanie jako nośnika energii. Biomasa stanowi dodatkowo źródło związków organicznych oraz chloru, potasu i sodu [1]. Ponadto materiał cechuje się wysoką reaktywnością, dużą zawartością części lotnych oraz zmienną, ale i wysoką zawartością wilgoci na jednostkę masy. Niejednokrotnie wstępnym procesem podczas obróbki biomasy jest usunięcie wilgoci w celu podwyższenia wartości opałowej materiału. Poddana odpowiedniej obróbce termicznej, staje się paliwem stałym atrakcyjnym pod względem energetycznym.

⁶⁰ Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych; Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

⁶¹ Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych; Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

Właściwości biomasy odpadowej i wstępna obróbka termiczna

Surowa biomasa odpadowa zawiera od około 74% do 90% zawartości wilgoci w jednostce masy. Jest materiałem niejednorodnym ze względu na źródła pochodzenia, skład i właściwości. Pod uwagę należy brać również sposób magazynowania biomasy, który najczęściej wiąże się ze składowaniem produktu na terenach otwartych. Działające czynniki atmosferyczne, takie jak promieniowanie słoneczne, wiatr lub deszcz, powodują zmiany zawartości wilgoci w materiale. W celu ustabilizowania wilgotności materiału najczęściej stosowanymi procesami wstępnej obróbki biomasy są suszenie termiczne lub wirowanie. Otrzymywany jest produkt o stabilnej zawartości wilgoci w granicach 15-25% na jednostkę masy, co umożliwi dalsze procesy mające na celu wytwarzanie energii cieplnej lub elektrycznej.

Opis procedury badawczej i uzyskane wyniki

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu wstępnej obróbki biomasy odpadowej na jakość energetyczną otrzymanych produktów. Biomasa została pozyskana z okolicznej oczyszczalni ścieków jako materiał poprocesowy. W ramach przygotowania materiału do głównych badań osad pościekowy (biomasa) został wstępnie osuszony i zmielony do ziaren poniżej 0,2 mm, a następnie podany analizie technicznej. W ramach badań oznaczono: zawartość wilgoci (M^a) metodą suszarkową przez suszenie próbki paliwa w atmosferze powietrza, w temperaturze 105-110°C, zawartość części lotnych (V^{daf}) metodą ogrzewania bez dostępu powietrza w warunkach ustalonych normą PN-G-04516 w temperaturze 850 ±15°C; zawartość popiołu (A^a) metodą powolnego spoielenia do temperatury 815 ±10°C.

Tabela 6

Analiza techniczna biomasy odpadowej

Lp.	Próbka	Zawartość wilgoci (M^a)	Oznaczenie zawartości części lotnych (V^{daf})	Oznaczenie zawartości popiołu (A^a)
		%	%	%
1	Osad 1	14,48	49,32	25,28
2	Osad 2	15,55	48,43	25,39

Źródło: opracowanie własne.

Analizie technicznej poddano dwie próbki biomasy odpadowej. W tabeli 6 zestawiono otrzymane wyniki. Przedstawiona zawartość wilgoci w granicach 15% wagowych uwarunkowana jest wstępnym procesem suszenia w temperaturze 70-75°C. Proces suszenia wykorzystywany jest jako proces przygotowujący biomasę do dalszej konwersji w celach energetycznych. Wysoka

zawartość wody w biomase znacznie wpływa na jej kaloryczność, dodatkowo też stwarza problemy logistyczne związane z magazynowaniem i przetwarzaniem osadu. Najczęściej wykorzystywane rozwiązania to odwodnienie mechaniczne przez zastosowanie wirowania lub pras filtracyjnych, a następnie proces suszenia termicznego. Tak otrzymywany materiał zawiera do 70% mniej wilgoci w porównaniu produktem surowym. Biomasa oprócz dużej wilgotności cechuje się również wysoką zawartością części lotnych. Pobrane próbki charakteryzują się zawartością części lotnych w granicach 50%. Bioodpady, w tym biomasy odpadowe, cechuje dużo wyższa zawartość części lotnych od innych paliw, takich jak węgiel kamienny lub węgiel brunatny. Potwierdza to wskaźnik paliwowy FR ($FR = FV/V$), który określa stosunek stałej części palnej FC do ilości części lotnych w danym paliwie. Dla węgla kamiennych wartość przekracza 1, natomiast dla biomas wynosi poniżej 0,3 [2]. Należy zaznaczyć, że cecha ta nie wpływa negatywnie na atrakcyjność energetyczną materiału, jednakże należy brać pod uwagę możliwe inny przebieg procesu spalania w porównaniu ze stosowanymi popularnie węglami.

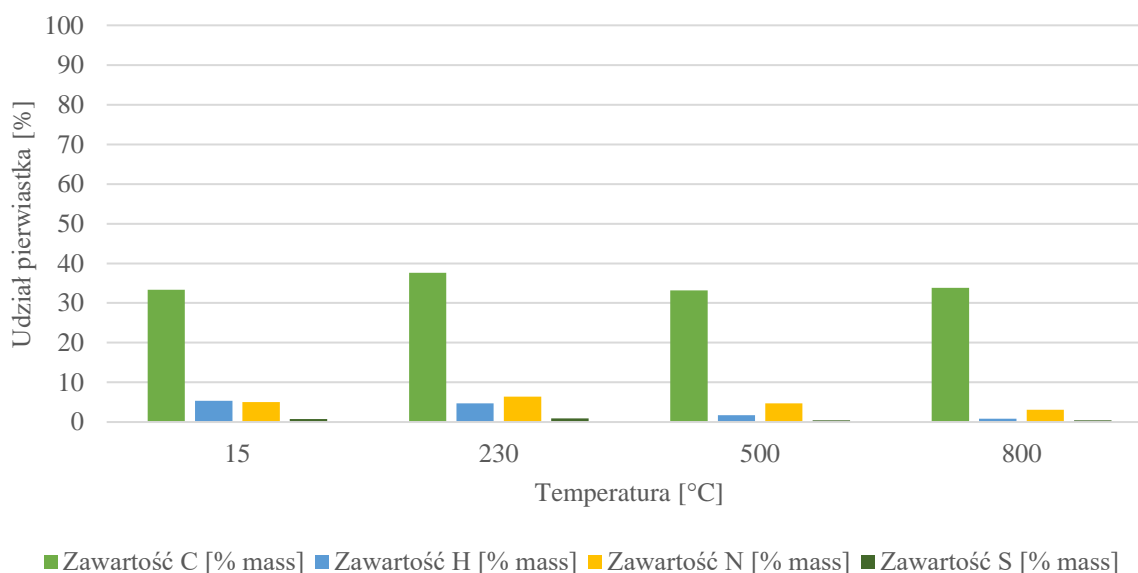
Kolejnym etapem badań była obórka termiczna biomasy odpadowej w postaci peletu. Część badanej biomasy poddano procesowi toryfikacji (proces prażenia), który prowadzono w środowisku inertnym, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 230°C. W wyniku procesu otrzymano fazę stałą w postaci toryfikatu, fazę ciekłą zawierającą substancje smoliste i fazę gazową (torgaz). Pozostałą część biomasy poddano procesowi karbonizacji w 500°C oraz 800°C, również pod ciśnieniem atmosferycznym i w środowisku inertnym. W wyniku prowadzonych procesów otrzymano trzy produkty: stały – karbonizat, ciekły – olej pirolityczny oraz gazowy. W procesach karbonizacji zaobserwowano intensywne wydzielanie się substancji smolistych, szczególnie w próbie do 800°C, w określonym przedziale temperatur 550°C – 630°C. Po przekroczeniu temperatury 650°C otrzymany karbonizat charakteryzował się stabilnymi właściwościami. W procesie toryfikacji nie zaobserwowano aż tak intensywnego odgazowania materiału. Następnie materiał poddano analizie elementarnej i zbadano wartości opałowe otrzymanych frakcji.

Tabela 7

Analiza elementarna biomasy odpadowej po obróbce termicznej

Lp.	Próbka	C	H	N	S
		%	%	%	%
1	Toryfikat 230°C 1	37,75	4,73	6,49	0,91
2	Toryfikat 230°C 2	37,55	4,71	6,38	0,94
3	Karbonizat 500°C 1	33,09	1,73	4,70	0,41
4	Karbonizat 500°C 2	33,23	1,73	4,72	0,41
5	Karbonizat 800°C 1	33,66	0,82	3,08	0,42
6	Karbonizat 800°C 2	33,97	0,81	3,12	0,41

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1. Skład elementarny analizowanej biomasy w zależności od rodzaju obróbki termicznej materiału
 Fig. 1. Elemental composition of the analyzed biomass depending on the type of thermal treatment of the material
 Źródło: opracowanie własne.

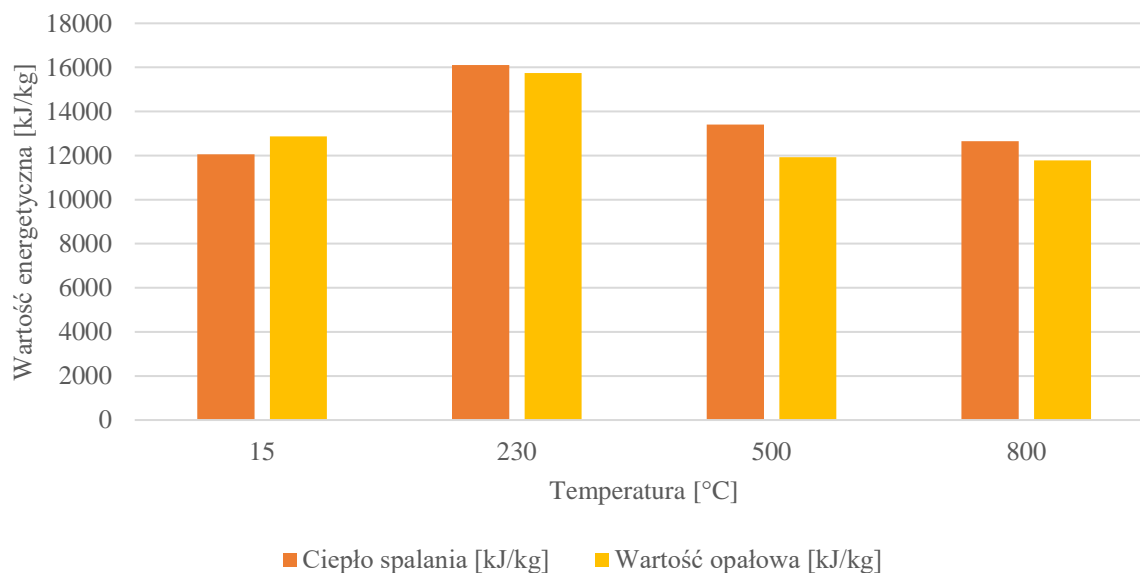
Tabela 7 oraz Rys. 1 przedstawiają wyniki z analizy elementarnej badanych próbek. Najkorzystniejsze zawartości poszczególnych pierwiastków cechuje toryfikat otrzymywany w wyniku działania na biomasę odpadową temperaturą 230°C. Toryfikat ma najwyższy stopień uwęglenia (C) oraz najwyższą zawartość wodoru (H), co bezpośrednio przekłada się na najkorzystniejsze wartości ciepła spalania oraz wartości opałowej dla tego materiału. Wartości ciepła spalania zostały oznaczone za pomocą bomby kalorymetrycznej. Pomiar polega na całkowitym spalaniu próbki materiału paliwowego w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie. Ciepło spalania danego paliwa w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy zależy głównie od składu elementarnego tej substancji, największy udział w ciepłe spalania mają węgiel i wodór. Szczegółowe wyniki wartości energetycznych analizowanych materiałów zostały przedstawione w Tabeli 8 oraz na rysunku 2.

Tabela 8

Wartości ciepła spalania i wartości opałowe dla badanej biomasy odpadowej po obróbce termicznej

Lp.	Rodzaj próbki	Ciepło spalania	Wartość opałowa
		kJ/kg	kJ/kg
1	Osad ściekowy	12060	12864
2	Toryfikat 230°C	16112	15751
3	Karbonizat 500°C	13411	11927
4	Karbonizat 800°C	12646	11775

Źródło: opracowanie własne.

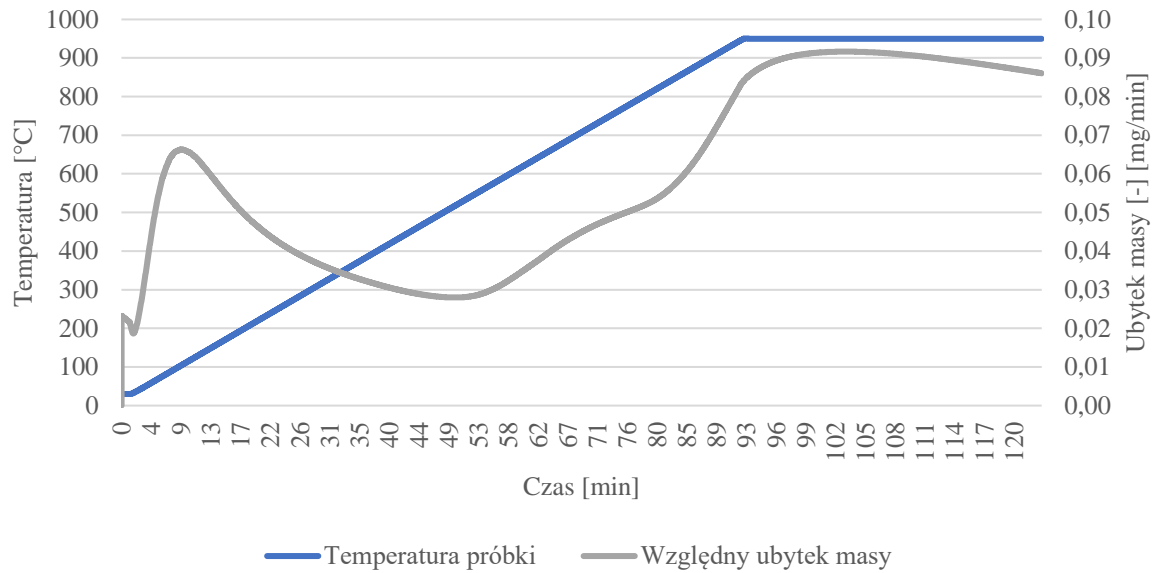


Rys. 2. Wartości energetyczne biomasy w zależności od rodzaju obróbki termicznej materiału
 Fig. 2. Energy values of biomass depending on the type of thermal treatment of the material
 Źródło: opracowanie własne.

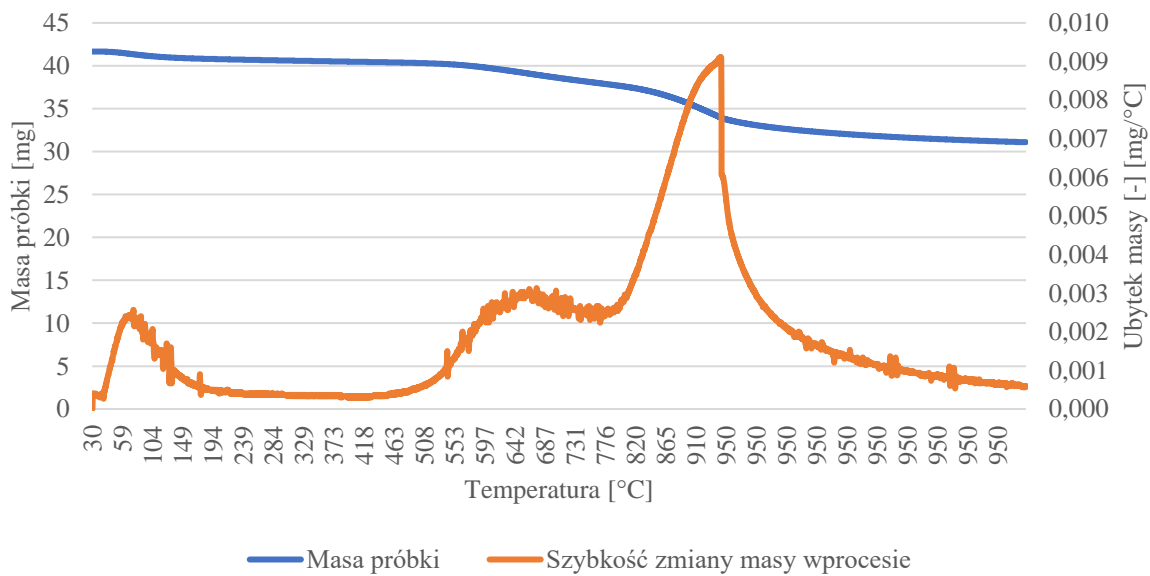
Biorąc pod uwagę możliwości eksploatacyjne biomasy odpadowej i potencjalne zastosowanie jej w gałęzi przemysłu energetycznego, próbki dodatkowo poddano analizie termogravimetrycznej, wykorzystując przy tym temperaturę do 1000°C, w atmosferze gazu inertywnego.

Analiza termogravimetryczna TGA (ang. Thermogravimetric Analysis) zaliczana jest do metod analizy termicznej. W trakcie analizy rejestrowana jest zmiana masy badanej próbki w czasie pod wpływem działania temperatury w kontrolowanej atmosferze (tłenu, powietrza lub azotu). Zmiana masy próbki jest wynikiem procesu odgazowania, do którego dochodzi podczas prowadzenia próby [3]. Analiza termogravimetryczna została przeprowadzona z wykorzystaniem termogravimetru TGA 8000 Perkin Elmer, na którym możliwa jest analiza ubytku masy (Δm) przy ogrzewaniu próbki (o masie od 2 do 500 mg) od 30°C do maksimum 1200°C dla szybkości ogrzewania od 1 do 25°C/min w atmosferze azotu lub powietrza.

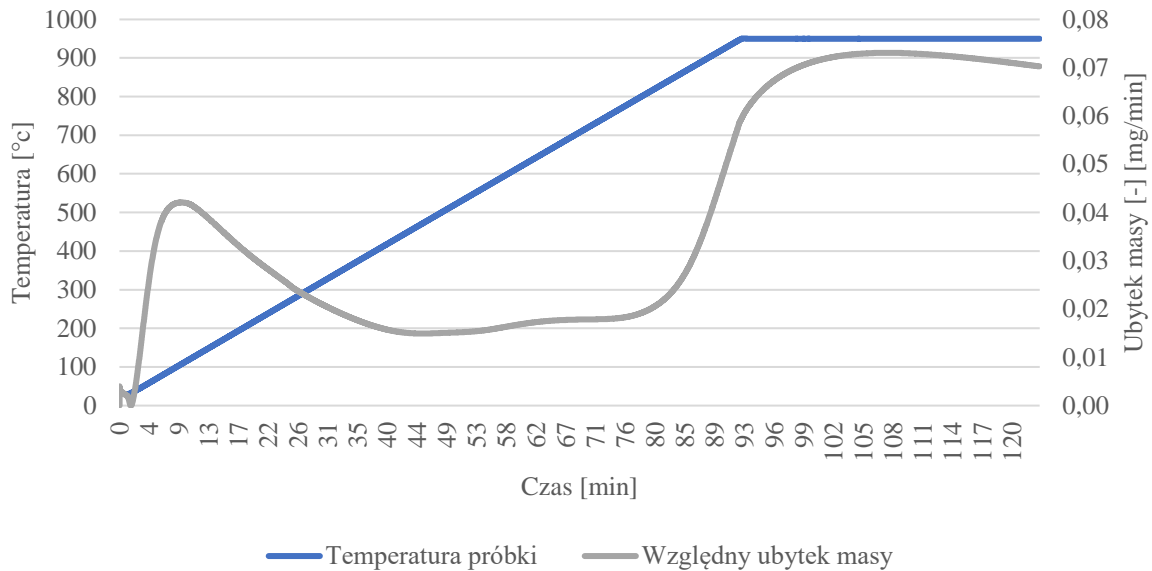
Celem badania była dodatkowa ocena możliwości odgazowania do temperatury 1000°C materiałów uzyskanych podczas procesów karbonizacji. Na rysunkach 3-6 przedstawiono charakterystyki przeprowadzonych prób z karbonizatem otrzymanym w temperaturze 500°C oraz karbonizatem otrzymanym w temperaturze 800°C. W obydwu przypadkach materiał został już pozbawiony frakcji z substancjami smolistymi.



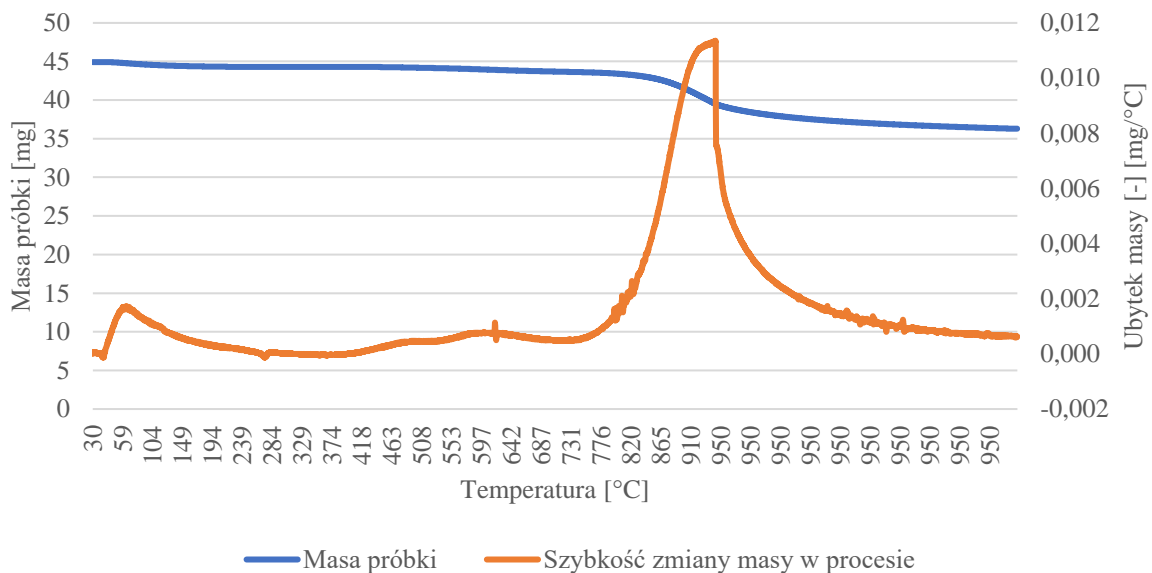
Rys. 3. Krzywe termograwimetryczne dla karbonizatu w 500°C w funkcji czasu
 Fig. 3. Thermogravimetric curves for char at 500 °C as a function of time
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 4. Krzywe termograwimetryczne dla karbonizatu w 500 °C w funkcji temperatury
 Fig. 4. Thermogravimetric curves for char at 500 °C as a function of temperature
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5. Krzywe termogravimetryczne dla karbonizatu w 800°C w funkcji czasu
 Fig. 5. Thermogravimetric curves for char at 800 °C as a function of time
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 6. Krzywe termogravimetryczne dla karbonizatu w 800°C w funkcji temperatury
 Fig. 6. Thermogravimetric curves for char at 800 °C as a function of temperature
 Źródło: opracowanie własne.

Przebieg krzywych termogravimetrycznych dla biomasy odpadowej wskazuje na to, że intensywny proces odgazowania trwał do samego końca analizy, do 900°C. Podczas analizy krzywych ubytku masy widoczny jest poprzedzający analizę termogravimetryczną proces karbonizacji, ponieważ do około 600°C ubytek masy oraz szybkość procesu były stosunkowo niewielkie. Największy wzrost szybkości procesu widoczny jest w przedziale temperaturowym

między 850°C a 900°C, co wskazuje na kontynuację procesu odgazowania rozpoczętego jeszcze w fazie karbonizacji materiału badawczego. Związki będące w fazie gazowej to głównie wodór (H₂), tlenek węgla (CO), dwutlenek węgla (CO₂) i pozostałości substancji smolistych.

Podsumowanie

Na podstawie badań zaobserwowano pozytywny wpływ wstępnej obróbki termicznej biomasy odpadowej na jakość powstałych produktów. W zależności od warunków procesów otrzymany materiał różni się od siebie stopniem uwęglenia oraz kalorycznością. Zdecydowanie najlepsze parametry energetyczne ma materiał poddany procesowi toryfikacji w temperaturze 230°C. Toryfikat wyróżnia się najwyższym stopniem uwęglenia, a tym samym najwyższą wartością opałową. Tak przygotowany półprodukt może być następnie wykorzystany do produkcji energii elektrycznej lub ciepłej. Pozbycie się wilgoci, części lotnych oraz substancji smolistych pozytywnie wpłynie na jakość dalszych procesów energetycznych. Powyższe badania są częścią zbioru doświadczeń badawczych i analiz mających na celu sprawdzenie możliwości zastosowania biomasy odpadowej jako źródła energii elektrycznej i ciepłej.

Bibliografia

1. Czczko R., Biomasa rolnicza w energetyce; Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe; 2012, tom, R. 13, nr 10, s. 102-104.
2. Ferens W., Kaloryczność części lotnych biomasy; Zeszyty Energetyczne, tom III. Nowe kierunki rozwoju energetyki ciepłej, 2016, s. 67-72.
3. Wróblewski R., Klukowski M., Analiza termograwimetryczna w badaniu paliw; Poznan University of Technology Adamiec Journals, no. 88, Electrical Engineering 2016.
4. <https://www.perkinelmer.com/pl/product/tga-8000-analyzer-excluding-autosampler-n5320010>.

ENERGIA Z BIOMASY ODPADOWEJ

Streszczenie

Pozyskiwanie nowych rozwiązań dotyczących zielonej energii w sektorze przemysłu chemicznego i energetycznego jest w ostatnich latach jednym z głównych nurtów. Powszechnie znane odnawialne źródła energii, takie jak energia wiatrowa, słoneczna i wodna, geotermalna

i pozyskiwana z biomasy, dopełniane są kolejnymi rozwiązaniami technologicznymi. Biomasa odpadowa, której globalna ilość wciąż rośnie, jest bardzo atrakcyjnym energetycznie materiałem. Pozyskiwana z gospodarstw rolnych, z pozostałości po pracach ogrodowych, a także z odpadów przemysłowych i komunalnych, odpowiednio opracowana, znajduje szerokie zastosowanie w produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Możliwości wykorzystania biomasy w sektorze przemysłowym w znacznej mierze zależą od stopnia jej przetwórstwa. Surowa biomasa cechuje się wysoką reaktywnością, dużą zawartością części lotnych oraz zmienną wilgotnością, co stwarza problemy z magazynowaniem i transformacją energetyczną materiału. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości obróbki termicznej biomasy odpadowej mających na celu poprawienie jakości energetycznej materiału.

Słowa klucze: biomasa odpadowa, odnawialne źródła energii, toryfikacja, karbonizacja

ENERGY FROM WASTE BIOMASS

Abstract

The acquisition of new green energy solutions in the chemical and energy industry sectors has been one of the main trends in recent years. Renewable energy sources such as wind, solar and hydropower, geothermal and obtained from biomass, are complemented by further technological solutions. Waste biomass, the global amount of which is still growing, is a very attractive material in terms of energy. Obtained from farms, residues from gardening, as well as industrial and municipal waste, properly developed, it is widely used in the production of electricity and heat. The possibilities of using biomass in the industrial sector depend mostly on the degree of its processing. Raw biomass is characterized by high reactivity, high volatile matter content and variable humidity, which creates problems with storage and energy transformation of the material. The paper presents the results of research on the possibilities of thermal treatment of waste biomass aimed at improving the energy quality of the material.

Keywords: waste biomass, renewable energy sources, torrefaction, carbonization

Krzysztof LUDIAN⁶², Krzysztof HERBUŚ⁶³, Jacek SZUBA⁶⁴

OKREŚLENIE GŁÓWNYCH WYMAGAŃ W ODNIESIENIU DO SYSTEMU OPTIMALIZACJI USTAWIEŃ UKŁADU ZAWIESZENIA HYDROPNEUMATYCZNEGO W BOJOWYCH POJAZDACH GAŚNIENICOWYCH

Wstęp

W dobie zwiększającego się napięcia w sytuacji międzynarodowej, np. działania wojenne na Bliskim Wschodzie oraz agresja Rosji w stosunku do Ukrainy, należy zwrócić szczególną uwagę na współczesną taktykę działań wojennych oraz wykorzystywany sprzęt wojskowy.

Obecna sytuacja i osiągnięcia techniki jednoznacznie wskazują, że jednym z kluczowych elementów działań obronnych są systemy przeciwlotnicze i antydronowe. Jednak wojna na Ukrainie wyraźnie wskazuje, że siły lądowe wciąż mają ogromne znaczenie w uzyskaniu przewagi na polu walki.

Zastosowanie artylerii dalekiego i bliskiego zasięgu niejednokrotnie wykazało, że odpowiednie wykorzystanie pojazdów bojowych może spowodować ogromne straty u przeciwnika. Współczesne systemy radarowe oraz rozpoznawcze potrafią szybko i precyzyjnie określić, skąd nastąpił ostrzał, i skierować w tamtą stronę ogień odwetowy. Dlatego tak ważne jest, aby bezpośrednio po wykonaniu zadania ogniowego przemieścić uzbrojenie w inne, bezpieczne miejsce tak szybko, jak to tylko możliwe, niezależnie od rodzaju i stanu terenu, po jakim takie pojazdy będą się poruszać.

W odróżnieniu od artylerii, która z samej zasady działania taktycznego jest usytuowana od kilku do kilkunastu kilometrów od przeciwnika, bojowe pojazdy gaśnicowe walki bezpośredniej (czołgi, bojowe wozy piechoty, transportery opancerzone) i pojazdy wspierające (wozy

⁶² krzysztof.ludian@polsl.pl, Szkoła Doktorów, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rjo15-sd/>, Huta Stalowa Wola S.A., <https://www.hsw.pl/>

⁶³ krzysztof.herbus@polsl.pl, Katedra Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, <https://www.polsl.pl/rmt2/>

⁶⁴ j.szuba@hsw.pl, Huta Stalowa Wola S.A., <https://www.hsw.pl/>

dowodzenia, zabezpieczenia logistycznego czy rozpoznawcze) mają realny i bezpośredni kontakt z przeciwnikiem, dlatego siła ognia, ochrona balistyczna oraz mobilność są parametrami krytycznymi niejednokrotnie decydującymi o przeżyciu na polu walki.

Zatem nie tylko siła ognia i pancerz są kluczowe na polu walki, lecz także mobilność (prędkość poruszania się w terenie, zwrotność oraz zdolność do pokonywania trudnego terenu i stabilizacji uzbrojenia), szczególnie że pojazdy artyleryjskie (w porównaniu np. z pojazdami pancernymi – czołgami) mają stosunkowo słabsze opancerzenie [1].

Współcześnie wykorzystywane w Siłach Zbrojnych Rzeczypospolitej Polskiej (SZRP) bojowe pojazdy gaśnicowe mają zawieszenie układu jezdnego oparte na dwóch różniących się od siebie sposobach amortyzacji kół jezdnych.

Pierwszy system wykorzystuje element sprężysty, jakim jest wałek skrętny, a drugi system wykorzystuje amortyzację przez układ hydrauliczno-pneumatyczny.

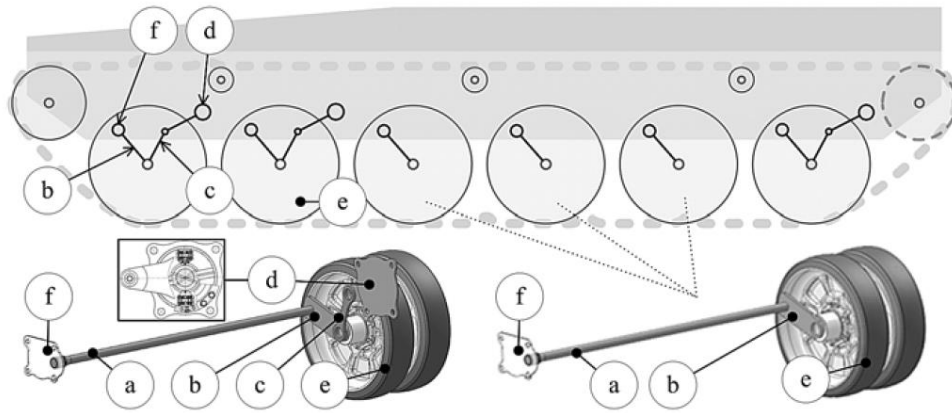
Poniżej przedstawiono używane w SZRP pojazdy gaśnicowe i sposoby amortyzacji zawieszenia:

- K2 Black Panther, zawieszenie hydropneumatyczne;
- czołg średni LEOPARD 2A5, zawieszenie hydropneumatyczne;
- 155-milimetrowa haubica KRAB, zawieszenie hydropneumatyczne;
- armatohaubica samobieźna K9, zawieszenie hydropneumatyczne;
- M1A1 Abrams, wałki skrętne;
- Nowy Bojowy Pływający Wóz Piechoty Borsuk, zawieszenie hydropneumatyczne (w ostatniej fazie wdrażania);
- czołg T-72, wałki skrętne;
- PT-91 Twardy, wałki skrętne;
- bojowy wóz piechoty BWP-1, wałki skrętne;
- bojowy wóz rozpoznawczy (BWR), wałki skrętne;
- wóz dowódczo-sztabowy M577, wałki skrętne, przy pierwszym i ostatnim zastosowano amortyzatory hydrauliczne;
- wóz dowodzenia/dowódczo-sztabowy WDSz, wałki skrętne;
- samobieźna haubica kalibru 122 mm 2S1 Goździk, wałki skrętne;
- BLG-67 – czołg mostowy, wałki skrętne wspomagane amortyzatorami hydraulicznymi;
- amfibia PTS; wałki skrętne;
- wóz zabezpieczenia technicznego WZT, wałki skrętne.

W rozwiązaniach konstrukcyjnych głównych producentów pojazdów bojowych na świecie, ze względu na trudność osiągnięcia pożądanych charakterystyk trakcyjnych (np. siła/reakcja w funkcji przemieszczenia) dla danego koła, zawieszenie bojowych wozów gaśnicowych oparte

na wałkach skrętnych z biegiem czasu w wielu przypadkach zostało lub zostanie zastąpione zawieszeniem opartym na układzie hydropneumatycznym. Na rys. 1 przedstawiono przykładowy układ zawieszenia oparty na wałkach skrętnych.

Wałki skrętne w bojowych wozach gaśnicowych wykonane są w postaci pręta ze stali sprężystej. Jeden koniec wałka za pomocą wielowypustu przytwierdzony jest do korpusu pojazdu, a drugi koniec do wahacza, na którym znajduje się koło. Wałek skrętny jest prowadzony przez całą szerokość pojazdu i mocowany po przeciwnej stronie kadłuba niż wahacz, stąd też koła jezdne z lewej strony pojazdu są przesunięte względem prawej strony o odległość niezbędną do zamocowania i prowadzenia wałka.



Rys. 1. Diagram kinematyczny zawieszenia PT-91: a) drążek skrętny, b) wahacz, c) łącznik amortyzatora, d) amortyzator, e) koło bieżne, f) gniazdo wałka skrętnego

Fig. 1. Kinematic diagram of the PT-91 vehicle suspension: a) torsion bar, b) rocker, c) rocker – shockabsorber link, d) rotary vane damper, e) ground wheel, f) torsion bar socket

Źródło: Gniłka J., Mężyk A.: Experimental identification and selection of dynamic properties of a high-speed tracked vehicle suspension system. *Eksplatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2017; 19 (1): 108–113 [2].

Stosowanie długich wałków skrętnych, które przechodzą przez całą szerokość pojazdu, powoduje ograniczenia związane m.in. z rozłożeniem kół jezdnych, miejscem wewnątrz pojazdu czy w ochronie przeciwminowej.

W zawieszeniu hydropneumatycznym każdy wahacz może być przymocowany do kadłuba niezależnie. W przypadku awarii jego wymiana jest szybka i wymaga znacznie mniejszego nakładu pracy niż w przypadku wałka skrętnego. Niezależne mocowanie wahacza z amortyzacją hydropneumatyczną wprowadza możliwości lepszego wykorzystania miejsca w podwoziu (nie występuje konieczność zabezpieczenia miejsca na wałek przez całą szerokość pojazdu), daje możliwość równoległego ułożenia kół z lewej i prawej strony pojazdu oraz otwiera możliwości do zwiększenia odporności przeciwminowej.

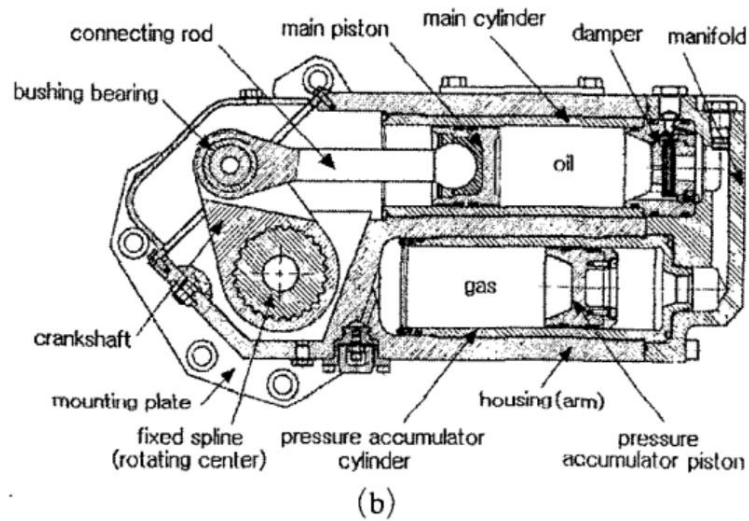
Dodatkowo stosowanie zawieszenia hydropneumatycznego (HSU – Hydropneumatic Suspension Unit) pozwala na dostosowanie charakterystyki tłumienia i obciążenia każdego koła osobno (rys. 2).



Rys. 2. Zawieszenie hydropneumatyczne

Fig. 2. Hydropneumatic suspension

Źródło: <https://www.renk.com/en/products/vehicles/suspension-systems>, dostęp 21.04.2024 [3].



Rys. 3. Przykładowa jednostka układu zawieszenia hydropneumatycznego typu in-arm

Fig. 3. Example of hydropneumatic suspension unit – in-arm type

Źródło: Jin-Rae C., Hong-Woo L., Wan-Suk Y.: Study on Damping Characteristics of Hydropneumatic Suspension Unit of Tracked Vehicle, KSME International Journal, Vol. 18, No. 2 [4].

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy zespół zawieszenia HSU. Zasada działania HSU jest oparta na zastosowaniu ramienia utwierdzonego z jednej strony, który porusza tłok, powodując wzrost ciśnienia w pierwszej części komory olejowej, a tym samym wymusza przepływ oleju przez tłumik do drugiej części komory olejowej. Wzrost ciśnienia w drugiej komorze olejowej powoduje przesunięcie tłoka pływającego oddzielającego komorę olejową od komory gazowej. Azot ma większą podatność na ściskanie niż olej, co przez odpowiedni dobór właściwości fizykochemicznych oleju, jego ilości, parametrów tłumika olejowego oraz objętości i ciśnienia azotu w komorze gazowej pozwala na odpowiednie kształtowanie charakterystyk odpowiedzi wahacza na ruchy pochodzące od koła pojazdu.

Odpowiednio dobrane parametry i charakterystyki wahacza są kluczowe dla poprawnego funkcjonowania układu jezdnego pojazdu bojowego i mają bezpośrednie przełożenie na mobilność, ruchliwość i stabilizację pojazdu, a w konsekwencji na bezpieczeństwo załogi i możliwości taktyczne.

Nieodpowiednio dobrane charakterystyki poszczególnych wahaczy mogą powodować nadmierne ich zużywanie się, grzanie, a tym samym obniżenie mobilności, ruchliwości i manewrowości (np. charakterystyki zbyt miękkie mogą powodować duże amplitudy pochyleń pojazdu oraz uderzanie wahaczy o ograniczniki, a charakterystyki zbyt twarde mogą ograniczać tłumienie drgań od gąsienic czy podłoża, powodując duże przyspieszenia na stanowiskach załogi) oraz, co jest bardzo ważne w pojazdach bojowych, sygnaturę termiczną na tle otoczenia, powodującą zwiększenie możliwości jego wykrycia przez systemy optyczne wroga.

Budowa i zasada działania HSU umożliwiają wdrożenie kolejnego kroku ewolucyjnego w układzie zawieszenia, jakim jest układ półaktywny, gdzie – jeśli zostaną zastosowane odpowiednie elementy detekcyjne (czujniki ciśnienia, kąta itp.), sterujące (komputer pokładowy) i wykonawcze (pompy, zawory lub/i zbiorniki oleju czy gazu) – można zaimplementować na stanowisku kierowcy układ sterujący np. prześwitem (odległość dna od powierzchni gruntu) czy „twardością” zawieszenia (np. inna charakterystyka zawieszenia dla gruntowej drogi pofałdowanej, a inna dla płaskiego asfaltu). Kolejnym krokiem byłby układ, który na podstawie bieżących odczytów struktury drogi, prędkości i przyspieszeń podwozia sam dobierałby optymalne ustawienia wahaczy.

Istotne parametry pracy wahacza

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury oraz dotychczas wykonanych badań własnych należy wysnuć wnioski, że głównymi elementami mającymi istotny wpływ na poprawność ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego mają takie czynniki jak: naciski

jednostkowe na każdy wahacz pochodzące od koła, tryb pracy zawieszenia (częstotliwość i amplituda zmian wysokości każdego z kół), zmiany temperatury otoczenia i efekt rozgrzewania wahacza.

Z drugiej strony mierzalnymi wskaźnikami procesu optymalizacji ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego będą m.in. poziom drgań na stanowiskach członków załogi pojazdu bojowego, rozkład temperatury poszczególnych wahaczy dla różnych rodzajów podłoża i stylów jazdy oraz zmiany ciśnień w komorze gazowej w funkcji czasu w trakcie prób drogowych.

Założenia wstępne do badań

W celu określenia nacisków jednostkowych poszczególnych wahaczy przyjęto, że pojazd zostanie obciążony do masy bojowej (tj. wyposażony w niezbędne wyposażenie odpowiednio do danego typu pojazdu, zostaną też zastosowane ekwiwalenty masowe członków załogi – 120 kg na każdego członka – 100 kg na siedzeniu oraz 20 kg w miejscu ułożenia nóg, a w miejscu przewidzianym na broń i amunicję zostaną zastosowane ekwiwalenty masowe w postaci worków obciążeniowych). Ważnym elementem jest, aby rozłożone masy jak najbardziej odwzorowały docelowe ukończenie pojazdu i jego środek masy.

Tak przygotowany pojazd zostanie rozgąsieniony, a naciski dla każdego wahacza zostaną wyznaczone za pomocą wag pomostowych. Przemieszczenia (ugięcia) poszczególnych wahaczy zostaną określone przez zastosowane enkodery kąta, dzięki którym zarejestrowana zostanie charakterystyka zmiany kąta w funkcji czasu. Zmiana kąta wahacza, przez odpowiedni układ mechaniczno-hydrauliczny, bezpośrednio przekłada się na ruch tłoka olejowego, ten z kolei przez zastosowany tłumik przepływu powoduje zmianę ciśnienia gazu w komorze gazowej. Dla takiego układu mechaniczno-hydraulicznego można określić odpowiednie równania matematyczne i zależności odpowiednich parametrów i wielkości fizycznych. Ważnym elementem, na który warto zwrócić uwagę, jest podatność temperaturowa charakterystyk wahacza na zmiany temperatury otoczenia oraz zmiany wywołane wydzielaniem energii cieplnej przez układ amortyzacji (tłumienia) podczas jazdy. Ten parametr także należy uwzględnić przy wyznaczaniu charakterystyki układu oraz jego postaci matematycznej. Przykładowy rozkład temperatur kolejnych wahaczy po próbach drogowych przedstawia rysunek 4.

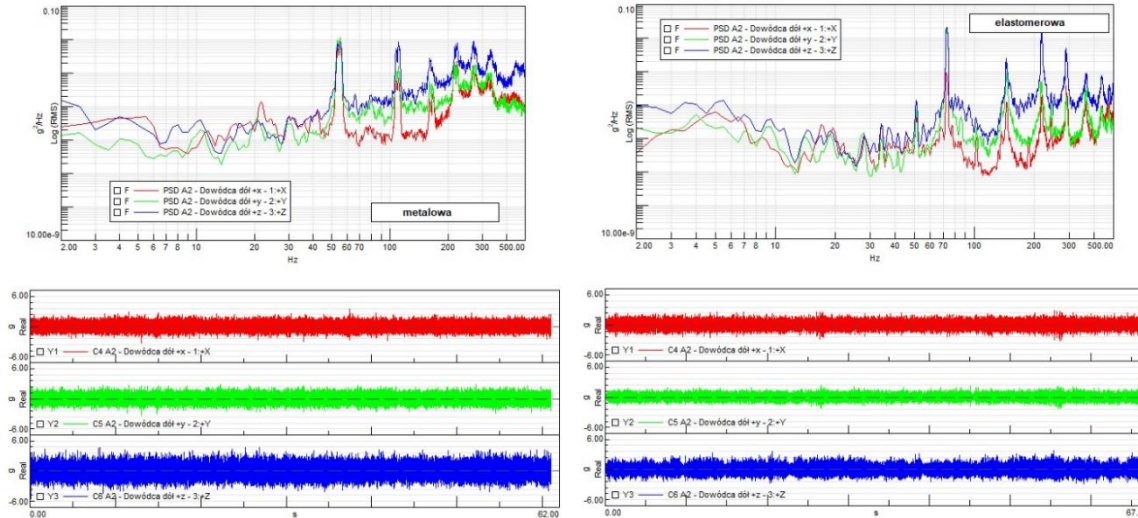
Zaobserwowany efekt nagrzewania się wahaczy w trakcie prób drogowych różni się w zależności od m.in. rodzaju podłoża, po którym porusza się pojazd, prędkości jazdy czy rodzaju zastosowanych gąsienic.



Rys. 4. Przykładowy rozkład temperatury wahaczy po jeździe w terenie nieutwardzonym (droga gruntowa)
 Fig. 4. Example temperature distribution of the rockers after driving on unpaved terrain (off road)

Istotnym wskaźnikiem procesu optymalizacji ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego jest oczekiwany poziom drgań na poszczególnych stanowiskach pracy załogi pojazdów bojowych. Jednym z zadań układu zawieszenia jest odpowiednia amortyzacja kadłuba w taki sposób, aby drgania wywołane podłożem, stylem jazdy oraz rodzajem zastosowanej gąsienicy wywoływały minimalny wpływ na zdolności psychofizyczne członków załogi. Przyjęto, że umieszczenie trzyosiowych czujników drgań w miejscach pracy załogi i porównywanie wyników analizy dla poszczególnych wariantów ustawień zawieszenia przy danym typie podłoża jest bezpośrednim wskaźnikiem skuteczności optymalizacji ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego.

Analiza wyników charakterystyki sygnału z czujników drgań dla poszczególnych kierunków (w kartezjańskim układzie współrzędnych) będzie wykonywana na podstawie Widmowej Gęstości Mocy (PSD), która pokazuje, jak jest rozłożona energia sygnału z czujników w widmie częstotliwości.



Rys. 5. Przykładowa analiza drgań PSD pojazdu gąsienicowego dla gąsienicy metalowej i elastomerowej
 Fig. 5. Example of PSD vibration analysis of a tracked vehicle for a metal and elastomeric track

Podsumowanie

Proces produkcyjny pojazdów gąsienicowych jest ściśle określony dla danego zastosowania bojowego pojazdu gąsienicowego, jednak producent w ramach rozwoju produktu i podnoszenia jego jakości powinien prowadzić ciągły proces optymalizacji zastosowanych rozwiązań technicznych. Jest on podyktowany także zmianą wyposażenia wymaganego przez klienta lub zbieranymi doświadczeniami w całym cyklu życia produktu (LC), zwłaszcza doświadczeniami wynikającymi z aktualnych doniesień z pola walki. Dostosowanie produktu do wymagań współczesnego pola walki wymusza ustawiczne zmiany wyposażenia i jego rozmieszczenia wewnątrz pojazdu oraz zmiany konstrukcyjne mające wpływ na środek ciężkości i masę pojazdu. W związku z powyższym dla poprawnego dobrania charakterystyk poszczególnych wahaczy układu zawieszenia hydropneumatycznego należy zebrać niezbędny materiał do analizy w postaci:

- nacisków poszczególnych wahaczy na gąsienicę (grunt),
- przemieszczenia poszczególnych kół (kąt obrotu wahacza) podczas przejazdu po różnych typach podłoża,
- ciśnienia gazu lub/i oleju przed tłumikiem i po tłumiku w funkcji czasu i przemieszczenia,
- temperatury pracy wahaczy i zmian temperatury samych wahaczy,
- drgań w wyznaczonych miejscach kadłuba wozu mających bezpośredni wpływ na pracę członków załogi oraz systemów wozu bojowego.

Zebranie wymienionych danych oraz przeprowadzenie wielu testów pojazdów gąsienicowych na różnych rodzajach podłoża oraz wykorzystanie różnych gąsienic w funkcji zastosowanych ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego pozwoli na opracowanie metody optymalnego doboru takich ustawień zarówno w procesie produkcyjnym, jak i podczas serwisowania w warunkach polowych.

Bibliografia

1. Borkowski W., Rybak P., Michałowski B.: Influence of tracked vehicle suspension type on dynamic loads of crew and inside equipment, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, Vol. 13, No. 4.
2. Gniłka J., Mężyk A.: Experimental identification and selection of dynamic properties of a high-speed tracked vehicle suspension system. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2017; 19 (1): 108–113.
3. <https://www.renk.com/en/products/vehicles/suspension-systems>, dostęp 21.04.2024.
4. Jin-Rae C., Hong-Woo L., Wan-Suk Y.: Study on Damping Characteristics of Hydro pneumatic Suspension Unit of Tracked Vehicle, *KSME International Journal*, Vol. 18, No. 2.

OKREŚLENIE GŁÓWNYCH WYMAGAŃ W ODNIESIENIU DO SYSTEMU OPTIMALIZACJI USTAWIEŃ UKŁADU ZAWIESZENIA HYDROPNEUMATYCZNEGO W BOJOWYCH POJAZDACH GĄSIENICOWYCH

Streszczenie

W artykule opisano rodzaje zastosowanych w Siłach Zbrojnych Rzeczypospolitej Polskiej zawiesznień gąsienicowych pojazdów bojowych. Przedstawiono zasadę działania układu hydropneumatycznego. Wskazano główne zagadnienia mające istotny wpływ na proces optymalizacji ustawień układu zawieszenia hydropneumatycznego oraz określono wskaźniki, jakie będą brane pod uwagę w procesie optymalizacji ustawień.

Słowa kluczowe: zawieszenie hydropneumatyczne, gąsienicowe wozy bojowe

DETERMINING THE MAIN REQUIREMENTS FOR THE SYSTEM FOR OPTIMIZING THE SETTINGS OF THE HYDROPNEUMATIC SUSPENSION SYSTEM IN TRACKED COMBAT VEHICLES

Abstract

The article describes the types of suspension of tracked combat vehicles used in the Armed Forces of the Republic of Poland. The principle of operation of the hydropneumatic system is presented. The main issues that have a significant impact on the process of optimizing the settings of the hydropneumatic suspension system were indicated, and the indicators that will be taken into account in the process of optimizing the settings were identified.

Keywords: hydropneumatics suspension, tracked combat vehicles

Damian MIARA⁶⁵

BUDOWA STRUKTURALNA ZŁĄCZY FSW ZE STOPU ALUMINIUM EN AW-6082

1. Wprowadzenie

Wykonywanie wytrzymałych i lekkich konstrukcji wciąż stanowi wyzwanie dla przemysłu nie tylko motoryzacyjnego, lecz także lotniczego czy stocznioowego. Aby opracować tego typu konstrukcje, wciąż poszukuje się nowych metod ich łączenia w sposób szybki i powtarzalny. Jedną z metod, którą można zastosować do wykonywania tego typu połączeń, jest – wciąż uznawana za innowacyjną – technologia zgrzewania tarcowego z mieszaniem materiału zgrzeiny – FSW (z ang. Friction Stir Welding) [1].

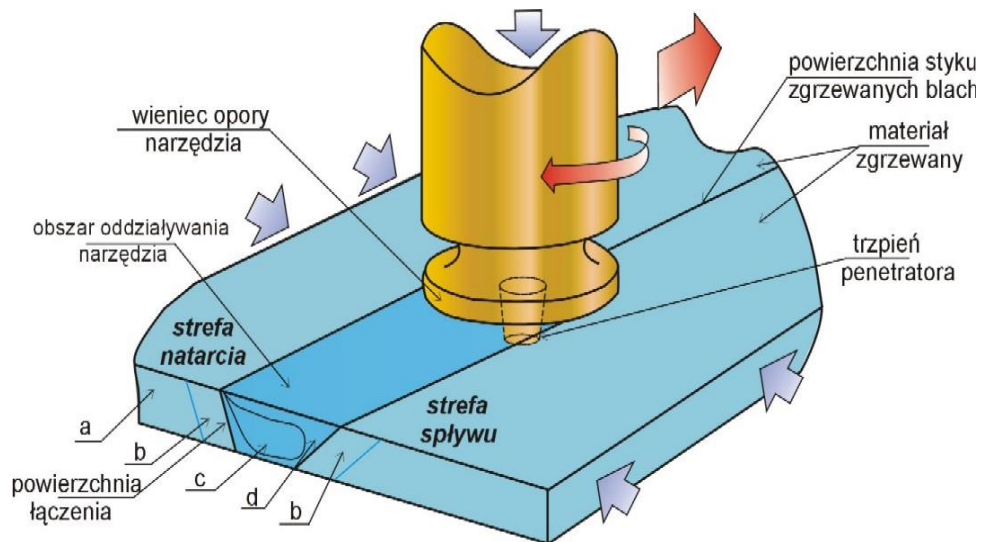
Metoda FSW dzięki dużej liczbie zalet ciągle jest rozwijana, co powoduje, że wzrasta liczba materiałów konstrukcyjnych, które można połączyć przy jej wykorzystaniu. Na powszechność stosowania danej technologii spajania na skalę przemysłową głównie ma wpływ wydajność, która w efekcie przekłada się na koszty i czas wytwarzania, ale także na powtarzalność jakości utworzonych połączeń. Do materiałów lekkich można zaliczyć różnorodne stopy aluminium, w tym stopy aluminium przerabiane plastycznie. Zainteresowanie tymi materiałami wciąż rośnie i jest to związane przede wszystkim z ciągłym dążeniem do skrócenia czasu wykonywania konstrukcji, zmniejszania ich masy i negatywnego wpływu na środowisko naturalne przy zachowaniu odpowiednich własności użytkowych oraz z uwagi na częste problemy metalurgiczne przy tradycyjnych technologiach spawania łukowego. Problem dotyczy łączenia elementów w konfiguracji połączeń materiałów zarówno jednoimiennej, jak i różnoimiennej.

W związku z powyższym metoda zgrzewania tarcowego z mieszaniem materiału zgrzeiny (z ang. Friction Stir Welding) wciąż stanowi alternatywę dla typowych procesów spawania łukowego. Wykorzystanie metody FSW do zgrzewania stopów aluminium przerabianych plastycznie pozwala uniknąć typowych niezgodności spawalniczych, a dla niektórych materiałów staje się jedyną metodą ich łączenia [2].

⁶⁵ damian.miara@git.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny, <https://git.lukasiewicz.gov.pl/>

Dotychczasowe wyniki badań zawarte w literaturze oraz wyniki badań własnych dotyczących zgrzewania metodą FSW wskazują, że istotny wpływ na prawidłowe formowanie się zgrzeiny FSW oraz na własności mechaniczne połączenia wywiera rodzaj narzędzia zgrzewającego, w tym jego kształt oraz wymiary [3, 4]. Na jakość powstałych złączy wpływają także parametry procesu takie jak prędkość obrotowa narzędzia oraz prędkość zgrzewania. Prędkość obrotowa narzędzia decyduje o prędkości nagrzewania obszaru styku dwóch łączonych materiałów, wpływa na wymieszanie się tych materiałów wokół trzpienia, a co za tym idzie – na strukturę powstałych zgrzein oraz na ich własności wytrzymałościowe. Im wyższa jest prędkość obrotowa, tym bardziej wymieszany jest materiał w centralnym obszarze zgrzeiny i mniejsza jest wielkość ziarna oraz ilość generowanego ciepła [5, 6]. Prędkość ta dobierana jest w zależności od rodzaju materiału oraz warunków prowadzenia procesu zgrzewania. Zwiększanie prędkości zgrzewania prowadzi natomiast do skrócenia czasu przebywania w wysokiej temperaturze, co powoduje spadek temperatury obszaru zgrzewania, co dla niektórych materiałów jest wręcz wymagane, aby poprawnie przeprowadzić proces zgrzewania. Ponadto zwiększenie prędkości zgrzewania sprawia, że zwiększają się siły w kierunku zgrzewania. Na podstawie dotychczasowych wyników badań można określić, że wartości prędkości zgrzewania wyższe aniżeli 800 mm/min można już zaliczyć do wysokowydajnego zgrzewania metodą FSW [7, 8].

Celem badań było określenie wpływu głównych parametrów procesu zgrzewania, tj. prędkości obrotowej narzędzia oraz prędkości zgrzewania, na strukturę i jakość złączy FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Schemat zgrzewania metodą FSW przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat zgrzewania metodą FSW (a – materiał rodzimy, b – strefa wpływu ciepła, c – strefa zmieszania, d – strefa uplastyczniona termomechanicznie)

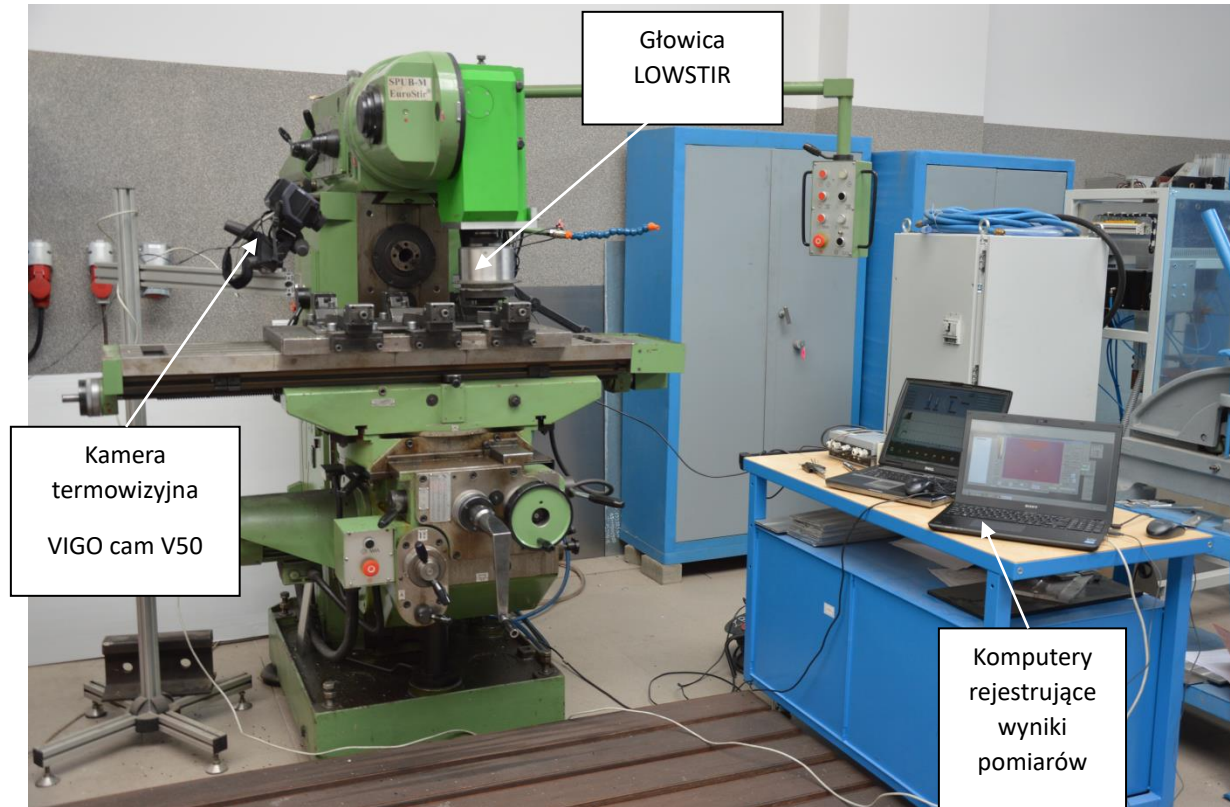
Fig. 1. Scheme of FSW welding method (a – parent material, b – heat affected zone, c – mixed zone, d – thermo-mechanically plasticized zone)

Źródło: opracowanie własne.

2. Materiały i metodyka badań

Badania realizowano dla złączy doczołowych wykonanych z płyt ze stopu aluminium przerabianego plastycznie EN AW-6082 o grubości 6 mm.

Proces zgrzewania prowadzono na zgrzewarce zbudowanej na bazie frezarki konwencjonalnej FYF32 JU2 firmy JAFO. Stanowisko wykorzystane do zgrzewania FSW zaprezentowano na rys. 2.



Rys. 2. Stanowisko badawcze wykorzystane do zgrzewania FSW

Fig. 2. Test stand used for FSW welding

Źródło: opracowanie własne.

Stop aluminium EN AW-6082, stosowany w badaniach, charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, udurowalnością, dobrą odpornością na korozję, jest podatny na polerowanie. Wykorzystywany jest w przemyśle inżynierskim i maszynowym, gdzie wymagania wytrzymałościowe są wyższe niż dla stopów serii 5000. Stosowany jest na elementy nośne ciężarówek, autobusów, przyczep, statków, dźwigów, wagonów kolejowych, mostów, barier zabezpieczających. Wykonuje się z niego elementy zbiorników, układów hydraulicznych, urządzeń górniczych, maszty, belki do budowy statków i łodzi. Stop aluminium EN AW-6082 jest odpowiedni do zastosowań w przemyśle stoczniowym. Skład chemiczny oraz wybrane właściwości stopu aluminium EN AW-6082 przedstawiono w tablicach odpowiednio 1 i 2.

Tablica 1

Skład chemiczny stopu aluminium EN AW-6082 [9]

Lp.	Oznaczenie	Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ti	Cr	Zn	Al
		1.	EN AW-6082 (PA4)	0,7- 1,3	≤0,1	0,6- 1,2	0,4- 1,0	≤0,5	≤0,1	≤0,2

Tablica 2

Wybrane właściwości mechaniczne stopu aluminium EN AW-6082 [9]

Lp.	Oznaczenie	Minimalne własności		
		R _{p0,2} , MPa	R _m , MPa	A ₅₀ , %
1.	EN AW-6082 (PA4)	255	300	9

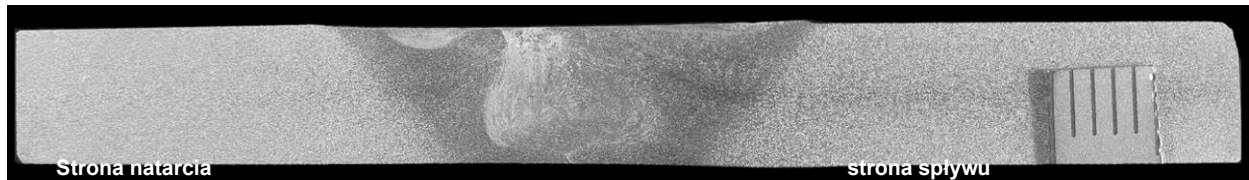
Badania nad technologią zgrzewania FSW stopów aluminium EN AW-6082 prowadzono dla trzech prędkości obrotowych narzędzia, tj. $V_n = 450, 900$ oraz 1800 obr/min w zestawieniu z dwiema prędkościami zgrzewania $V_z = 900$ i 1120 mm/min. Podczas przebiegu procesu zgrzewania powierzchnię tarcia wieńca opory nachylono pod kątem $1,5^\circ$ do powierzchni zgrzewanych płyt.

W celu określenia wpływu parametrów procesu FSW na sposób wymieszania materiału przeprowadzono badania metalograficzne makro- i mikroskopowe wybranych złączy (w tym badania metalograficzne płaszczynowe) zgodnie z normą 17639:2013-12 [10].

3. Wyniki badań metalograficznych makro- i mikroskopowych

Ocenę makro- i mikrostruktury wybranych złączy FSW przeprowadzono na zglądach metalograficznych pobranych w kierunku poprzecznym do osi zgrzeiny oraz wewnątrz złącza w kierunku płaszczynowym. Zglądy poddano szlifowaniu na papierach ściernych i polerowaniu. Mikrostruktury badanych próbek ujawniono przy użyciu trawienia chemicznego za pomocą odczynnika AluMikro (odczynnik na bazie kwasu fluorowodorowego). Badania metalograficzne mikroskopowe przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego Eclipse MA200 firmy Nikon, który współpracował z programem NIS Elements-AR firmy Nikon.

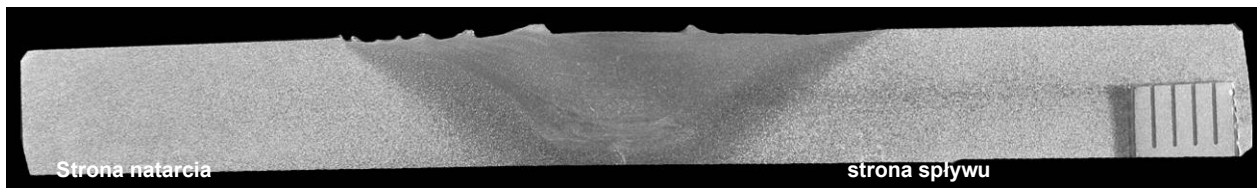
Na rysunkach poniżej przedstawiono makrostruktury wybranych złączy FSW w zależności od prędkości obrotowej narzędzia (rys. 3-5).



Rys. 3. Makrostruktura złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania: $V_n = 450$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 3. Macrostructure of FSW joint made of EN AW-6082 aluminum alloy. Welding parameters: $V_n = 450$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

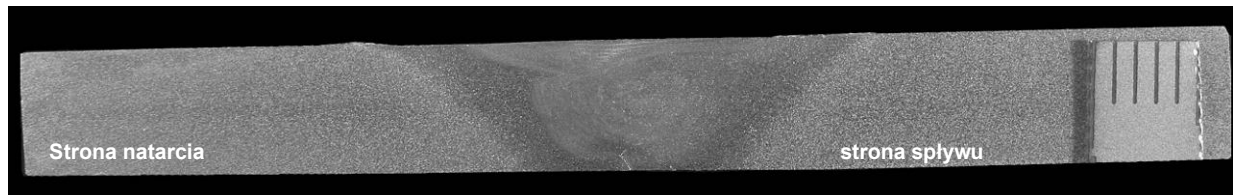
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 4. Makrostruktura złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania: $V_n = 900$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 4. Macrostructure of FSW joint made of EN AW-6082 aluminum alloy. Welding parameters: $V_n = 900$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.

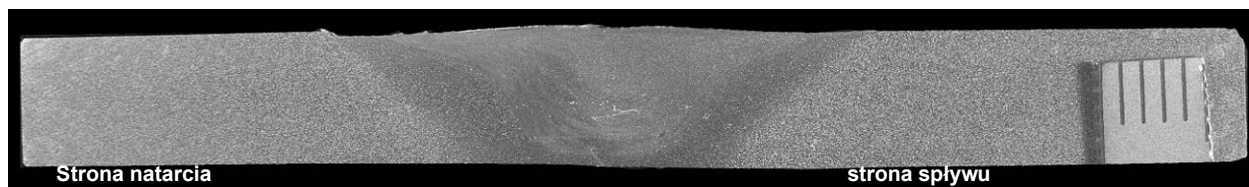


Rys. 5. Makrostruktura złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania: $V_n = 1800$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 5. Macrostructure of FSW joint made of EN AW-6082 aluminum alloy. Welding parameters: $V_n = 1800$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.

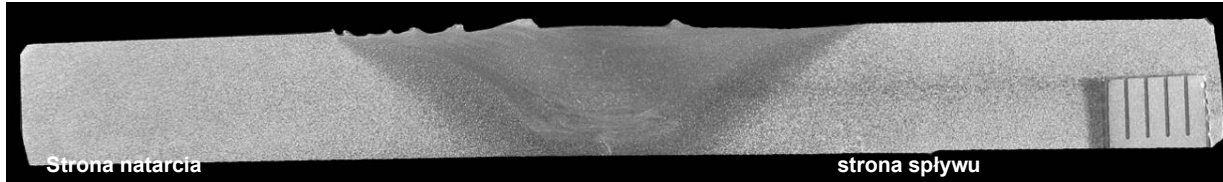
Z kolei poniżej przedstawiono makrostruktury wybranych złączy FSW w zależności od zastosowanej prędkości zgrzewania (rys. 6 i 7).



Rys. 6. Makrostruktura złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania: $V_n = 900$ obr/min, $V_z = 900$ mm/min

Fig. 6. Macrostructure of FSW joint made of EN AW-6082 aluminum alloy. Welding parameters: $V_n = 900$ rpm, $V_z = 900$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.



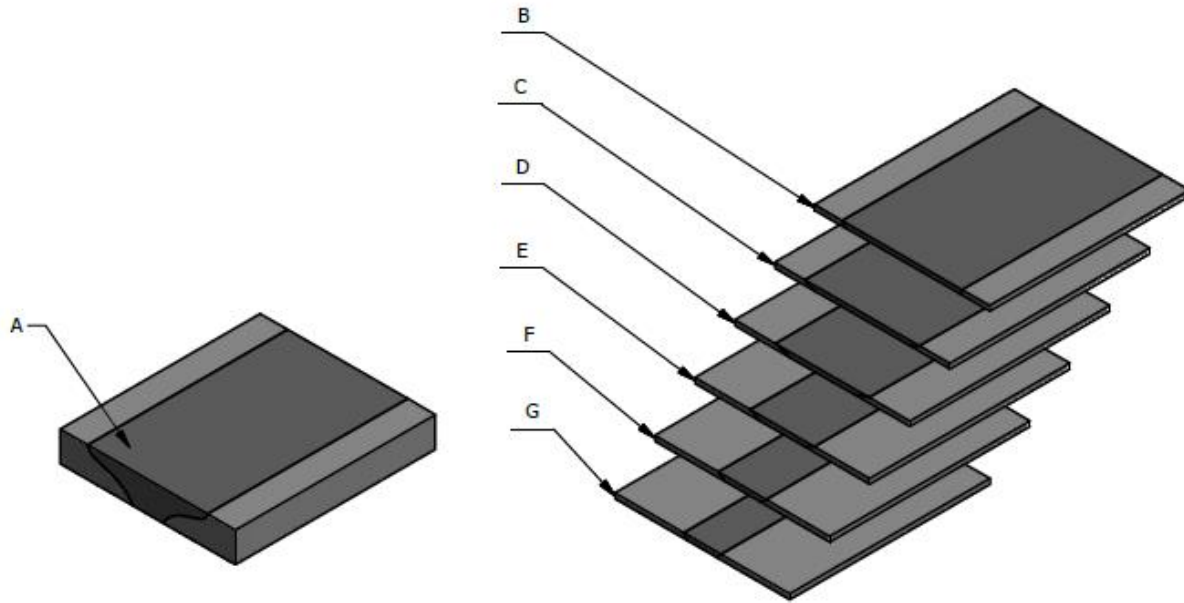
Rys. 7. Makrostruktura złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania: $V_n = 900$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 7. Macrostructure of FSW joint made of EN AW-6082 aluminum alloy. Welding parameters: $V_n = 900$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.

Przedstawione na rysunkach 3-7 przykładowe makrostruktury złączy FSW, wykonane z połączenia blach ze stopu aluminium EN AW-6082, wskazują, że obszar połączenia cechuje się pełną ciągłością metaliczną niezależnie od zastosowanych parametrów procesu zgrzewania. Dla każdej próbki wyraźnie dostrzegalne są strefa odkształcona termomechanicznie wskutek oddziaływania wieńca opory, jądro zgrzeiny oraz strefy wpływu ciepła (zarówno po stronie natarcia, jak i po stronie spływu). Zgrzeiny przyjmują kształt trapezu niezależnie od zastosowanej kombinacji parametrów procesu zgrzewania. Dla niektórych próbek wyraźnie dostrzegalne są ślady braku zgrzania od strony grani (np. rys. 4 i 5). Różnice w budowie strukturalnej złączy można dostrzec jedynie w odniesieniu do różnej zastosowanej prędkości obrotowej narzędzia (rys. 3-5), co wynika z różnego stopnia uplastycznienia zgrzewanych materiałów. Na przykład przy niskiej prędkości obrotowej, tj. 450 obr/min, można zaobserwować niewymieszane masy łączonych materiałów (rys. 3), a przy prędkości obrotowej 1800 obr/min wyraźnie dostrzegalna jest inna struktura materiału w całym obszarze zgrzewania – materiał jest dobrze uplastyczniony i obserwuje się mniejszą wielkość ziarna (rys. 5).

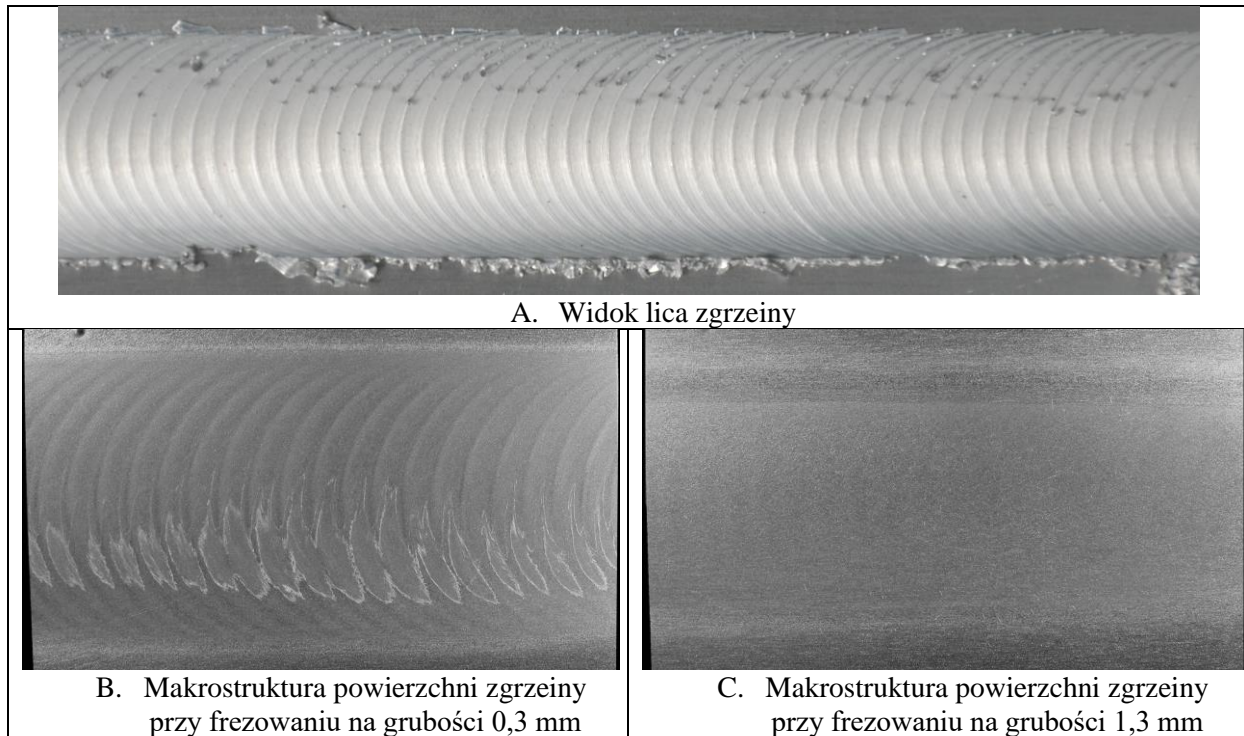
Dodatkowo przeprowadzono badania metalograficzne makroskopowe wybranych złączy, polegające na określeniu stopnia wymieszania mas łączonych materiałów dla złączy, utworzonych w stanie ustabilizowanym, na przekrojach płaszczyzn poziomych do powierzchni zgrzewanych blach. W tym celu dokonano frezowania odcinka zgrzeiny o długości 40 mm, „zdejmując” kolejne warstwy 1,0 mm materiału (na całej grubości 6 mm zgrzewanych blach), zaczynając od strony lica zgrzeiny. Schemat pobierania kolejnych warstw do prowadzenia badań metalograficznych makroskopowych następujących po sobie powierzchni złącza przedstawiono na rys. 8, natomiast na kolejnych rysunkach przedstawiono wyniki tych badań w postaci makrostruktur kolejnych warstw powierzchni złącza. Badania te przeprowadzono dla dwóch wybranych złączy wykonanych narzędziem stożkowym typu triflute przy prędkości zgrzewania $V_z = 1120$ mm/min, dla dwóch skrajnych prędkości obrotowych narzędzia, tj. $V_n = 450$ (rys. 9), oraz 1800 obr/min (rys. 10).

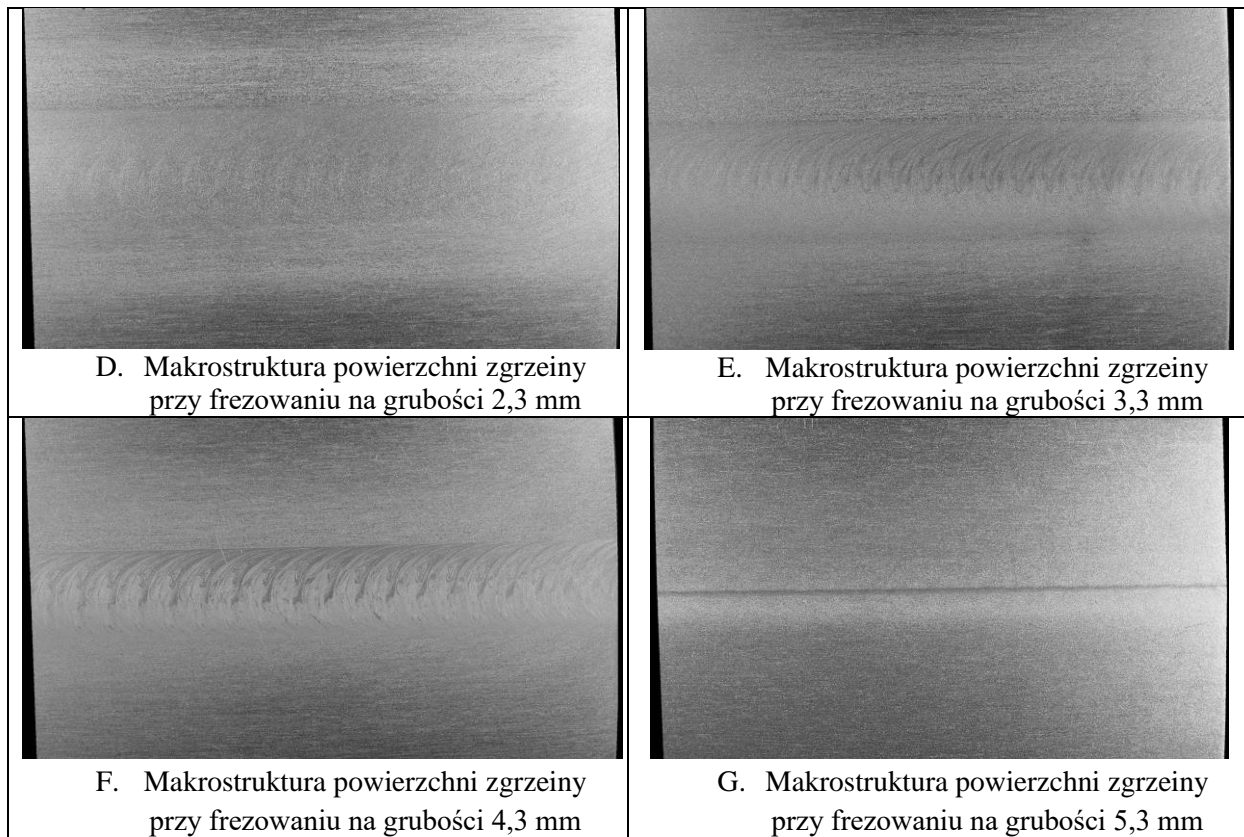


Rys. 8. Schemat przygotowywania kolejnych warstw powierzchni zgrzeiny do prowadzenia badań metalograficznych makroskopowych

Fig. 8. Scheme of preparing subsequent layers of the weld surface for macroscopic metallographic examination

Źródło: opracowanie własne.

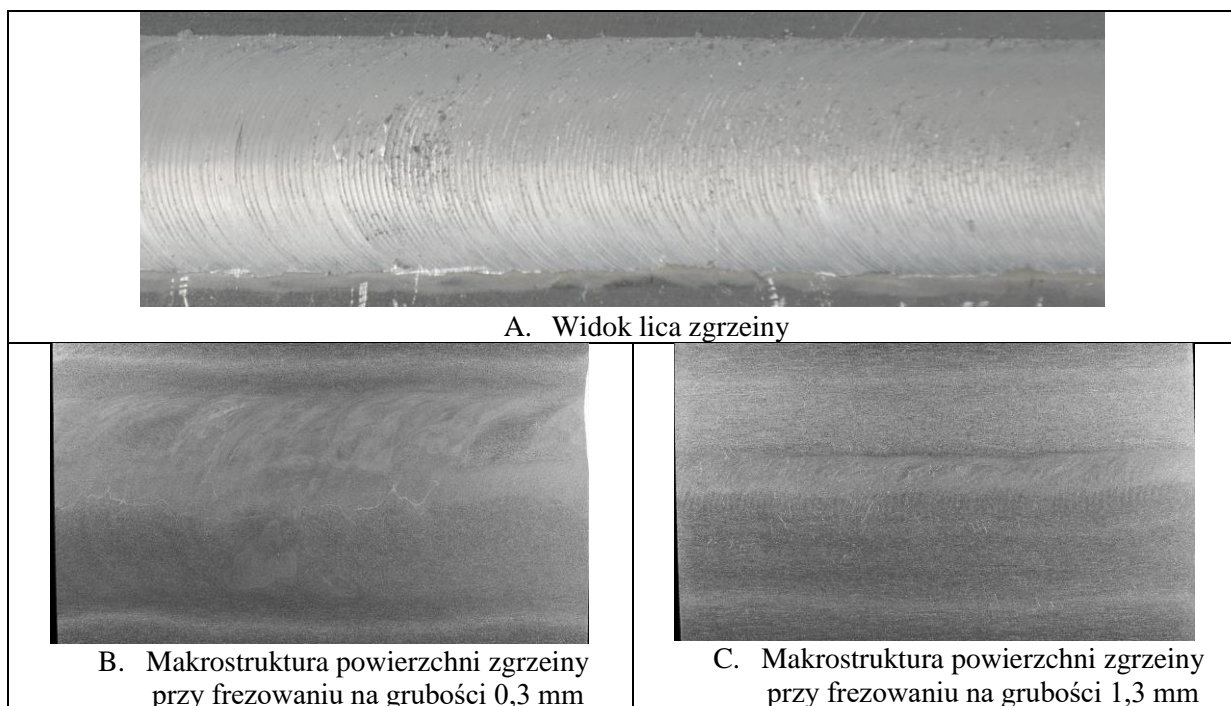


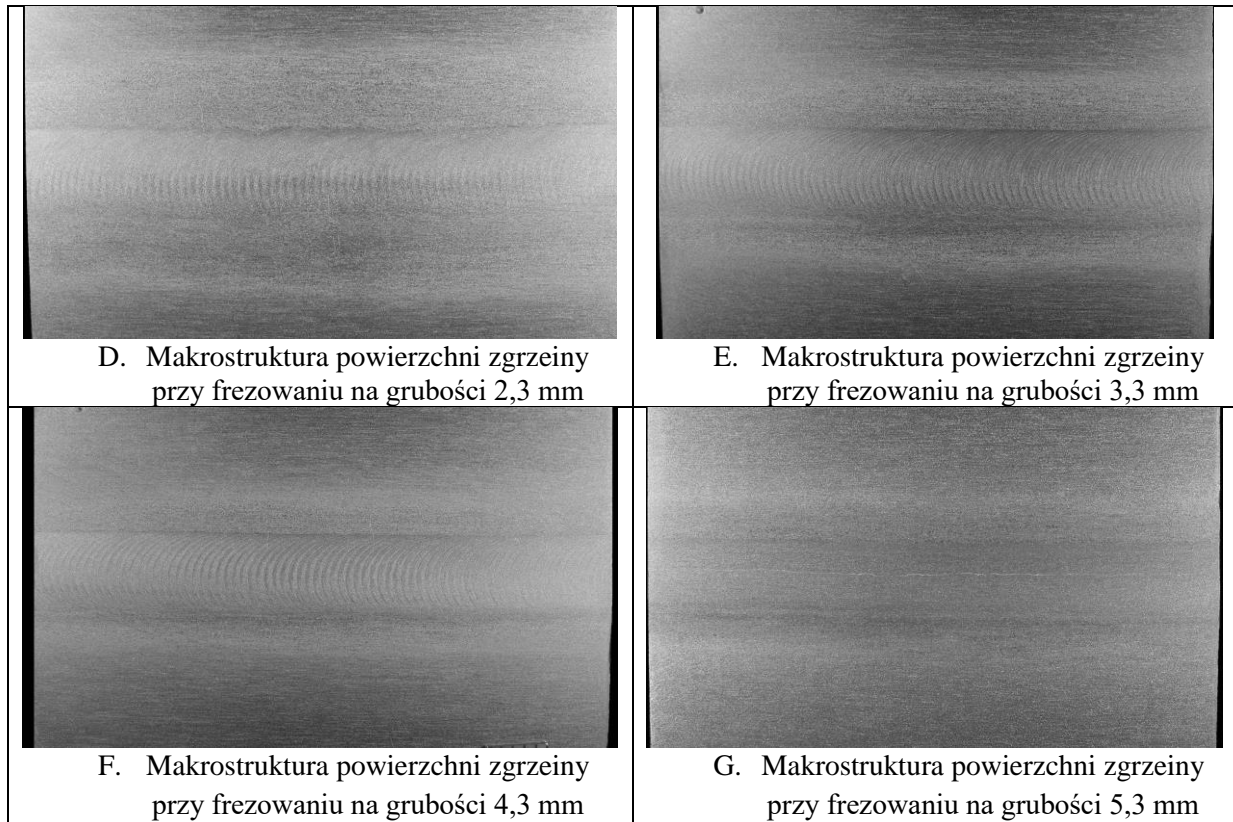


Rys. 9. Makrostruktury poszczególnych warstw złącza frezowanych od strony lica. Parametry zgrzewania $V_n = 450$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 9. Macrostructures of individual layers of the joint milled from the face side. Welding parameters $V_n = 450$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.



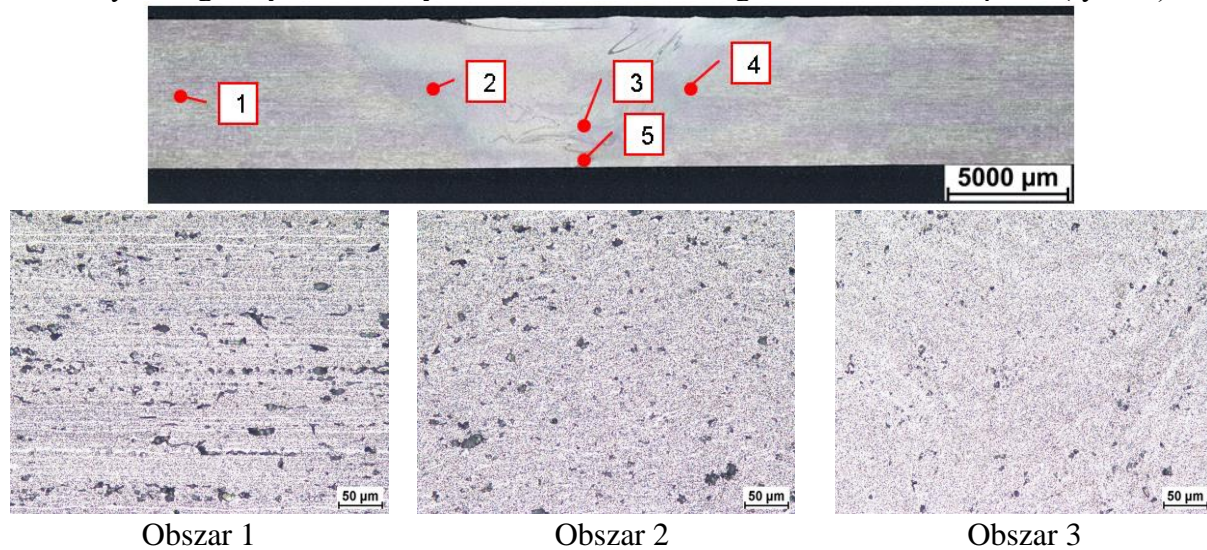


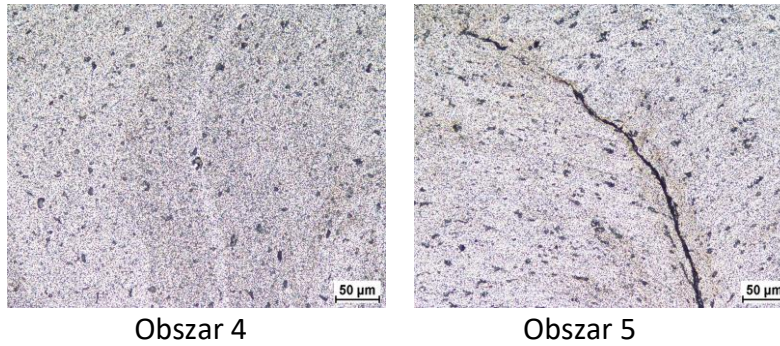
Rys. 10. Makrostruktury poszczególnych warstw złącza frezowanych od strony lica. Parametry zgrzewania $V_n = 1800$ obr/min, $V_z = 1120$ mm/min

Fig. 10. Macrostructures of individual layers of the joint milled from the face side. Welding parameters $V_n = 1800$ rpm, $V_z = 1120$ mm/min

Źródło: opracowanie własne.

Dla wybranego złącza FSW wykonano badania metalograficzne mikroskopowe (rys. 11).





Rys. 11. Mikrostruktura wybranego złącza FSW ze stopu aluminium EN AW-6082. Parametry zgrzewania $V_n = 1800$ obr/min, $V_z = 900$ mm/min
 Fig. 11. Microstructure of the selected FSW joint made of EN AW-6082 aluminium alloy. Welding parameters $V_n = 1800$ rpm, $V_z = 900$ mm/min
 Źródło: opracowanie własne.

Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych wskazują, że istnieją znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi obszarami złącza FSW. Struktura materiału rodzimego to wydłużone ziarna (rys. 11 – obszar 1). Z kolei struktura w obszarach, w których następowało oddziaływanie narzędzia wskutek mieszania mas łączonych materiałów, jest silnie rozdrobiona (rys. 11 – obszary 2-4). Wyniki badań wskazują ponadto na występowanie linii tzw. braku zgrzania, związanej z zastosowaniem zbyt krótkiego narzędzia (rys. 11 – obszar 5).

Wnioski

1. Zgrzewanie wysokowydajne metodą FSW stopu aluminium przerobionego plastycznie EN AW-6082 z wykorzystaniem frezarki sterowanej ręcznie przy zastosowaniu niskich prędkości obrotowych narzędzia nie umożliwia dokładnej kontroli zagłębienia się narzędzia w obszar zgrzewania, czego skutkiem jest brak uplastycznienia i zgrzania od strony grani.
2. Zastosowanie odpowiedniej kombinacji prędkości obrotowej narzędzia oraz prędkości zgrzewania umożliwia wykonanie złączy wysokiej jakości, tj. w pełni uplastycznionych oraz metalicznie ciągłych.
3. Zastosowanie technologii FSW powoduje, że zmniejsza się wielkość ziarna. Wpływa to m.in. na wysokie i powtarzalne właściwości wytrzymałościowe połączeń.
4. Złącza wykonywane za pomocą technologii FSW mogą być z powodzeniem stosowane w przemyśle motoryzacyjnym oraz innych gałęziach przemysłu, co gwarantuje (przy dobraniu odpowiednich parametrów głównych procesu) wysoką i powtarzalną jakość złączy ze stopu aluminium EN AW-6082.

Bibliografia

1. Bhadeshia H.K.D.H.: "Friction Stir Welding", Cambridge 2002.
2. Materiały informacyjne KIA, FORD, Meiller Polska.
3. Elangovan K., Balasubramanian V., Babu S.: Developing an Empirical Relationship to Predict Tensile Strength of Friction Stir Welded AA2219 Aluminum Alloy, Journal of Materials Engineering and Performance, No. 820, Vol. 17(6), 2008.
4. Praca Statutowa Instytutu Spawalnictwa nr ST-291 (Bb-109) pt. Badania warunków zgrzewania tarcowego FSW odlewniczych stopów aluminium ze stopami aluminium przerobionymi plastycznie. 2011.
5. Rajiv S., Mishra A, Murray W., Mahoney E.: Friction stir welding and processing. ASM International, 2007.
6. Praca Statutowa Instytutu Spawalnictwa nr ST-254 pt. Badanie warunków zgrzewania tarcowego niespawalnych i trudnospawalnych materiałów konstrukcyjnych. 2008.
7. Rodriguez N.A., Almanza E.: Study of friction stir welded A319 and A413 aluminum casting alloys, Journal of Material Science, No. 40, , 2005, pp. 4307-4312.
8. Jayaraman M., Sivasubramanian R., Balasubramanian V., Babu S.: Influences of Process Parameters on Tensile Strength of Friction Stir Welded Cast A319 Aluminium Alloy Joints, Metals and Materials International, Vol. 15, No. 2, 2009, pp. 313-320.
9. PN-EN 573-3:2014-02. Aluminium i stopy aluminium – Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie – Część 3: Skład chemiczny i rodzaje wyrobów.
10. PN-EN ISO 17639:2013-12. Badania niszczące spawanych złączy metali – Badania makroskopowe i mikroskopowe złączy spawanych.

BUDOWA STRUKTURALNA ZŁĄCZY FSW ZE STOPU ALUMINIUM EN AW-6082

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu prędkości obrotowej narzędzia na strukturę złączy, powstałych w warunkach wysokowydajnego zgrzewania metodą FSW. Badania były prowadzone z wykorzystaniem stopu aluminium przerabianego plastycznie EN AW-6082 w szerokim zakresie prędkości obrotowych narzędzia oraz z prędkościami zgrzewania wyższymi niż 800 mm/min (zgrzewanie wysokowydajne). Do wykonywania zgrzein wykorzystano narzędzie stożkowe typu triflute z płaską końcówką trzpienia. Na wykonanych złączach FSW prowadzono badania metalograficzne makro- i mikroskopowe. Badania miały na celu określenie warunków prowadzenia procesu zgrzewania, zapewniających powstanie zgrzein ciągłych metalicznie, bez niezgodności wewnętrznych.

Słowa kluczowe: zgrzewanie tarcowe z mieszaniem materiału zgrzeiny, FSW, stop aluminium EN AW-6082

STRUCTURE OF FSW JOINTS MADE OF EN AW-6082 ALUMINIUM ALLOYS

Abstract

The aim of the work was to determine the influence of the tool rotational speed on the structure of joints formed under high-performance FSW welding. The tests were conducted using EN AW-6082 wrought aluminium alloy in a wide range of tool rotational speeds and with welding speeds higher than 800 mm/min (high-efficiency welding). A conical triflute tool with a flat shank tip was used to make welds. Macro- and microscopic metallographic examinations were carried out on the FSW joints made. The tests were aimed at determining the conditions of the welding process ensuring the formation of metallic continuous welds without internal imperfections.

Keywords: Friction Stir Welding, FSW, aluminum alloy EN AW-6082

Badania współfinansowano przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu nr DWD/4/21/2020.

Angelika MIESZCZANIN⁶⁶

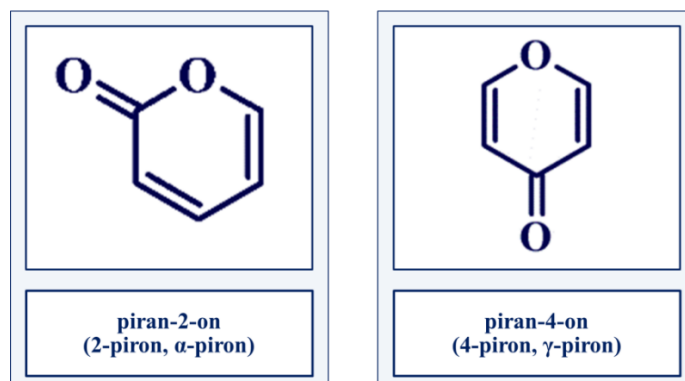
POCHODNE 2-PIRANONU: ZASTOSOWANIA I MOŻLIWOŚCI

1. Wprowadzenie

Piranony, lub też pirony, w najprostszym ujęciu są związkami organicznymi należącymi do klasy heterocyklicznych związków chemicznych. Nienasycony sześciocząonowy pierścień piranonu zawiera w swojej strukturze jeden atom tlenu oraz ketonową (karbonylową) grupę funkcyjną. Pirony możemy również rozpatrywać jako klasę sześciocząonowych sprzężonych cyklicznych estrów o reaktywności podobnej do laktonów czy 1,3-dienów. Możemy wyróżnić dwa izomery piranonu, różniące się położeniem atomu tlenu oraz grupy ketonowej względem siebie,

a co za tym idzie, różniące się również układem wiązań podwójnych. Z tego względu wyszczególnić możemy izomery oznaczane jako piran-2-on oraz piran-4-on (znane również jako odpowiednio: 2-piron, α -piron oraz 4-piron, γ -piron). Struktury izomerów piranonu zostały przedstawione na rysunku 1.

⁶⁶ Angelika.Mieszczanin@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska.



Rys. 1. Struktury izomerów piranonu (opracowanie własne)
 Fig. 1. Structures of pyranone isomers (own elaboration)

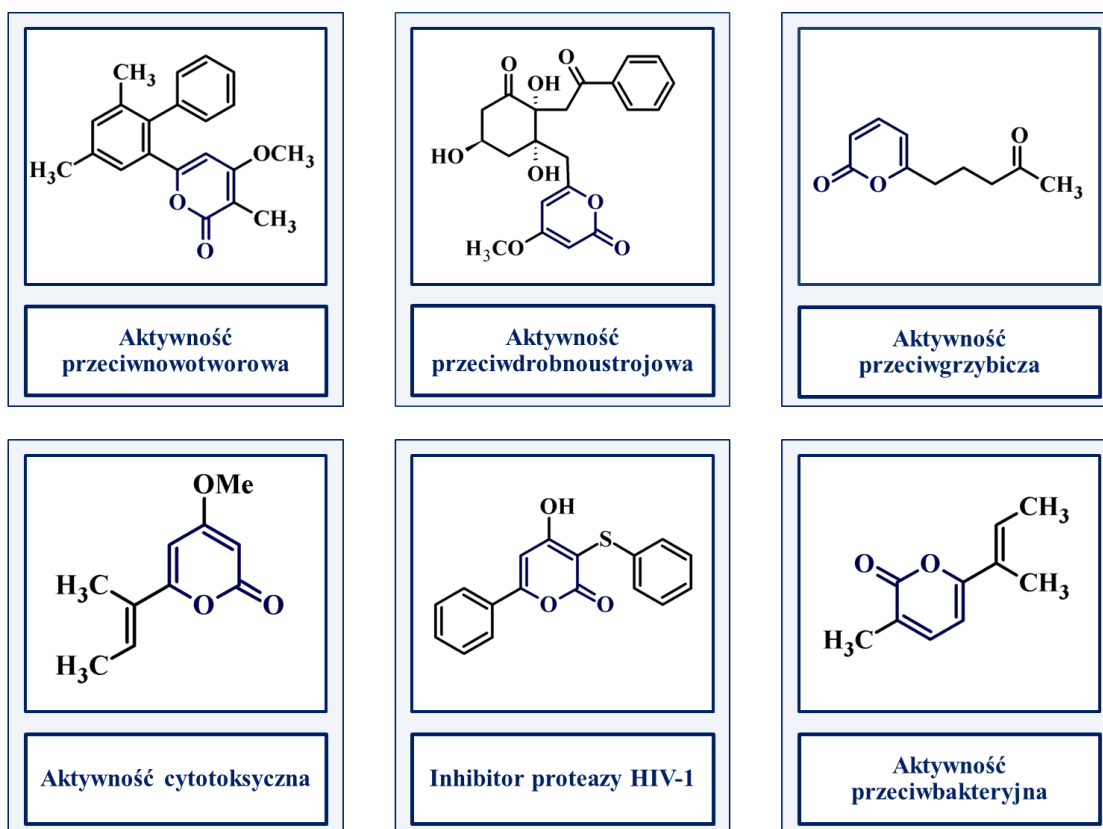
W literaturze możemy znaleźć doniesienia, że pozycje C-2, C-4 oraz C-6 2-pironu są elektrofilowe i podatne na atak nukleofilowy, z kolei pozycje C-3 oraz C-5 podatne są na atak elektrofilowy [1]. Ugrupowania pironowe obecne są w wielu produktach naturalnych. Przykładowo strukturę piran-2-onu możemy odnaleźć w pierścieniowym układzie kumaryny, natomiast struktura piran-4-onu występuje w naturalnych związkach chemicznych takich jak np. chromon, maltol czy też kwas kojowy.

W ostatnich latach coraz większą popularność zyskują pochodne 2-piranonu ze względu na ich różnorodność strukturalną oraz szerokie spektrum aktywności biologicznej. Motyw strukturalny 2-pironu jest fundamentem wielu związków izolowanych z roślin, grzybów, bakterii, organizmów morskich, zwierząt czy też owadów [1]. Pochodne 2-pironu mogą być również syntezowane

z wykorzystaniem wielu różnych metod syntetycznych, w których przez odpowiednie modyfikacje chemiczne można otrzymać wiele różnych pochodnych 2-piranonu. Część z omawianych pochodnych jest dostępna komercyjnie, a wiele z nich odznacza się również biokompatybilnością. Ponadto pochodne 2-piranonu mogą stanowić bardzo użyteczne bloki budulcowe umożliwiające w syntezie organicznej otrzymanie złożonych cząsteczek, tj. pochodne benzenu czy naftalenu [2], jak również cząsteczek o aktywności biologicznej czy znaczeniu farmaceutycznym [1]. Ugrupowanie 2-pironu jest więc obecne w wielu naturalnie występujących i syntetycznych związkach, które wykazują obiecujące działanie lecznicze i biologiczne. Jest to szczególnie istotne w aspekcie rozwoju i projektowaniu nowych leków. Do właściwości biologicznych

związanych z tym motywem możemy zaliczyć właściwości: przeciwnowotworowe, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwwirusowe, przeciwgruźlicze, przeciw-HIV, przeciwbakteryjne, przeciwdrobnoustrojowe czy cytotoksyczne. Ze względu na dobrą biodostępność, stosunkowo niską masę cząsteczkową, prostą budowę strukturalną, jak również niski koszt syntezy związku te

są obiecującą klasą leków przeciwko AIDS. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe struktury pochodnych 2-piranonu pochodzenia naturalnego wraz z ich zastosowaniami biologicznymi.



Rys. 4. Przykłady pochodnych 2-piranonu wraz z zastosowaniami biologicznymi (opracowanie własne na podstawie [1])

Fig. 2. Examples of 2-pyranone derivatives with biological applications (own elaboration based on [1])

2. Aktywność biologiczna pochodnych 2-piranonu

Na przestrzeni ostatnich lat możemy zaobserwować wzrost odporności bakterii na działanie antybiotyków, który powoduje, że choroby zakaźne stają się coraz poważniejszym zagrożeniem dla zdrowia ludzkości w skali globalnej. Lekooporność bakterii ogranicza skuteczność dostępnych antybiotyków, a tym samym zaostża przebieg infekcji bakteryjnych. Jednym z możliwych podejść, rozwiązujących problem lekooporności, są adiuwanty. Są to substancje, które nie mają zdolności do samodzielnego zwalczania komórek bakteryjnych. Powodują one wzrost aktywności znanych już antybiotyków, dzięki czemu wspomagają ich działanie przeciwko poszczególnym odpornym patogenom. Kolejnym podejściem jest poszukiwanie nowych środków bakterio-bójczych, mogących skrócić czas leczenia, jak również rozwiązujących problem lekooporności.

Jednym z przykładów adiuwantów są krótkołańcuchowe pochodne 2-piranonu, zdolne do wzmacniania działania penicyliny G przeciwko pałeczce ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa*) – Gram-ujemnej bakterii, której szczepy są wielolekooporne i stanowią poważne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. Dodatkowo bakterie te wytwarzają biofilm wzmacniający efekt antybiotykooporności. Mechanizm działania zaproponowanych przez Fieldsa oraz współpracowników pochodnych opiera się prawdopodobnie na zahamowaniu bądź modyfikacji systemu pomp efflux, odpowiedzialnych za wypompowanie antybiotyku poza komórkę bakterii. Co również ciekawe, dowiedziono, że niewielkie zmiany strukturalne pochodnych 2-piranonu wpływają na ich aktywność – mianowicie brak egzocyklicznej grupy karbonylowej w istotny sposób zmniejsza zdolności do wspomaganie działania antybiotyków zaproponowanych pochodnych 2-piranonu [3].

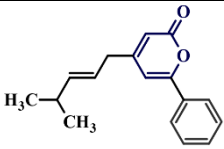
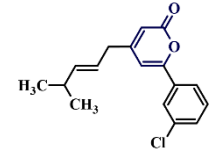
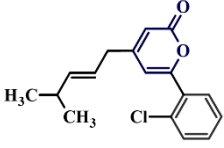
W przypadku poszukiwania nowych środków bakteriobójczych Bhat i inni zwrócili uwagę na pochodne 2-piranonu z grupami hydroksylowymi, które wykazują potencjał terapeutyczny przeciwko prątkowi gruźlicy (*Mycobacterium tuberculosis*) – słabo Gram-dodatniej bakterii wywołującej poważną chorobę zakaźną – gruźlicę [4]. Przeciwno lekoopornym szczepom *M. tuberculosis* przebadano wiele pochodnych 3-cynamoilo-4-hydroksy-6-metylo-piran-2-onu [5, 6]. Struktury pochodnych zaprojektowano tak, by łączyły one w sobie motywy 2-piranonu oraz kwasu cynamonowego, który również wykorzystywany jest w farmakologii przeciwgruźliczej [7]. Najbardziej obiecująca okazała się pochodna z podstawnikiem fenylowym, która wykazała aktywność bakteriobójczą przeciwko *M. tuberculosis* na poziomie minimalnego stężenia bakteriobójczego (MBC – *minimum bactericidal concentration*) równego 4 µg/ml. Ponadto pochodna ta odznacza się niską toksycznością oraz wykazuje dobrą biodostępność po podaniu doustnym. Wykazano również, że badana pochodna może być zastosowana jako adiuwant zatwierdzonych klinicznie leków przeciwgruźliczych takich jak ryfampicyna, izoniazyd, pretomanid czy amikacyna [5, 6].

Kolejny przykład stanowią badania Obi i innych nad prenylowanymi pochodnymi 2-piranonu. Ugrupowanie prenylowe jest obecne w wielu związkach występujących w naturze i jest wykorzystywane do dostrajania aktywności biologicznej danego związku chemicznego przez zwiększenie powinowactwa do błon komórkowych, a tym samym przez interakcję z białkami docelowymi. Co również ciekawe, dodanie łańcucha prenylowego do aromatycznych metabolitów wtórnych wpływa korzystnie na właściwości fizykochemiczne (np. lipofilność) struktury docelowej, zwiększając tym samym jej aktywność przeciwbakteryjną. Połączenie atrakcyjnych właściwości biologicznych ugrupowania 2-piranonu z interesującymi właściwościami związków prenylowanych pozwoliło grupie badawczej Obi na otrzymanie 3,3-dimetyloallilowanych pochodnych 2-piranonu, które wykazały aktywność przeciwbakteryjną wobec bakterii pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*) oraz gronkowca złocistego (*Staphylococcus*

aureus). Najbardziej aktywna okazała się pochodna A, która przejawia szerokie spektrum działania. Wykazuje ona bowiem również aktywność przeciwko lekoopornej bakterii pałeczki zapalenia płuc (*Klebsiella pneumoniae*), wytwarzającej β -laktamazę, powodującą hydrolizę antybiotyków β -laktamowych. Co również ciekawe, badania wykazały możliwość wykorzystania otrzymanych pochodnych jako adiuwantów ampicyliny przeciwko bakteriom pałeczki legionelli (*Legionella pneumophila*) – tu najbardziej obiecujące okazały się pochodne A i C [8]. W tabeli 1 zestawiono wartości minimalnego stężenia hamującego (MIC – *minimum inhibitory concentration*), charakteryzujące aktywność przeciwbakteryjną prenylowanych pochodnych 2-piranonu.

Tabela 1

Aktywność przeciwbakteryjna prenylowanych pochodnych 2-piranonu

Pochodna	Aktywność przeciwbakteryjna (MIC, $\mu\text{g/ml}$)		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
 A	0,05	0,78	1,56
 B	3,90	7,80	15,63
 C	0,39	3,90	7,80

Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

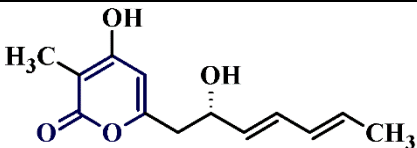
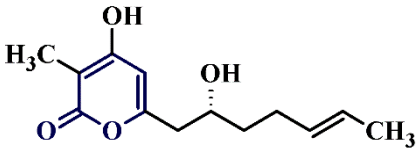
Istotnym problemem, prócz lekooporności bakterii, są nowotwory, które odpowiedzialne są za grupę chorób związanych z nieprawidłowym, niekontrolowanym namnażaniem się komórek, które mogą atakować bądź rozprzestrzeniać się na inne fragmenty ciała. Choroby nowotworowe odpowiedzialne są za miliony zgonów w skali roku na całym świecie. Dlatego też wiele ośrodków badawczych skupia się na poszukiwaniu leków antynowotworowych. W tym aspekcie obiecujące mogą być również pochodne 2-piranonu, które wykazują szeroki zakres aktywności przeciwnowotworowej. Jednym z przykładów mogą być opracowane przez Marissona i współpracowników pochodne 4-alkinylo-6-metylo-2-piranonu, które wykazują aktywność cytotoksyczną przeciwko liniom komórkowym ludzkiego raka jajnika (A2780) oraz ludzkiej przewlekłej białaczki szpikowej (K562) [9].

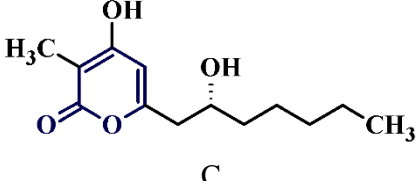
Również wspomniany już wcześniej 3-cynamoilo-4-hydroksy-6-metylo-piran-2-on wykazuje aktywność cytotoksyczną. Przeprowadzone przez Lana i innych badania wykazały, że hamuje on rozwój komórek ludzkiego raka jajnika przez indukcję apoptozy w liniach komórkowych OVCAR-3 i OVCAR-420 [10]. W kontekście aktywności przeciwnowotworowej warto również zwrócić uwagę na pochodną zaproponowaną przez grupę badawczą Yoona – 5-bromo-3-(3-hydroksyprop-1-ynylo)-2-piranon, która wykazuje aktywność przeciwbiałaczkową w różnych liniach komórkowych ostrej białaczki szpikowej (AML – *acute myeloid leukemia*). Mechanizm inhibicji proliferacji wspomnianych komórek opiera się m.in. na indukcji zatrzymania cyklu komórkowego oraz aktywacji apoptozy [11].

Oprócz aktywności przeciwbakteryjnej i przeciwnowotworowej warto również zwrócić uwagę na aktywność przeciwgrzybiczą pochodnych 2-piranonu. Przykładem mogą być pochodne pozyskane na drodze hodowli fermentacyjnej szczepów *Penicillium ochrochloron* wyodrębnionych z korzeni cisu (*Taxus media*) przez Zhao i innych. Wyizolowane pochodne 2-piranonu wykazują znaczną aktywność przeciwgrzybiczną, jak również umiarkowaną aktywność przeciwbakteryjną. Co ciekawe, wykazano, że stopień nasycenia łańcucha alifatycznego w strukturach pochodnych 2-piranonu, będących przedmiotem badań, nie wpływa istotnie na ich aktywność przeciwdrobnoustrojową. Badania aktywności przeciwgrzybiczej przeprowadzono na wybranych chorobotwórczych grzybach rolniczych, w tym m.in. *Fusarium graminearum*, *Alternaria solani*, *Cercospora arachidicola* Hori, natomiast badania aktywności przeciwbakteryjnej obejmowały m.in. szczepy *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Escherichia coli* [12]. W tabeli 2 zestawiono wartości minimalnego stężenia hamującego, charakteryzujące aktywność przeciwgrzybiczą niniejszych pochodnych.

Tabela 2

Aktywność przeciwgrzybicza pochodnych 2-piranonu

Pochodna	Aktywność przeciwbakteryjna (MIC, µg/ml)		
	<i>Fusarium graminearum</i>	<i>Alternaria solani</i>	<i>Cercospora arachidicola</i> Hori
 <p style="text-align: center;">A</p>	12,5	12,5	12,5
 <p style="text-align: center;">B</p>	12,5	25	12,5

 <p style="text-align: center;">C</p>	50	12,5	25
--	----	------	----

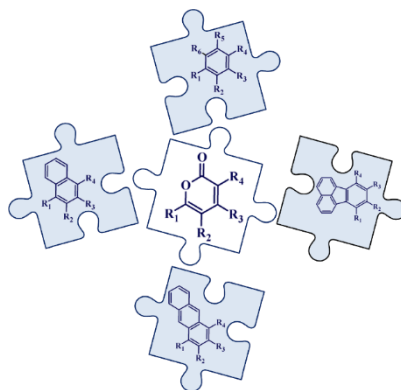
Źródło: opracowanie własne na podstawie [12].

Kolejnym przykładem mogą być pochodne 4-hydroksy-6-alkilo-2-piranonu wyizolowane z *Fusarium Semitectum*. Bhat wraz ze współpracownikami udowodnili, że pochodne te wykazują znaczną aktywność przeciwgrzybiczą wobec szarej pleśni (*Botrytis cinerea*) oraz szczepom *Geotrichum candidum*, *Aspergillus parasiticus* oraz *Penicillium brevicompactum*, osiągając przy tym wartości MIC z zakresu od 0,78 do 6,25 µg/ml [4].

Kolejną ciekawą właściwością pochodnych 2-piranonu jest ich aktywność przeciwutleniająca. Przykładem mogą być pochodne wyizolowane przez Amina i innych z grzyba pochodzenia morskiego – *Aspergillus sydowii*, które wykazują aktywność przeciwutleniającą w stosunku do rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowego (DPPH). Wartości IC₅₀ (połowa maksymalnego stężenia hamującego) dla niniejszych pochodnych wyniosły odpowiednio 46,0 i 46,6 µM, podczas gdy dla związku porównawczego, tj. kwasu L-askorbinowego, 61 µM. Co również ciekawe, wspomniane pochodne 2-piranonu nie wykazały wyraźniej aktywności przeciwbakteryjnej wobec *Staphylococcus aureus* czy *Escherichia coli* [13].

3. Pochodne 2-piranonu jako bloki budulcowe

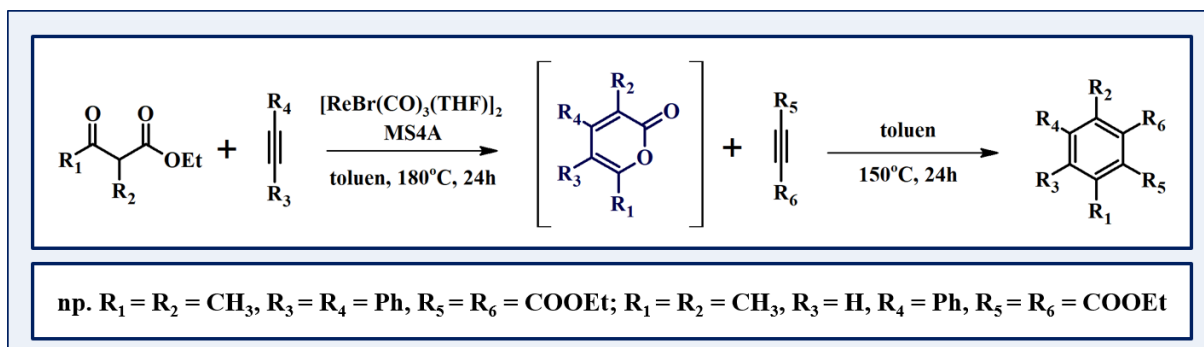
Pochodne 2-piranonu znajdują szerokie zastosowanie w reakcjach syntezy organicznej. Szczególnie funkcjonalne jest wykorzystanie omawianych pochodnych jako użytecznych bloków budulcowych, umożliwiających syntezę szerokiej gamy cząsteczek organicznych o złożonej strukturze, w tym wielopodstawionych pochodnych benzenu, naftalenu, antracenu czy fluorantenu (rysunek 3) [14-18]. Te, jak również inne, bardziej rozbudowane układy pi-elektronowe można otrzymać w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera, w których pochodne 2-piranonu pełnią funkcję dienu. Podejście to umożliwia uzyskanie nanomateriałów o atrakcyjnych właściwościach fizykochemicznych [2].



Rys. 3. Możliwości zastosowania pochodnych 2-piranonu jako bloków budulcowych nanomateriałów (opracowanie własne)

Fig. 3. Possibilities of using 2-pyranone derivatives as building blocks of nanomaterials (own elaboration)

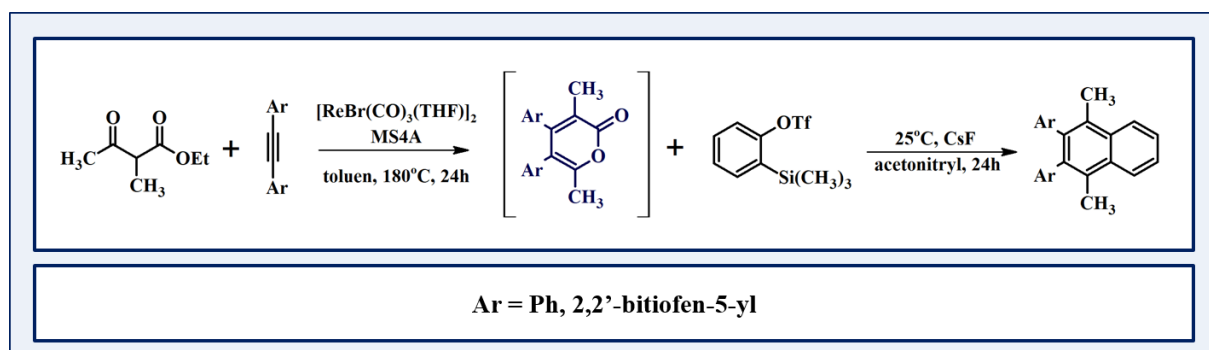
Jedną z metod otrzymywania pochodnych benzenu jest opracowana przez Kuninobu i innych reakcja cykloaddycji β -ketoestru do acetylenu w obecności katalizatora renowego $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, która prowadzi do uzyskania pochodnych 2-piranonu. Na kolejnym etapie otrzymane pochodne ogrzewa się z kolejną pochodną acetylenu. W ten sposób na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera powstają wielopodstawione związki aromatyczne. Metoda ta daje szerokie możliwości w aspekcie otrzymywania pochodnych benzenu. Co również istotne, zastosowanie terminalnego acetylenu w pierwszym etapie reakcji oraz użycie dodatku katalitycznej ilości fluorku tetrabutylamoniowego (TBAF) obniża znacząco temperaturę reakcji, pozwalając na otrzymanie przejściowej pochodnej 2-piranonu w łagodniejszych warunkach [17]. Ogólną reakcję otrzymywania wielopodstawionych pochodnych benzenu przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Otrzymywanie wielopodstawionych pochodnych benzenu na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera pochodnych 2-piranonu (opracowanie własne na podstawie [17])

Fig. 4. Preparation of polysubstituted benzene derivatives via Diels-Alder cycloaddition of 2-pyranone derivatives (own elaboration based on [17])

Cykloaddycja [2+1+2+1] β -ketoestrów do alkinów pozwala na otrzymanie pochodnych 2-piranonu – związków pośrednich, które mogą być wykorzystane do otrzymania nie tylko wielopodstawionych pochodnych benzenu, lecz także naftalenu. Zaproponowana metoda odznacza się wysoką regioselektywnością, łatwą funkcjonalizacją substratów, jak również dużą tolerancją grup funkcyjnych. Co również istotne, metoda cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO_2 otrzymywanych pośrednio pochodnych 2-piranonu przebiega w łagodniejszych warunkach niż analogiczna cykloaddycja z ekstruzją CO układów opartych na motywie cyklopentadienonowym. W podejściu Kuli i współpracowników tetrapodstawione pochodne naftalenu otrzymano na drodze cykloaddycji [4+2] pochodnych 2-piranonu, będących produktem pośrednim i pełniących funkcję zabezpieczonych dienów z generowanym *in situ* benzyinem [14]. Ogólny schemat reakcji otrzymywania tetrapodstawionych pochodnych naftalenu (w reakcji z triflatem 2-(trimetylosililo)fenyłu) na podstawie przedstawionej metody pokazano odpowiednio na rysunku 5. Co również ciekawe, przeprowadzone testy preaplikacyjne otrzymanych pochodnych benzenu i naftalenu w urządzeniach optoelektronicznych podkreślają atrakcyjność pochodnych 2-piranonu w aspekcie organicznej elektroniki.



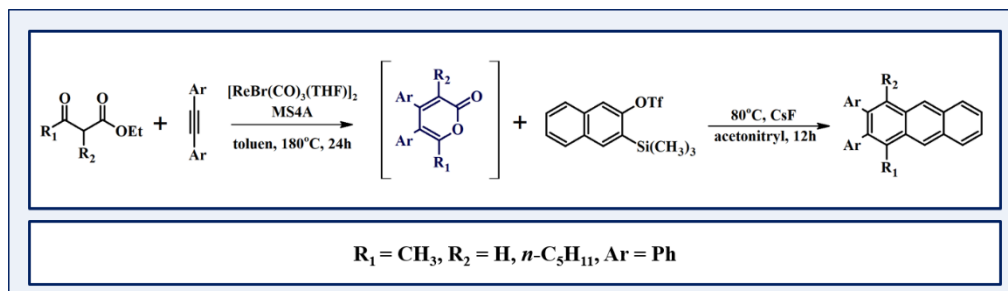
Rys. 5. Otrzymywanie tetrapodstawionych pochodnych naftalenu na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera generowanego *in situ* benzyinu do pochodnych 2-piranonu (opracowanie własne na podstawie [14])

Fig. 5. Preparation of tetrasubstituted naphthalene derivatives via Diels-Alder cycloaddition of *in situ* generated benzyne to 2-pyranone derivatives (own elaboration based on [14])

Przedstawiony tandem reakcji cykloaddycji, prowadzący do przejściowych pochodnych 2-piranonu, które mogą ulegać cykloaddycji z generowanym *in situ* benzyinem, może być również wykorzystany do otrzymywania pochodnych naftalenu z podstawnikami 2,2'-bitiofenowymi oraz N-alkilokarbazolowymi. Przeprowadzone testy preaplikacyjne wykazały, że pochodna z podstawnikami N-alkilokarbazolowymi ma optymalne właściwości fizykochemiczne w aspekcie potencjalnych materiałów dedykowanych technologii OLED [15].

Reakcja cykloaddycji β -ketoestru do acetyleny, prowadząca do pochodnych 2-piranonu, oraz następująca po niej cykloaddycja [4+2] mogą znaleźć również zastosowanie w syntezie wielopodstawionych pochodnych antracenu. Metoda jest analogiczna do przypadku

otrzymywania pochodnych naftalenu, jednak zamiast triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu jako substrat stosuje się triflat 2-(trimetylosililo)naftalenu (rysunek 6) [17].



Rys. 6. Otrzymywanie wielopodstawionych pochodnych antracenu na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera pochodnych

2-piranonu (opracowanie własne na podstawie [17])

Fig. 6. Preparation of polysubstituted anthracene derivatives via Diels-Alder cycloaddition of 2-pyranone derivatives (own elaboration based on [17])

Pochodne 2-piranonu mogą również służyć jako bloki budulcowe pozwalające otrzymać pochodne fluorantenu. Przykładem może być reakcja 2H-acenaftylen-1-onu z 2-cyjano-3,3-bis(metylotio)akrylonitrylem, prowadząca do przejściowej pochodnej 2-piranonu, która w kolejnym etapie reaguje z 2H-acenaftylen-1-onem, dając finalnie pochodną fluorantenu. Reakcje przeprowadza się w środowisku zasadowym w obecności wodoru sodu (NaH) [18].

Kolejnym przykładem zastosowania pochodnych 2-piranonu może być zaproponowana przez Goela i innych reakcja otrzymywania pochodnych fenantrenu. Podejście to obejmuje wpiery reakcję cykloaddycji Dielsa-Aldera pochodnej 2-piranonu z dimetyloacetylenodikarboksylenem, a następnie utlenienie produktu przejściowego za pomocą 2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinonu (DDQ) do pochodnej fenantrenu [19].

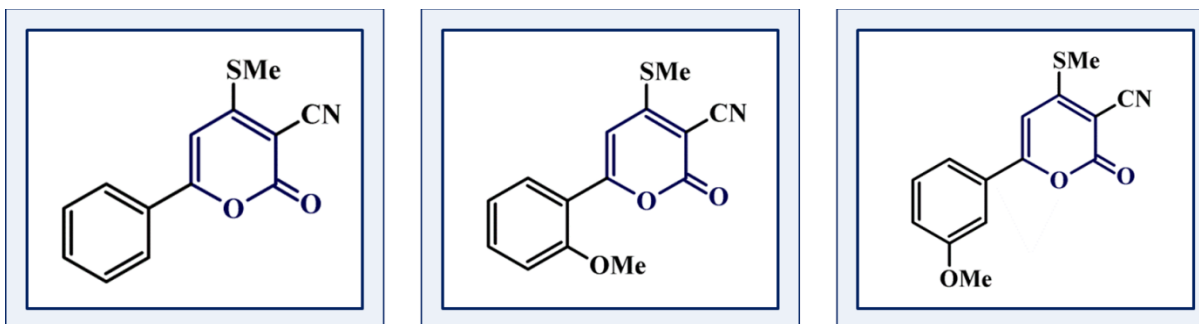
Pochodne 2-piranonu mogą stanowić również użyteczne monomery, z których można docelowo otrzymać wiele różnych polimerów o określonych właściwościach. Jednym z przykładów mogą być opisane przez Kulę i innych pochodne 2-piranonu zawierające w swojej strukturze motywy 2,2'-bitiofenowe, które mogą służyć jako monomery do polimerów przewodzących. Zsyntezowane z wykorzystaniem typowej metody cykloaddycji alkinu do β -ketoestru monomery (pochodne 2-piranonu) zostały spolimeryzowane na drodze utleniania elektrochemicznego. Kluczową rolę w tym przypadku odgrywa obecność ugrupowań 2,2'-bitiofenowych, które umożliwiają polimeryzację niniejszych pochodnych. Istotny okazał się również wpływ ugrupowania piranonowego na stabilność, właściwości luminescencyjne oraz elektrochemiczne otrzymanych polimerów przewodzących [16].

Kolejnym przykładem w aspekcie polimerów może być kwas 2-pirano-4,6-dikarboksylowy (PDC), który jest obiecującym blokiem budulcowym dla różnorodnych biomateriałów oraz poliestrów mających zastosowanie jako biodegradowalne tworzywa sztuczne, jak również innych

polimerów o interesujących właściwościach [20, 21]. Co ciekawe, sam PDC nie może być otrzymany metodami klasycznej chemii organicznej, jest to produkt naturalnie występujący podczas rozkładu ligniny przez bakterie. Może być również otrzymany na drodze konwersji mikrobiologicznej kwasu protokatechowego. PDC, ze względu na swoją unikalną strukturę zawierającą pseudoaromatyczny pierścień oraz dwie grupy karboksylowe, wykorzystywany jest jako monomer do syntezy biopolimerów o szczególnych właściwościach fizykochemicznych. Oprócz biodegradowalności polimery oparte na PDC wykazują również silną zdolność asocjacji z niektórymi metalami. Przykładem może być oparty na PDC kopolimer 1,4-butanodiolu oraz bezwodnika bursztynowego, który wykazuje większą biodegradowalność w stosunku do popularnie stosowanego biodegradowalnego poliestru – poli(bursztynianu butylenu) [22]. Ponadto kopolimery oparte na PDC, zawierające w swej strukturze motywy kwasu mlekowego, aromatycznych dioli czy alkoholu propargilowego, wykazują wysoką stabilność termiczną, co umożliwia zastosowanie ich jako poliestrów termoplastycznych [23].

4. Pochodne 2-piranonu w kontekście organicznej elektroniki

Wspomniane dotychczas rozbudowane układy pi-elektronowe, otrzymywane z pochodnych 2-piranonu, odznaczają się atrakcyjnymi właściwościami fizykochemicznymi w aspekcie organicznej elektroniki. Okazuje się jednak, że niektóre pochodne 2-piranonu również wykazują interesujące właściwości luminescencyjne. Przykładem mogą być pochodne 2-piranonu, zsyntezowane przez Mizuyamę i innych na drodze reakcji ditioacetali ketenu z aryloacetylenami w obecności wodorotlenku sodu. Otrzymane pochodne wykazują bardzo silną fluorescencję w stanie stałym, a obszar emitujący światło obejmuje zakres 447 – 630 nm. Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe struktury pochodnych 2-piranonu wykazujących właściwości fluorescencyjne [24]. Warto zwrócić uwagę, że tego typu barwniki fluorescencyjne, które wykazują fluorescencję w stanie stałym, są atrakcyjne jako potencjalne materiały luminescencyjne. Interesujące właściwości luminescencyjne pochodnych 2-piranonu, wynikające z obecności sprzężonych wiązań podwójnych oraz grupy estrowej [1], są podstawą do prowadzenia dalszych badań w kierunku potencjalnego zastosowania niniejszych pochodnych w technologii OLED.



Rys. 7. Pochodne 2-piranonu wykazujące właściwości fluorescencyjne (opracowanie własne na podstawie [24])
 Fig. 7. 2-pyranone derivatives exhibiting fluorescent properties (own elaboration based on [24])

5. Podsumowanie

Pochodne 2-piranonu stanowią ważną klasę związków chemicznych, odznaczających się różnorodnością strukturalną oraz szerokim spektrum zastosowań w różnych dziedzinach nauki i przemysłu. Do właściwości biologicznych związanych z tym motywem możemy zaliczyć m.in. właściwości przeciwnowotworowe, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwgruźlicze, przeciwbakteryjne czy przeciwdrobnoustrojowe. Pochodne 2-piranonu są więc obiecujące w aspekcie dalszych badań nad nowymi lekami. Ponadto ich struktura chemiczna umożliwia syntezę złożonych związków organicznych, w tym m.in. pochodnych benzenu, naftalenu czy antracenu. Co więcej, coraz częściej można odnaleźć doniesienia literaturowe dotyczące zastosowań pochodnych 2-piranonu jako materiałów funkcjonalnych ze względu na ich właściwości fizykochemiczne. Możliwość pozyskiwania pochodnych 2-piranonu zarówno z surowców naturalnych, jak i na drodze syntezy podkreśla atrakcyjność tej grupy związków. Gdy weźmie się pod uwagę bogaty zbiór możliwości zastosowań pochodnych 2-piranonu w różnych dziedzinach, można się spodziewać dalszego rozwoju badań nad omawianą grupą związków.

Bibliografia

1. Ahmad T., Rasheed T., Hussain M., Rizwan K.: Emergence of 2-Pyrene and Its Derivatives, from Synthesis to Biological Perspective: An Overview and Current Status, *Top. Curr. Chem.*, 2021.
2. Krompiec S., Kurpanik-Wójcik A., Matussek M., Gołek B., Mieszczanin A., Fijołek A.: Diels–Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: A Powerful Tool for Material Chemistry, *Mater.*, 2022.
3. Fields L., Craig W.R., Huffine C.A., Allen C.F., Bouthillette L.M., Chappell J.C., Shumate J.T., Wolfe A. L.: Short chain α -pyrones capable of potentiating penicillin G against *Pseudomonas aeruginosa*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2020.

4. Bhat Z.S., Rather M.A., Maqbool M., Lah H.U., Yousuf S.K., Ahmad Z.: α -pyrones: Small molecules with versatile structural diversity reflected in multiple pharmacological activities-an update, *Biomed. Pharmacother.*, 2017.
5. Bhat Z.S., Rather M.A., Lah H.U., Hussain A., Maqbool M., Yousuf S.K., Jabeen Z., Wani M.A., Ahmad Z.: In vitro bactericidal activity of 3-cinnamoyl-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone (CHP) against drug-susceptible, drug-resistant and drug-tolerant isolates of *Mycobacterium tuberculosis*, *J. Glob. Antimicrob. Resist.*, 2020.
6. Bhat Z.S., Lah H.U., Rather M.A., Maqbool M., Ara T., Ahmad Z., Yousuf S.K.: Synthesis and in vitro evaluation of substituted 3-cinnamoyl-4-hydroxy-pyran-2-one (CHP) in pursuit of new potential antituberculosis agents, *Medchemcomm.*, 2017.
7. De P., Veau D., Bedos-Belval F., Chassaing S., Baltas M.: Cinnamic derivatives in tuberculosis, *IntechOpen*, 2012.
8. Obi G., Chukwujekwu J.C., van Heerden F.R.: Synthesis and antimicrobial activity of new prenylated 2-pyrone derivatives, *Synth. Commun.*, 2020.
9. Marrison L.R., Dickinson J.M., Fairlamb I.J.S.: Bioactive 4-substituted-6-methyl-2-pyrones with promising cytotoxicity against A2780 and K562 cell lines, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002.
10. Lan Q.-Y., Liu Q.-L., Cai J., Liu A.-W.: 3-cinnamoyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one (CHP) inhibits human ovarian cell proliferation by inducing apoptosis, *Int. J. Clin. Exp. Pathol.*, 2015.
11. Yoon J.S., Won Y.W., Kim S.J., Oh S.J., Kim E.S., Kim B.K., Cho C.G., Choi J.H., Park B.B., Lee M.H., Lee Y. Y.: Anti-leukemic effect of 2-pyrone derivatives via MAPK and PI3 kinase pathways, *Invest New Drugs.*, 2012.
12. Zhao T., Xu L.-L., Zhang Y., Lin Z.-H., Xia T., Yang D.-F., Chen Y.-M., Yang X.-L.: Three new α -pyrone derivatives from the plant endophytic fungus *Penicillium ochrochloronthe* and their antibacterial, antifungal, and cytotoxic activities, *J. Asian Nat. Prod. Res.*, 2019.
13. Amin M., Liang X., Ma X., Dong J.-De., Qi S.-H.: New Pyrone and Cyclopentenone Derivatives from Marine-Derived Fungus *Aspergillus sydowii* SCSIO 00305, *Nat. Prod. Res.*, 2021.
14. Kula S., Szłapa A., Małecki J.G., Maroń A., Matussek M., Schab-Balcerzak E., Siwy M., Domański M., Sojka M., Danikiewicz W., Krompiec S., Filapek M.: Synthesis and photophysical properties of novel multisubstituted benzene and naphthalene derivatives with high 2D- π -conjugation, *Opt. Mater.*, 2015.
15. Szłapa-Kula A., Kula S., Filapek M., Fabiańczyk A., Bujak K., Siwy M., Kotowicz S., Janeczek H., Smolarek K., Maćkowski S., Krompiec S., Schab-Balcerzak E.: Synthesis, electrochemistry and optical properties with electroluminescence ability of new multisubstituted naphthalene derivatives with thiophene and carbazole motifs, *J. Lumin.*, 2018.
16. Kula S., Szłapa-Kula A., Krompiec S., Schab-Balcerzak E., Chrobok A., Gancarz P., Filapek M.: New possibilities of 2-pyranone derivatives - thermal, optical and electrochemical properties, *Mater. Sci. Eng. B*, 2021.
17. Kuninobu Y., Nishi M., Kawata A., Takata H., Hanatani Y., Salprima Y.S., Iwai A., Takai K.: Rhenium- and Manganese-Catalyzed Synthesis of Aromatic Compounds from 1,3-Dicarbonyl Compounds and Alkynes, *J. Org. Chem.*, 2010.
18. Goel A., Kumar V., Chaurasia S., Rawat M., Prasad R., Anand R.S.: Synthesis, Electrochemical and Optical Properties of Stable Yellow Fluorescent Fluoranthenes, *J. Org. Chem.*, 2010.

19. Kim E.S., Kim K.H., Kim S.H., Kim J. N.: Expedient synthesis of highly substituted α -pyrones from Baylis–Hillman adducts and their conversion to poly-substituted aromatics, *Tetrahedron Lett.*, 2009.
20. Lin C.-Y., Vuu K.M., Amer B., Shih P.M., Baidoo E.E.K., Scheller H.V., Eudes A.: In-planta production of the biodegradable polyester precursor 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC): Stacking reduced biomass recalcitrance with value-added co-product, *Metab. Eng.*, 2021.
21. Suzuki Y., Okamura-Abe Y., Nakamura M., Otsuka Y., Araki T., Otsuka H., Navarro R.R., Kamimura N., Masai E., Katayama Y.: The Syringate O-Demethylase Gene of *Sphingobium* sp. Strain SYK-6 Is Regulated by DesX, while Other Vanillate and Syringate Catabolism Genes Are Regulated by DesR, *J. Biosci. Bioeng.*, 2020.
22. Michinobu T., Bito M., Yamada Y., Tanimura M., Katayama Y., Masai E., Nakamura M., Otsuka Y., Ohara S., Shigehara K.: Fusible, Elastic, and Biodegradable Polyesters of 2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC), *Polym. J.*, 2009.
23. Kang M.J., Kim H.T., Lee M.-W., Kim K.-A., Khang T.U., Song H.M., Park S.J., Joo J.C., Cha H.G.: A chemo-microbial hybrid process for the production of 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid as a promising bioplastic monomer from PET waste, *Green Chem.*, 2020.
24. Mizuyama N., Murakami Y., Kohra S., Ueda K., Hiraoka K., Tominaga Y., Nagaoka J., Takahashi K., Shigemitsu Y.: Synthesis and fluorescence of 2h-pyrone derivatives for organic light-emitting diodes (OLED), *J. Heterocycl. Chem.*, 2009.

POCHODNE 2-PIRANONU: ZASTOSOWANIA I MOŻLIWOŚCI

Streszczenie

Pochodne 2-piranonu stanowią niezwykle różnorodną grupę związków organicznych, które cechują się szerokim spektrum możliwości aplikacyjnych. Istnieje wiele publikacji naukowych podsumowujących badania nad pochodnymi 2-piranonu, w szczególności dotyczących ich aktywności biologicznej. Co więcej, opisywana grupa związków znajduje zastosowanie w syntezie organicznej jako prekursory związków organicznych o rozbudowanej strukturze, a także wykazuje potencjał jako materiały funkcjonalne. Niniejsza praca stanowi przegląd różnorodnych aspektów związanych z tą klasą związków chemicznych. Zestawione w niej podsumowania rezultatów badań pochodzą z wielu dziedzin nauki i w sposób wyraźny obrazują szeroki zakres możliwości aplikacyjnych pochodnych 2-piranonu. Wszechstronne zastosowanie tych związków podkreśla znaczenie dalszych badań, szczególnie w obszarach farmacji, chemii materiałowej i syntezy organicznej, w perspektywie aplikacyjności oraz dalszego rozwoju pochodnych 2-piranonu.

Słowa kluczowe: pochodne 2-piranonu, cykloaddycja, bloki budulcowe, synteza organiczna, aktywność biologiczna

2-PYRANONE DERIVATIVES: APPLICATIONS AND POSSIBILITIES

Abstract

2-Pyranone derivatives are an extremely diverse group of organic compounds with a wide range of application possibilities. There are many scientific publications summarizing research on 2-pyranone derivatives, in particular regarding their biological activity. Moreover, the described group of compounds is used in organic synthesis as precursors of organic compounds with an extensive structure, and also shows potential as functional materials. This work reviews various aspects related to this class of chemical compounds. The summary of research results presented herein comes from many fields of science and clearly illustrates the wide range of application possibilities of 2-pyranone derivatives. The versatile use of these compounds emphasizes the importance of further research, especially in the areas of pharmacy, materials chemistry and organic synthesis, in the perspective of applicability and further development of 2-pyranone derivatives.

Keywords: 2-pyranone derivatives, cycloaddition, building blocks, organic synthesis, biological activity

Wiktoria MOKROSZ⁶⁷, Agnieszka SIEWNIAK⁶⁸

ZASTOSOWANIE ENZYMÓW JAKO KATALIZATORÓW W WYBRANYCH REAKCJACH TWORZENIA WIĄZANIA WĘGIEL-WĘGIEL

1. Wstęp

W obecnie dynamicznie rozwijającym się przemyśle chemicznym organicznym coraz większe znaczenie mają metody syntezy, które są zrównoważone i przyjazne dla środowiska. Enzymy jako naturalne biokatalizatory odgrywają istotną rolę w badaniach nad nowatorskimi, zielonymi rozwiązaniami. Technologie oparte na enzymatycznej katalizie wymagają doboru odpowiedniego enzymu, ewentualnej jego modyfikacji (przez np. procesy immobilizacji) oraz optymalizacji procesu, aby maksymalnie wykorzystać zalety płynące z ich zastosowania. W niniejszej pracy przedstawiono użycie enzymów w reakcjach tworzenia wiązania węgiel-węgiel na przykładzie kondensacji Knoevenagla, reakcji Mannicha oraz Baylisa-Hillmana, ze szczególnym uwzględnieniem najnowszych osiągnięć w tej dziedzinie. Omówiono również charakter biokatalizy, jej zalety, ograniczenia i perspektywy rozwoju w syntezie chemicznej organicznej.

2. Enzymy w roli katalizatora

Enzymy to białka, które mogą być wykorzystywane w procesach chemicznych jako katalizatory. Te biologiczne struktury obniżają energię aktywacji pożądanej reakcji, co powoduje wzrost szybkości przemiany substratu w produkt. Co więcej, dają możliwość otrzymania produktu z wysoką selektywnością ze względu na specyficzność substratową i stereochemiczną [1].

⁶⁷ wikt mok071@student.polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

⁶⁸ agnieszka.siewniak@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

2.1. Podział i nazewnictwo enzymów

Enzymy klasyfikowane i nazywane są zgodnie z typem katalizowanej przez nie reakcji. Podział przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

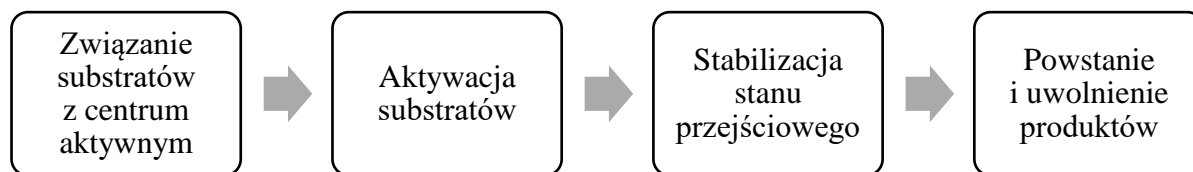
Podział enzymów na 7 głównych grup z opisem ich działania katalitycznego

Grupa	Nazwa	Działanie katalityczne
1	Oksyreduktazy	Reakcje utleniania lub redukcji
2	Transferazy	Przeniesienie grupy funkcyjnej
3	Hydrolazy	Reakcje hydrolizy
4	Liazy	Rozerwanie wiązań (z wyłączeniem hydrolizy, utleniania)
5	Izomerazy	Zmiany izomerii w cząsteczce
6	Ligazy	Tworzenie wiązania kowalencyjnego
7	Translokazy	Ruch jonów i cząsteczek

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2, 3].

2.2. Działanie enzymu w reakcji katalitycznej

Ogólnie podczas cyklu katalitycznego z udziałem enzymów można wyróżnić kilka głównych etapów, w tym wiązanie substratów przez enzym, następnie ich aktywację, stabilizację stanu przejściowego oraz powstanie produktów. Cały cykl kończy się w momencie uwolnienia produktów z powierzchni enzymu (rys. 1). Wiązanie substratów jest procesem złożonym, polega na precyzyjnym ułożeniu substratu i enzymu w odpowiedniej konfiguracji przestrzennej [4]. Kolejnym krokiem jest aktywacja substratów przez np. oddziaływanie z kofaktorem, katalizę kwasowo-zasadową, metaliczną, wskutek czego następuje zainicjowanie reakcji chemicznej. W kolejnym etapie dochodzi do stabilizacji stanu przejściowego i obniżenia energii aktywacji przemiany. Prowadzi to do utworzenia produktu, który następnie jest usuwany z centrum aktywnego enzymu dzięki niższemu powinowactwu wiązania enzym-produkt niż enzym-substrat. Warto wspomnieć, że biokatalizator ma zdolność do niewielkich zmian w swojej strukturze, aby umożliwić dopasowanie się do substratu i utworzenie kompleksu enzym-substrat, w którym obie strony idealnie się uzupełniają. Tak więc enzymy charakteryzują się pewnego rodzaju elastycznością podczas cyklu katalitycznego. W odróżnieniu od katalizatorów heterogenicznych enzymy łączą w sobie zdolność tworzenia centrów aktywnych, kompleksów enzym-substrat przy towarzyszącej temu elastyczności dla skutecznego przeprowadzenia reakcji chemicznej [3].



Rys. 1. Etapy reakcji katalizowanej przez enzymy
 Fig. 1. Stages of the reaction catalyzed by enzymes
 Źródło: opracowanie własne.

2.3. Zalety katalizy enzymatycznej

Zastosowanie enzymów jako katalizatorów ma wiele zalet, do których można zaliczyć wysoką stereo-, chemo- oraz regioselektywność wynikającą ze specyficzności strukturalnej oraz z mechanizmu działania; dzięki temu eliminowane są niepożądane reakcje uboczne, takie jak np. racemizacja, rozkład. Enzymy charakteryzują się również wysoką aktywnością, efektywnością, są zdolne do przyspieszania reakcji chemicznych o kilka tysięcy razy. Co więcej, biokataliza pozwala na prowadzenie procesu w łagodnych warunkach; enzymy są skuteczne w temperaturze otoczenia, w związku z tym umożliwiają ograniczenie energii koniecznej do dostarczenia do układu reakcyjnego. Enzymy są wytwarzane z surowców odnawialnych oraz ulegają biodegradacji. Coraz częściej umożliwiają prowadzenie kaskad reakcyjnych w jednym naczyniu, co prowadzi do złożonych produktów i korzystnie wpływa na bilans ekonomiczny takiej przemiany. Obecnie jedną z intensywnie rozwijających się dziedzin nauki jest inżynieria białek, dzięki której enzymy można zaprojektować do potrzeb ich zastosowania przez ukierunkowaną ewolucję prowadzącą do otrzymania odpowiednich właściwości enzymu. Wszystkie omówione zalety sprawiają, że enzymy wpisują się w dążenie do zrównoważonego rozwoju i minimalizowania wpływu na środowisko [5], [6], [7].

2.4. Problemy biokatalizy i propozycje ich rozwiązań

Kataliza enzymatyczna jest efektywnym narzędziem do prowadzenia syntez chemicznych, aczkolwiek w trakcie jej planowania i realizacji można napotkać kilka problemów, których rozwiązanie jest kluczowe dla wykorzystania maksymalnego potencjału biokatalizy [8], [9], [10]. Pierwszy z nich to czasami ograniczona dostępność i stosunkowo wysokie ceny niektórych enzymów, często uzależnione od drogich kofaktorów. W celu zminimalizowania ilości zużywanego biokatalizatora proponowane jest wykorzystanie procesu immobilizacji, która umożliwia ponowne jego użycie. Immobilizacja pozwala również rozwiązać problem dotyczący stabilności enzymów, które zazwyczaj w wysokich temperaturach i skrajnych wartościach pH

ulegają dezaktywacji. Racjonalne projektowanie i ukierunkowana ewolucja pozwalają również na zwiększenie stabilności przez odpowiednie dostosowanie właściwości i rodzaju enzymu do katalizowanej przez niego reakcji. Kolejnym wyzwaniem jest wąska specyficzność substratowa niektórych biokatalizatorów. Mimo ich zdolności do prowadzenia wysoce selektywnych procesów może występować ograniczona zdolność do katalizowania niektórych przemian. Spotykane jest to w przypadku reakcji wieloskładnikowych, gdzie substraty mają różne grupy funkcyjne. W takiej sytuacji konieczne jest szczegółowe zbadanie mechanizmu reakcji i opracowanie enzymów o większej elastyczności substratowej, co można osiągnąć dzięki zaawansowanej inżynierii białek. Ostatnim problemem, spotykanym nie tylko w reakcjach enzymatycznych, lecz także w całej branży wdrażania nowych technologii, jest zbyt wolne tempo wprowadzania nowych rozwiązań na rynek. Rozwiązać to można przez powoływanie wykwalifikowanych i doświadczonych zespołów do pracy nad projektem. Szeroko rozwijająca się inżynieria bioreakcji i ewolucji białek, jak również dynamiczny postęp w kierunku zielonych i ekologicznych rozwiązań w syntezach chemicznych pozwalają sądzić, że opracowywane są metody mające na celu wyeliminowanie wad syntez enzymatycznych.

2.5. Immobilizacja enzymów

Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, immobilizacja jest procesem pozwalającym na zwiększenie efektywności i ekonomiczności reakcji katalizowanych enzymami. Immobilizacja może przyczynić się do zwiększenia stabilności enzymów w wyższych temperaturach, kwasowych czy zasadowych warunkach oraz umożliwia łatwiejsze wydzielanie enzymu z mieszaniny poreakcyjnej. Najczęściej enzymy są unieruchamiane na nośniku o określonych właściwościach chemicznych, fizycznych, elektrycznych, jak również mechanicznych w wyniku chemisorpcji lub fizysorpcji. Metoda ta pozwala na związanie enzymu z nośnikiem, np. polimerem, tlenkiem metalu, nanomateriałem. Połączenie przez fizysorpcję jest na ogół proste i uniwersalne, ponieważ w przeciwieństwie do chemisorpcji nie wymaga tworzenia wiązań kowalencyjnych nośnik-enzym. Inną metodą immobilizacji enzymu jest kapsułkowanie – polega ono na unieruchomieniu enzymu wewnątrz nośnika (np. zolu, hydrożelu, nanomateriału) charakteryzującego się różnym stopniem porowatości i przepuszczalności. Taki biokatalizator wykazuje większą stabilność, aktywność w wyższych temperaturach oraz w środowisku rozpuszczalników organicznych. Jedną z nowszych metod immobilizacji jest tworzenie usieciowanych agregatów enzymatycznych. Polega ona na agregacji enzymów pod wpływem czynnika wytrącającego (np. siarczanu amonu, acetonu, etanolu), a następnie jego kopolimeryzacji ze środkiem sieciującym. Aczkolwiek metoda ta nie jest uniwersalna i wymaga

optymalizacji enzymu, czynnika wytrącającego oraz kopolimeru w celu osiągnięcia maksymalnej aktywności katalizatora, stabilności, odporności na wymywanie związanego enzymu przy zachowaniu efektywnej dyfuzji substratu do centrum aktywnego [10], [11].

2.6. Rozwój biokatalizy enzymatycznej

Dynamiczny rozwój syntez enzymatycznych ściśle wiąże się z postępowaniem w naukach chemicznych, biochemii, bioinżynierii, których celem jest opracowanie innowacyjnych zrównoważonych metod syntezy, ale też opłacalnych ekonomicznie, co jest istotne pod kątem wdrożeń. Osiągnięcie sukcesu w skali przemysłowej zależy od trzech głównych zagadnień: wydajność, koszty, badania rynkowe. Z tego względu rozwój biokatalizy ukierunkowany jest szczególnie na nowe rozwiązania w dziedzinie inżynierii i ewolucji enzymatycznej, immobilizacji, dzięki którym dąży się do zwiększenia stabilności, aktywności enzymów w danej przemianie. Co więcej, badania są kierowane na integrację z innymi, istniejącymi już technologiami w celu redukcji kosztów wprowadzenia na rynek zupełnie nowych rozwiązań [9], [12].

3. Przykładowe reakcje tworzenia wiązania węgiel-węgiel katalizowane przez enzymy

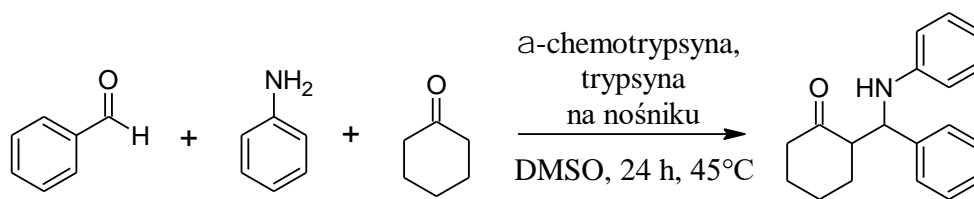
Z wielu prac badawczych dotyczących biokatalitycznych reakcji tworzenia wiązania węgiel-węgiel wybrano kilka przykładów przedstawiających różnorodne typy reakcji, szeroką gamę enzymatycznych katalizatorów, jak również odmienne sposoby prowadzenia procesów i przygotowania enzymów.

3.1. Reakcja Mannicha

Wieloskładnikowa reakcja Mannicha jest wykorzystywana do syntezy związków β -aminokarbonylowych i pozwala na wprowadzenie do cząsteczki grupy aminowej z równoczesnym wytworzeniem wiązania węgiel-węgiel. Produkty tzw. zasady Mannicha charakteryzują się aktywnością biologiczną, co jest szczególnie cenione w przemyśle farmaceutycznym. Przemiana ta umożliwia jednoetapowe przejście z prostych substratów do złożonych produktów i jest przedstawiana w literaturze jako przyszłość zrównoważonych syntez chemicznych. Wyzwaniem jest jednak dobór odpowiedniego katalizatora, który umożliwiłby

osiągnięcie wysokiej wydajności, enancjoselektywności oraz pozwoliłoby na prosty i ekonomiczny sposób wydzielenia produktu i jego oczyszczania [13], [14].

W 2024 roku ukazała się publikacja zespołu Pilissão opisująca trójskładnikową reakcję Mannicha katalizowaną za pomocą enzymów – hydrolaz [15]. Na początku badacze przeprowadzili wiele reakcji z różnymi enzymami (lipaza, lipozym, novozym, trypsyna, α -chemotrypsyna), gdzie jako substraty zastosowali benzaldehyd, anilinę oraz cykloheksanon w stosunku molowym 1:1:3. Reakcje prowadzono przez 24 h w temperaturze 45°C z użyciem DMSO jako rozpuszczalnika. Największy, 97-procentowy stopień przemiany benzaldehydu uzyskano przy użyciu lipazy z *Rhizopus oryzae* (syn:anti 49:51) oraz α -chemotrypsyny (syn:anti 16:84). Ciekawy wynik zaobserwowano przy wykorzystaniu trypsyny jako biokatalizatora, gdyż w tym przypadku nastąpiła zmiana stosunku diastereoizomerów, dominował izomer syn (80:20) przy 90-procentowej konwersji. Enzymy, dla których uzyskano najlepsze rezultaty, immobilizowano na nośniku w postaci nanorurek tytanianowych. W przypadku α -chemotrypsyny zaobserwowano niewielki spadek konwersji i diastereoselektywności, natomiast w reakcji z udziałem immobilizowanej trypsyny nastąpiła zmiana stosunku izomerów syn:anti (32:68). Dzięki zmodyfikowaniu katalizatora uzyskano możliwość ponownego jego użycia w pięciu cyklach reakcyjnych bez spadku aktywności oraz zmian w stosunkach izomerów syn i anti. Ponadto zwiększyła się jego stabilność, odporność na pH. Zastosowanie enzymu pozwoliło na wyeliminowanie toksycznych i żrących katalizatorów. Przeprowadzone badania potwierdziły katalityczny efekt enzymów w reakcji Mannicha oraz umożliwiły porównanie efektywności reakcji w układzie homogenicznym oraz heterogenicznym.

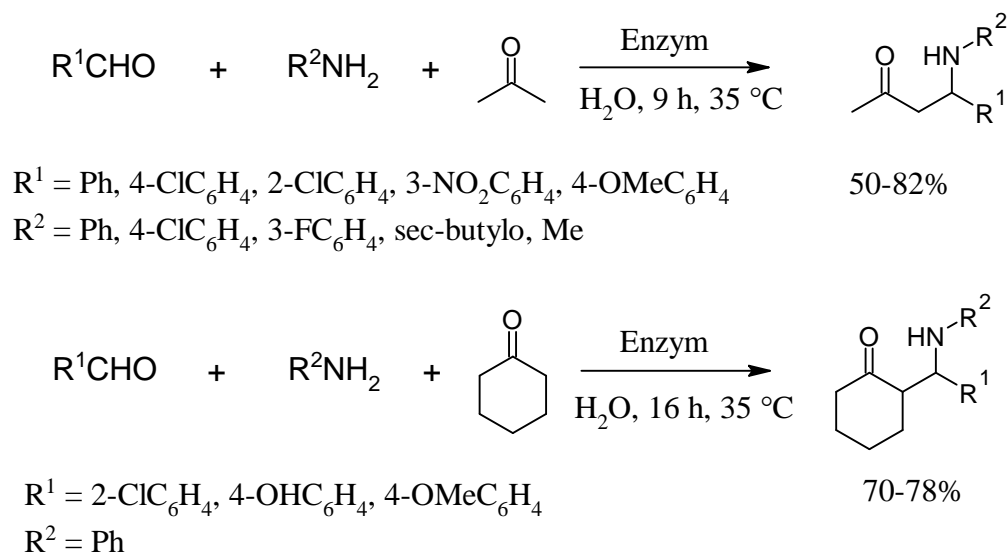


Konwersja benzaldehydu w przypadku użycia
 α -chemotrypsyny: 94% (syn:anti 63:37),
 trypsyny: 90% (syn:anti 68:32)

Rys. 2. Reakcja benzaldehydu, aniliny i cykloheksanonu katalizowana immobilizowaną α -chemotrypsyną i trypsyną
 Fig. 2. Reaction of benzaldehyde, aniline and cyclohexanone catalyzed by immobilized α -chymotrypsin and trypsin

W 2023 roku Kalhor i współpracownicy przedstawili zastosowanie lizozymu białka jaja kurzego jako katalizatora enzymatycznej reakcji Mannicha [16]. Na początku zespół przeprowadził badania mające na celu określenie aktywności katalizatora. W reakcji cykloheksanonu, 4-metoksybenzaldehydu i aniliny (w stosunku molowym 5:3:3,3) bez

zastosowania enzymu osiągnięto po 72 h 23% wydajności, natomiast z lizozymem białka jaja kurzego już po 16 h otrzymano produkt z 70-procentową wydajnością. Reakcja biegła w roztworze wodnym, w temperaturze 35°C. Następnie wykazano skuteczność otrzymanego katalizatora w licznych reakcjach z pochodnymi amin, aldehydów oraz acetonu lub cykloheksanonu (stosunek molowy 3,3:3:5). W procesie z acetonem otrzymano wydajności w przedziale 50-82% przy prowadzeniu reakcji przez 9 h w 35°C (rys. 3). Podobne rezultaty otrzymano, stosując cykloheksanon (70-78%). Zbadano również możliwość recyklu katalizatora, który okazał się trudny i nieefektywny. Uzyskano silny spadek wydajności w 4. cyklu (z 80% w pierwszym cyklu do 30% w czwartym cyklu). Dlatego też w celu poprawy stabilności i możliwości ponownego użycia biokatalizator immobilizowano metodą kapsułkową. Immobilizację przeprowadzono z użyciem struktur metaloorganicznych (MOF). Stosując jako substraty pochodne amin, aldehydów oraz cykloheksanon (niezmienne warunki) i immobilizowany enzym, otrzymano wydajność produktu w zakresie 60-85%, a katalizator wykazywał niezmienną aktywność aż do 7 cykli. Wykorzystanie lizozymu białka jaja kurzego w trójskładnikowej reakcji Mannicha daje możliwość prowadzenia reakcji w środowisku wodnym, łagodnych warunkach, z możliwością przemiany szerokiej gamy substratów. Immobilizacja katalizatora pozwoliła dodatkowo na wzrost wydajności oraz usprawnienie rozdziału i recyklu.



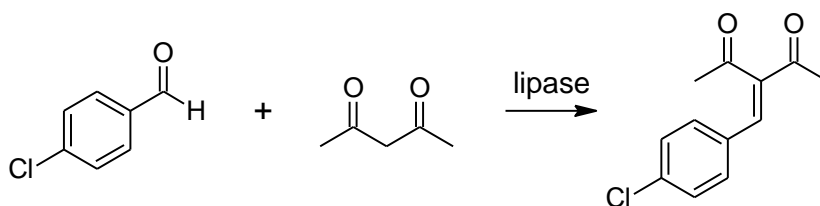
Rys. 3. Reakcje pochodnych amin, aldehydów oraz acetonu lub cykloheksanonu katalizowane przez enzym – lizozym białka jaja kurzego

Fig. 3. Reactions of amine, aldehyde, and acetone or cyclohexanone derivatives catalyzed by hen egg white lysozyme

3.2. Reakcja Knoevenagla

Reakcja Knoevenagla prowadzi do utworzenia wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla aldehydu lub ketonu i aktywnego związku metylenowego. Pozwala na otrzymanie α,β -nienasyconych związków. Produkty te znajdują szerokie zastosowanie w syntezach farmaceutyków, polimerów, kosmetyków, perfum. Klasyczna reakcja Knoevenagla jest prowadzona z użyciem piperydyny jako katalizatora oraz pirydyny w roli rozpuszczalnika. Jednakże ze względu na ich toksyczność poszukiwane są inne, alternatywne katalizatory, do których należą np. aminokwasy, ciecze jonowe, zeolity, ale także enzymy będące tematem tej pracy [17], [18].

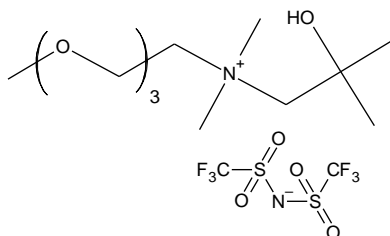
Reakcja Knoevenagla z użyciem enzymów została opisana w 2024 roku przez Zhao i Campbell [19]. Zespół przeprowadził wiele procesów pomiędzy 4-chlorobenzaldehydem i acetyloacetonem (stosunek molowy 1:2) katalizowanych przez enzymy, stosując różne warunki reakcji, różne rozpuszczalniki, w tym ciecze jonowe i trzeciorzędowe amidy.



Rys. 4. Reakcja Knoevenagla pomiędzy 4-chlorobenzaldehydem i acetyloacetonem
Fig. 4. Knoevenagel reaction between 4-chlorobenzaldehyde and acetylacetone

Wykazano, że lipaza PPL (z trzustki świni) charakteryzuje się największą aktywnością w stosunku do innych badanych (Novozym 435, LPF, LTI oraz LPS); z tego powodu dalsze prace prowadzono z PPL jako biokatalizatorem. Na podstawie badań nad wpływem wybranych warunków prowadzenia reakcji (temperatura, rozpuszczalnik, ilość wody) stwierdzono, że w przypadku *t*-butanolu szybkość reakcji enzymatycznej wzrastała wraz z zawartością wody (2,2-10% obj.) oraz temperaturą (21-60°C), natomiast w przypadku cieczy jonowych opartych na kationach amoniowych, fosfoniowych, imidazoliowych optymalne warunki uzyskano w temperaturze 80°C i 2% obj. wody. Okazało się, że w obecności trzeciorzędowych amidów, takich jak *N*-metylo-2-pirolidon (NMP), *N,N*-dimetyloformamid (DMF) i *N,N*-dimetyloacetamid (DMAc), szybkość reakcji zwiększyła się 8,2–11,1-krotnie w porównaniu z reakcją prowadzoną w *t*-butanolu jako rozpuszczalniku. Przeprowadzono również analizę wpływu budowy substratów na przebieg reakcji z pochodnymi benzaldehydu. Stwierdzono, że grupy silnie wyciągające elektrony prowadziły do zwiększenia szybkości reakcji, natomiast grupy elektrodonorowe wykazały działanie spowalniające. Na przykład dla 4-chlorobenzaldehydu szybkość reakcji wynosiła 3,22 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ wolnej lipazy, podczas gdy dla 4-metylobenzaldehydu szybkość

spadła do $1,89 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ wolnej lipazy. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że związki takie jak trzeciorzędowe amidy, zwłaszcza NMP, DMF i DMAc, mogą być skutecznymi alternatywnymi rozpuszczalnikami w reakcjach enzymatycznych, zapewniając większą szybkość i wydajność reakcji. Dodatkowo ciecze jonowe mogą być również atrakcyjnymi rozpuszczalnikami, szczególnie ze względu na ich kompatybilność z enzymami i możliwość prowadzenia reakcji w wyższych temperaturach.



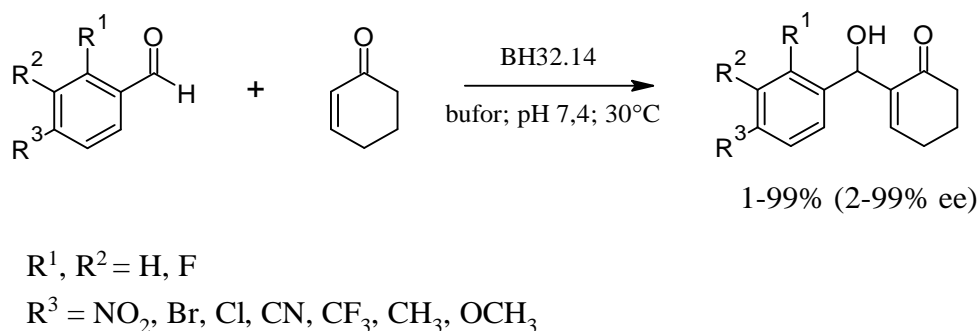
Rys. 5. Ciecz jonowa używana w badaniach nad reakcją Knoevenagla
Fig. 5. Ionic liquid used in the study on the Knoevenagel reaction

3.3. Reakcja Baylisa-Hillmana

Reakcja Baylisa-Hillmana (BH) polega na utworzeniu wiązania σ pomiędzy atomem C w pozycji α aktywowanych olefin a atomem C związków karbonylowych i ich pochodnych, będących elektrofilami węglowymi. Proces prowadzi do powstania adduktów BH, które są cennymi produktami i półproduktami w syntezach chemicznych. Znajdują one zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, rolno-spożywczym oraz kosmetycznym. Problemem są jednak stosunkowo długie czasy reakcji i często niskie wydajności adduktu, przez co wciąż poszukiwane są aktywne katalizatory [20], [21]. Tradycyjnymi katalizatorami tej przemiany są trzeciorzędowe aminy i fosfiny, np. 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO), trifenylofosfina. Jednakże ze względu na rozwój zrównoważonych i zielonych technologii szeroko badane są w tej reakcji enzymy jako biokatalizatory [22].

Enzymatyczna reakcja Baylisa-Hillmana została opisana przez zespół Crawshawa i współpracowników, którzy w swoich badaniach dzięki ukierunkowanej ewolucji otrzymali biokatalizator BH32.14 – stabilny termicznie, odporny na działanie rozpuszczalników organicznych oraz charakteryzujący się wysoką enancjoselektywnością [23]. W pracy tej enzym nazywany jest Morita-Baylis-Hillmanaza (MBHaza lub BHaza); został on zaprojektowany do przyspieszania omawianej reakcji. Zdolność katalityczną różnych wariantów enzymu BH32 badano w reakcji 2-cycloheksen-1-onu z 4-nitrobenzaldehydem w stosunku molowym 5:1 z udziałem 3% molowych enzymu. Proces prowadzono w środowisku buforu fosforanowego o pH 7,4 z użyciem DMSO jako rozpuszczalnika. Dla wyjściowego wariantu BH32 uzyskano

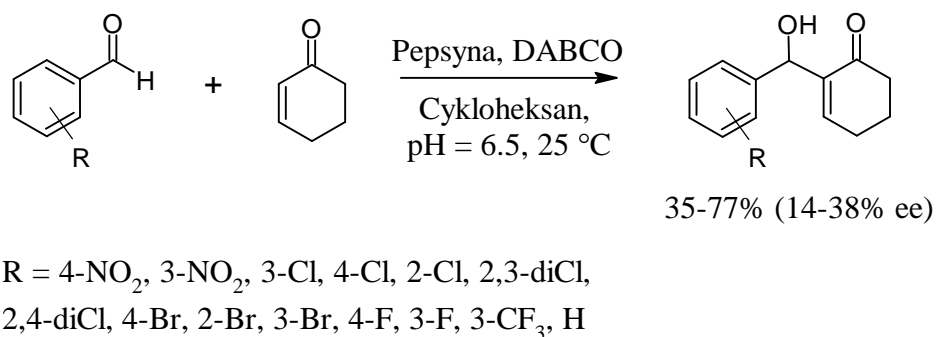
konwersję 2-cycloheksen-1-onu poniżej 0,5% po 22 h, natomiast najaktywniejszy okazał się BH32.14, który powstał w wyniku 14 rund ewolucyjnych i zawierał 24 mutacje. Uzyskany stopień konwersji wyniósł 58% (po 4,5 h) oraz 83% (po 22 h). Przeprowadzono również badania z około 17-krotnie większą ilością substratów, uzyskując 94-procentowy stopień przemiany po 19 h. Zespół w celu porównania enzymatycznej syntezy do klasycznych metod katalizy przeprowadził też reakcję z użyciem DMAP i DABCO. W obu przypadkach, stosując katalizatory w ilości 167% molowych, otrzymano konwersję poniżej 0,5% po 22 h. Kolejnym etapem badań była ocena tolerancji na substrat w reakcji BH katalizowanej enzymem BH32.14. Przeprowadzono wiele syntez z mono- i dipodstawionymi aldehydami aromatycznymi zawierającymi grupy chlorowe, bromowe, trifluorometylowe, cyjanowe oraz metylowe. Uzyskano stopień przemiany w zakresie 1-99% (2-99% ee). Reakcji poddano również aktywowane alkeny, otrzymując konwersje 70-97% (54-93% ee). We wszystkich badanych przypadkach dominował enancjomer R, którego największy nadmiar, 99%, uzyskano w reakcji z 4-trifluorometylobenzaldehydem (pH 7,4, 30°C). Otrzymane rezultaty pozwalają sądzić, że otrzymany drogą ewolucji BH32.14 jest efektywnym biokatalizatorem reakcji Baylisa-Hillmana.



Rys. 6. Reakcja różnych aldehydów z 2-cycloheksen-1-onem katalizowana przez BH32.14
 Fig. 6. Reaction of various aldehydes with 2-cyclohexen-1-one catalyzed by BH32.14

Kolejnym przykładem enzymu wykazującego katalityczny efekt w reakcji Baylisa-Hillmana jest pepsyna opisana w artykule Guana i współpracowników [24]. Na początku zespół wykonał kilka reakcji katalizowanych przez różne enzymy (α -amylaza, lipaza, trypsyna, α -chymotrypsyna, proteaza, ficyna oraz pepsyna) w połączeniu z typowym katalizatorem reakcji BH – DABCO. Jako substraty użyto 4-nitrobenzaldehyd oraz 2-cykloheksen-1-on w stosunku molowym 2:3. Reakcję prowadzono w 25°C przez 96 h, stosując acetonitryl jako rozpuszczalnik. Najwyższą wydajność adduktu BH (40%) otrzymano, wykorzystując układ katalityczny pepsyna-DABCO. Zespół przeprowadził również syntezę z samym DABCO, uzyskując 16% wydajności, natomiast w przypadku braku katalitycznej ilości aminy w reakcji otrzymano znikomą ilość produktu. Doświadczenia te potwierdzają, że współdziałanie pepsyny i DABCO daje korzystny efekt katalityczny. Zbadano także wpływ rozpuszczalników (DMSO, 1,4-dioksan, THF, izopropanol,

MTBE, cykloheksan, woda itd.), stosunku wody i cykloheksanu, pH (4.7-8.3), stosunku molowego reagentów (1-4 : 1-4), obciążenia enzymu (4-13 kU), temperatury (25-50°C), czasu (12-120 h). Optymalne warunki reakcji uzyskano, stosując wodę:cykloheksan w stosunku 0,15:0,85 jako rozpuszczalnik, pH 6,5, stosunek molowy 4-nitrobenzaldehydu do 2-cykloheksen-1-onu 1:5, przy obciążeniu enzymu 10 kU, w temperaturze 25°C po 96 h. Następnym krokiem badań było określenie wpływu budowy substratów na przebieg reakcji Baylisa-Hillmana. W tym celu przeprowadzono syntezy z różnymi aromatycznymi aldehydami z 2-cykloheksen-1-onem, otrzymując wydajności produktów mieszczące się w zakresach 35-77% oraz 14-38% ee. Najwyższą wydajność 75% (38% ee) uzyskano w reakcji 4-bromobenzaldehydu. Ogólnie obserwowano większe ilości powstałego produktu w procesach z substratem mającym podstawnik w pozycji para niż orto i meta. Dzięki przeprowadzonym badaniom wykazano zdolność katalityczną układu pepsyna-DABCO oraz przeprowadzono optymalizację tego procesu. Choć ilość uzyskanego adduktu oraz enancjoselektywność nie osiągnęły wysokich poziomów, badania te stanowią jednak punkt wyjścia do dalszych prac badawczych w tym zakresie.



Rys. 7. Reakcja różnych aldehydów z 2-cykloheksen-1-onem katalizowana przez pepsynę i DABCO
 Fig. 7. Reaction of various aldehydes with 2-cyclohexen-1-one catalyzed by pepsin and DABCO

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy pokazano złożoną rolę enzymów jako zrównoważonych i zielonych biokatalizatorów w reakcjach tworzenia wiązań węgiel-węgiel, istotnych dla procesów laboratoryjnych, przemysłowych oraz biochemicznych. Przedstawiono zarówno zalety, jak i wady oraz perspektywy rozwoju syntez chemicznych katalizowanych enzymami. Omówiono również techniki immobilizacji, które odgrywają kluczową rolę w dynamicznie rozwijających się badaniach nad katalizą enzymatyczną. W dalszej części pracy przedstawiono wybrane przykłady reakcji Mannicha, Knoevenagla oraz Baylisa-Hillmana, w których biokatalizatory są wykorzystywane do zwiększenia szybkości reakcji.

Bibliografia

1. O'Connell A., Barry A., Burke A.J., Hutton A.E., Bell E.L., Green A.P., O'Reilly E.: Biocatalysis: landmark discoveries and applications in chemical synthesis. *Chemical Society Reviews*, 53, 2828-2850, 2024.
2. McDonald A.G., Tipton K.F.: Enzyme nomenclature and classification: the state of the art. *The FEBS Journal*, 290(9), 2214-2231, 2021.
3. Robinson P.K.: Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays In Biochemistry*, 59(0), 1-41, 2015.
4. Winkler C.K., Schrittwieser J.H., Kroutil W.: Power of Biocatalysis for Organic Synthesis. *ACS Central Science*, 7(1), 55-71, 2021.
5. Dutt S., Mohapatra A., Pandey S., Tyagi V.: A decade update on the promiscuity of α -amylase in organic synthesis. *Tetrahedron*, 155, 133905, 2024.
6. Zhou J., Lee Y., Mao Y., Wang Y., Zhang Z.: Future of Structured Lipids: Enzymatic Synthesis and Their New Applications in Food Systems. *Foods*, 11(16), 2022.
7. Hossack J.E., Hardy J.F., Green P.A.: Building Enzymes through Design and Evolution. *ACS Catalysis*, 13(19), 12436-12444, 2023.
8. Wu S., Snajdrova R., Moore J.C., Baldenius K., Bornscheuer U.: Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(1) 88-119, 2020.
9. Hauer B.: Embracing Nature's Catalysts: A Viewpoint on the Future of Biocatalysis. *ACS Catalysis*, 10(15), 8418-8427, 2020.
10. Maghraby R.Y., El-Shabasy M.R., Ibrahim H.A., El-Said Azzazy M.H.: Enzyme Immobilization Technologies and Industrial Applications. *ACS Omega*, 8(6) 5184-5196, 2023.
11. Chapman J., Ismail A., Dinu C.: Industrial Applications of Enzymes: Recent Advances, Techniques, and Outlooks. *Catalysts*, 8(6), 238, 2018.
12. Bell E.L., Finnigan W., France S.P. et al.: Biocatalysis. *Nature Reviews Methods Primers*, 1, 46, 2021.
13. João F., Allochio Filho A.F.J., Lemos C.B., de Souza S.A., Pinheiro S., Greco J.S.: Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications. *Tetrahedron*, 73(50), 6977-7004, 2017.
14. Iwanejko J., Wojaczyńska E., Olszewski K.T.: Green chemistry and catalysis in Mannich reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 10, 27-34, 2018.
15. Kosciuk J.B., Alcoforado G., Neto M.E., Krieger N., Mezalira D.Z., Pilissao C.: A Multicomponent Mannich Reaction Catalyzed by Hydrolases Immobilized on Titanate Nanotubes. *ChemPlusChem*, e202300698, 2024.
16. Kalhor R.H., Piraman Z., Fathali Y.: Hen egg white lysozyme encapsulated in ZIF-8 for performing promiscuous enzymatic Mannich reaction. *iScience*, 26(10), 107807, 2023.
17. van Schijndel J., Canalle L.A., Molendijk D., Meuldijk J.: The green Knoevenagel condensation: solvent-free condensation of benzaldehydes. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 404-411, 2021.
18. Wagay A.S., Rather A.I., Ali R.: Chapter 11 – Unraveling the potential role of green chemistry in carrying out typical condensation reactions of organic chemistry. In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Nanoparticles in Green Organic Synthesis*, 317-349, 2023.

19. Zhao H., Campbell C.: Enzymatic Knoevenagel condensation in dual-functionalized water-mimicking ionic liquids and tertiary amide solvents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 99(4), 780-787, 2024.
20. Basavaiah D., Veerarahavaiah G.: The Baylis–Hillman reaction: a novel concept for creativity in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 68–78, 2012.
21. Santos H., Zeoly A.L., Rodrigues T.M., Fernandes S.F.J., Gomes C.R., Almeida P.W., Coelho F.: Recent Advances in Catalytic Systems for the Mechanistically Complex Morita–Baylis–Hillman Reaction. *ACS Catalysis*, 13(6), 3864-3895, 2023.
22. Tian X., Zhang S., Zheng L.: First Novozym 435 lipase-catalyzed Morita–Baylis–Hillman reaction in the presence of amides. *Enzyme and Microbial Technology*, 84, 32-40, 2016.
23. Crawshaw R., Crossley A.E., Johannissen L., Burke A.J., Hay S., Levy C., Baker D., Lovelock S., Green A.P.: Engineering an efficient and enantioselective enzyme for the Morita-Baylis-Hillman reaction. *Nature Chemistry*, 14, 313-320, 2020.
24. Xue J.W., Song J., Manion C.K.I., He Y.H., Guan Z.: Asymmetric Morita–Baylis–Hillman reaction catalyzed by pepsin. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 124, 62-69, 2016.

ZASTOSOWANIE ENZYMÓW JAKO KATALIZATORÓW W WYBRANYCH REAKCJACH TWORZENIA WIĄZANIA WĘGIEL-WĘGIEL

Streszczenie

W obecnych czasach przemysł chemiczny stoi przed wyzwaniem opracowywania małodopadowych, bezpiecznych dla środowiska, czystych technologii. Jednym z narzędzi, które pozwala to osiągnąć, są katalizatory. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują enzymy. Jako biokatalizatory charakteryzują się one wysoką aktywnością, stereo-, chemo- oraz regioselektywnością. Niemniej jednak często wykazują niską stabilność w warunkach reakcji. W pracy przedstawiono podstawowe informacje o enzymach jako biokatalizatorach, o możliwości ich rozwoju oraz przykłady ich wykorzystania w wybranych reakcjach tworzenia wiązania C-C.

Słowa kluczowe: enzymy, immobilizacja, reakcja Mannicha, reakcja Knoevenagla, reakcja Baylisa-Hillmana

USE OF ENZYMES AS CATALYSTS IN SELECTED CARBON-CARBON BOND FORMATION REACTIONS

Abstract

Nowadays, the chemical industry faces the challenge of developing low-waste, environmentally safe, clean technologies. One of the tools to achieve this are catalysts. Among them, enzymes attract particular attention. As biocatalysts, they are characterized by high activity, stereo-, chemo- and regioselectivity. Nevertheless, they often exhibit low stability under reaction conditions. This paper presents basic information about enzymes as biocatalysts, the possibilities of their development and examples of their use in selected C-C bond forming reactions.

Keywords: enzymes, immobilization, Mannich reaction, Knoevenagel reaction, Baylis-Hillman reaction

Najmaldin AL-TAESH⁶⁹, Katarzyna UJMA-WĄSOWICZ⁷⁰

ENHANCING ACCESSIBILITY AND USABILITY OF OUTDOOR RECREATION SPACES FOR INDIVIDUALS WITH DISABILITIES: A CASE STUDY OF THE ACTIVITY ZONE IN CHORZÓW CITY, POLAND

Introduction

A global societal transformation is underway, marked by a growing elderly population and an estimated 15% of the world facing disabilities [1]. This trend poses a social challenge necessitating practical solutions in the built environment. Government bodies, scholars, and community organizations actively explore ways to address the needs of seniors and individuals with disabilities, focusing on improving living conditions, mobility, access to services, and overcoming urban challenges [2,3].

Recent years have seen an increased emphasis on ensuring accessibility for diverse populations, highlighting the importance of equal opportunities for active societal engagement [4-6]. Universal design, recognizing its role in accommodating a broad spectrum of people, aims for inclusivity in urban environments [7]. Incorporating universal design principles requires consideration of regulations and codes established by countries striving for proper urbanization to meet disabled individuals' needs [8].

In parallel, efforts by planners, architects, engineers, and researchers have led to practical solutions in urban spaces, emphasizing inclusivity [3, 6, 9]. Outdoor recreation spaces play a crucial role in creating inclusive environments, attracting a diverse range of individuals, including those with disabilities.

⁶⁹ Silesian University of Technology, Faculty of Architecture, Akademicka, 44-100 Gliwice.

⁷⁰ Silesian University of Technology, Faculty of Architecture, Akademicka, 44-100 Gliwice.
Corresponding author: Najmaldin.AL-Taesh@polsl.pl

Studies highlight key design features influencing outdoor play spaces' inclusivity, such as location, accessible pathways, inclusive play elements, safety features, and accessible parking [10-17]. Conversely, barriers include high curbs, narrow paths, irregular surfaces, lack of tactile paving, and insufficient play elements [10, 12, 13, 15-23, 37].

Despite prior studies identifying inclusive elements, these are often overlooked in outdoor play space revitalization due to a lack of practitioner knowledge in universal design. Furthermore, there has been very little exploration of the application of universal design to the design of outdoor recreation spaces and play spaces.

Additionally, no study from Poland examines the evaluation of the Active Zone (a multifunctional public space) considering inclusion for people with disabilities. This study aims to fill these gaps, evaluating the inclusivity of outdoor spaces based on universal design guidelines and local accessibility standards, to guide the creation of fully inclusive public spaces for all communities, including people with disabilities.

Universal design and Warsaw accessibility standards for outdoor recreation spaces

Over time, various terms have emerged to advocate for equal opportunities for individuals living in urban environments, including design for all, inclusive design, accessible design, usable design, adaptable design, barrier-free design, and universal design. Among these concepts, universal design stands out as a prominent approach [4, 8]. The term "universal design" was first used in the US by Mace in 1995, and it was defined as "the design of products and environments to be usable by all people, to the greatest extent possible, without the need for adaptation or specialized design"[24]. This concept has gained significant recognition and endorsement from supranational bodies such as the United Nations (UN) and the World Health Organization (WHO). It has also permeated various levels of governance, including national and subnational governments, as well as non-governmental and private sector organizations [9, 25-27, 38].

Furthermore, in 1997, the Center for Universal Design at North Carolina State University released the seven principles of universal design, authored by a group of esteemed experts. These principles present a holistic and inclusive perspective on universal design, providing valuable guidance for designers and evaluators. Each principle is accompanied by a set of guidelines that aim to enhance our understanding of universal design. By implementing these seven principles, the goal is to integrate accessibility and usability features, eliminating stigmatization and fostering the social inclusion of a wide range of users [3]. The seven principles of universal design such as [3, 9, 28, 29]:

1. **Equitable Use:** The design is useful and marketable to people with diverse abilities.
2. **Flexibility in Use:** The design accommodates a wide range of individual preferences and abilities.
3. **Simple and Intuitive Use:** Use of the design is easy to understand, regardless of the user's experience, knowledge, language skills, or current concentration level.
4. **Perceptible Information:** The design communicates necessary information effectively to the user, regardless of ambient conditions or the user's sensory abilities.
5. **Tolerance for Error:** The design minimizes hazards and the adverse consequences of accidental or unintended actions.
6. **Low Physical Effort:** The design can be used efficiently and comfortably and with a minimum of fatigue.
7. **Size and Space for Approach and Use:** Appropriate size and space is provided for approach, reach, manipulation, and use regardless of user's body size, posture, or mobility.

Consequently, the concept of universal design is becoming an integral part of architecture, design, and urban planning. It is viewed as a holistic approach to enhancing the built environment to cater to the needs of individuals of all ages, sizes, and abilities [30-31]. As a result, several countries, including Norway, the Netherlands, Germany, Sweden, and others, have developed national action plans on universal design to ensure "equal and democratic rights in society for all individuals, regardless of their age, abilities, or cultural background" [33]. These countries have established construction standards, regulations, laws, and measures to guarantee equal rights for all individuals in society, which should also be implemented in public spaces. As well as, Poland serves as an exemplary country where most provinces have developed their accessibility standards, covering both indoor and outdoor areas. An examination of the set of accessibility standards for urban public spaces development in Polish cities reveals their accessible design for people with disabilities, including, sidewalks, squares, parks, streets, playgrounds, sports facilities, ramps, building stairs, toilets, pedestrian guides, TGSI - Invoice markings, parking spaces, city spatial information and urban furniture (benches, seating areas, signs, lightings, trash bins, etc.). Table 1 shows an example of several accessibility standards of Warsaw City [34].

Case study (activity zone)

The Activity Zone in Chorzów, Poland, established in 2018-2019, is located in a wooded space previously occupied by demolished military buildings. It is positioned between university buildings and residential districts, connecting the University of Silesia campus with the city (Fig. 1). Designed as a versatile public space for students, university staff, and residents, it was created by SLAS Architects [35]. The area combines various activities and features an

unconventional layout with creatively shaped concrete openings that accommodate lower beds or small gardens, fostering the growth of shrubs, grasses, herbs, and trees [36]. It promotes inclusivity with a nonsegregated play area for children and includes elements like benches, tables, and fitness devices evenly distributed throughout the entire zone. The design also aims to encourage adults to engage in children's activities. The Activity Zone has become a popular meeting place for individuals of all ages.

The study evaluates the elements of the Activity Zone based on seven principles of universal design, focusing on accessibility and usability. Qualitative analysis involves observation through photographs and measurements, while quantitative analysis employs Warsaw standards for accessibility. The paper categorizes elements such as ramps, surfaces, sports facilities, urban furniture, and parking spaces as appropriate or inappropriate based on compliance with established standards.

Findings and discussions

Based on the empirical evidence and in concurrence with the qualitative evaluation (Fig. 2-9), the research findings suggest that the examined elements of outdoor recreation spaces, including ramps (entrances), pathways (surfaces), play equipment, urban furniture (signs, lighting, benches, trash bins), and parking spaces, to some extent, embody the fundamental principles of Universal Design (UD).



Fig. 1. Location of the Activity Zone in Chorzów, Poland
Rys. 1. Lokalizacja Strefy Aktywności w Chorzowie, Polska

The ramp at the entrance is not sufficient for the principles of equitable use and low physical effort in universal design and is not accessible to all due to its elevated height level. The pathways are sufficient for the principles of low physical effort in universal design, as the surfaces are even, stable, and wellmaintained to facilitate easy movement for individuals using mobility aids such as wheelchairs or walkers. However, the pathways are not entirely free from barriers caused by some elements within the space. Additionally, they are not suitable for the principle of perceptible information in universal design, as tactile indicators are not provided to assist individuals with visual impairments in navigating the space. A few play areas are appropriate for the principles of flexibility in use in universal design as they provide full accessibility to users of all ages and groups. However, some of the equipment is not suitable for people with disabilities due to the existence of different levels. The trash bins demonstrate compliance with the principle of flexibility in use by offering a range of positions and appropriately sized options. Benches are in accordance with the principles of low physical effort and size and space for approach and use in Universal Design as they offer a variety of bench types to cater to diverse needs and are conveniently located throughout the recreation space. In addition, the signs partially adhere to the perceptible information principle of universal design. While the information board provides a plan of the area with detailed explanations, visually impaired individuals are unable to comprehend the provided information. However, there is a lack of clear signage to assist and direct individuals to the parking areas. It is evident that the elements of the outdoor recreation space partially adhere to the principles of universal design, aiming to create a convenient and inclusive environment for all individuals.



Fig. 2. Ramp (entrance)

Rys. 2. Rampa (wejście)

Fig. 3. Pathway (surfaces)

Rys. 3. Ścieżka (powierzchnie)



Fig. 4. Play equipment
Rys. 4. Sprzęt do zabawy
Fig. 5. Trash bins
Rys. 5. Kosze na śmieci



Fig. 6. Benches
Rys. 6. Ławki
Fig. 7. Lighting
Rys. 7. Oświetlenie



Fig. 8. Signs
Rys. 8. Znaki
Fig. 9. Parking spaces
Rys. 9. Miejsca parkingowe

Furthermore, a quantitative assessment based on the Warsaw Accessibility Standards was employed to measure the eight selected elements within the study area, as shown in (Table 1). Elements such as ramps, sports equipment, benches, lighting, and parking spaces are inadequate. Conversely, surfaces/pathways, trash bins, and signs are deemed sufficient.

Based on the evaluations, this research concludes that there is ample scope to establish an inclusive environment for all individuals, including people with disabilities, in the Activity Zone (multifunctional public spaces) in Chorzow City. However, the case study demonstrates some overlooked Universal Design (UD) features when examined through the lens of the seven principles of universal design and Warsaw Accessibility Standards (WAS). Below, several suggestions are presented to enhance the Activity Zone in alignment with universal design principles and Warsaw Accessibility Standards (Section 6, Page 170, 2022) for outdoor recreational spaces that cater to everyone [34]. These suggestions encompass areas such as pathways, entrances, sports facilities, parking spaces, tactile elements, street furniture, toilets, and the overall design of the recreation space.

Pathways: It is essential to establish pathways that enhance the seamless connectivity of the Activity Zone with its surrounding areas, including residential zones, university buildings, and the main street. The following requirements are necessary for the accessible pathway design to adhere to the Warsaw Accessibility Standards, ensuring appropriate measurements and providing all necessary elements while strategically locating them along the pathways to accommodate everyone.

The pathways should be designed with a minimum width of at least 1.8 meters, ensuring they are obstaclefree. In order to allow two individuals with disabilities to pass each other freely, it is recommended to include local pedestrian extensions that are 2 meters wide and 2 meters long. These extensions should be positioned at a maximum distance of 20 to 25 meters, taking into consideration the pedestrian density.

The surfaces of the pathways should be even, smooth, non-slip, and weather-resistant. They must be free from gaps, or in the case of having gaps, the width should not exceed 1 cm.

Tactile surfaces should be incorporated in the center of the pathways, with a width ranging from 25 to 50 cm. These surfaces should exhibit texture, pattern, or color contrasts to guide individuals with limited or no vision, enabling them to navigate and orient themselves independently.

Street furniture: The street furniture, including lighting elements, trash bins, and benches, should be located outside the width of the obstacle-free pathway, as specified in the outdoor recreation areas' accessibility standard section, with appropriate measurements.

Ramps: Ramps must be established at the entrance of the area. The construction of ramps should ensure a smooth and seamless transition between different pavement surfaces, promoting

independent and barrierfree movement for all individuals, including those with disabilities. The dimensions of the ramp are mentioned in the accessibility standard section.

Play equipment: Rubber surfaces should be used to create a level and even playing area for certain elements of the recreation areas. This allows for smoother movement and makes the playing area accessible to all individuals, including those with disabilities.

Toilets: There are no toilets in the recreation area to encourage visitors to stay longer and enjoy their time. Therefore, accessible toilets should be established for all. Meeting specific standards is necessary when designing accessible outdoor toilets to accommodate individuals with disabilities.

The toilet compartment must have minimum dimensions of 2.2 x 2.2 m. It must provide a ramp for the entrance, and the level from the stairs outside the entrance and inside the toilet must be zero. Additionally, the width of the entrance door must be a minimum of at least 90 cm.

The space in front of the toilet should be at least 1.5 x 1.5 m, free of devices and equipment, with a 30-40 cm space behind the toilet. Furthermore, there should be a transfer space to the toilet bowl from two sides of the toilet bowl with dimensions of at least 90 cm wide and 1.4 m long.

It is recommended to have a seat height with dimensions of 45-48 cm and a minimum depth of 70 cm for the toilet bowl. The surface of the toilet must be smooth and non-slip, and an alert system must be available in place.

Parking areas: There are two parking areas nearby the recreation space, but they are currently not visible to visitors. Therefore, adding parking signs for both areas can make them visible to all visitors, and it is also essential to establish continuous accessible pathways that lead people with disabilities to the recreation area.

Conclusion

This study aimed to emphasize the significance of incorporating the concept of universal design, along with local standards and regulations, for evaluating the elements of revitalizing recreational public space (Activity Zone). The findings of this study conclude that the evaluated elements are not entirely inclusive for all users, especially those with disabilities. Therefore, several suggestions are provided for improving the elements of the selected case study.

Table 1

Assessment of outdoor recreation space elements in Activity Zone based on Warsaw Standards

Outdoor recreation space elements	Size	Warsaw standards	Appropriate/ Neutral/ Inappropriate
Ramp(entrance)	Height: 12 cm No ramps	The minimum width of the ramp is 120 cm	Inappropriate
		No slippery slope from 6% to 8%	Inappropriate
Pathway Surfaces	Varying in sizes	The pathways' width ranges from 180cm to 200 cm	Neutral
		The surfaces should be even, smooth, non-slip, and weather-resistant	Appropriate
		Free from gaps	Appropriate
		Provided a tactile surface with a width ranging from 25 cm to 50 cm, featuring contrasts in texture, pattern, or color	Inappropriate
Play equipment	Varying in sizes and types	Differentiating the ground surface of equipment using color and texture contrast	Appropriate
		Ramps facilitate access to all zones and play equipment	Inappropriate
		Provided information for all the equipment	Neutral
Trash bins	Height: 100 cm	Located outside the width of the obstacle-free pathways	Inappropriate
		The maximum height of the trash bin should be 130 cm, and the garbage disposal should not exceed a height of 100 cm	Appropriate
Benches	Benches (height and width: 45 x 45 cm) or (height: 75 cm, width: 45 cm). Table (height: 88 cm, width:75 cm, depth: 53cm). Relaxing bench (height: 25 cm, Width: 90 cm).	Located on hardened surfaces	Appropriate
		Placed at a distance of 40-80 cm from the pathways	Inappropriate
		Avoid sharp edges	Neutral
		Benches with backrests and armrests are 75-80 cm in height and 40-45 cm in width. Without them, the height and width are 40-45 cm	Appropriate
		The minimum dimensions of the table should be 70 cm in height, 90 cm in width, and 60 cm in depth, along with a minimum size of 150 cm x 150 cm provided to accommodate wheelchair users	Neutral
Lighting	Height: 400 cm	Located 100 cm away from the pathways	Inappropriate
		Lighting fixtures should be placed along and illuminate the pathways	Appropriate
Signs	Height: 193 cm	A maximum height of 200 cm	Appropriate
		Placed near the entrances	Inappropriate
		Provided clear information for everyone	Neutral
		Reachable and visible to everyone	Appropriate
Parking spaces	Dimensions of parking spaces: 3.6 m x 5 m. Distance from the entrance: 27 m and 50 m.	Provided parking spaces	Inappropriate
		a maximum distance of 50 m from the entrance	Appropriate
		Visibly marked both vertically and horizontally	Inappropriate
		Accessible pathways that lead to the entrance	Inappropriate
		The dimensions of parking spaces should be either 3.6 m x 6 m or 3.6 m x 5 m	Appropriate
		A minimum of 5% of the total parking lot area should be designated for people with disabilities	Neutral

The significance of this study can help local authorities collaborate with practitioners, considering Universal Design (UD) principles and local standards during the revitalization of outdoor recreation spaces, to meet the needs of diverse users. Further research needs to be conducted on outdoor play and recreation spaces in various geographic areas, both within and outside Poland. This research should involve evaluation and comparison, such as identifying best practices, to determine the characteristics necessary for revitalizing recreation areas and creating inclusive play spaces for everyone.

Bibliography

1. World Health Organization (2011). World Report on Disability 2011. World Health Organization.
2. Yi E., Jeon S.W., Oh A. (2022, October). Development of Evaluation Indicators for Sports Facilities for People with Disabilities Considering the Universal Design: Focusing on the Republic of Korea.
3. In Healthcare (Vol. 10, No. 11, p. 2151). MDPI.
4. Iwarsson S., Ståhl A. (2003). Accessibility, usability and universal design—positioning and definition of concepts describing person-environment relationships. *Disability and rehabilitation*, 25(2), 57-66.
5. Ostroff E., Preiser W. (2001). Universal design handbook. *MacGraw Hill: Boston, MA, USA*.
6. United Nations (UN). Standard Rules on the Equalization of Opportunities for Persons with Disabilities. New York: UN, 1993.
7. Watchorn V., Hitch D., Grant C., Tucker R., Aedy K., Ang S., Frawley, P. (2021). An integrated literature review of the current discourse around universal design in the built environment—is occupation the missing link? *Disability and rehabilitation*, 43(1), 1-12.
8. Mace R. (1985). Universal design: Barrier free environments for everyone. *Designers West*, 33(1), 147-152.
9. Duman Ü., Asilsoy B. (2022). Developing an Evidence-Based Framework of Universal Design in the Context of Sustainable Urban Planning in Northern Nicosia. *Sustainability*, 14(20), 13377.
10. Imrie R. (2012). Universalism, universal design and equitable access to the built environment. *Disability and rehabilitation*, 34(10), 873-882.
11. Serman J.J., Naughton G.A., Bundy A.C., Froude E., Villeneuve M.A. (2018). Planning for outdoor play: Government and family decision-making. *Scandinavian journal of occupational therapy*.
12. Fernelius C.L., Christensen K.M. (2017). Systematic review of evidence-based practices for inclusive playground design. *Children, Youth and Environments*, 27(3), 78-102.
13. Al-Taesh N., Ujma-Wąsowicz K. (2023). What Factors Influence the Shaping of Urban Public Spaces for Sports Cities? A Systematic Review. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, 16(2), 1-13.
14. Lynch H., Moore A., Prellwitz M. (2018). From policy to play provision: Universal design and the challenges of inclusive play. *Children, Youth and Environments*, 28(2), 12-34.

15. Ostrowska-Tryzno A., Nałęcz H., Pawlikowska-Piechotka A. (2020). Sport and physical activity in the urban area—housing estate greens for three generations. *Sport i Turystyka. Środkowoeuropejskie Czasopismo Naukowe*, 3(2), 105-128.
16. Perry M.A., Devan H., Fitzgerald H., Han K., Liu L.T., Rouse J. (2018). Accessibility and usability of parks and playgrounds. *Disability and health journal*, 11(2), 221-229.
17. Moore A., Lynch H., Boyle B. (2022). Can universal design support outdoor play, social participation, and inclusion in public playgrounds? A scoping review. *Disability and rehabilitation*, 44(13), 3304-3325.
18. Moore A., Lynch H. (2015). Accessibility and usability of playground environments for children under 12: A scoping review. *Scandinavian Journal of Occupational Therapy*, 22(5), 331-344.
19. Al-Taesh N., Ujma-Wasowicz K. (2021). Introducing the Physical Barriers in the City In-Between Buildings for Disabled Runners. *Current Urban Studies*, 9(3), 554-573.
20. Olsen H.M., Dieser R.B. (2012). “I am hoping you can point me in the right direction regarding playground accessibility”: a case study of a community which lacked social policy toward playground accessibility. *World Leisure Journal*, 54(3), 269-279.
21. Ayataç H., Pola İ. (2016). No “obstacles” in playgrounds that are not only accessible but also inclusive. *ICONARP International Journal of Architecture and Planning*, 4(2), 01-14.
22. Prellwitz M., Tamm M., Lindqvist R. (2001). Are playgrounds in Norrland (northern Sweden) accessible to children with restricted mobility? *Scandinavian Journal of Disability Research*, 3(1), 56-68.
23. Rawski K. (2017). Public space without architectural barriers as friendly and accessible for people with disabilities. *Teka Komisji Architektury, Urbanistyki i Studiów Krajobrazowych*, 13(2), 45-52.
24. Kopeva A., Ivanova O., Zaitseva T. (2018, December). Application of Universal Design principles for the adaptation of urban green recreational facilities for lowmobility groups (Vladivostok case-study). In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 463, No. 2, p. 022018). IOP Publishing.
25. Connell B.R. (1997). Principles of universal design NC State University, CUD.
26. Ginnerup S. (2009). Achieving full participation through universal design. Strasbourg: Council of Europe.
26. Lord J., Posarac A., Nicoli M., Peffley K., McClain Nhlapo C., Keogh M. (2010). Disability and International Cooperation and Development.
27. Snider H.W., Takeda N. (2008). *Design for all: Implications for bank operations* (No. 124045, pp. 1-53). The World Bank.
28. Lynch H., Moore A., Edwards C., Horgan L. (2019). Community parks and playgrounds: Intergenerational participation through universal design.
29. Story M.F., Mueller J.L., Mace R.L. (1998). The universal design file: Designing for people of all ages and abilities.
30. Mace L.R. (1991). The Accessible Housing Design File: Barrier Free Environments. Raleigh, NC: barrier Free Environments.
31. Preiser W.F., Smith K.H. (2011). Universal design at the urban scale. *Universal Design Handbook* (2 ed., pp. 20.1-20.8). New York: Mcraw-Hill.
32. Null R. (2003). Commentary on universal design. *Housing and society*, 30(2), 109-118.
33. Kanter A.S. (2009). The United Nations Convention on the Rights of Persons with Disabilities
34. Warsaw (2022). Architectural accessibility standards for the capital city of Warsaw. The third version <https://wsparcie.um.warszawa.pl/dostepnoscarchitektoniczna>

36. SLAS architects (2019). Activity Zone “Multi-functional Public Space”, Chorzów, Poland.
37. <https://arquitecturaviva.com/works/activity-zone-chorzow>
38. Swoszowska J. (2021). How to create a friendly space in the city? Participation in the revalorization of degraded spaces on the examples of Katowice and Chorzów. *Builder*, 25 .
39. Kostrzewska M. (2017, October). Activating public space: how to promote physical activity in urban environment. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 245, No. 5, p. 052074). IOP Publishing.
40. United Nations (2007). The convention on the rights of persons with disabilities and optional protocol; Available from: <https://www.un.org/development/desa/disabilities/convention-on-the-rights-of-persons-with-disabilities.html>

ENHANCING ACCESSIBILITY AND USABILITY OF OUTDOOR RECREATION SPACES FOR INDIVIDUALS WITH DISABILITIES: A CASE STUDY OF THE ACTIVITY ZONE IN CHORZÓW CITY, POLAND

Abstract

Creating inclusive outdoor recreation spaces has become a popular worldwide trend for making attractive social spaces for everyone to participate in daily activities. However, this inclusive recreational public space is often inaccessible and unusable for all individuals, particularly people with disabilities, and these issues were noted in a case study in Poland. This paper aimed to evaluate the inclusivity of recreational outdoor spaces based on universal design guidelines and local accessibility standards, incorporating both qualitative and quantitative assessments to deeply understand the detailed elements needed to enhance accessibility and usability for people with disabilities within the Activity Zone in Chorzów City, Poland. Based on the findings in the selected case study, it can be concluded that some of the elements were insufficiently accessible and usable for people with disabilities due to a lack of practitioners' knowledge of universal design and local accessibility standards for application in the revitalization of outdoor public spaces. Therefore, several suggestions are presented for improving the selected case study. The significance of this research is to raise awareness and help local authorities collaborate with practitioners, considering UD principles and local standards, during the revitalisation of outdoor recreation spaces to meet the needs of diverse users.

Keywords: outdoor recreation space, accessibility and usability, people with disabilities, universal design principles; Warsaw accessibility standards

ZWIĘKSZANIE DOSTĘPNOŚCI I UŻYTECZNOŚCI PRZESTRZENI REKREACYJNYCH NA ŚWIEŻYM POWIETRZU DLA OSÓB NIEPEŁNOSPRAWNYCH: STUDIUM PRZYPADKU STREFY AKTYWNOŚCI W CHORZOWIE, POLSKA

Streszczenie

Tworzenie inkluzywnych przestrzeni rekreacyjnych na świeżym powietrzu stało się popularnym na całym świecie trendem tworzenia atrakcyjnych przestrzeni społecznych, w których każdy może uczestniczyć w codziennych czynnościach. Jednak ta inkluzywna przestrzeń publiczna jest często niedostępna i nieużyteczna dla wszystkich osób, w szczególności osób niepełnosprawnych, a problemy te zostały odnotowane w studium przypadku w Polsce. Niniejszy dokument miał na celu ocenę inkluzywności rekreacyjnych przestrzeni zewnętrznych na podstawie wytycznych projektowania uniwersalnego i lokalnych standardów dostępności przy uwzględnieniu ocen zarówno jakościowych, jak i ilościowe, aby dogłębnie zrozumieć szczegółowe elementy potrzebne do zwiększenia dostępności i użyteczności dla osób niepełnosprawnych w Strefie Aktywności w Chorzowie w Polsce. Na podstawie ustaleń w wybranym studium przypadku można wnioskować, że niektóre elementy były niewystarczająco dostępne i użyteczne dla osób niepełnosprawnych ze względu na brak wiedzy praktyków na temat uniwersalnego projektowania i lokalnych standardów dostępności do zastosowania w rewitalizacji zewnętrznych przestrzeni publicznych. Dlatego przedstawiono kilka sugestii dotyczących ulepszenia wybranego studium przypadku. Celem tych badań jest podniesienie świadomości i pomoc władzom lokalnym we współpracy z praktykami przy wzięciu pod uwagę zasad UD i lokalnych standardów podczas rewitalizacji zewnętrznych przestrzeni rekreacyjnych w celu zaspokojenia potrzeb różnych użytkowników.

Słowa kluczowe: przestrzeń rekreacyjna na świeżym powietrzu, dostępność i użyteczność, osoby niepełnosprawne, zasady projektowania uniwersalnego, standardy dostępności w Warszawie

Kamil NIESPOREK⁷¹, Izabella MAJ⁷²,

EKONOMICZNE ASPEKTY ZASTOSOWANIA BENTONITU JAKO DODATKU PALIWOWEGO W BEZPOŚREDNIM SPALANIU BIOMASY POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

1. Wstęp

Energetyczne zagospodarowanie biomasy ma odgrywać znaczącą rolę w dekarbonizacji sektora energetycznego. Wynika to głównie z jej relatywnie niskiego kosztu pozyskiwania, neutralności pod względem emisji dwutlenku węgla oraz powszechnej dostępności w przeciwieństwie do ograniczonych zasobów paliw kopalnych [1–3]. Atrakcyjność biomasy związana jest również z wieloma ścieżkami jej przetwarzania, obejmującymi nie tylko spalanie, lecz także procesy takie jak zgazowanie, piroliza, fermentacja metanowa czy inne procesy chemiczne umożliwiające produkcję biopaliw [3–5]. Jednak to bezpośrednie spalanie biomasy stanowi najprostszą i najpopularniejszą metodę jej konwersji. Zastąpienie węgla kamiennego biomasą stwarza możliwość przedłużenia eksploatacji pracujących bloków energetycznych z wykorzystaniem ekologicznego, taniego paliwa. Jednak obecne konstrukcje kotłów energetycznych były zaprojektowane z myślą o spalaniu paliw konwencjonalnych, takich jak węgiel kamienny czy brunatny, znacznie różniących się składem pierwiastkowym od biomasy. Biomasa charakteryzuje się wysoką zawartością metali alkaicznych takich jak potas (K), sód (Na), a także chloru (Cl) [6], [7]. Wysoka zawartość metali alkaicznych może być przyczyną aglomeracji i spiekania popiołu, co obniża sprawność energetyczną kotła, prowadząc do nieplanowanych przestojów i nakładów finansowych. Chlor występuje z tymi pierwiastkami w postaci chlorków metali alkaicznych takich jak NaCl oraz KCl, które są odpowiedzialne za zjawisko korozji wysokotemperaturowej stalowych elementów kotła i przegrzewaczy pary [8].

⁷¹ Kamil.Niesporek @polsl.pl, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

⁷² Izabella.Maj@polsl.pl, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

Aby ograniczyć procesy osadzania się popiołu, aglomeracji i korozji podczas spalania biomasy, postuluje się stosowanie różnych dodatków paliwowych, które mają wpłynąć na reakcje w strefie spalania. Oczekuje się, że stosowanie dodatków wpłynie na skład popiołu, w szczególności przez redukcję zawartości chloru, w konsekwencji podnosząc temperaturę topnienia. Obecnie istnieje duże zainteresowanie badawcze dodatkami na bazie glinokrzemianów [9–13]. Mimo że literatura naukowa szeroko dyskutuje o wpływie stosowania takich dodatków jak kaolin, haloizyt czy bentonit na ograniczenie korozji i aglomeracji popiołu, autorom niniejszej pracy nie są znane żadne badania dotyczące analiz ekonomicznych związanych z ich zastosowaniem.

W artykule analizowano wpływ dodatku paliwowego w postaci bentonitu na koszt paliwa w przypadku spalania biomasy pochodzenia zwierzęcego. Stosowanie dodatków paliwowych oprócz korzyści wynikających z ich zdolności do ograniczenia zjawiska korozji wysokotemperaturowej czy aglomeracji popiołu musi być także atrakcyjne pod względem ekonomicznym. Przedstawione wyniki mogą przyczynić się do zwiększenia zainteresowania dodatkami paliwowymi w procesach termicznej konwersji biomasy.

2. Metodyka

Biomasę pochodzenia zwierzęcego stanowią obornik krowi (CM) oraz ściółka kurza (PL). Średnie ceny za tonę wybranej biomasy pochodzą z notowań cen rolniczych dla województwa kujawsko-pomorskiego [14, 15]. Region ten jest jednym z głównych ośrodków rolniczych w Polsce. Średnia cena tony bentonitu (B) została określona na podstawie danych dostępnych na platformie Statista [16]. W celu przeliczenia ceny bentonitu wyrażonej w USD/t na PLN/t przyjęto średnioroczny kurs dolara w 2023 r. wynoszący 4,2030 USD/PLN [17]. W tab. 1 zamieszczono szczegółowe dane dotyczące przyjętych cen substratów.

Tabela 1

Średnie ceny substratów w wybranych datach

Substrat	Oznaczenie	Cena za tonę, PLN/t	Data	Źródło
Ściółka kurza	PL	67,70	03.2023-03.2024	[14]
Obornik krowi	CM	60,78	03.2023-03.2024	[15]
Bentonit	B	416,10	01.2023-12.2023	[16]

Źródło: opracowanie własne.

W zależności od rodzaju hodowli, pory roku czy stosowanej paszy biomasa zwierzęca może charakteryzować się różną zawartością wilgoci i popiołu oraz zmiennym składem pierwiastkowym, nawet w przypadku pochodzenia z tego samego źródła. Parametry te mają istotny wpływ na określenie wartości opałowej stosowanego paliwa. W związku z tym wartość opałowa w stanie suchym (LHV d.b.) poszczególnych biomas została wyznaczona jako wartość średnia na podstawie wyników analiz zamieszczonych w poprzednich pracach [18, 19], jak przedstawiono w tab. 2. Powszechnie przyjmuje się, że stosowanie dodatków paliwowych na bazie glinokrzemianów nie wpływa negatywnie na sprawność procesu spalania [20–22]. Z tego powodu wartość opałowa bentonitu nie została uwzględniona w przeprowadzonych analizach.

Tabela 2

Wartości opałowe różnych próbek biomasy pochodzenia zwierzęcego

LHV d.b., MJ/kg	1	2	3	4	5	6	Średnia
CM	15,78	15,86	16,72	17,84	15,26	6,94	14,73
PL	11,32	16,02	15,20	15,8	15,89	10,96	14,20

Źródło: opracowanie własne.

Dodatki paliwowe stosowane są w celu ograniczenia korozji wysokotemperaturowej powierzchni ogrzewalnych kotła oraz aglomeracji i żużlowania popiołu podczas spalania biomasy. Brak długoletnich doświadczeń eksploatacyjnych stosowania dodatków glinokrzemianowych takich jak bentonit powoduje, że niemożliwe jest precyzyjne określenie ich wpływu na redukcję kosztów remontów, czasów przestoju i spadku sprawności kotła. O ile nakłady inwestycyjne CAPEX (ang. Capital Expenditures) będą zbliżone do jednostek węglowych i stosunkowo łatwe do oszacowania, o tyle koszty operacyjne OPEX (ang. Operating Expenditures) mogą znacznie różnić się w wyniku stosowania dodatków paliwowych. Z tego względu stosowanie wskaźników efektywności ekonomicznej takich jak np. NPV (ang. Net Present Value) czy LCOE (ang. Levelized Cost of Electricity) może być wysoce niemiarodajne, ponieważ nie odzwierciedla to korzyści płynących z zastosowania dodatków. Zaproponowano więc prosty wskaźnik kosztów paliwa odniesionych do wyprodukowanej MWh_e z uwzględnieniem typowej sprawności wytwarzania energii elektrycznej w elektrowni biomasowej w celu oszacowania samego wpływu zastosowania bentonitu na całkowity koszt paliwa. Przeprowadzone obliczenia nie uwzględniają kosztów procesu mieszania biomasy z dodatkiem, a także jej suszenia, transportu oraz składowania. Skupiają się jedynie na analizie zmienności ceny paliw i dodatków. W pierwszej kolejności wyznaczono koszt mieszanki paliwowej z dodatkiem K_{pal} . Na podstawie poprzednich

badan zdecydowano się przeprowadzić obliczenia dla stałego udziału dodatku w mieszance wynoszącego 8% [19]. Równanie przyjmuje postać:

$$K_{pal} = (C_{dodatku} \cdot z_{dodatku} + C_{Biomasy} \cdot z_{Biomasy}) \quad (1)$$

gdzie:

C – cena dodatku/biomasy, PLN/t,

z – udział % w mieszance dodatku/biomasy.

Gdy zna się koszt paliwa z dodatkiem K_{pal} wraz z jego wartością opałową LHV , możliwe jest wyznaczenie kosztu paliwa odniesionego do wyprodukowanej MWh_e K_{pal/MWh_e} .

$$K_{pal/MWh_e} = \frac{K_{pal}}{\frac{LHV \cdot 1000 \cdot \eta_{el}}{3600}} \quad (2)$$

gdzie:

η_{el} – sprawność wytwarzania energii elektrycznej = 35%.

3. Wyniki obliczeń

W pierwszym etapie obliczeń wyznaczono K_{pal/MWh_e} na podstawie średnich cen rynkowych biomasy oraz bentonitu zgodnie z danymi przedstawionymi w tab. 1. Obliczenia zostały przeprowadzone dla 4 wariantów. W pierwszych dwóch wariantach nie zastosowano dodatków paliwowych dla żadnej biomasy, natomiast w dwóch pozostałych uwzględniono 8-procentowy dodatek bentonitu. Wyniki obliczeń zostały przedstawione w tab. 3. Ściółka kurza wykazuje się wyższym kosztem paliwa na wyprodukowaną MWh_e w stosunku do obornika krowiego. Spowodowane jest to jej wyższą średnią ceną rynkową oraz niższą wartością opałową w stanie suchym w stosunku do obornika krowiego. Zastosowanie 8% dodatku bentonitu znacząco podniosło koszt paliwa dla obu biomas. Nastąpił odpowiednio 41,17-procentowy wzrost kosztu paliwa opartego na ściółce kurzej oraz 46,77-procentowy wzrost w przypadku obornika krowiego.

Tabela 3

Koszt paliwa dla różnych wariantów obliczeń

Paliwo	K_{pal/MWh_e} , PLN/ MWh_e	Procentowy wzrost kosztu paliwa, %
PL	49,04	-
CM	42,43	-

PL+B	69,24	41,17%
CM+B	62.28	46.77%

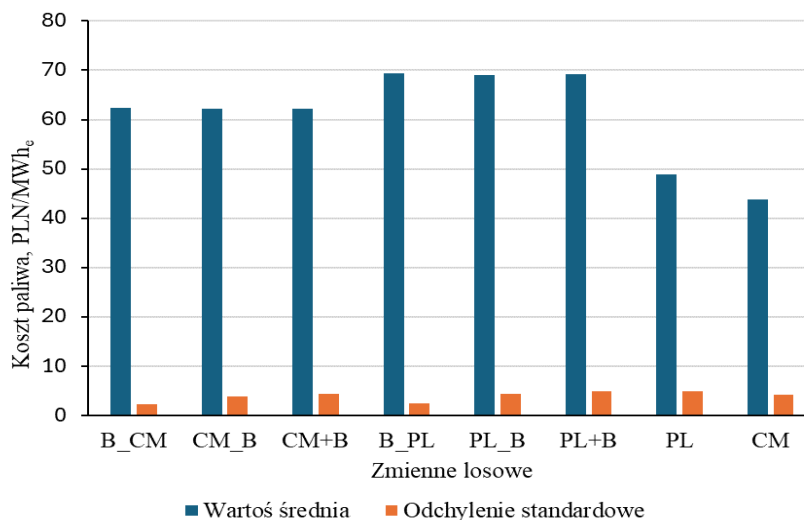
Źródło: opracowanie własne.

W kolejnym etapie obliczenia wykonano z uwzględnieniem losowości zdarzeń za pomocą metody Monte Carlo, umożliwiając analizę wpływu zmiany poszczególnej zmiennej na K_{pat} . Dzięki wykorzystaniu metody Monte Carlo możliwe są zrozumienie zakresu potencjalnych wyników oraz ocena ryzyka związana z różnymi scenariuszami. Takie podejście jest niezwykle atrakcyjne w kontekście dynamicznie zmieniającej się sytuacji na światowym rynku surowców i paliw. W konsekwencji jako zdarzenia losowe przyjęto ceny biomasy oraz bentonitu. Wygenerowano 500 liczb pseudolosowych o rozkładzie normalnym z odchyleniem standardowym wynoszącym 10% dla ceny każdej biomasy oraz bentonitu. Wyniki zostały przedstawione na

rys. 1 z zastosowaniem następujących wariantów obliczeń:

- PL – zmienna cena ściółki kurzej bez zastosowania bentonitu,
- CM – zmienna cena obornika krowiego bez zastosowania bentonitu,
- B_CM – zmienna cena bentonitu przy stałej cenie obornika krowiego,
- B_PL – zmienna cena bentonitu przy stałej cenie ściółki kurzej,
- CM_B – zmienna cena obornika krowiego przy stałej cenie bentonitu,
- PL_B – zmienna cena ściółki kurzej przy stałej cenie bentonitu,
- CM+B – zmienna cena obornika krowiego i bentonitu,
- PL+B – zmienna cena ściółki kurzej i bentonitu.

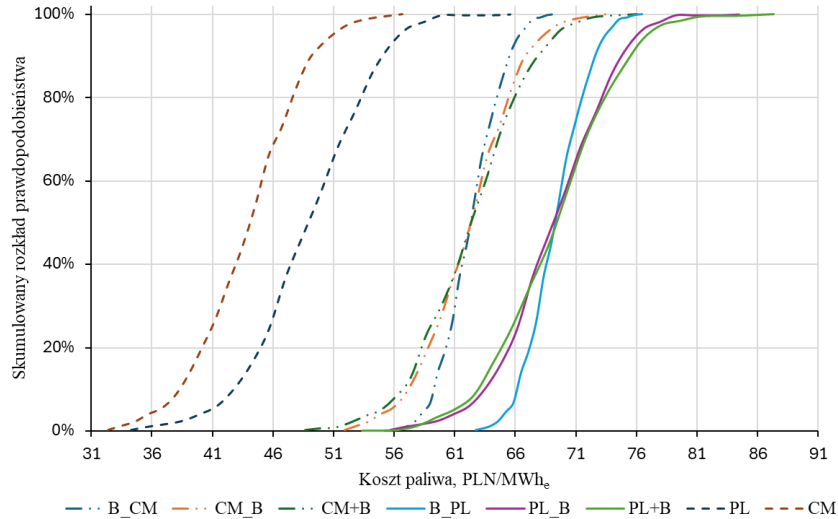
Wartość średnia jest to uśredniona wartość z wszystkich 500 losowań dla danego wariantu obliczeniowego. Analizując uzyskane wyniki, możemy stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonych obliczeń na podstawie 500 wygenerowanych liczb pseudolosowych najwyższym średnim kosztem paliwa charakteryzują się warianty B_PL, PL_B oraz PL+B. Największym odchyleniem standardowym, a więc największą rozbieżnością uzyskanych wyników charakteryzuje się wariant PL+B. Wartość odchylenia standardowego dla tego wariantu wyniosła 4,93. Średni koszt paliwa w przypadku wariantu PL+B wynosi 69,16 PLN/MWh_e. Stanowi to 41,47-procentowy wzrost kosztu w porównaniu z wariantem PL. Podczas analizy obornika krowiego w przypadku wariantu CM+B koszt paliwa wyniósł 62,24 PLN/MWh_e, co stanowi 41,74-procentowy wzrost kosztu względem wariantu CM.



Rys. 1. Wartość średnia oraz odchylenie standardowe kosztu paliwa dla różnych wariantów obliczeń z wykorzystaniem metody Monte Carlo

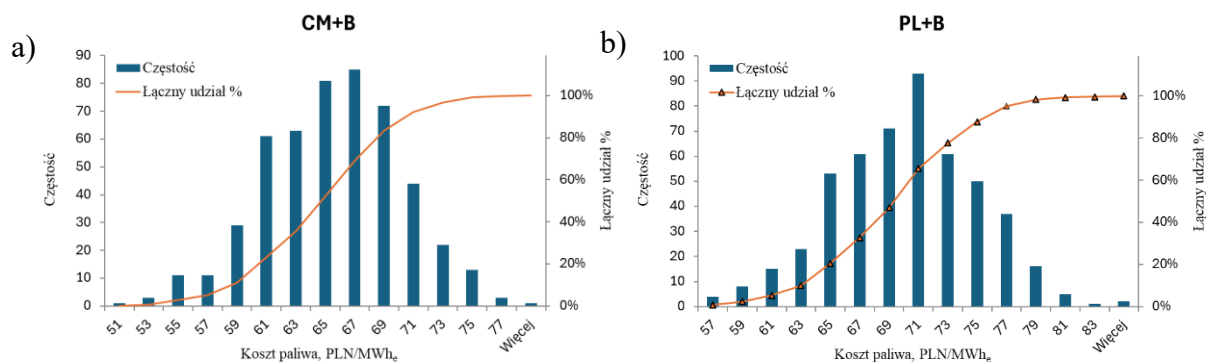
Fig. 1. Mean value and standard deviation of fuel cost for different calculation variants using the Monte Carlo method

Na rys 2. przedstawiono skumulowany rozkład prawdopodobieństwa uzyskany dla wszystkich analizowanych wariantów. Zgodnie z odchyleniem standardowym przedstawionym na rys. 1 rozkład prawdopodobieństwa wariantu PL+B jest najbardziej rozciągnięty względem kosztu paliwa. Przykładowo, przyjmując prawdopodobieństwo na poziomie 10% dla tego wariantu, otrzymamy koszt paliwa niższy bądź równy 63,30 PLN/MWh_e. Dla prawdopodobieństwa równego 50% i 90% będzie to odpowiednio 69,20 PLN/MWh_e oraz 74,09 PLN/MWh_e. W związku z tym w zależności od wygenerowanej zmiennej losowej ceny zarówno bentonitu, jak i ściółki kurzej zachodzą wysokie wahania kosztu paliwa. Gdy weźmie się pod uwagę obornik krowi największym odchyleniem standardowym również charakteryzuje się wariant, w którym zakłada się zmienną cenę zarówno dodatku, jak i biomasy. Dla wariantu CM+B, przy zastosowaniu tych samych poziomów prawdopodobieństwa jak w przypadku wariantu PL+B, koszt paliwa wynosi odpowiednio 57,03 PLN/MWh_e, 62,37 PLN/MWh_e oraz 67,36 PLN/MWh_e. Spośród wszystkich analizowanych wariantów wariant B_CM charakteryzuje się największą stabilnością kosztu paliwa. Przy rozpatrywaniu prawdopodobieństwa kosztu paliwa na poziomie 10%, 50% i 90% koszt paliwa wyniósł odpowiednio 59,47 PLN/MWh_e, 62,29 PLN/MWh_e oraz 65,35 PLN/MWh_e.



Rys. 2. Skumulowany rozkład prawdopodobieństwa kosztu paliwa dla różnych wariantów
 Fig. 2. Cumulative probability distribution of fuel costs for different variants

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz zdecydowano się na przedstawienie histogramów wartości kosztów paliwa dla wariantów CM+B oraz PL+B. Histogramy wartości zostały pokazane na rys. 3. Warianty te uwzględniają zmienną cenę zarówno bentonitu, jak i biomasy, co stanowi bardziej realistyczne podejście, gdy weźmie się pod uwagę zawirowania na światowym rynku surowców. Dla wariantu analiz CM+B największa częstość uzyskanych wyników znajduje się w przedziale 65-67 PLN/MWh_e. Dla 500 różnych uzyskanych kosztów paliwa 85 wyników znajduje się w tym przedziale. Stanowi to 17,0% przeprowadzonych obliczeń dla tego wariantu. Z kolei uzyskanie kosztów paliwa na poziomie górnej granicy tego przedziału częstości lub niższym charakteryzuje się prawdopodobieństwem na poziomie 69%. W przypadku tego wariantu znaczną częstością charakteryzuje się również przedział 63-65 PLN/MWh_e, stanowiący 16,2% wszystkich uzyskanych wyników, oraz przedział 67-69 PLN/MWh_e, zawierający 14,4% wszystkich wyników. Rozpatrując wariant B+PL, można zauważyć, że największą częstością wyróżnia się przedział 69-71 PLN/MWh_e. Uzyskanie kosztów paliwa w tym przedziale zawiera się w 18,6% wszystkich wyników dla tego wariantu. Uzyskanie kosztów paliwa na poziomie górnej granicy tego przedziału lub niższym charakteryzuje się 65,60-procentowym prawdopodobieństwem.



Rys. 3. Histogram kosztów paliwa: a) dla wariantu CM+B, b) dla wariantu PL+B

Fig. 3. Histogram of fuel costs: a) for the CM+B variant, b) for the PL+B variant

4. Wnioski

Stosowanie dodatków paliwowych jest często proponowane w literaturze jako środek zapobiegania korozji wysokotemperaturowej powierzchni ogrzewalnych kotła oraz ograniczenia aglomeracji i żużlowania popiołu w przypadku spalania biomasy. Oprócz korzyści, jakie może nieść ze sobą stosowanie różnych dodatków paliwowych, należy rozpatrywać również ich wpływ na ekonomiczne aspekty procesu. Przeprowadzone obliczenia ekonomiczne wykazały, że 8-procentowy dodatek bentonitu znacząco może podnieść koszt paliwa wyrażony w PLN/MWh_e. Dla ściółki kurzej w wyniku zastosowania dodatku uzyskano wzrost kosztu paliwa na poziomie 41,17%, a dla obornika krowiego 46,77%. Przeprowadzenie obliczeń za pomocą metody Monte Carlo pozwoliło uwzględnić zmienne ceny zarówno dodatku, jak i biomasy w różnych konfiguracjach. Koszty paliwa dla wariantu CM+B kształtują się w zakresie 48,67-76,06 PLN/MWh_e, natomiast dla wariantu PL+B w zakresie 53,37-87,32 PLN/MWh_e. Dla wariantu CM+B największą częstość wyników uzyskano w przedziale 65-67 PLN/MWh_e, a dla wariantu PL+B 69-71 PLN/MWh_e. Wariant PL+B charakteryzował się największym odchyleniem standardowym uzyskanych wyników. Świadczy to o dużym rozrzucie uzyskanych kosztów paliwa. Z porównania obu wariantów wynika, że stosowanie obornika krowiego jest bardziej opłacalne ekonomicznie, gdy rozpatruje się jedynie aspekt wpływu stosowania dodatku bentonitu na koszt paliwa wyrażonego w PLN/MWh_e. Obornik krowi charakteryzuje się większą średnią wartością opałową w stanie suchym oraz niższą ceną rynkową. Należy jednak wziąć pod uwagę, że odpady z hodowli bydła mogą charakteryzować się wyższą zawartością wilgoci niż odpady z hodowli drobiu [23], a zastosowana metoda nie uwzględnia kosztów ich suszenia.

Chociaż użycie bentonitu znacząco podnosi koszt paliwa, to spalanie biomasy pochodzenia zwierzęcego nadal wydaje się wysoko opłacalne ekonomicznie. Wynika to ze stosunkowo niskiej ceny analizowanej biomasy w porównaniu z konwencjonalnymi paliwami. Należy zaznaczyć również, że spalanie biomasy jest uznawane za neutralne pod względem emisji CO₂, co również ma znaczący wpływ w przypadku uwzględnienia kosztów jego emisji. W związku z brakiem długoletnich doświadczeń eksploatacyjnych jednostek biomasowych wpływ dodatków paliwowych nadal pozostaje stosunkowo słabo poznany. Koszt paliwa w przypadku zastosowania biomasy i bentonitu można zmniejszyć przez redukcję udziału bentonitu w mieszance, jednak może mieć to negatywny wpływ na efektywność działania dodatku. W związku z tym przyszłe badania obejmujące testy korozyjne powinny uwzględnić różne udziały dodatku w paliwie, gdy weźmie się pod uwagę zróżnicowany skład pierwiastkowy badanych paliw.

Podziękowania

Przedstawione badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr 2021/43/D/ST8/02609 pt. „Wpływ dodatków glinokrzemianowych na proces korozji wysokotemperaturowej i charakterystykę popiołu z biomasy pochodzenia zwierzęcego”.

Bibliografia

1. Tezer Ö., Karabağ N., Öngen A., Çolpan C.Ö., Ayol A., Biomass Gasification for Sustainable Energy Production: A Review. *Int J Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 15419–15433, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.158.
2. AlNouss A., McKay G., Al-Ansari T., A Comparison of Steam and Oxygen Fed Biomass Gasification through a Techno-Economic-Environmental Study. *Energy Convers Manag* **2020**, *208*, 112612, doi:10.1016/J.ENCONMAN.2020.112612.
3. Inayat M., Sulaiman S.A., Inayat A., Shaik N.B., Gilal A.R., Shahbaz M., Modeling and Parametric Optimization of Air Catalytic Co-Gasification of Wood-Oil Palm Fronds Blend for Clean Syngas (H₂+CO) Production. *Int J Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 30559–30580, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.10.268.
4. Chan Y.H., Cheah K.W., How B.S., Loy A.C.M., Shahbaz M., Singh H.K.G., Yusuf N.R., Shuhaili A.F.A., Yusup S., Ghani W.A.W.A.K., et al., An Overview of Biomass Thermochemical Conversion Technologies in Malaysia. *Science of The Total Environment* **2019**, *680*, 105–123, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2019.04.211.
5. Manikandan S., Vickram S., Sirohi R., Subbaiya R., Krishnan R.Y., Karmegam N., Sumathijones C., Rajagopal R., Chang S.W., Ravindran B., et al., Critical Review of Biochemical Pathways to Transformation of Waste and Biomass into Bioenergy. *Bioresour Technol* **2023**, *372*, 128679, doi:10.1016/J.BIORTECH.2023.128679.

6. Nielsen H.P., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., Baxter L.L., The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers. *Prog Energy Combust Sci* **2000**, *26*, 283–298, doi:10.1016/S0360-1285(00)00003-4.
7. Nielsen H.P., Baxter L.L., Sclippab G., Morey C., Frandsen F.J., Dam-Johansen K., Deposition of Potassium Salts on Heat Transfer Surfaces in Straw-Fired Boilers: A Pilot-Scale Study. *Fuel* **2000**, *79*, 131–139, doi:10.1016/S0016-2361(99)00090-3.
8. Król D., Motyl P., Poskrobko S., Chlorine Corrosion in a Low-Power Boiler Fired with Agricultural Biomass. *Energies* **2022**, *Vol. 15*, Page 382 **2022**, *15*, 382, doi:10.3390/EN15010382.
9. Roberts L.J., Mason P.E., Jones J.M., Gale W.F., Williams A., Hunt A., Ashman J., The Impact of Aluminosilicate-Based Additives upon the Sintering and Melting Behaviour of Biomass Ash. *Biomass Bioenergy* **2019**, *127*, 105284, doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2019.105284.
10. Sobieraj J., Gądek W., Jagodzińska K., Kalisz S., Investigations of Optimal Additive Dose for Cl-Rich Biomasses. *Renew Energy* **2021**, *163*, 2008–2017, doi:10.1016/J.RENENE.2020.10.061.
11. Steenari B.M., Lindqvist O., High-Temperature Reactions of Straw Ash and the Anti-Sintering Additives Kaolin and Dolomite. *Biomass Bioenergy* **1998**, *14*, 67–76, doi:10.1016/S0961-9534(97)00035-4.
12. Morris J.D., Daood S.S., Nimmo W., The Use of Kaolin and Dolomite Bed Additives as an Agglomeration Mitigation Method for Wheat Straw and Miscanthus Biomass Fuels in a Pilot-Scale Fluidized Bed Combustor. *Renew Energy* **2022**, *196*, 749–762, doi:10.1016/J.RENENE.2022.06.151.
13. Wang L., Hustad J.E., Skreiberg Ø., Skjevraak G., Grønli M., A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. *Energy Procedia* **2012**, *20*, 20–29, doi:10.1016/J.EGYPRO.2012.03.004.
14. Obornik Kurzy Available online: https://www.notowania.kpodr.pl/notowania_pokaz,0,,3,2023-4-1a=-b2024-04-30a=-b204a=-ba=-ba=-ba=-ba=-b1.html#notowania_tresc (accessed on 19 April 2024).
15. Obornik Bydłęcy Available online: https://www.notowania.kpodr.pl/notowania_pokaz,0,,3,2023-3-1a=-b2024-03-31a=-b622a=-ba=-ba=-ba=-ba=-b1.html#notowania_tresc (accessed on 19 April 2024).
16. Bentonite: Price U.S. 2010-2023 | Statista Available online: <https://www.statista.com/statistics/248186/average-bentonite-price/> (accessed on 19 April 2024).
17. Średnie Arytmetyczne Średnich Kursów Wybranych Walut Obcych w 2023 r. – Ministerstwo Finansów – Portal Gov.Pl Available online: <https://www.gov.pl/web/finanse/srednie-arytmetyczne> (accessed on 19 April 2024).
18. Maj I., Kalisz S., Ciukaj S., Properties of Animal-Origin Ash—A Valuable Material for Circular Economy. *Energies* **2022**, *Vol. 15*, Page 1274 **2022**, *15*, 1274, doi:10.3390/EN15041274.
19. Maj I., Niesporek K., Matus K., Miccio F., Mazzocchi M., Łój P., The Impact of Aluminosilicate Additives upon the Chlorine Distribution and Melting Behavior of Poultry Litter Ash. *Energies* **2024**, *Vol. 17*, Page 1854 **2024**, *17*, 1854, doi:10.3390/EN17081854.

20. Maj I., Matus K., Aluminosilicate Clay Minerals: Kaolin, Bentonite, and Halloysite as Fuel Additives for Thermal Conversion of Biomass and Waste. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 4359 **2023**, 16, 4359, doi:10.3390/EN16114359.
21. Wejkowski R., Kalisz S., Tymoszek M., Ciukaj S., Maj I., Full-Scale Investigation of Dry Sorbent Injection for NO_x Emission Control and Mercury Retention. *Energies* 2021, Vol. 14, Page 7787 **2021**, 14, 7787, doi:10.3390/EN14227787.
22. Kalisz S., Ciukaj S., Mroczek K., Tymoszek M., Wejkowski R., Pronobis M., Kubiczek H., Full-Scale Study on Halloysite Fireside Additive in 230 t/h Pulverized Coal Utility Boiler. *Energy* **2015**, 92, 33–39, doi:10.1016/J.ENERGY.2015.03.062.
23. Font-Palma C., Methods for the Treatment of Cattle Manure—A Review. *C* 2019, Vol. 5, Page 27 **2019**, 5, 27, doi:10.3390/C5020027.

EKONOMICZNE ASPEKTY ZASTOSOWANIA BENTONITU JAKO DODATKU PALIWOWEGO W BEZPOŚREDNIM SPALANIU BIOMASY POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę wpływu zastosowania dodatku paliwowego w bezpośrednim spalaniu biomasy pochodzenia zwierzęcego na koszt paliwa odniesiony do wyprodukowanej MWh_e. Dodatek paliwowy stanowił bentonit o 8-procentowym udziale w mieszance paliwowej, natomiast za biomasę przyjęto obornik krowi i ściółkę kurzą. Wyniki obliczeń wykazały 46,77-procentowy wzrost kosztu paliwa dla obornika krowiego oraz 41,17-procentowy wzrost dla ściółki kurzej w wyniku zastosowania dodatku bentonitu. Dalsze obliczenia zostały przeprowadzone z uwzględnieniem losowości zdarzeń z wykorzystaniem metody Monte Carlo dla różnych wariantów zmiennych losowych. Koszt paliwa dla wariantów uwzględniających zmienność ceny biomasy oraz bentonitu mieści się w zakresie 48,67-76,06 PLN/MWh_e dla wariantu CM+B oraz 53,37-87,32 PLN/MWh_e dla wariantu PL+B.

Słowa kluczowe: bentonit, biomasa, ściółka kurza, obornik krowi, metoda Monte Carlo

ECONOMIC ASPECTS OF USING BENTONITE AS A FUEL ADDITIVE IN THE DIRECT COMBUSTION OF ANIMAL-DERIVED BIOMASS

Abstract

The article presents an analysis of the impact of using a fuel additive in the direct combustion of animal-derived biomass on the fuel cost per produced MWhe. The fuel additive was bentonite with an 8% share in the fuel mixture, while cow manure and chicken litter were assumed as biomass. The calculation results showed a 46.77% increase in fuel cost for cow manure and a 41.17% increase for chicken litter as a result of using bentonite additive. Further calculations were carried out taking into account the randomness of events using the Monte Carlo method for different variants of random variables. The fuel cost for variants considering the variability of biomass and bentonite prices ranges from 48.67-76.06 PLN/MWhe for the CM+B variant, and 53.37-87.32 PLN/MWhe for the PL+B variant.

Keywords: bentonite, biomass, chicken litter, cow manure, Monte Carlo

Bartłomiej NOWACKI⁷³, Krystian MISTEWICZ⁷⁴, Albert SMALCERZ⁷⁵

WŁAŚCIWOŚCI PIEZOELEKTRYCZNE FOTOUTWARDZALNYCH NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

1. Wstęp

Bracia Curie w 1880 roku odkryli efekt piezoelektryczny, który polega na pojawieniu się napięcia elektrycznego w materiale indukowanym naprężeniami w niecentrosymetrycznej strukturze krystalicznej [1, 2]. Doprowadziło to do opracowania wielu urządzeń, m.in. rezonatorów [3], powierzchniowych czujników fali akustycznej (SAW) [4], czujników nacisku [5]. Czujniki takie znajdują zastosowanie w przemyśle jako m.in. czujniki ciśnienia [6] oraz w dziedzinie biomedycznej, m.in. do badania ludzkiej motoryki [7]. Czujniki nacisku pozwalają skorelować siłę wywieraną na materiał z napięciem [8] bądź ładunkiem [9]. Parametrem określającym to jest współczynnik piezoelektryczny d_{33} , który określa polaryzację pod wpływem przyłożonego naprężenia (jednostka pC/N). Obecnie badania skupiają się na opracowaniu nowych materiałów i struktur do zastosowań sensorycznych, które pozwolą zwiększyć czułość i efektywność urządzeń [10].

Od czasu wynalezienia efektu piezoelektrycznego przebadano wiele materiałów. Początkowo badano sól Rochel jako jeden z potencjalnych materiałów piezoelektrycznych [11]. Obecnie najczęściej wykorzystywanym materiałem piezoelektrycznym jest Cyrkonian-tytanian ołowiu (PZT) [12]. Poszukuje się nowych materiałów piezoelektrycznych wśród perowskitów [13] oraz materiałów organicznych [14]. Alternatywą mogą również być materiały z grupy chalkohalogenków. Wśród tej grupy największe właściwości piezoelektryczne wykazuje jodosiarczek antymonu (SbSI) [15]. Materiał ten jest syntezowany w wielu formach, lecz ze

⁷³ Bartłomiej.Nowacki@polsl.pl, Wspólna Szkoła Doktorów, Katedra Informatyki Przemysłowej, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rm4>

⁷⁴ Krystian.Mistewicz@polsl.pl, Zakład Fizyki Ciała Stałego, Instytut Fizyki - Centrum Naukowo-Dydaktyczne Politechniki Śląskiej, Politechnika Śląska, <http://zfc.polsl.pl/>

⁷⁵ Albert.Smalcerz@polsl.pl, Katedra Informatyki Przemysłowej, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rm4>

względu na geometrię najkorzystniejsze właściwości piezoelektryczne występują dla nanodrutów [16]. Ze względu na postać proszkową nanodrutów problematyczne okazuje się praktyczne wykorzystanie takiego materiału jako czujnika piezoelektrycznego. Możliwe jest to w formie kompozytu, w którym nanodrutu są w polimerowej matrycy. Przykładami takich rozwiązań są czujniki na bazie epoksydu [17] oraz papieru [18]. Możliwe jest też zwiększenie właściwości piezoelektrycznych kompozytu przez zastosowanie odpowiedniej matrycy o dobrych właściwościach elektrycznych. Zwiększa to znacząco koszt produkcji takich czujników [19]. Współczynnik piezoelektryczny nanokompozytów zależy od zastosowanych wypełniaczy i osnowy. Wartości te wahają się od niskich, dla kompozytu o niskiej zawartości wypełniacza PZT, równych 0,2 pC/N [20]. Dla kompozytów o wyższej zawartości wypełniacza wartość d_{33} wynosi 9,44 pC/N [21]. Najwydajniejsze kompozyty są w osnowie o właściwościach elektrycznych. Osnowa ta wynosi 20 pC/N [22].

W niniejszej pracy przedstawiono metodę wytworzenia i właściwości nanokompozytu na bazie akrylu utwardzanego UV i nanodrutów SbSI o wysokim współczynniku d_{33} . Zaprezentowano metodykę syntezy nanodrutów SbSI oraz modyfikacje ich właściwości z wykorzystaniem: tlenku tytanu (TiO_2), siarczku molibdenu (MoS_2), grafitu i grafenu. Modyfikacja polegała na dodaniu podczas syntezy 11% materiału dodatkowego. W pracy przedstawiono również metodę wytworzenia nanokompozytowej folii na bazie polimeru utwardzanego światłem UV (405 nm). Przedstawiono mikrostrukturę wytworzonych folii ze względu na dużą istotność deaglomeracji na właściwości piezoelektryczne nanokompozytów. Badania piezoelektryczne wykonano przy niskiej częstotliwości do 200 Hz oraz przy wysokiej 70 kHz. Opracowane kompozyty mogą w przyszłości posłużyć do wytwarzania zintegrowanych drukowanych czujników piezoelektrycznych.

2. Materiały

Do syntezy SbSI wykorzystano pierwiastki: antymon 99,95% (Sigma Aldrich, USA), siarkę sublimowaną (POCH, Polska), jod (POCH, Polska) o czystości analitycznej. Do syntezy i oczyszczenia nanodrutów zastosowano etanol o czystości 96% (Warchem, Polska). Do wytworzenia nanomateriałów wykorzystano również: siarczek molibdenu (MoS_2) 90 nm 99% (Sigma Aldrich, USA), tlenek tytanu (TiO_2) 21 nm 99,5% (Sigma Aldrich, USA), grafen (Graphene Supermarket, USA), grafit (Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K, Polska). Do syntezy i oczyszczenia nanomateriału użyto myjki ultradźwiękowej Proclean (Ulsonix, Niemcy) oraz MPW-223e (MPW Med. Instruments, Polska). Do wytworzenia nanokompozytu

wykorzystano żywicę Platinum LCD Series Clear (FormFutura, Holandia). Do usunięcia nadmiaru żywicy zastosowano izopropanol 99,9% (Warchem, Polska). Do stworzenia silikonowej formy, w której były wytwarzane folie nanokompozytowe, wykorzystano Xiameter 4234-T4 (Dow Corning, USA). Otrzymaną żywicę nanokompozytową utwardzano z zastosowaniem Cure Beam (Phrozen, Tajwan). Do wytworzenia nanokompozytów wykorzystano homogenizator wysokoobrotowy X120 wraz z końcówkami T6 i T10 (CAT, Niemcy). Do wytworzenia elektrod użyto napyłarki próżniowej Q150R ES (Quorum Technologies Ltd., Wielka Brytania), przy pomocy której napyłono 150 nm złota na próbki do pomiarów piezoelektrycznych przy niskiej częstotliwości. Taśmę miedzianą z klejem przewodzącym (Agar Scientific, Wielka Brytania) wykorzystano do wytworzenia elektrod do pomiarów odpowiedzi piezoelektrycznej przy wysokich częstotliwościach.

2.1. Synteza nanomateriałów

Nanodrutu SbSI zostały zsyntezowane metodą sonochemiczną. Do polipropylenowego pojemnika wsypano stechiometrycznie jod, siarkę i antymon. Następnie dolano 18 ml etanolu. Zamkniętym pojemnikiem wstrząśnięto, a następnie przez 30 minut poddawano go działaniu ultradźwięków. Kolejnym etapem było wstrząśnięcie pojemnikiem i przez 5 minut mieszanie na mieszadle magnetycznym. Proces ten powtarzano przez około 2 godziny aż do powstania żelu. Materiał oczyszczono w wodzie destylowanej (8-krotnie) i etanolu (4-krotnie). Do żelu wlane ciec, poddawano ją działaniu ultradźwięków przez 5 min, a następnie nanomateriał odwirowano przy 2500 rpm. Ciecz wylano, a proces powtórzono. Powtórzono go dla nanomateriałów dwuskładnikowych (SbSI z TiO_2 , MoS_2 , grafen, grafit), dodając 11% wagowo materiału dodatkowego. Proces syntezy został szerzej przedstawiony w pracach [23, 24].

2.2. Wytwarzanie nanokompozytów

Nanokompozyty wytwarzano w czarnym (nieprzepuszczającym promieni UV) pojemniku polipropylenowym. Do naczynia wlane 19 ml żywicy fotoutwardzalnej. Następnie dodano 1 gram wcześniej zsyntezowanego nanomateriału. Kolejnym etapem było mieszanie żywicy na mieszadle magnetycznym aż do uzyskania jednorodnego zabarwienia. Następnie mieszaninę poddawano działaniu ultradźwięków przez 5 minut w celu deaglomeracji nanodrutów. Kolejnym etapem było homogenizowanie mieszaniny przez 2 minuty. Proces deaglomeracji i homogenizacji powtarzano 5-krotnie. Utwardzanie rozpoczęto od wiania 0,2 ml nanokompozytowej żywicy do formy. Rozprowadzono równomiernie warstwę po całej formie, a następnie utwardzano ją przez 15 minut

światłem UV (405 nm). Otrzymaną folię wyjęto i oczyszczono w alkoholu izopropanolowym z nadmiaru nieutwardzonej żywicy. Następnie dotwardzano żywicę przez 30 minut z obu stron. Na tak przygotowane próbki naniesiono elektrody.

3. Metody badań

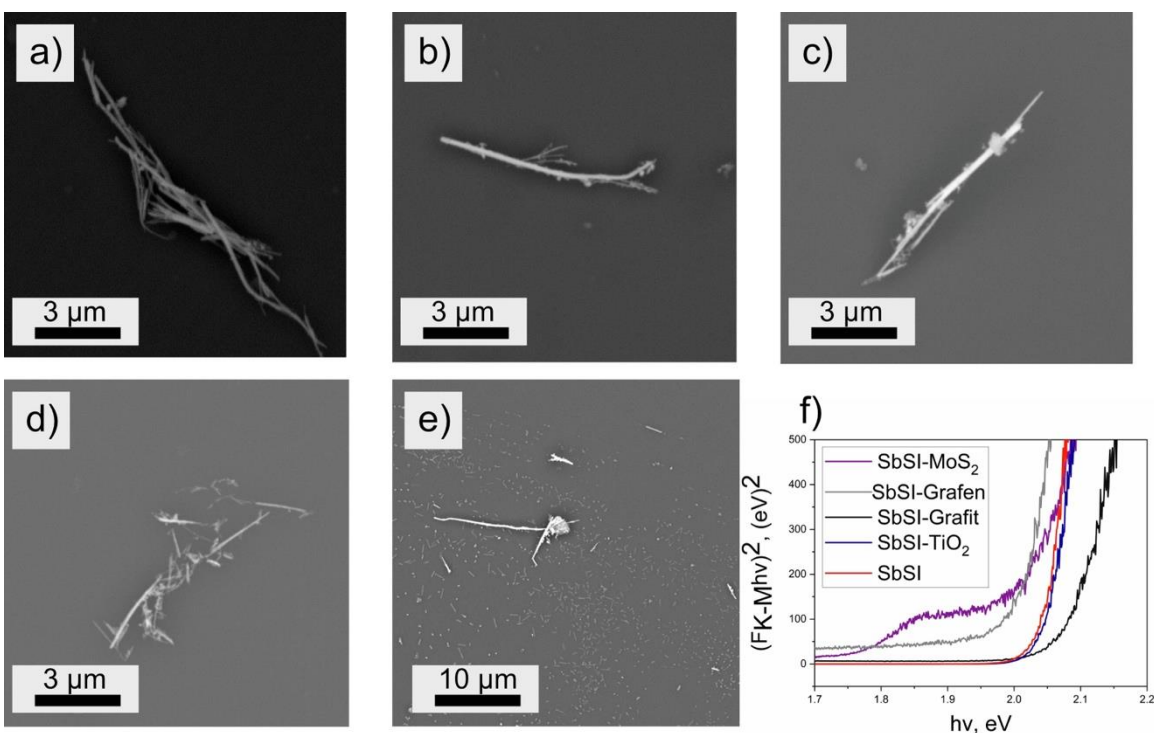
Pomiary elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) wykonano na mikroskopie Phenom Pro X (Thermo Fisher Scientific, USA). Spektroskopie odbicia rozproszonego (DRS) wykonano na spektrofotometrze PC-2000 (Ocean Optics Inc., USA) połączonym światłowodem ze sferą Ulbrichta ISP-REF (Ocean Optics Inc., USA). Przerwę energetyczną półprzewodników obliczono na podstawie funkcji Kubelki-Munka, dokładniej opisaną w pracy [25]. Pomiary piezoelektryczne rejestrowano na oscyloskopie DSOX3104T (Keysight, USA). Do pobudzenia próbek przy niskiej częstotliwości wykorzystano głośnik 2008 (Visaton, Niemcy) zasilony z wzmacniacza TDA7496 (STMicroelectronics, Włochy/Francja). Próbkę pobudzano z częstotliwością 200 kHz ze względu na najwyższą sprawność głośnika przy tej częstotliwości. Siła generowana przez układ wzbudzania wynosiła 0,02 N/mm. Do pobudzenia próbek przy wysokiej częstotliwości wykorzystano układ generatora ultradźwiękowego ADG70-100P-230-NO (Rinco Ultrasonics, Szwajcaria) przyłączony do przetwornika piezoelektrycznego C 70-2 (Rinco Ultrasonics, Szwajcaria). Układ pozwalał wzbudzać próbkę z częstotliwością 70 kHz i amplitudą od 20 do 40 nm; stanowisko zostało dokładniej opisane w pracy [26].

4. Wyniki badań

4.1. Heterostruktury nanodrutów SbSI

Wykonano pomiary SEM oraz DRS dla zsyntezowanych nanomateriałów w celu określenia prawidłowej syntezy heterostruktur. Wyniki pomiarów pokazano na rysunku 1. Rysunek 1a) przedstawia SbSI, na którym nie zaobserwowano zanieczyszczeń. Materiał cechuje się tendencją do aglomeracji. Na rysunkach 1b)-e) można zaobserwować nierówności na powierzchni SbSI, co potwierdza powstanie heterostruktur na powierzchni nanodrutów [27]. Na rysunku 1f) zamieszczono wykres Tauca, wyniki obliczono na podstawie pomiarów DRS. Przerwa energetyczna dla czystego SbSI jest zgodna z wynikami literaturowymi i mieści się między 1,80

a 2,00 eV [28]. Przerwa energetyczna dla MoS_2 jest wyraźnie widoczna, a jej mniejszy udział wynika z ilości dodanego materiału. Przerwa energetyczna TiO_2 jest niewidoczna ze względu na zakres pomiarowy urządzenia. Materiały węglowe wpływają na przerwę energetyczną SbSI, zmniejszają również czystość materiału.



Rys. 1. a) – e) obrazy SEM heterostruktur, f) wykres Tauca dla nanodrutów: a) SbSI, b) SbSI – MoS_2 , c) SbSI – TiO_2 , d) SbSI – grafit, e) SbSI – grafen

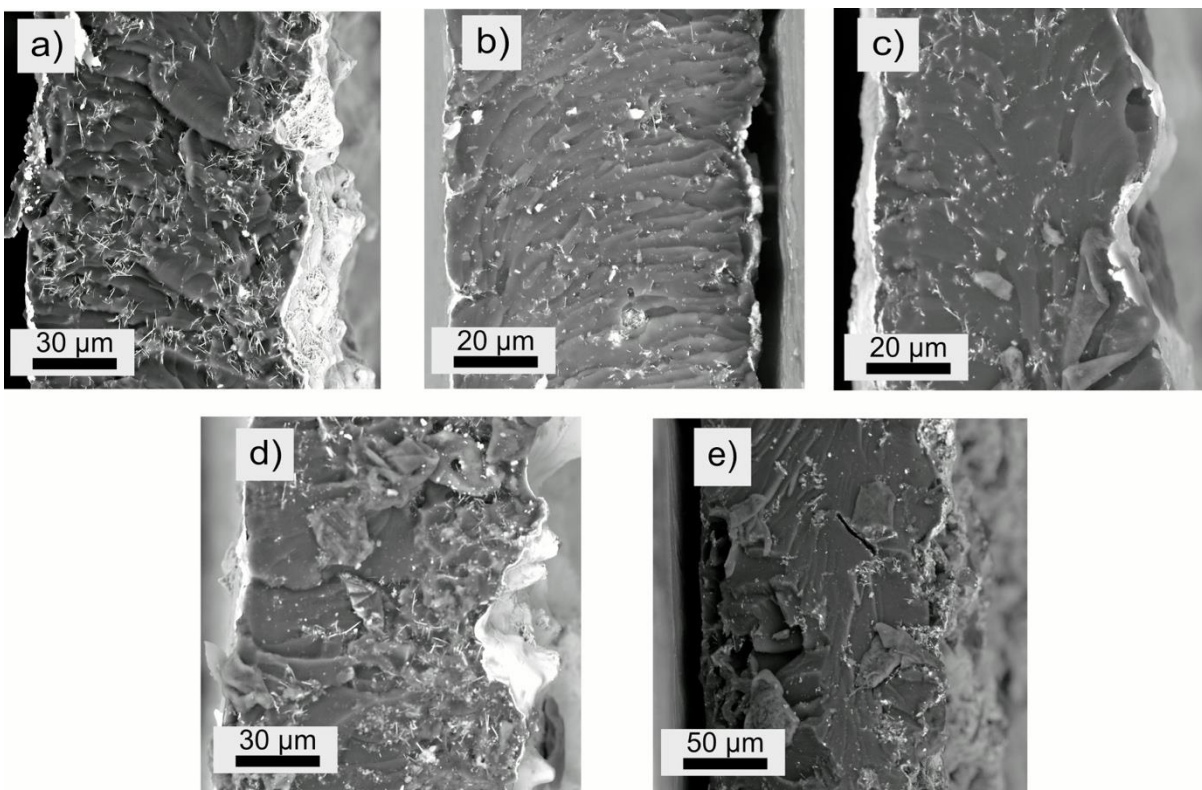
Fig. 1. a) – e) SEM heterostructure images, f) Nanowire plot Tauc: a) SbSI, b) SbSI – MoS_2 , c) SbSI – TiO_2 , d) SbSI – graphite, e) SbSI – graphene

Źródło: Opracowanie własne.

4.2. Mikrostruktura nanokompozytów

Prawidłowe rozprowadzenie wypełniacza w osnowie kompozytu jest bardzo istotne dla zachowania jednorodności i prawidłowego działania sensora. W celu określenia poprawności deaglomeracji nanokompozytów z SbSI wykonano obrazy SEM przekrojów nanokompozytów. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Na rysunku 2a) można zaobserwować liczne aglomeraty nanodrutów w większe klastry. Może to powodować nieprawidłowe działanie czujnika ze względu na lokalne skupienie kompozytu. Spowoduje to duży rozrzut odpowiedzi piezoelektrycznej przy badaniu różnych punktów nanokompozytu. Możliwym rozwiązaniem zmniejszającym ten efekt jest modyfikacja powierzchni nanodrutów. Może to spowodować większą deaglomerację nanomateriału [29]. Podczas wytwarzania heterostruktur najczęściej materiału przyłączało się do

SbSI właśnie na jego powierzchni. Na rysunkach 2b)-e) można zaobserwować mniejszą ilość długich aglomeratów nanodrutów. Potwierdza to poprawę deaglomeracji przez modyfikacje powierzchni.



Rys. 2. Obrazy SEM przekrojów nanokompozytów; a) SbSI, b) SbSI – MoS₂, c) SbSI – TiO₂, d) SbSI – grafit, e) SbSI – grafen

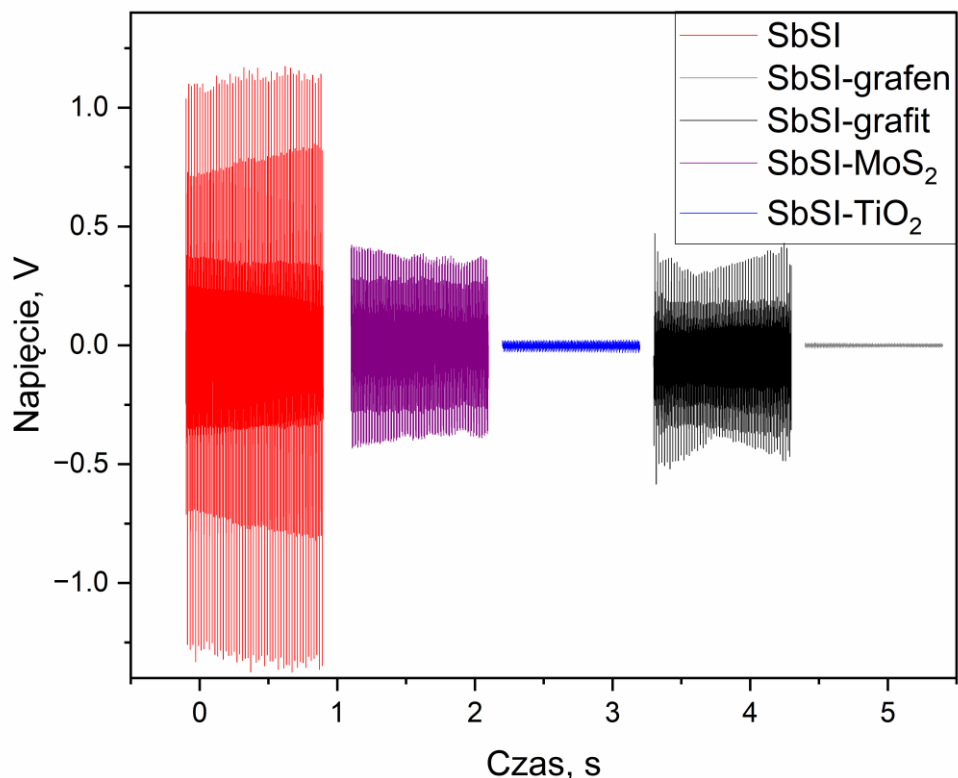
Fig. 2. Cross section nanocomposite SEM images; a) SbSI, b) SbSI – MoS₂, c) SbSI – TiO₂, d) SbSI – graphite, e) SbSI – graphene

Źródło: Opracowanie własne.

4.3. Niskoczęstotliwościowy efekt piezoelektryczny

Dla folii nanokompozytowych wykonano pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej na pobudzenie falą akustyczną przy częstotliwości 200 Hz. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 3. Najwyższa odpowiedź próbki referencyjnej z SbSI wynika z wyższej zawartości nanodrutów w kompozycie. Heterostruktuury z grafitem i MoS₂ cechują się najwyższą odpowiedzią wśród heterostruktur. Widoczna jest wyraźna różnica w obwiedni sygnału, co świadczy o różnej stabilności napięcia podczas pobudzania próbki. Może to wynikać z różnych parametrów elektrycznych i mechanicznych nanokompozytów. Próbki generowały około 1 V. Nanokompozyty bazujące na PVDF generują od 0,1 [30] do 0,8 V [31]. Próbki z TiO₂ i grafenem cechują się znikomą odpowiedzią piezoelektryczną, o rząd wielkości mniejszą względem próbek

referencyjnej z SbSI. Prawdopodobnie wynika to ze zmian w właściwościach mechanicznych i z osłabienia odpowiedzi piezoelektrycznej nanodrutów. Może to też wynikać z dostarczenia niedostatecznej siły pobudzającej próbkę do drgań.

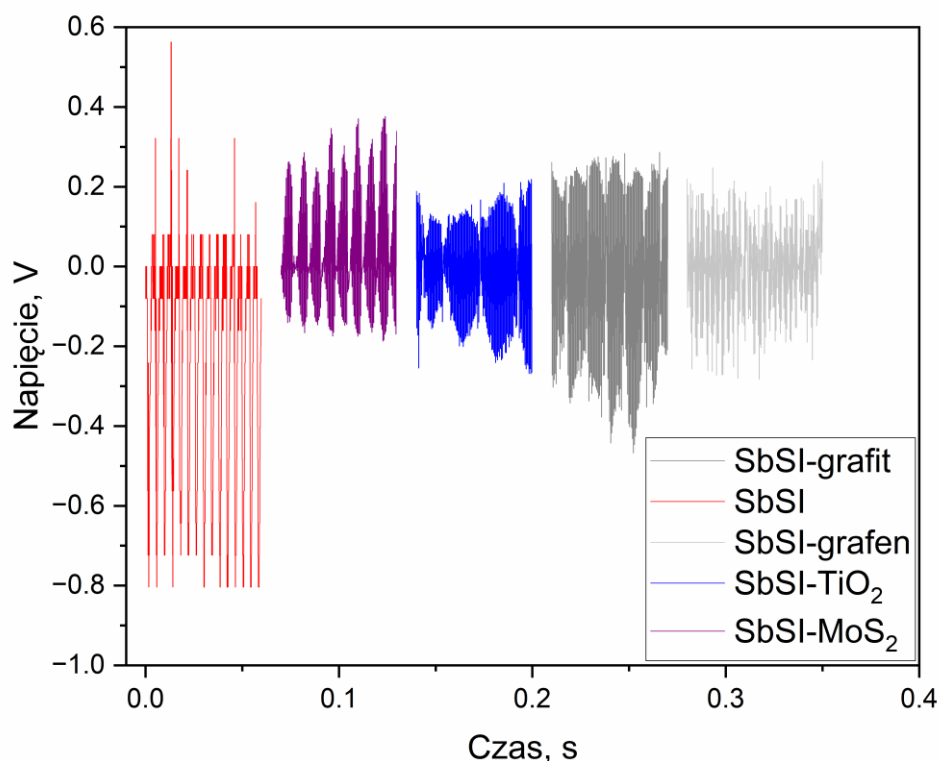


Rys. 3. Odpowiedź piezoelektryczna nanokompozytów na wzbudzenie mechaniczne przy częstotliwości 200 Hz
 Fig. 3. Piezoelectric response of nanocomposites to mechanical excitation at a frequency of 200 Hz
 Źródło: Opracowanie własne.

4.4. Wysokoczęstotliwościowy efekt piezoelektryczny

Dla folii nanokompozytowych wykonano pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej na pobudzenie mechaniczne o dużej sile przy częstotliwości 70 kHz. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 4. Najwyższa odpowiedź próbki referencyjnej z SbSI wynika z wyższej zawartości nanodrutów w kompozycie. Wyraźnie można również zauważyć zmianę obwiedni sygnału dla próbki z SbSI. Może to wynikać z efektów pojemnościowych próbki. Sprawia to, że sygnał użyteczny jest znacznie niższy. Najwyższe odpowiedzi zarejestrowano dla próbek z SbSI-MoS₂ oraz SbSI-grafitem. Próbki generowały 0,8 V. Dla próbek z SbSI-grafen i SbSI-TiO₂ zarejestrowano sygnał dwukrotnie niższy. Generowana obwiednia sygnału różni się znacząco

pomiędzy próbkami. Najkorzystniejszy wynik dla próbki zawierającej grafen może wynikać ze zwiększenia przewodności kompozytu. Wynik dla próbki z MoS₂ może wynikać ze szczątkowych właściwości piezoelektrycznych tego materiału. Może to prowadzić do silnej interakcji heterostrukтуры SbSI-MoS₂, co potwierdziły pomiary przy różnej częstotliwości.



Rys. 4. Odpowiedź piezoelektryczna nanokompozytów na wzbudzenie mechaniczne przy częstotliwości 70 kHz

Fig. 4. Piezoelectric response of nanocomposites to mechanical excitation at a frequency of 70 kHz

Źródło: Opracowanie własne.

5. Wnioski

W pracy przedstawiono proces syntezy heterostruktur nanomateriałów. Opracowana metoda syntezy sonochemicznej heterostruktur jest wydajna i nie wymaga specjalistycznej aparatury. Pozwala na syntezę szerokiej grupy heterostruktur bazujących na SbSI. Opracowano również kompozyty, które w przyszłości zostaną wykorzystane do druku 3D. Wykonane badania pozwoliły na następujące wnioski:

- Sonochemiczna metoda syntezy umożliwia syntezę heterostruktur bazujących na materiale chalkohalogenkowym.
- Materiały węglowe utrudniają syntezę SbSI; może to wynikać ze zmiany pH podczas syntezy.
- Heterostruktury wykazują się lepszą deaglomeracją w kompozytach. Może to wynikać z modyfikacji powierzchni nanodrutów SbSI podczas syntezy.
- Najwyższą odpowiedź piezoelektryczną przy niskiej częstotliwości z heterostruktur wykazała kompozycja SbSI-MoS₂. Odpowiedź napięciowa wynosiła 1 V.
- Najwyższą odpowiedź piezoelektryczną przy wysokiej częstotliwości z heterostruktur wykazała kompozycja SbSI-MoS₂. Odpowiedź napięciowa wynosiła 0,8 V.

Bibliografia

1. Curie J., Curie P.: Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces. *Bull. de la Soc. de Min. de Fra.* 3 (1880) 90-93.
2. Curie J., Curie P.: Contractions and expansions produced by voltages in hemihedral crystals with inclined faces, *Comptes Rendus* 93 (1881) 1137-1140.
3. Virgil E.: A history of the quartz crystal industry in the USA. *Proc. 35th Freq. Cont. Symp.* (1981).
4. Weigel R., et al.: Microwave acoustic materials, devices, and applications. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 50 (2002) 738–749.
5. Nowacki B., et al.: Flexible SbSI/Polyurethane Nanocomposite for Sensing and Energy Harvesting. *Sensors* 23 (2023) 63.
6. Kim N.-I., et al.: Piezoelectric pressure sensor based on flexible gallium nitride thin film for harsh-environment and high-temperature applications. *Sens. & Act. A: Phy.* 350 (2020) 111940.
7. Razak A.H.A., et al.: Foot Plantar Pressure Measurement System: A Review. *Sensors* 12 (2012) 9884-9912.
8. Sujan Y., et al.: Design and testing of piezoelectric resonant pressure sensor. *Sensors and Actuators A: Physical* 250 (2016) 177-186.
9. Wu Ch., et al.: Stress Monitoring of Concrete via Uniaxial Piezoelectric Sensor. *Sensors* 22 (2022) 4041.
10. Kim Y.-G., et al.: Improved performance of stretchable piezoelectric energy harvester based on stress rearrangement. *Scientific reports* 12 (2022) 19149.
11. Valasek J.: Properties of Rochelle Salt Related to the Piezo-electric Effect. *Phys. Rev.* 20 (1922) 639.
12. Andersen B., et al.: Performance of Piezoelectric Ceramic Multilayer Components Based on Hard and Soft Lead zirconate titanate. *Proceedings of Actuator* (2000) 419–422.
13. Park H., et al.: Advances in piezoelectric halide perovskites for energy harvesting applications. *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 24353-24367.
14. Guerin S., et al.: Organic piezoelectric materials: milestones and potential. *Npg asia materials* 11 (2019) 10.

15. Koziół M., et al.: Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate. *Com Part B-Engineering* 157 (2019) 58-65.
16. Zaarour B., et al.: A review on piezoelectric fibers and nanowires for energy harvesting. *Journal of Industrial Textiles* 51 (2021) 297-340.
17. Toroń B., et al.: SbSI Composites Based on Epoxy Resin and Cellulose for Energy Harvesting and Sensors—The Influence of SBSI Nanowires Conglomeration on Piezoelectric Properties. *Materials* 13 (2020) 902.
18. Toroń B., et al.: Novel piezoelectric paper based on SbSI nanowires. *Cellulose* 25 (2018) 7-15.
19. Jała J., et al.: Piezotronic Antimony Sulphoiodide/Polyvinylidene Composite for Strain-Sensing and Energy-Harvesting Applications. *Sensors* 23 (2023) 7855.
20. Banerjee S., Cook-Chennault K.A.: Polarization Parameters and Scaling Matter How Processing Environment and Shape Factor Influence Electroactive Nanocomposite Characteristics. *J. Compos. Sci.* 4 (2020) 141.
21. Parangusan H., et al.: Investigation on the effect of γ -irradiation on the dielectric and piezoelectric properties of stretchable PVDF/Fe–ZnO nanocomposites for self-powering devices. *Soft matter* 14 (2018) 8803-8813.
22. Paik K., et al.: Effect of Ag nanoparticle concentration on the electrical and ferroelectric properties of Ag/P(VDF-TrFE) composite films. *Scientific reports* 5 (2015) 13209.
23. Nowak M., et al.: Sonochemical preparation of SbSI gel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 709-716.
24. Mistewicz K.: Pyroelectric Nanogenerator Based on an SbSI–TiO₂ Nanocomposite. *Sensors*, 21 (2022) 69.
25. Nowak M., et al.: Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 210 (2014) 119–130.
26. Mistewicz K.: Właściwości sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI. UŚ, 2015.
27. Zhang Z., et al.: Facile synthesis of Sb₂S₃/MoS₂ heterostructure as anode material for sodium-ion batteries. *Nanotechnology* 29 (2018) 335401.
28. Nowak M., et al.: Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 046107.
29. Kukielski M., et al.: Functionalization of graphene oxide surface by conjugation with glucosamine and analysis of interactions occurring in nanoceramic-graphene heterostructures. *Powder Technology* 431 (2024) 119089.
30. Govindarajan R.S., et al.: Polymer Nanocomposite Sensors with Improved Piezoelectric Properties through Additive Manufacturing. *Sensors* 24 (2024) 2694.
31. Kim H., et al.: Increased piezoelectric response in functional nanocomposites through multiwall carbon nanotube interface and fused-deposition modeling three-dimensional printing. *MRS communications* 7 (2017) 960-966.

WŁAŚCIWOŚCI PIEZOELEKTRYCZNE FOTOUTWARDZALNYCH NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Streszczenie

Rozwój technologii związany z interakcjami człowiek-komputer wymusza poszukiwania nowych rozwiązań czujników haptycznych. Jednym z rozwiązań tego problemu są nanokompozytowe czujniki piezoelektryczne. Układy takie są zbudowane z polimerowej osnowy, która zapewnia odpowiednie właściwości mechaniczne, oraz piezoelektrycznego wypełniacza, który zapewnia odpowiednie właściwości funkcjonalne nanokompozytu. W niniejszej pracy przedstawiono czujniki piezoelektryczne na bazie żywicy fotoutwardzalnej i jodosiarczku antymony (SbSI). Nanodruły SbSI zsyntezowano metodą sonochemiczną z dodatkiem 11%: tlenku tytanu (TiO_2), grafenu, grafitu, siarczku molibdenu (MoS_2). Pozwoliło to na otrzymanie heterozłączy (złączy p-n w przypadku TiO_2 i MoS_2). Otrzymany nanomateriał dodano w ilości 5% wt. do żywicy fotoutwardzalnej. Pozwoli to w przyszłości na druk 3D otrzymanym nanokompozytem. Przeprowadzono badania SEM, DRS oraz pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej przy niskich częstotliwościach (200 Hz) oraz przy wysokich częstotliwościach (70 kHz). Obrazy ze skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdzają otrzymanie heterostruktur. Zaobserwowano wpływ wykorzystanej heterostruktury na dyspersję w osnowie polimerowej oraz zmniejszenie się odpowiedzi piezoelektrycznej wraz z dodaniem innego nanomateriału do SbSI. Wynika to z mniejszej ilości wypełnienia kompozytu o właściwościach piezoelektrycznych. Wraz ze wzrostem częstotliwości pobudzenia zaobserwowano wzrost odpowiedzi piezoelektrycznej. W przyszłości materiały te mogą być wykorzystane jako czujniki lub harwestery energii.

Słowa kluczowe: efekt piezoelektryczny, chalkohalogenki, nanokompozyty, czujniki

PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF PHOTOCURABLE POLYMER NANOCOMPOSITES

Abstract

The development of technology related to human-computer interactions forces the search for new solutions of haptic sensors. One solution to this problem is nanocomposite piezoelectric sensors. Such systems are composed of a polymer matrix, which ensures appropriate mechanical properties, and a piezoelectric filler, which ensures appropriate functional properties of the

nanocomposite. This work presents piezoelectric sensors based on photocurable resin and antimony sulfide (SbSI). SbSI nanowires were synthesized using the sonochemical method with the addition of 11%: titanium oxide (TiO_2), graphene, graphite, molybdenum sulfide (MoS_2). This allowed obtaining heterojunctions (p-n junctions in the case of TiO_2 and MoS_2). The obtained nanomaterial was added in an amount of 5 wt% for photocurable resin. This will allow for 3D printing of the obtained nanocomposite in the future. SEM, DRS tests were made. Piezoelectric response measurements were carried out at low frequencies (200 Hz) and at high frequencies (70 kHz). Scanning electron microscopy images confirm the formation of heterostructures. The influence of the heterostructure used on the dispersions in the polymer matrix was observed. A decrease in the piezoelectric response was observed with the addition of another nanomaterial to SbSI. This is due to the smaller amount of composite filling with piezoelectric properties. As the excitation frequency increased, an increase in the piezoelectric response was observed. In the future, these materials may be used as sensors or energy harvesters.

Keywords: piezoelectric effect, chalcogenides, nanocomposites, sensors

Olaseinde David OLAGBEGI⁷⁶ Jarosław MICHALAK⁷⁷ Mariusz STEPIEN⁷⁸

HYBRID ENERGY SOURCES AND STORAGE SYSTEMS FOR BATTERY ELECTRIC VEHICLES

Introduction

Battery-electric vehicles (BEVs) have become a popular form of transportation that is environmentally friendly, producing minimal to no pollutants. However, BEVs have faced challenges in achieving widespread adoption due to issues such as limited driving range, increased grid demand, longer charging periods compared to conventional internal combustion engine vehicles (ICEVs). Creative solutions are needed to address these challenges and promote the widespread adoption of BEVs. As a solution to these problems, this research proposes the architecture of a hybrid energy source and storage system for BEVs. This architecture utilizes a combination of different energy storage technologies, such as supercapacitors and battery storage, as well as hybrid energy sources that combine renewable energy with grid power. The goal of this architecture is to provide sustainable solutions to the some of the major challenges associated with BEVs. The use of hybrid energy storage system, by combining supercapacitors and Lithium ion battery, will combine the benefits of the two storage systems in complementing their respective weaknesses, while optimizing performance. Supercapacitors can provide faster response time, recharge and discharge at a rapid rate, higher power density, longer cycle life and capability for storing electrostatic charge directly as ions [1], [2]. Lithium-ion battery on the other hand, has high specific energy, high specific power, high efficiency, and relatively low self-discharge rate [2], [3]. Also, using renewable energy sources like solar energy and capturing wind energy through microturbines, miniature wind turbines used to spin lightweight, energy-dense

⁷⁶ Automation, Electronics, Electrical Engineering, and Space Technologies *Silesian University of Technology* Gliwice, Poland, olaseinde.olagbegi@polsl.pl

⁷⁷ Automation, Electronics, Electrical Engineering, and Space Technologies *Silesian University of Technology* Gliwice, Poland, Jaroslaw.Michalak@polsl.pl

⁷⁸ Automation, Electronics, Electrical Engineering, and Space Technologies *Silesian University of Technology* Gliwice, Poland, Mariusz.Stepien@polsl.pl

generators, can enhance the performance of the BEVs [4], [5]. Studies on the integration of micro-wind turbines into electric mobility have demonstrated that such integration can address several challenges associated with electric mobility [5], [6] and [7]. It is important to acknowledge that there are legitimate concerns about the potential benefits of this concept; however, it is crucial to recognize the potential for energy conversion here, which should not be underestimated, in accordance with the law of energy conservation. The Energy Management System (EMS) is a comprehensive and integrated system designed to monitor, regulate, and optimize the distribution and consumption of energy in BEVs. Its primary objective is to provide reliable, cost-effective, and efficient energy use while minimizing environmental impacts. Substantial progress has been made in developing effective EMS for BEVs in recent years. Numerous EMS strategies have been proposed, employing various algorithmic approaches, including rule-based control, model-based optimization, and artificial intelligence-based methods, as presented in [8], [9], [10] and [11]. These strategies aim to enhance the adoption of BEVs as an alternative to ICEV by considering variables such as road conditions, battery status, and powertrain parameters to maximize the energy efficiency of BEVs. To assess the effectiveness of the proposed architecture, theoretical analyses and MATLAB simulations have been conducted. Initial findings underscore the significant potential of hybrid energy sources and storage systems, with substantial energy production from renewable sources. The simulations also consider factors such as the efficiency of solar energy conversion, electricity generation from wind turbines, and the impact of turbine placement on aerodynamics. The primary objective of this study is to develop an architecture that enhances BEV performance, improves energy management, and reduces grid impact. While a top-down design strategy, which involves validating the feasibility of this concept by integrating these renewable energy sources into an existing vehicle architecture, can confirm the benefits of the proposed solution, a bottom-up design approach provides flexibility in selecting lightweight materials and scaling powertrain components. Additionally, this article highlights the potential of bidirectional energy transfer for vehicle-to-grid (V2G) applications. This feature allows BEVs to contribute energy back to the grid when necessary, reducing grid demand during charging and increasing grid resilience and stability. The incorporation of hybrid energy sources and storage systems into BEVs presents a solution to the challenges posed by limited range and increased grid demand. By emphasizing the importance of using renewable energy sources and innovative energy management systems, this work contributes significantly to ongoing research aimed at enhancing the energy efficiency, sustainability, and practicality of BEVs. The remaining sections are organized as follows: Section 2 covers essential powertrain components and provides an overview of BEVs. In Section 3, various BEV architectures are discussed. Section 4 examines the proposed architecture and outlines some of its potential advantages. Finally, Section 5 presents a case study

analysis of wind and solar energy sources, including theoretical analyses and simulations with corresponding outcomes.

Overview of a battery electric vehicle

BEVs are a particular kind of vehicle that runs entirely on rechargeable batteries and an electric motor. They have zero exhaust emissions, making them a more environmentally beneficial form of transportation than conventional cars that use gasoline or diesel. BEVs often operate more quietly than gasoline-powered vehicles and require less maintenance because they have fewer moving parts. In this section, we briefly discuss an overview of the different components that make up a BEV.

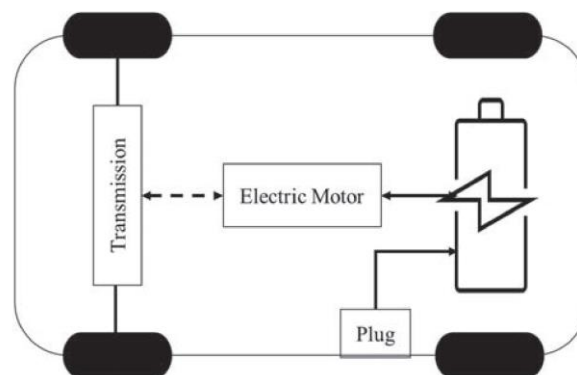


Fig. 1. Some typical BEV powertrain components [12]

Rys. 1. Niektóre typowe elementy układu napędowego BEV [12]

- a. **Battery pack:** A BEV's most critical component is the traction battery pack, which stores the electric energy required to power the motor. A battery pack is made of multiple separate battery cells that are connected in series and parallel to achieve the correct voltage and current needed to power the motor and other components in the vehicle. The battery pack is often positioned below the vehicle floor to distribute weight uniformly and gain improved stability under varied dynamic running conditions.
- b. **Electric motor:** The primary means of propulsion in a BEV is the electric motor. The electric motor converts the battery pack's electrical energy into mechanical energy that drives the wheels. Depending on the design, the motor, which is typically located on either the front or rear axles, links to the wheels through a gearbox.

- c. Power electronics: Power electronics refers to the system that controls how much power is sent from the battery to the motor. It comprises of the motor controller, which regulates the voltage and current supplied to the motor to control speed and torque, and the DC-DC converter, which converts the highvoltage DC power from the battery to the low-voltage DC power required to power other vehicle systems.
- d. On-Board Charger: The on-board charger converts AC power from a charging station or home outlet into DC electricity to refuel the battery. The charger, which is often situated close to the battery pack, may take several hours to completely recharge the battery depending on the charging rate and battery capacity. In general, a BEV's powertrain is often built to limit environmental impact while providing a clean, efficient, and quiet driving experience.

Some BEV powertrain architecture

Many powertrain architectures for BEVs are currently available, and they all address the issues with BEVs. A different architecture will be suggested in this part along with discussions of some of this architecture. The power train architecture for BEVs that is suggested in this research offers a comprehensive solution to the problems that increased PoL in the current grid system, as well as the problems associated with the constrained range and extended charging times faced by BEV customers.

A. Battery Electric Vehicles with Range Extender

In Figure 2 is a BEV architecture that incorporates a small gasoline-powered generator for the sole purpose of charging the depleted battery in a situation where electric service equipment (EVSCE) is not readily available, as well as providing power to the traction motor in critical situations [13]. The use of a gasoline powered engine as a range extender also introduces the injection of the negative by-products of the combustion process into the environment. Although this architecture can be considered a hybrid energy source architecture, it does not provide a rounded solution to the challenges described above.

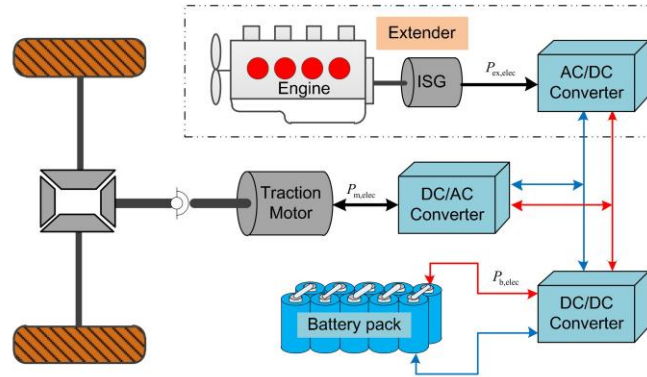


Fig. 2. BEV Architecture with a small gasoline engine [13]

Rys. 2. Architektura BEV z małym silnikiem benzynowym [13]

B. Battery Electric Vehicle with Fuel Cell Range Extender

The BEV architecture described in this section, Figure 3, consists of clean hybrid energy sources integrated into the vehicle powertrain. The use of hydrogen fuel cells (FCs) in the system will take advantage of the quick refuelling time, similar to the refuelling of gasoline powered cars, compared to the longer charging time for lithium-ion battery powered vehicles. In addition, because of the higher energy density of the fuel cell compared to that of the battery-only energy source system, the fuel cell provides a wider range of motion for a similar battery size. The use of supercapacitors (SC) in this architecture as energy storage instead of the lithium ion battery will provide the added advantage of fast delivery of high power, which makes them useful in applications where bursts of energy to the powertrain are needed. In addition, supercapacitors have a longer cycle life than traditional batteries, which means that they can be charged and discharged more times before they start to degrade. As seen in architecture, the use of renewable energy sources, such as solar energy, gives this architecture an added benefit because it can easily collect solar energy and store it in the energy storage system for use during commutes as may be necessary [14], [15]. Additional advantages of using FC include the fact that it produces no emissions at all, with the only waste products being heat and water, and that it is more energy efficient than ICEVs. However, the cost of using FC technology is high, and there is little infrastructure to fuel hydrogen fuel cell vehicles (FCVs). Because of its great flammability, a number of safety concerns are frequently raised with respect to the storage of hydrogen gas. Although they are more efficient than ICEVs, FCVs still fall short of BEVs in terms of efficiency. There are also some restrictions on supercapacitors. Their comparatively low energy density, which prevents them from storing as much energy as traditional batteries, is one of their key downsides. There are other powertrain architectures for BEVs with their different pros and cons.

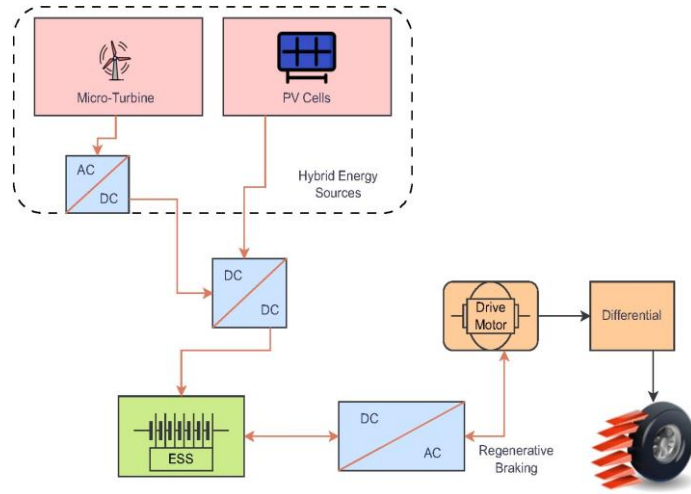
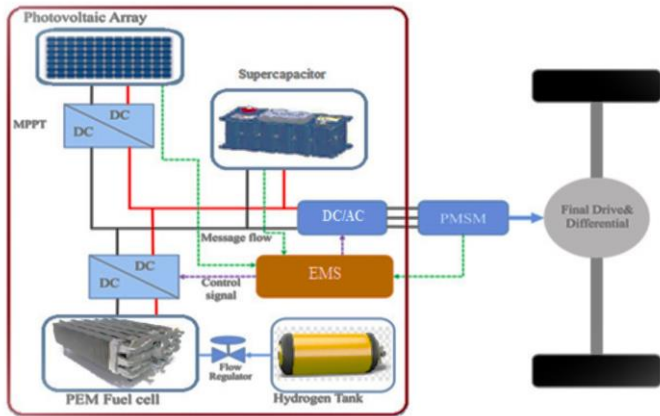


Fig. 4. Proposed BEV Architecture with HES
Rys. 4. Proponowana architektura BEV z HES

Rys. 3. Hybrid Energy Source with Hybrid Energy Storage System Architecture (HESS)
Fig. 3. Hybrydowe źródło energii z architekturą hybrydowego systemu magazynowania energii (HESS)

Analysis of possible BEV architecture

The proposed architecture in this paper showed different hybrid architectures for the BEVs. There are two variant of this proposed architecture, the hybrid energy source architecture with a non-hybrid energy storage system and the hybrid energy source architecture with an hybrid energy storage system.

A. Hybrid Energy Source Architecture (HES)

The HES architecture shown in Figure 4 uses the integration of two renewable energy sources, solar energy and wind energy, as additional power sources to complement the traditional energy source for BEVs, grid energy. The addition of these energy sources presents a promising potential to provide energy on the go for BEVs. The energy from these sources can be used to charge the energy storage system in BEVs, thus a potential for the increase in the range of the BEVs and reduction in the PoL on the grid system. The composition In Figure 5 below is presented a BEV architecture that in addition to a hybrid energy source also uses a hybrid energy storage system (HESS). The HESS proposed in this architecture uses a lithium-ion battery and a supercapacitor

battery. The combination of these storage systems presents several benefits which are discussed in this section of this paper.

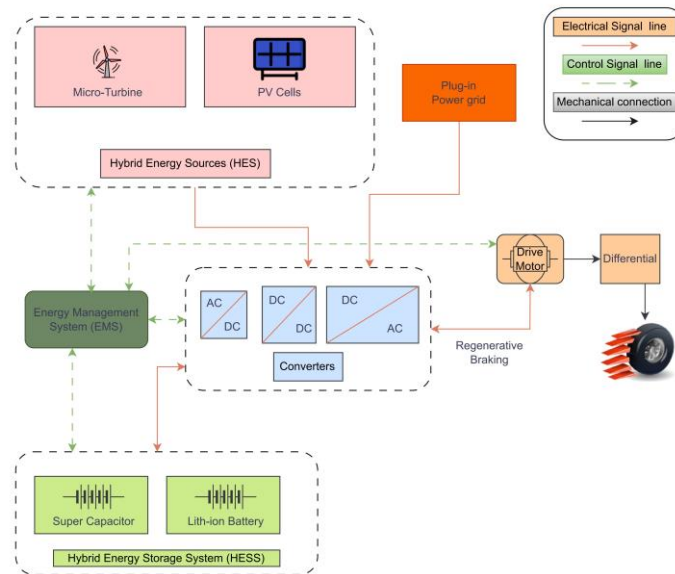


Fig. 5. Proposed BEV Architecture with HES and HESS
Rys. 5. Proponowana architektura BEV z HES i HESS

- a) *Improved energy efficiency:* In comparison to lithiumion batteries, supercapacitors can store and release energy more quickly. When used in tandem, the lithium-ion battery can offer a more reliable supply of power for extended driving while the supercapacitor can handle the quick surges of energy required for acceleration. This results in increased range and energy efficiency.
- b) *Better performance:* BEVs can perform better overall by combining both varieties of batteries. The lithium-ion battery can provide a longer-lasting source of power for driving at high speeds or over longer distances, whereas the supercapacitor can deliver rapid power for speedy acceleration.
- c) *Longer Battery Life:* By handling the high-power requirements that would otherwise put a strain on the battery, supercapacitors can increase the lifespan of lithium-ion batteries. The overall battery life can be increased by lowering the load placed on the lithium-ion battery.
- d) *Regenerative Braking:* During regenerative braking, the energy can be captured by supercapacitors and then stored in the battery for later use. The improved range and more effective energy use result from this.
- e) *Improved Safety:* In comparison to lithium-ion batteries, supercapacitors are less likely to overheat or catch fire. The overall safety of the BEV can be increased by using both varieties of batteries.

- f) *Reduced Battery Size and Weight:* The supercapacitor can manage the high power requirements, which allows for a reduction in the size and weight of the lithium-ion battery. This may result in a battery pack that is lighter and smaller, which will enhance the BEV's overall functionality and range.
- g) *Quick charging:* In comparison to lithium-ion batteries, supercapacitors can be charged very quickly. The total charging time for the BEV can be shortened using both varieties of batteries.
- h) *Cost Savings:* In comparison to lithium-ion batteries, supercapacitors are often less expensive. Combining the two different battery types can lower the price of the battery pack as a whole, saving money for the car manufacturer and ultimately the consumer.

Case study analysis for energy sources

The composition of the HES and theoretical investigation carried out on their potentials are explained below.

a) A. Solar Energy

To evaluate the possible number of photovoltaic cells that can be integrated into an electric vehicle, it is important to first evaluate the available space for the solar cells and the type of connection required to achieve the desired current and voltage for the application. According to [16], the different spaces available for the different shapes of the structural structure of the vehicle are given. For this paper, a full-size sedan is used as a study, and only the hood, roof, and trunk area are considered. The sum of these areas totals 5.57m². A solar cell has an approximate area of 0.016m². This implies that the total number of cells that can be fitted into these areas of the full-size sedan can thus be estimated.

$$\text{Number of PV cells} = \frac{\text{Area on Vehicle}}{\text{Area of Cell}} \quad (1)$$

To achieve the desired level of voltage and current needed by the electric vehicle, these cells must be connected in specific series-parallel modes. Since the open circuit voltage of each cell is 0.525 V, the resistance of 0.15 Ω/cell and the short circuit current is 3.5 A (these values are assumed since they are different for different types of photovoltaic cell technology), the cells are connected as shown below:

$$58 \text{ cells connected in series} = 30.45 \text{ V} \quad (2)$$

$$\text{Total series cells resistance} = 8.7 \text{ } \Omega \quad (3)$$

$$6 \text{ cells connected in parallel} = 21 \text{ A} \quad (4)$$

$$\text{Combined series-parallel resistance} = 1.45 \Omega \tag{5}$$

$$\text{Estimated output power} = 639.45 \text{ W} \tag{6}$$

For a 9-hour period of optimum solar irradiance at 1000W/m² and 25°C. the estimated energy that could be harnessed is given as;

$$\text{Estimated Energy} = 5.755\text{kWhr.} \tag{7}$$

Results from a solar energy system: Based on the simulation model for the solar energy system, the power extracted from the photovoltaic module at the optimal solar irradiance of 1000W/m² and 25°C. was observed to be 609.4Watts. a boost converter with incremental conductance MPPT method was used to increase the voltage from the PV module to 120 Volts dc. The power output of the boost converter was observed to Fig. 6. PV characteristics for the simulated model be 584.4Watts. In relation to the theoretical power expected from the integration of solar energy, the efficiency of the solar energy conversion(SEC) system is estimated below.

$$a) \frac{609.4 \text{ W}}{639.45 \text{ W}} \tag{8}$$

$$\text{SEC efficiency } (\eta) = \frac{609.4}{639.45} \times 100\%$$

$$\text{SEC efficiency } (\eta) = 95.3\%$$

$$b) \frac{584.4 \text{ W}}{609.4 \text{ W}}$$

$$\text{Switching efficiency } (\eta) = \frac{584.4}{609.4} \times 100\%$$

$$\tag{9}$$

$$\text{Switching efficiency } (\eta) = 95.9\%$$

c) *B. Wind Energy*

The idea for the integration of the wind turbine into the electric vehicle stems from the possibilities of harnessing some of the wind energy from the wind displacement as a result of the motion of the vehicle to generate some level of energy that can be put back into the energy storage of the vehicle to optimise range. Assuming a wind speed (*V*) of 25m/s, which is equivalent to the vehicle moving at 90km/h and a microturbine with a swept area (*A*) of 0.2m², the theoretical wind turbine power(WTP) estimated based on the assumption of a unity power coefficient (*C_p*) of the turbine is shown below, where *ρ*, *λ*, *β* are the air density, the tip speed ratio and the pitch angle of the turbine.

$$\begin{aligned} \text{WTP} &= \frac{1}{2} \times A \times V^3 \times \rho \times C_p(\lambda, \beta) \\ &= \frac{1}{2} \times 0.2 \times 25^3 \times 1.225 \times 1 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\text{WTP} = 1914 \text{ Watts}$$

Theoretically, the amount of energy available in a 9-hour driving time is estimated as:

$$\text{Estimated Energy} = 17.226 \text{ kWhr} \tag{11}$$

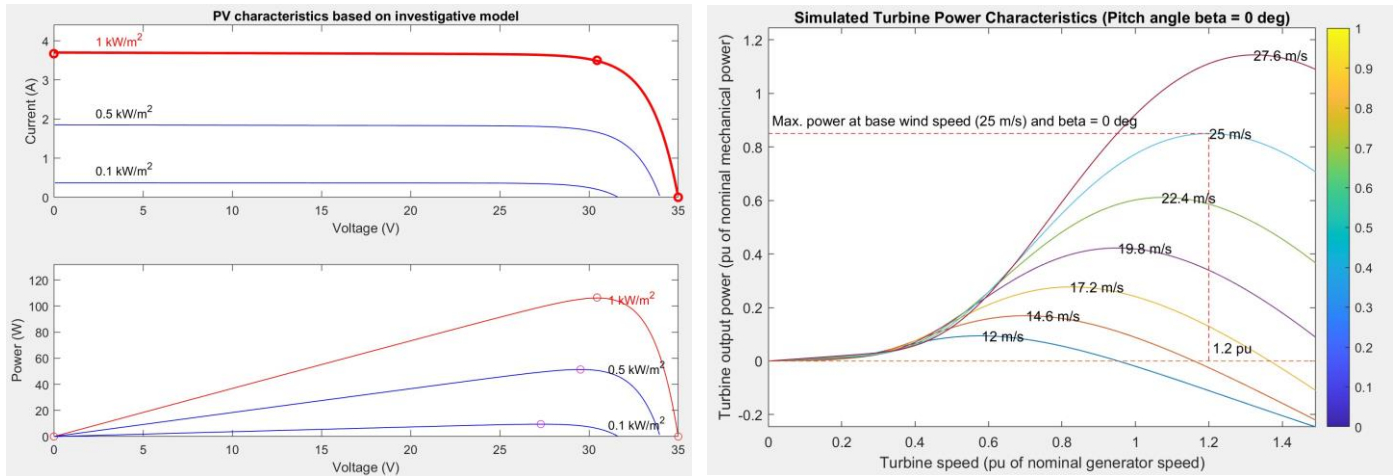


Fig. 6. Wind turbine power curve
Rys. 6. Krzywa mocy turbiny wiatrowej

For a 1500W turbine, with nominal speed of 25 m/s, the MATLAB Simulink power characteristics of the turbine is shown in the figure below. *Result of the Wind energy system:* The result obtained from the simulation model used for the wind energy system is quite different in terms of efficiency. A boost converter with a lookup table MPPT method was also used to increase the rectified DC voltage to a higher voltage level. The efficiency of the system was estimated based on the mechanical power observed from the wind turbine at a nominal speed of 25m/s and the electrical power obtained at this wind speed. The measured mechanical power from the simulation was observed to be 1130 Watts while the ideal mechanical power from the turbine at nominal speed based on the model was expected to be 1275 Watts. However, quite considerable power loss was observed in electrical power at the turbine output, possibly due to the low efficiency of the MPPT method used for this investigation. The electrical output measured from the simulation was 954 Watts. The efficiency estimate for the wind energy conversion system is given below.

d) 1130 W

$$\text{Mechanical efficiency}(\eta) = \frac{\quad}{1275 \text{ W}} \times 100\% \quad (12)$$

$$\text{Mechanical efficiency}(\eta) = 88.6\%$$

e) 954 W

$$\text{MPPT efficiency}(\eta) = \frac{\quad}{1130 \text{ W}} \times 100\% \quad (13)$$

$$\text{MPPT efficiency}(\eta) = 84.4\%$$

f) C. Evaluation of Position with Highest Energy generation from Wind turbine in the Vehicle

The position of the wind turbine in the vehicle is very important due to it's potential impact on the aerodynamic properties of the vehicle as well as the amount of wind energy that can be harvested and converted to useful energy. Some experiments were carried out to investigate the best possible position using a miniature turbine with the turbine placed at a distances 10cm, 20cm, and 30cm respectively from the wind source. The following was the observed results:

- with the miniature turbine at 10cm from wind source, with wind speed at this point at approximately 3.0m/s the turbine generated about 2.387V.



Fig. 7. Investigation of potential position for Wind turbine
Rys. 7. Badanie potencjalnego położenia turbiny wiatrowej

- with the miniature turbine at 20cm from wind source, with wind speed at this point at approximately 2.44m/s the turbine generated about 2.107V.
- with the miniature turbine at 30cm from wind source, with wind speed at this point at approximately 1.56m/s the turbine generated about 1.812V.

The result above showed that the highest output voltage was recorded at the point closest to the wind source (10cm). This is the point of maximum aerodynamic pressure and the farther the turbine is to the wind source, the lower the voltage generated by the turbine. This is mainly due to the reduction in the air speed hence, the wind turbine integration should be as close as possible to the point of maximum aerodynamic pressure in the vehicle. The impact micro wind turbine integration will have on aerodynamic drag and other resistive forces acting on the vehicle is a serious concern. According to the equation below, the aerodynamic drag force is directly proportional to the air density, the frontal area of the vehicle, the coefficient of drag, and the square of the vehicle's velocity.

$$\text{Aerodynamic Drag Force} = \frac{1}{2} \times A \times \rho \times C_d \times V^2 \quad (14)$$

The impact of the wind turbine integration on the vehicle's aerodynamic drag force will be fully verified and validated because the planned integration of the micro turbine has no impact on the

frontal area of the vehicle. The wind turbine's design and the amount of energy it can provide relative to the net resistive force it adds to the vehicle will determine if the notion of wind turbine integration is viable or not. The strategy, however, for the suggested architecture is to build a compact, energy-dense microwind turbine from the ground up utilizing lightweight materials and the Darwin turbine principle with the atmospheric vortex engine concept [17].

g) D. Future Work on the Proposed System

The outlook on the development of this system will be focused on the design, simulation, prototyping and testing of the lightweight energy dense micro wind turbine generator suitable for this application. Using the top-down approach, a comparative analysis of the impact of the prototype component development on a BEV will be evaluated in order to validate the potentials of the system in addressing the challenges discussed in this paper.

Conclusion

Regardless of some of the challenges that the proposed hybridised architecture presents in terms of complexity and maintenance, the combination of a lithium-ion battery and a supercapacitor battery, as well as the integration of renewable energy sources into a BEV, can result in increased energy efficiency of the energy management system (EMS) leading to greater performance, improved range, reduced grid load, longer battery life, regenerative braking, improved safety, decreased battery size and weight, faster charging, and cost savings. Although a positive result appears to be observed from the simulation model, further studies need to be carried out in the following areas.

- Aerodynamics implications of the integration of wind turbine into electric vehicles to evaluate the most optimum position such micro turbines can be located in the vehicle.
- The wind turbine technology for electric vehicle mobility.
- More efficient photovoltaic cells that can deliver higher solar energy conversion for optimum energy delivery.
- The power electronics converter and MPPT algorithm that is best suited for this application need further investigation.
- Energy management system in electric vehicle for optimal energy usage while minimising energy waste.

Bibliography

1. I. Husain, "Electric and Hybrid Vehicles: Design Fundamentals".
2. E. A. Nanaki, "Electric vehicles," in *Electric Vehicles for Smart Cities*, Elsevier, 2021, pp. 13–49. doi: 10.1016/B978-0-12-815801-2.00006-X.
3. S. Verma et al., "A comprehensive review on energy storage in hybrid electric vehicle", *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, vol. 8, no. 5, pp. 621–637, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jtte.2021.09.001.
4. Manivannan S., Kaleeswaran E., "Solar powered electric vehicle", in *2016 First International Conference on Sustainable Green Buildings and Communities (SGBC)*, IEEE, Dec. 2016, pp. 1–4. doi: 10.1109/SGBC.2016.7936074.
5. B.R. Wadhai, A.S. Nagrare, M.D. Kamble, T.J. Durge, V.S. Narnaware, F. Year Students, "SOLAR AND WIND POWERED HYBRID VE-HICLE PROTOTYPED", *International Journal of Scientific Development and Research*, vol. 1, 2016, [Online]. Available: www.ijdsdr.org
6. T. Vignesh, S. Sathishkuma, D. Silambarasan, "International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering Design of Hybrid Electric Vehicles Using Solar and Wind Energy with Arduino Processor", 2017, doi: 10.15662/IJAREEIE.2017.0603075.
7. AERREVA. Solar and Wind Powered EVs. (online resource). <https://aerreva.com/>
8. S. Koroglu et al., "Energy Management System Optimization for Battery-Ultracapacitor Powered Electric Vehicle," 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/314184297>
9. D. Rimpas et al., "Energy management and storage systems on electric vehicles: A comprehensive review", *Mater Today Proc*, vol. 61, pp. 813–819, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.352.
10. EKayalvizhi, AKarthikeyan, and JArunarasi, "An optimal energy management system for electric vehicles using firefly optimization algorithm based dynamic EDF scheduling". [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/284734049>
11. B. Sakhdari and N. L. Azad, "An Optimal Energy Management System for Battery Electric Vehicles", *IFAC-PapersOnLine*, vol. 48, no. 15, pp. 86–92, 2015, doi: 10.1016/j.ifacol.2015.10.013.
12. M. Islameka, B.A. Budiman, F.B. Juangsa, M. Aziz, "Energy management systems for battery electric vehicles", in *Emerging Trends in Energy Storage Systems and Industrial Applications*, Elsevier, 2023, pp. 113–150. doi: 10.1016/B978-0-323-90521-3.00006-5.
13. L. Xi, X. Zhang, C. Sun, Z. Wang, X. Hou, J. Zhang, "Intelligent Energy Management Control for Extended Range Electric Vehicles Based on Dynamic Programming and Neural Network", *Energies (Basel)*, vol. 10, no. 11, p. 1871, Nov. 2017, doi: 10.3390/en10111871.
14. A. Khadhraoui, T. Selmi, A. Cherif, "Energy Management of a Hybrid Electric Vehicle", *Engineering, Technology and Applied Science Research*, vol. 12, no. 4, pp. 8916–8921, Aug. 2022, doi:10.48084/etasr.5058.
15. R. Á. Fernández, F. B. Cilleruelo, and I. V. Martínez, "A new approach to battery powered electric vehicles: A hydrogen fuel-cell-based range extender system". *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 8, pp. 4808–4819, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.035.
16. Second Skin auto and home insulation. What's the Square Footage of My Vehicle? (online resource). <https://www.secondskinaudio.com/squarefootage-help/>

17. L.M. Michaud, "The atmospheric vortex engine", in 2009 IEEE Toronto International Conference Science and Technology for Humanity (TIC-STH), IEEE, Sep. 2009, pp. 971–975. doi: 10.1109/TICSTH.2009.5444355.

HYBRID ENERGY SOURCES AND STORAGE SYSTEMS FOR BATTERY ELECTRIC VEHICLES

Abstract

The limited range and higher grid demand as a result of wider adoption of battery electric vehicles (BEVs) are typical challenges phased by this technology. This study proposes that the use of an architecture of a hybrid energy source and storage system for BEVs can provide a practical solution to these problems. The architecture intends to lessen range anxiety and decrease the frequency of recharging the BEVs on the grid by using renewable energy sources, such as solar energy and wind displacement through microturbines. Initial findings from MATLAB simulations show how well the suggested architecture can supply a considerable amount of energy from renewable sources. In addition to highlighting the feasibility of bidirectional energy supply for vehicle-to-grid (V2G) applications, the paper explores the advantages of a top-down design strategy for evaluating the solution. Additionally, the article shows the benefits of hybrid energy sources and storage systems, such as increased energy efficiency, increased range, and reduced grid burden and cost savings. According to the study, including renewable energy sources into the architecture of BEVs can improve their performance and sustainability while addressing significant barriers to the uptake of electric vehicles.

Keywords: Renewable Energy Sources, Battery Electric Vehicle, Wind Turbine, Photovoltaic cells, Energy Management System

HYBRYDOWE ŹRÓDŁA ENERGII I SYSTEMY MAGAZYNOWANIA DLA POJAZDÓW ELEKTRYCZNYCH ZASILANYCH AKUMULATOREM

Streszczenie

Ograniczony zasięg i większe zapotrzebowanie na sieć w wyniku szerszego stosowania pojazdów elektrycznych zasilanych akumulatorem (BEV) to typowe wyzwania stawiane przez tę technologię. W niniejszym badaniu zaproponowano, że wykorzystanie architektury hybrydowego

źródła energii i systemu magazynowania dla pojazdów BEV może zapewnić praktyczne rozwiązanie tych problemów. Architektura ma na celu zmniejszenie obaw dotyczących zasięgu i zmniejszenie częstotliwości ładowania pojazdów BEV w sieci przez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna i przesunięcie wiatru przez mikroturbiny. Wstępne ustalenia z symulacji MATLAB pokazują, jak dobrze proponowana architektura może dostarczać znaczną ilość energii ze źródeł odnawialnych. Oprócz podkreślenia wykonalności dwukierunkowego zasilania energią dla zastosowań typu pojazd-sieć (V2G) artykuł bada zalety strategii projektowania odgórno w celu oceny rozwiązania. Ponadto artykuł pokazuje korzyści hybrydowych źródeł energii i systemów magazynowania, takie jak zwiększona efektywność energetyczna, zwiększony zasięg oraz zmniejszone obciążenie sieci i oszczędności kosztów. Zgodnie z badaniem włączenie odnawialnych źródeł energii do architektury pojazdów BEV może poprawić ich wydajność i zrównoważony rozwój, jednocześnie rozwiązując znaczące bariery utrudniające upowszechnienie pojazdów elektrycznych.

Słowa kluczowe: odnawialne źródła energii, pojazd elektryczny zasilany akumulatorem, turbina wiatrowa, ogniwa fotowoltaiczne, system zarządzania energią

Tadeusz Przygoda⁷⁹, Rafał Sońta⁸⁰

System Bi-modularnych ładunków miotających stosowanych przy wystrzeliwaniu pocisków o kalibrze 155 [mm]

Wprowadzenie

We współczesnych działach polowych o kalibrze 155 [mm] stosuje się wyłącznie naboje rozdzielnego ładowania. Taki rodzaj naboju pozwala na swobodną zmianę ładunku miotającego do oczekiwanej odległości strzelania, czyli również na dostosowanie określonej prędkości początkowej wystrzeliwanego pocisku [1].

Konstrukcja haubic polowych konstruowanych na potrzeby układu NATO charakteryzuje się wykorzystaniem zamków, które dają pełne możliwości na zamknięcie oraz uszczelnienie komory naboju bez nieodzowności stosowania łusek naboju. W takim przypadku ładunek miotający (tj. proch) umieszcza się w specjalnych woreczkach, które połączone są za pomocą taśm lub też są wkładane do jednego pojemnika wykonanego z tkaniny. Indywidualne woreczki mają przeważnie różne wielkości, kształty oraz kolory, aby w warunkach panujących na polu walki lub przy gorszej widoczności (np. w ciemności) itp. możliwe było rozróżnienie przez żołnierzy obsługujących haubicę konkretnego ładunku miotającego, który potrzebny jest na daną chwilę do wykonania strzelania [1].

Na przełomie lat 80. i 90. XX wieku opracowano koncepcję ładunków miotających do dział polowych, których zadaniem było wykorzystanie technologii spalania się łusek, które stosowano w amunicji czołgowej. System taki charakteryzował się tym, że umiejscawiano materiał miotający (proch) w cylindrycznych, jednakże mających sztywność „pudełkach” wykonanych z materiału palnego, a jednocześnie będących o dosyć sporej wytrzymałości mechanicznej oraz zabezpieczających proch przed działaniem różnych uwarunkowań atmosferycznych. Kolejne „pudełka”, po ich wspólnym połączeniu przez wcisk, tworzyły kolejne ładunki o większej mocy [1].

Bodźcem do zwiększenia nakładów technologicznych nad pracami było stworzenie koncepcji nazwanej MPCCS (Modular Propellant Charge System). Takie kraje jak Niemcy, Wielka Brytania, Francja oraz USA ustaliły wspólne wymagania dla nowego typu haubicy polowej (Joint Ballistics Memorandum of Understanding – JBMoU). W założeniach tych przyjęto, że nowe haubice polowe o kalibrze 155 [mm] będą mieć lufy o długości wynoszącej 52 kalibry, objętość komory ładunkowej będzie zaś wynosić 23 [dm³]. Z kolei maksymalnym ładunkiem miotającym jest ładunek nr 6. Tu należy zwrócić uwagę, że w Rosji, w przeciwieństwie do krajów należących do

⁷⁹ tprzygoda@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

⁸⁰ rsonta@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

NATO, oznaczenie jest inne, im wyższy jest numer ładunku, tym ładunek jest większy. Ładunek nr 6 pozwala uzyskać prędkość początkową pocisku wynoszącą ok. 950 [m/s] (tj. ok. 3,420 [km/h/]). Z kolei ładunek nr 5 jest maksymalnym ładunkiem miotającym do stosowanych już haubic o kalibrze 155 [mm] i długości lufy wynoszącej 39 kalibrów oraz objętości komory ładunkowej wynoszącej 18,5 [dm³] [1].

System Bi-modularnych ładunków miotających

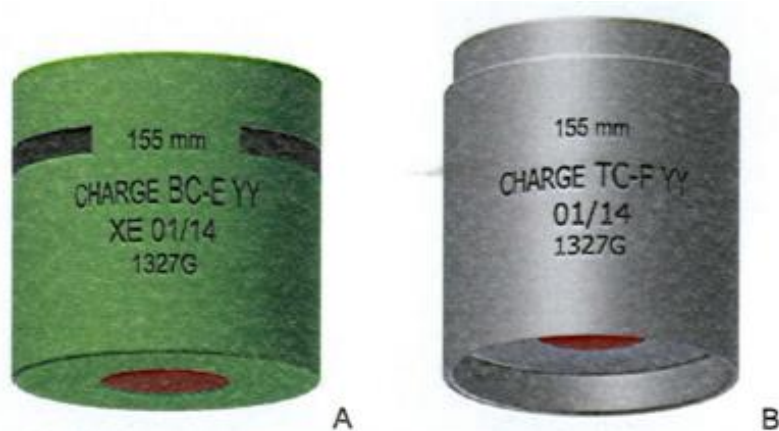
System tzw. samospalających się Bi-modularnych ładunków miotających (BMCS) jest przeznaczony do zastosowania w trakcie strzelania z haubic o kalibrze 155 [mm] [3]. Jest to kolejny etap w rozwoju projektowania systemów ładowania dla amunicji rozdzielnego ładowania [5].

System ten jest uniwersalny, zmienny, charakteryzuje się tym, że może być kompletowany z innymi typami pocisków, które są zakładane w haubicy (np. KRAB). Przykładem jest tu pocisk odłamkowo-burzący OFdMKM.

Omawiany system sprawdza się podczas działań wojennych np. w Ukrainie, gdzie wykorzystuje się sprzęt układu NATO, zatem można go stosować w haubicach innego typu, spełniających ww. międzypaństwowe porozumienie balistyczne JBMoU, które dotyczyło standaryzacji elementów 155-milimetrowych haubic oraz amunicji.

Poszczególne moduły dla Bi-modularnych ładunków miotających można zastosować w broni ładowanej zarówno automatycznie, jak i ręcznie. Ręczne ładowanie wykonuje się przy użyciu siły mięśni rąk. Moduły te mogą być ładowane do broni obustronnie.

a)



Rys. 1. Modułowy system ładunków miotających BMCS, a) ładunek BC-E, b) ładunek TC-F
Fig. 1. BMCS modular propelling charge system, a) BC-E charge, b) TC-F charge

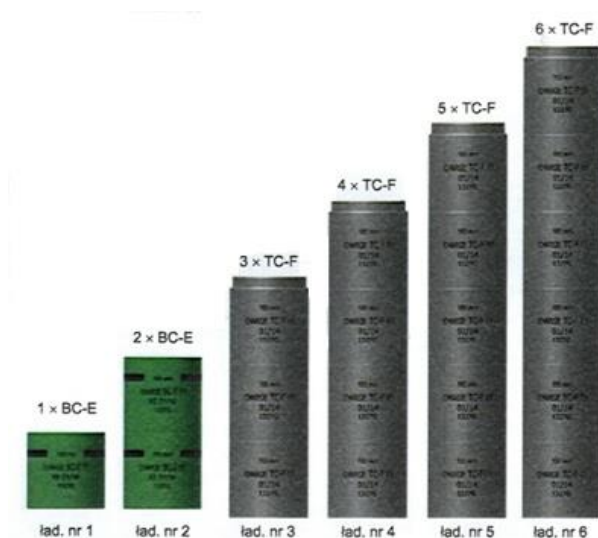
Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Głównym zadaniem ładunków miotających jest nadanie pociskom wymaganej prędkości początkowej. 155-milimetrowe naboje z pociskami odłamkowo-burzącymi OFdMKM (OFdMKM DV) są kompletowane z modułowymi systemami ładunków miotających BMCS, na które składają się dwa rodzaje ładunków [2]:

- b) ładunki, które są kompletowane z modułów BC-E (rys. 1a) i są one przeznaczone tylko do naboju z pociskami OFdMKM,
- c) ładunki, które są kompletowane z modułów TC-F (rys. 1b) i są one przeznaczone do naboju z pociskami OFdMKM i OFdMKM DV [2].

Kompletne Bi-modułowe ładunki miotające BMCS można stosować do obustronnego ładowania, czyli mogą być inicjowane z dowolnej strony [2].

Moduły BC-E są symetryczne. Ładowanie takich modułów przeprowadza się w liczbie od jednego do dwóch modułów BC-E. Z kolei moduł TC-F (co widać na rys. 1b) jest niesymetryczny. Jest on wyposażony z jednej strony w kołnierz, który jest wciskany w następny moduł TC-F ładunku miotającego, gdzie osiada swoim wybraniem na kołnierzu modułu, który go poprzedza (TC-F), i w ten sposób tworzy jednolity sztywny walec – tzw. moduł kompletny, gdzie wszystkie moduły TC-F są usytuowane w jednym kierunku. Czynności ładownicze modułów TC-F mogą się odbywać tylko i wyłącznie po uprzednim połączeniu ich w pakiety (w liczbie od trzech do sześciu modułów TC-F), jednakże zgodnie z ww. zapisem.



Rys. 2. Prawidłowe skonfigurowanie wszystkich ładunków miotających: BMCS BC-E (dla dolnej strefy donośności) oraz BMCS TC-F (dla górnej strefy donośności)

Fig. 2. Correct configuration of all propelling charges: BMCS BC-E (for the lower donor zone) and BMCS TC-F (for the upper donor zone)

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym OFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem OFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Należy pamiętać, że kategorycznie zabronione jest stosowanie w jednoczesnym zestawieniu modułów BC-E z modułami TC-F [2]. Dodatkowo zabronione jest stosowanie innej, zmienionej konfiguracji ładunków miotających BMCS, od tej, którą zaprezentowano na rys. 2.

Tabela 1

Konfiguracje modułowego systemu ładunków miotających BMCS

Nazwa ładunku	Numer ładunku	Skład ładunku	Marka prochu	Masa prochu w ładunku dodatkowym [kg]	Ciśnienie maksymalne gazów prochowych [MPa]
zmienny	1	1 x BC-E	S106	ok. 1,4	≥ 60
	2	2 x BC-E	S106	ok. 2,8	
	3	3 x TC-F	D380	ok. 6,9	
	4	4 x TC-F	D380	ok. 9,2	
	5	5 x TC-F	D380	ok. 11,5	
	6	6 x TC-F	D380	ok. 13,8	≤ 365

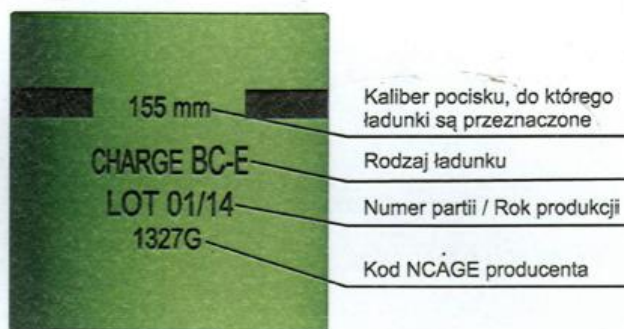
Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Prawidłową konfigurację ładunków BC-E oraz TC-F zaprezentowano na rys. 2, natomiast podstawowe kryteria balistyczne 155-milimetrowych naboji z modułowym systemem ładunków miotających BMCS (od numeru 1 do numeru 6 zaprezentowano w tab. 1 [2]).

Współzależności konfiguracji dla danych taktyczno-technicznych ładunków miotających BMCS BC-E i TC-F podczas strzelania pociskami OFdMKM zaprezentowano w tab. 1 [2].

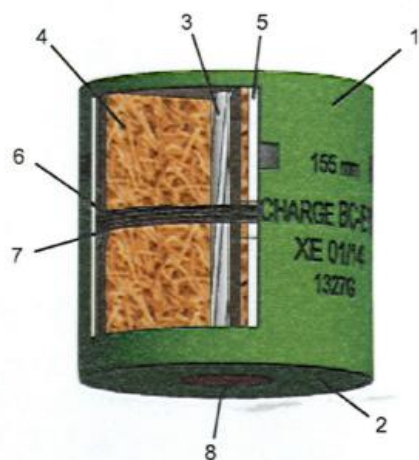
Ładunek miotający z modułów BC-E

Ładunek miotający, który skompletowano z modułów BC-E (rys. 3), daje 155-milimetrowym nabojom z pociskami odłamkowo-burzącymi OFdMKM donośność na 13 [km]. Stosuje się je tylko dla konfiguracji z jednym lub dwoma modułami BC-E [2].



Rys. 3. Moduł BC-E i jego oznakowanie
Fig. 3. The BC-E module and its labelling

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.



Rys. 4. Moduł BC-E i jego budowa: 1 – samospalająca się łuska S803, 2 – samospalająca się pokrywka S801, 3 – zapłonnik ZK-03, 4 – ładunek prochowy, proch S106-03, 5 – pojemnik z tkaniny bawełnianej, 6 – odmiedzacz, 7 – tkanina bawełniana, 8 – krążek z nitrilonki S600-1

Fig. 4 The BC-E module and its construction: 1 – Self-combusting shell S803, 2 – Self-combusting lid S801, 3 – Igniter ZK-03, 4 – Powder charge, gunpowder S106-03, 5 – Container of cotton cloth, 6 – Remover, 7 – Cotton cloth, 8 – Nitrile disc S600-1

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.



Rys. 5. Kompletacja modułów BC-E w ładunki

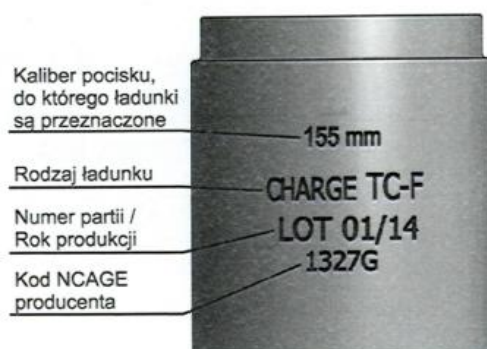
Fig. 5. Completion of the BC-E modules in loads

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Ładunek z modułów TC-F

Ładunki miotające TC-F (zob. rys. 6 oraz rys. 7) zapewniają 155-milimetrowym nabojom z pociskami odłamkowo-burzącymi OFdMKM donośność ponad 13 [km]. Poprawną konfigurację tych ładunków zaprezentowano w tab. 2 [2].

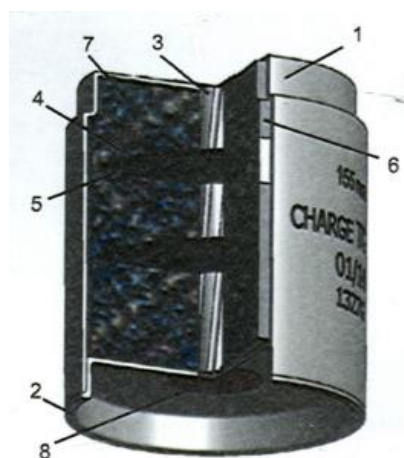
Moduły TC-F mają oznakowanie czarnym barwnikiem, który jest odporny na ścieranie oraz działanie wilgoci (rys. 6) [3].



Rys. 6. Moduł TC-F i jego oznakowanie

Fig. 6. The TC-F module and its labelling

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.



Rys. 7. Moduł TC-F i jego budowa: 1 – samospalająca się łuska S803, 2 – samospalająca się pokrywka S801, 3 – zapłonnik ŻK-04, 4 – inhibitor płomieni (przyćmiewacz) D-190, 5 – odmiedzacz, 6 – opakowanie plastikowe ładunku prochowego, 7 – ładunek prochowy, proch D380-01, 8 – krążek z nitrobłonki S600-1

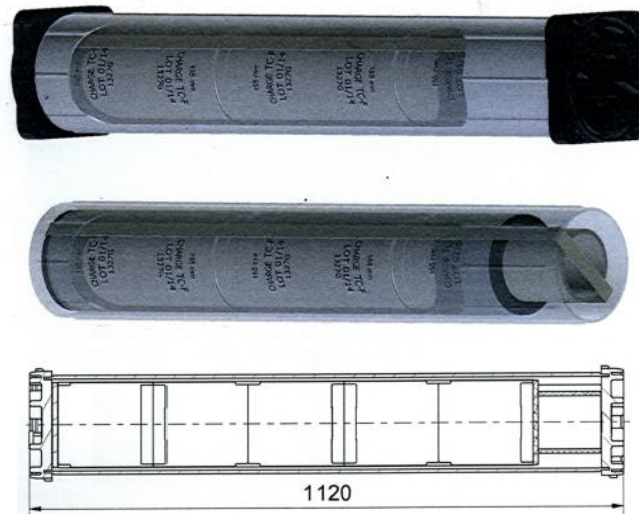
Fig. 7. TC-F module and its construction: 1 – Self-combusting shell S803, 2 – Self-combusting lid S801, 3 – Igniter ŻK-04, 4 – Flame inhibitor (dimmer) D-190, 5 – Remover, 6 – Plastic packing of powder charge, 7 – Powder charge, powder D380-01, 8 – Nitride disc S600-1

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Znakowanie modułów TC-F odbywa się przez:

- sposób znakowania: sitodruk,
- litery (czcionka): Arial Narrow,
- partia oraz producent są zgodne z obowiązującym zamówieniem [3].

Moduły TC-F mają kształt walca, który z jednej strony ma tzw. podebranie, z drugiej zaś strony stopień dający możliwość kompletacji kilku modułów TC-F w jeden kompletny ładunek. Moduły BMCS dostarczane są w opakowaniach zgodnych z konkretnymi przepisami dotyczącymi ich składowania oraz transportu [3]. Są one zapakowane w hermetycznych tubusach metalowych lub też plastikowych, zbudowanych w ten sposób, aby służyły do długotrwałego przechowywania oraz składowania [3].



Rys. 8. Pakowanie modułów TC-F w hermetyczne tubusy

Fig. 8. Packaging of TC-F modules in airtight tubes

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm naboju z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV, WŁąd. 75/2019, Warszawa 2019.

Moduły TC-F znajdujące się w opakowaniu (tubusie) są przechowywane w rękawie z folii PE, gdzie na jej zewnętrznej stronie znajduje się pas przeznaczony do wysuwania ładunków z opakowania. Tubusy układa się w następnej kolejności na palecie oraz przymocowuje za pomocą pasów [4].

Zapakowanie hermetycznych tubusów z modułami BMCS na palecie jest następujące: 1 paleta zawiera 12 tubusów po 5 modułów TC-F, co daje sumę 60 modułów TC-F, a maksymalny ciężar takiej palety to 397 [kg]. Dodatkowo przy każdej palecie znajduje się klucz służący do odkręcania hermetycznych tubusów.

Moduły TC-F mają ze swojej jednej strony kołnierz, wciskający się w następny moduł TC-F ładunku miotającego, który osiada swoim wybraniem na kołnierzu modułu poprzedniego (TC-F) i w ten sposób tworzą jednolity walec jako kompletny moduł. Moduły TC-F przed ich załadunkiem należy połączyć w pakiety, natomiast ładowanie tych modułów można przeprowadzić tylko po wcześniejszym połączeniu ich w pakiety w liczbie od trzech do sześciu modułów TC-F [3].

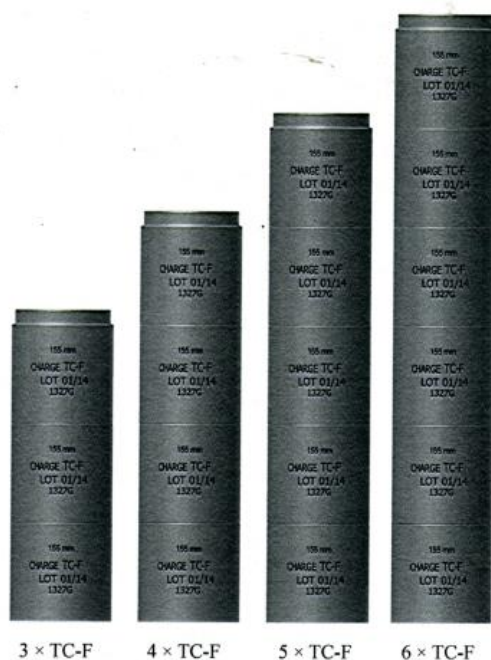
Do składu modułu TC-F wchodzi także samospalająca się łuska, a także pokrywka stanowiąca wodoszczelny kadłub modułu. W środku kadłuba tego modułu zawarty jest ładunek prochowy umieszczony w plastikowym opakowaniu. Pośrodku ładunku prochowego oraz samospalającej się łuski zamieszczony jest zapłonnik ZK-04. Dodatkowo w module umieszczone są symetrycznie inhibitory płomieni, które mają kształt dysków, oraz odmiedzacz. Moduł uszczelniono z obu stron krążkiem z nitroblonki [4].

Tabela 2

Prawidłowa konfiguracja ładunków TC-F

Kompletny ładunek miotający/strefa	3	4	5	6
Kompletacja	3 x TC-F	4 x TC-F	5 x TC-F	6 x TC-F
Zastosowanie	daleka donośność			

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.



Rys. 9. Kompletacja dla modułów TC-F w ładunki

Fig. 9. Completion for TC-F modules in loads

Źródło: Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WLąd. 84/2023, Warszawa 2023.

Należy pamiętać, że naboje z pociskami OFdMKM DV oraz OFdMKM muszą być stosowane tylko i wyłącznie w konfiguracji z 3–6 ładunkami TC-F, co zaprezentowano na rys. 9 [2].

Bibliografia

1. Bazela R., Kuśnierz T., Magier M., Pankowski Z.: Analiza tendencji rozwojowych 155 mm amunicji artyleryjskiej, Czasopismo: Problemy Techniki Uzbrojenia, R. 36, z. 101, Wyd. Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, Warszawa 2007, s. 63-77.
2. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Tabele strzelnicze do strzelania 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM oraz 155 mm nabojami z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV ze 155 mm sh KRAB, WŁąd. 84/2023, Warszawa 2023, 644 strony.
3. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm naboju z pociskiem odłamkowo-burzącym z gazogeneratorem EOFdMKM DV, WŁąd. 75/2019, Warszawa 2019, 69 stron.
4. Ministerstwo Obrony Narodowej, Dowództwo Generalne Rodzajów Sił Zbrojnych: Instrukcja użytkowania 155 mm nabój z pociskiem odłamkowo-burzącym EOFdMKM, Dow. Gen. wewn. 47/2016, Warszawa 2016, 67 stron.
5. Beránek J., Lehký L.: Bi-modular Charge System for 155 mm Calibre Ammunition, Problems of Mechatronics, 3(9), 2012, pp. 7-16.

System Bi-modularnych ładunków miotających stosowanych przy wystrzeliwaniu pocisków o kalibrze 155 [mm]

Słowa kluczowe: system Bi-modularny, ładunki miotające, 155 [mm], haubica, BC-E, TC-F

Streszczenie: W artykule omówiono systemy Bi-modularnych ładunków miotających, które są stosowane podczas wystrzeliwania z haubic pocisków o kalibrze 155 [mm]. Dokonano charakterystyki modułowych systemów ładunków miotających BMCS z ich podziałem na ładunki BC-E oraz ładunki TC-F. Wykonano także analizy ich kompletacji oraz konfiguracji pod kątem użycia do strzelań nabojami z pociskami OFdMKM i OFdMKM DV, które mają zastosowanie m.in. w armatohaubicy KRAB.

Bi-modular propelling charge system used in the launch of 155 [mm] calibre projectiles

Keywords: Bi-modular system, propelling charges, 155 [mm], howitzer, BC-E, TC-F

Abstract: This paper discusses Bi-modular propelling charge systems that are used when firing 155 [mm] calibre projectiles from howitzers. A characterisation of BMCS modular propelling charge systems with their division into BC-E charges and TC-F charges is made. Analyses of their completions and configurations in terms of applications for firing cartridges with OFdMKM and OFdMKM DV projectiles, which are used, among others, in the KRAB howitzer, were also performed.

Paweł Radzik⁸¹, Kamil Dworak⁸², Mariusz Galiński⁸³

Analiza parametrów pracy wahaczy hydropneumatycznych w stanach symulowanych usterek w celu określenia założeń do budowy układu przewidywania stanów awaryjnych

1. Wstęp

Pojazdy gaśnicowe są poddawane obciążeniom dynamicznym, które wynikają z oddziaływania gaśnicy i zwieszania na podłoże. Siły tego typu mogą mieć negatywny wpływ na osiągi pojazdu, stąd pojazdy gaśnicowe są relatywnie często wyposażone w rozbudowany system zawiesznień. Podstawowym wymaganiami dla układu zawieszenia pojazdów gaśnicowych są dobre właściwości dynamiczne, które umożliwiają przemieszczanie się pojazdu w trudnym terenie [1].

W przypadku bojowych pojazdów gaśnicowych zawieszenie stanowi podstawowy element pojazdu, który ma za zadanie absorbować siły powstające podczas strzału z armat średniego i dużego kalibru. Podczas wystrzału powstają siły odrzutu, które są przenoszone kolejno poprzez czopy armaty, kadłub, podwozie pojazdu na zawieszenie. Siły te powinny zostać stłumione w jak największym stopniu, aby zapewnić stabilizację pojazdu, co wpływa na celność prowadzenia ognia w warunkach walki bezpośredniej. Od jakości układu zawieszenia zależą także maksymalna prędkość pojazdu w różnych warunkach terenowych, manewrowość, niezawodność oraz trwałość wyposażenia czołgu [2].

Zawieszenie pojazdów gaśnicowych ze względu na specyfikę terenu, w jakim się poruszają, oraz samą masę i rozmiar pojazdu musi spełniać wiele wymogów jakościowych. Ich trwałość oraz odporność na uszkodzenia są jednymi z najbardziej znaczących parametrów. Prowadzenie testów na obiektach docelowych jest znacząco utrudnione ze względu na koszty prowadzenia i samą dostępność w pełni wyposażonych pojazdów. Dlatego badania prowadzone są na stanowiskach testowych, pozwalających na zasymulowanie naturalnej pracy elementu. Niniejszy artykuł przedstawia sposób prowadzenia testów, mający na celu opracowanie układu detekcji stanów awaryjnych wahaczy hydropneumatycznych.

2. Zaprojektowanie badania

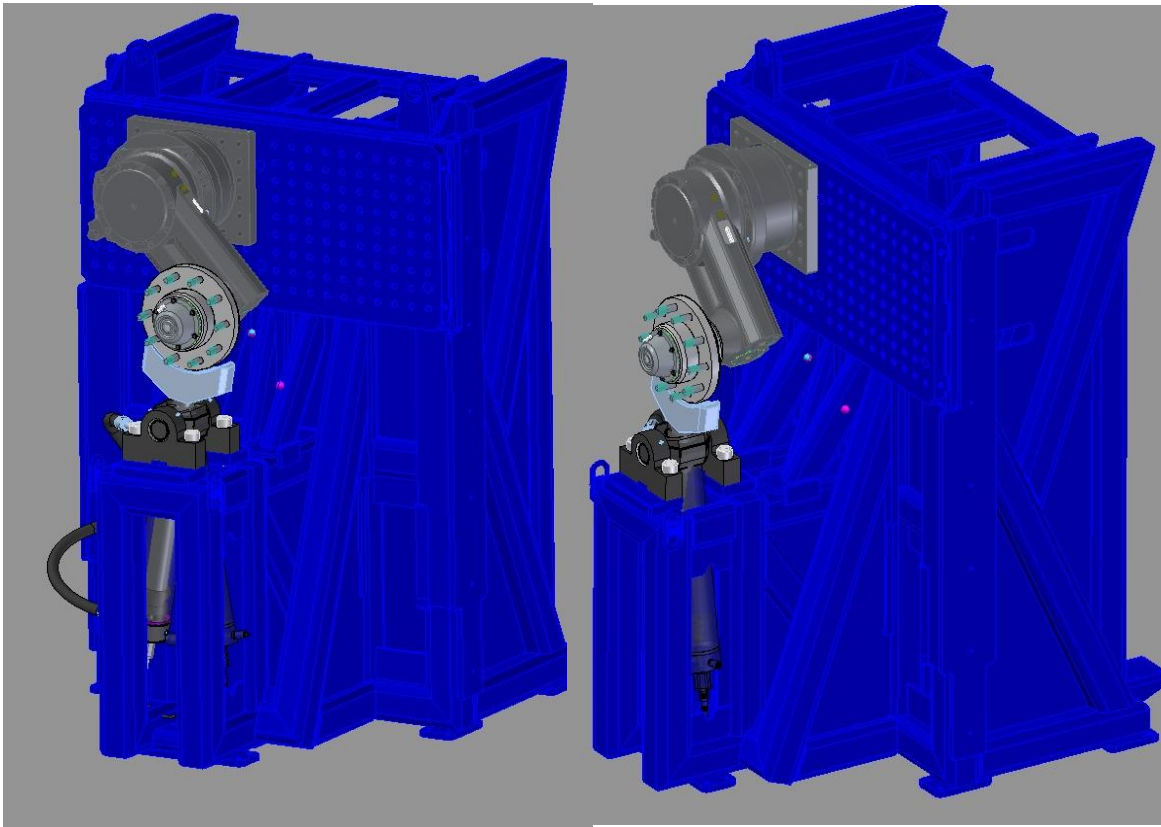
Osiągi wahacza w postaci charakterystyki tłumienia reprezentowane są przez siłę, jaką generuje koło na podłoże w określonej pozycji ugięcia. Ze względu na łatwość i dokładność

⁸¹ Pawel.Radzik@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

⁸² Kamil.Dworak@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

⁸³ Mariusz.Galinski@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

wykonania pomiarów do rejestracji osiągów posłuży ciśnienie azotu w odniesieniu do ugięcia wahacza. Badanie zostanie wykonane na stanowisku badawczym typu H+Z 1619.75-000-00-1.0. Stanowisko to umożliwi wykonanie cyklu ugięcia i odbicia wahacza hydropneumatycznego. Model stanowiska z zabudowanym wahaczem hydropneumatycznym prezentuje rysunek 1.



Rys. 1. Model stanowiska z zabudowanym wahaczem hydropneumatycznym WHP 35

Fig. 1. Model of test stand with built-in WHP 35 hydropneumatic suspension unit

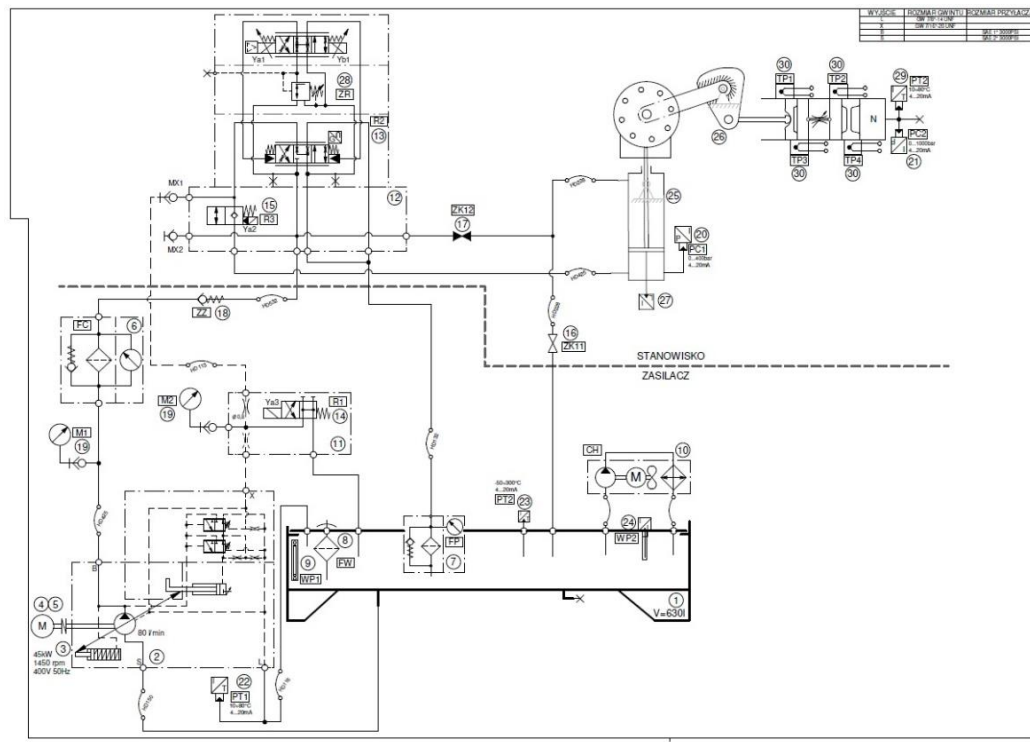
Źródło: Opracowanie własne

Stanowisko wykorzystuje cylinder hydrauliczny jako element, który oddziałuje na piastę wahacza, powodując ruch ugięcia wahacza. Ruch odbicia realizowany jest przez sam wahacz na zasadzie energii zgromadzonej w komorze azotowej przez sprężenie azotu do wysokiego ciśnienia.

Dane techniczne stanowiska prezentują się następująco:

1. Pojemność nominalna zbiornika 630 dm^3
2. Typ pompy PA10VS071DFLR/31RPPA42N00
3. Wydajność pompy $71 \text{ cm}^3/\text{obr}$

4. Maksymalne ciśnienie pracy układu 250 barów
5. Typ silnika elektrycznego PA10VS071DFLR/31RPPA42N00
6. Napięcie zasilania silnika elektrycznego 3x400 V – 50 Hz
7. Moc silnika elektrycznego 45 kW
8. Napięcie zasilania elementów sterowniczych 24 V – DC
9. Napięcie zasilania silnika chłodnicy 400 V
10. Rodzaj czynnika roboczego olej hydrauliczny mineralny
11. Optymalna lepkość czynnika 46 mm²/s
12. Filtracja 6 μm
13. Optymalny zakres temperatur oleju 40÷55°C
14. Dopuszczalny zakres temperatury oleju 20÷70°C
15. Zakres temperatury otoczenia -15°C÷35°C
16. Maksymalny poziom głośności 85 dB(A)



Rys. 2. Schemat stanowiska testowego H+Z
 Fig. 2. Hydraulic diagram of the H+Z test rig
 Źródło: Opracowanie własne

Stanowisko do badania tłumików hydropneumatycznych H+Z1619.75-1.0 przeznaczone jest do wyznaczania charakterystyki ciśnienia azotu od pozycji wahacza hydropneumatycznego.

Pompa tłoczkowa (rys. 2, poz. 2) zasysa olej hydrauliczny ze zbiornika (poz. 1) i tłoczy go przez filtr ciśnieniowy (poz. 6) i zawór zwrotny (poz. 18) do rozdzielacza proporcjonalnego (poz. 13) i zaworu redukcyjnego (poz. 28). Przerobienie rozdzielacza proporcjonalnego (poz. 13) umożliwia rozpoczęcie cyklu pracy siłownika (poz. 25) i wahacza (poz. 26), po zakończeniu cyklu olej trafia do zbiornika (poz. 1) przez filtr spływowy (poz. 7). Zawór kulowy (poz. 17) normalnie jest w pozycji zamkniętej, otwiera się wyłącznie w sytuacji, gdy potrzeba awaryjnie wsunąć siłownik (poz. 25), następnie olej wraca do zbiornika (poz. 1) przez otwarty zawór kulowy (poz. 16).

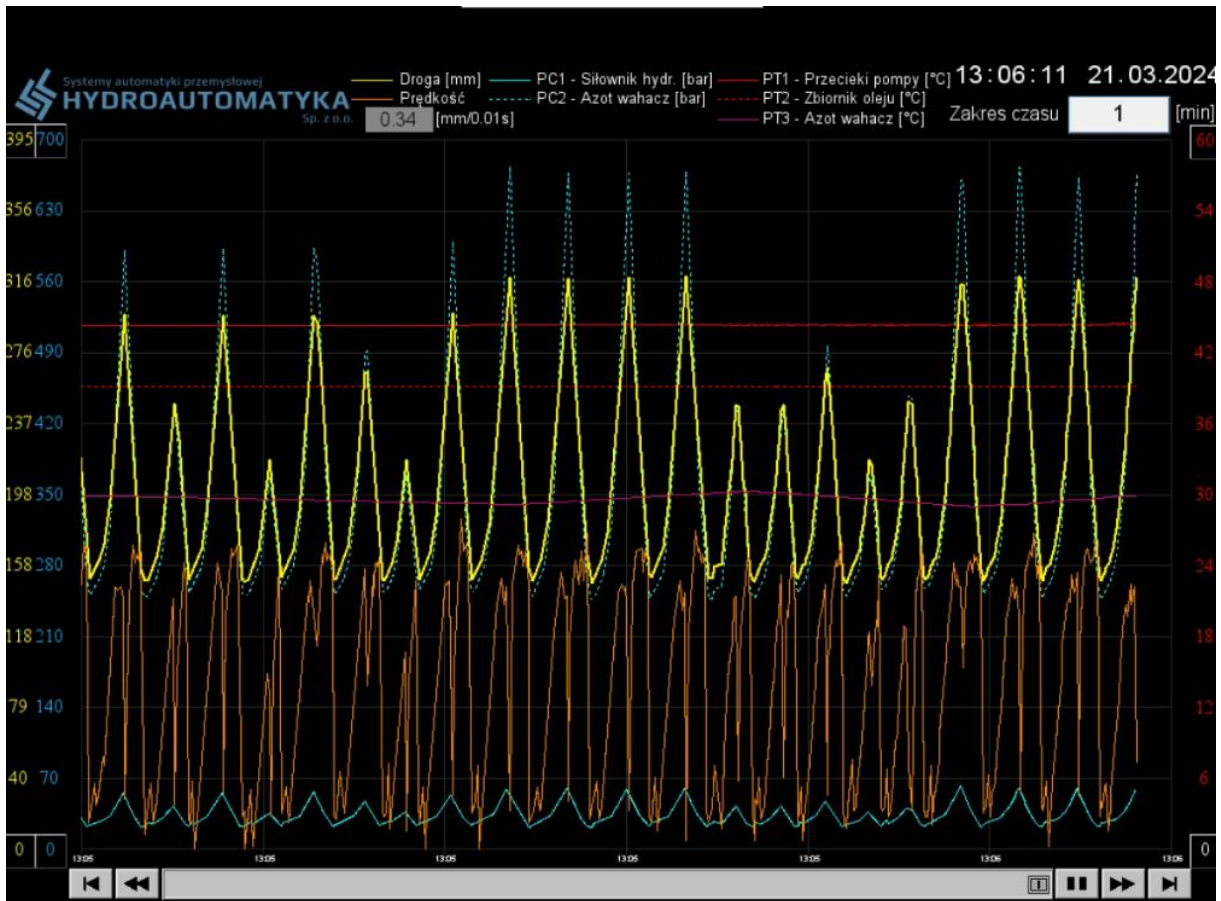
Przecieki z pompy tłoczkowej (poz. 2) z kontrolą temperatury za pomocą przekaźnika temperatury (poz. 22) kanałem L są kierowane do zbiornika (poz. 1). Opcjonalnym elementem układu jest chłodnica (poz. 10) uruchamiana po przekroczeniu optymalnej temperatury pracy układu. Zespół zbiornika wyposażony jest w czujnik temperatury (poz. 23), optyczny wskaźnik poziomu oleju (poz. 9) oraz elektroniczny wskaźnik poziomu oleju (poz. 24) mający za zadanie monitorować poziom oleju.

Jeśli poziom oleju spadnie poniżej stanu awaryjnego (lustro oleju w zbiorniku zbliży się do dolnej widocznej krawędzi w optycznym wskaźniku), należy olej uzupełnić; w przypadku zadziałania elektrycznej sygnalizacji poziomu minimalnego oleju układ automatyki powinien kategorycznie i bezzwłocznie odciąć napięcie silników elektrycznych oraz grzałek oleju. Zabrania się kategorycznie włączać napęd pompy hydraulicznej przy niewidocznym lustrze oleju w optycznym wskaźniku poziomu oleju, gdyż może to doprowadzić do zatarcia pompy hydraulicznej.

Zbiornik wyposażono w filtr wlewowo-napowietrzający (poz. 8) pomagający utrzymać czystość wlewanego oleju, odpowiada on również za wymianę powietrza pomiędzy zbiornikiem a otoczeniem, tak by w zbiorniku panowało ciśnienie zbliżone do atmosferycznego.

Stanowisko do badania wahaczy hydropneumatycznych H+Z1619.75-1.0 pozwala na monitorowanie i rejestrację w trybie ciągłym następujących parametrów:

- ciśnienia azotu przez przetwornik ciśnienia,
- drogi na siłowniku przez przetwornik drogi,
- ciśnienia na stronie tłokowej cylindra hydraulicznego przez przetwornik ciśnienia,
- temperatury azotu w komorze azotowej wahacza przez przetwornik temperatury.



Rys. 3. Wykres z rejestracją parametrów z pulpitu stanowiska H+Z
 Fig. 3. A chart with registration of parameters from the H+Z stand desktop
 Źródło: Opracowanie własne

Do pomiarów ciśnienia zastosowano przetwornik ciśnienia typu PA-23SY, który może działać w zakresie 0-1000 barów o dokładności wskazań $\pm 0,25\%$ FS.

Do pomiarów drogi zastosowano przetwornik drogi typu BTL7-E100-M0550-B-S32 o dokładności wskazań $\pm 0,01\%$ FS

Stanowisko wyposażone jest w specjalny system do sterowania i rejestracji parametrów, oparty na sterowniku typu PLC. System sterowania umożliwia programowanie pożądanych parametrów przeprowadzonego badania, w tym liczbę i rodzaj wykonywanych cykli pracy.

Parametry testów wahacza przedstawia tabela 1.

Cyklogram testów wahacza WHP35

Lp.	Przeszczenie piasty (mm)	Kąt przeszczenia (°)	Prędkość (m/s)	Częstotliwość (Hz)	Liczba cykli
1	50	8,24	0,156	1,56	1000
2	100	15,92	0,156	0,78	500
3	150	23,25	0,156	0,52	300
4	200	30,38	0,156	0,39	150
5	250	37,43	0,156	0,31	50

Źródło: Opracowanie własne

Plan wykonywania badań jest następujący:

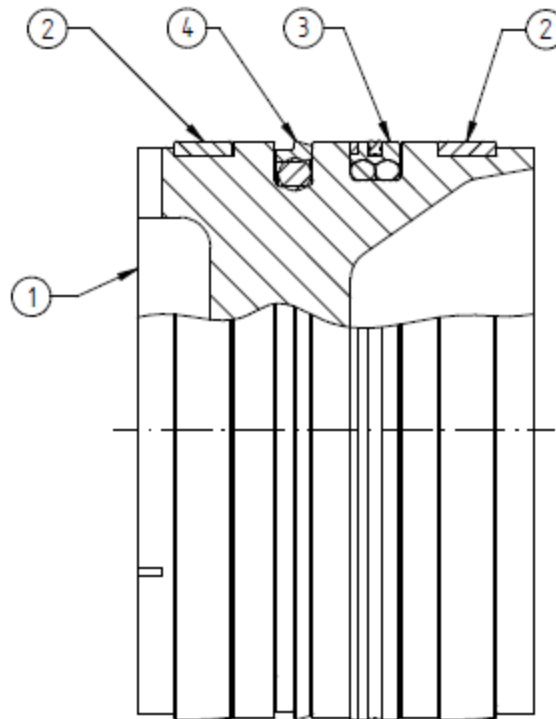
1. Montaż wahacza z uszkodzonym elementem.
2. Sprawdzenie charakterystyki wahacza bezpośrednio po montażu.
3. Wykonanie na wahaczu testów zgodnie z parametrami zamieszczonymi w tabeli 1.
W sumie 2000 cykli ugięcia i odbicia o różnym zakresie ruchów.
4. Sprawdzenie charakterystyki wahacza po zakończonych testach ruchowych.
W przypadku identyfikacji spadku ciśnienia minimum 30% w komorze azotowej nastąpi przerwanie cykli badawczych i wykonanie sprawdzenia charakterystyki wahacza.

3. Badania i testy wahaczy z symulowanymi usterkami

Symulowana usterka nr 1: Uszkodzenie uszczelnienia tłoka pływającego

Uszczelnienie tłoka pływającego pełni istotną funkcję, oddziałując komorę olejową od komory gazowej. Poddawane jest ono oddziaływaniu wysokiego ciśnienia, które w przypadku dynamicznych ruchów wahacza może krótkotwale dochodzić do 800 barów.

Budowę tłoka przedstawiono na rysunku 3. Tłok (poz. 1) ma dwa pierścienie prowadzące (poz. 2), jedno uszczelnienie przeznaczone do uszczelniania azotu (pos. 3) oraz jedno uszczelnienie przeznaczone do uszczelniania oleju (poz. 4).

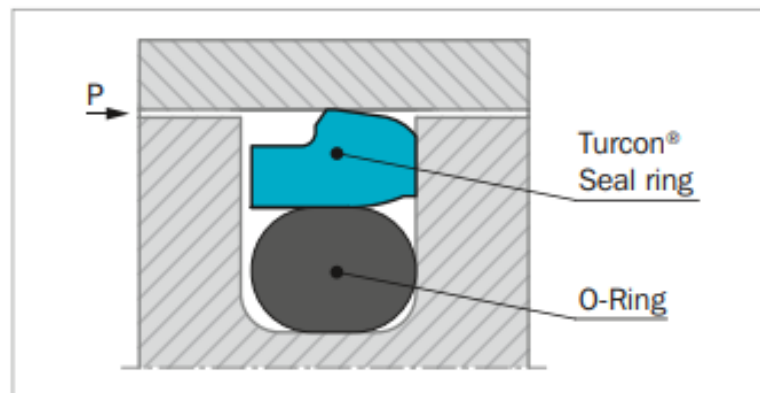


Rys. 4. Budowa tłoka gazowego wahacza WHP35

Fig. 4. WHP35 Hydropneumatic Suspension Unit piston design

Źródło: Opracowanie własne

Pierścień uszczelniający olejowy to uszczelnienie typu Turcon Stepseal 2k producenta Trelleborg. Budowę uszczelnienia obrazuje rysunek 5 .



Rys. 5. Budowa uszczelnienia typu Stepseal 2k

Fig. 5. Construction of the Stepseal 2k seal

Źródło: www.trelleborg.com

Uszczelnienie to składa się z dwóch części. Pierwsza to klasyczne i najbardziej powszechne uszczelnienie o okrągłym przekroju typu o-ring. Pełni ono funkcję wytworzenia wstępnego napięcia na uszczelce profilowanej Turcon Seal ring, która jest drugą składową całego uszczelniania.

Pod wpływem wielokrotnego narastania i opadania ciśnienia wywołanych pracą wahacza z czasem dochodzi do odkształcania się krawędzi, która styka się bezpośrednio z cylindrem. Odkształcenie powoduje, że krawędź dociskająca jest nieregularnych kształtów, co może powodować brak pełnej szczelności takiego uszczelnienia.

Na rysunku 4 widoczna jest uszczelka typu Stepseal 2k, która uległa odkształceniu wskutek długotrwałej pracy. Widoczne są nieregularne kształty krawędzi uszczelniającej, a także miejscowe przewężenia materiału uszczelki.



Rys. 6. Uszkodzone uszczelnienie typu Stepseal 2k

Fig. 6. Damaged Stepseal 2k seal

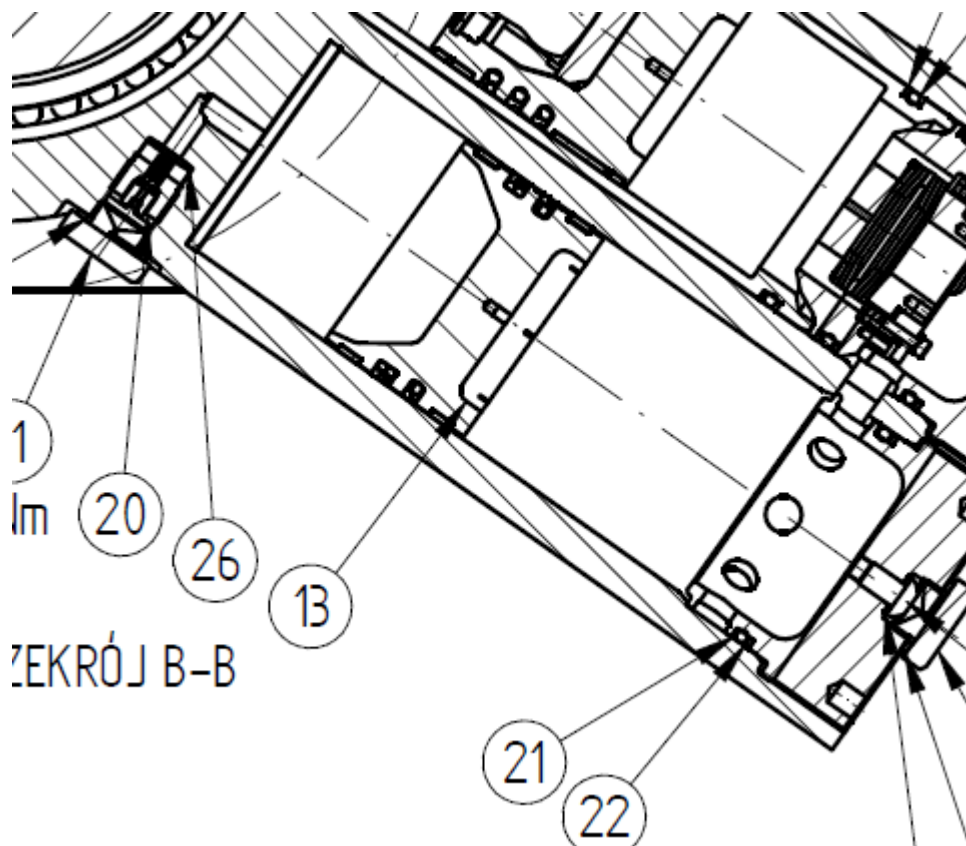
Źródło: Opracowanie własne.

Wyniki badań charakterystyki wahacza bezpośrednio po zamontowaniu na stanowisku testowym i po wykonaniu 2000 cykli ugięcia i odbicia wahacza przedstawiono na rys. 15 i rys. 16. Z przeprowadzonych we wcześniejszym okresie badań wytrzymałościowych wynika, że druga z uszczelek, tj. uszczelnienie typu Turcon AQ-Seal, przeznaczona nominalnie do uszczelniania

azotu, charakteryzuje się większą wytrzymałością i rzadziej ulega uszkodzeniom, stąd w obecnym badaniu nie była ona przedmiotem testów.

Symulowana usterka nr 2: Zarysowana powierzchnia cylindryczna w korpusie

Tłok gazowy oraz tłok olejowy przemieszczają się w korpusie wahacza w ruchu posuwisto-zwrotnym. Podczas przemieszczenia tłoka występuje tarcie uszczelnień oraz pierścieni prowadzących o cylindryczną powierzchnię korpusu. W celu zachowania pełnej szczelności powierzchnia cylindra musi się cechować odpowiednią niską chropowatością. Wymagania rysunkowe to chropowatość $Ra = 0,4$. Rysunek 5 przedstawia przekrój wahacza WHP35 obrazujący sposób zabudowy tłoka gazowego (poz. 13).



Rys. 7. Przekrój wahacza WHP35
 Fig. 7. Cross-section of the WHP35 swing arm
 Źródło: Opracowanie własne.

W wyniku długotrwałej pracy tłoków w cylindrze może wystąpić wytarcie się powierzchni cylindrycznej i tym samym pogorszenie parametru chropowatości powierzchni. W przypadku

powstania rys wzdłużnych prawdopodobna jest utrata szczelności na powierzchni uszczelnienie-metal. W takim wypadku nastąpi spadek osiągow wahacza hydropneumatycznego.

Do badań wykorzystano korpus z uszkodzoną powierzchnią cylindryczną przez rysy wzdłużne.



Rys. 8. Powierzchnia z widocznymi rysami wzdłużnymi

Fig. 8. Surface with visible longitudinal scratches

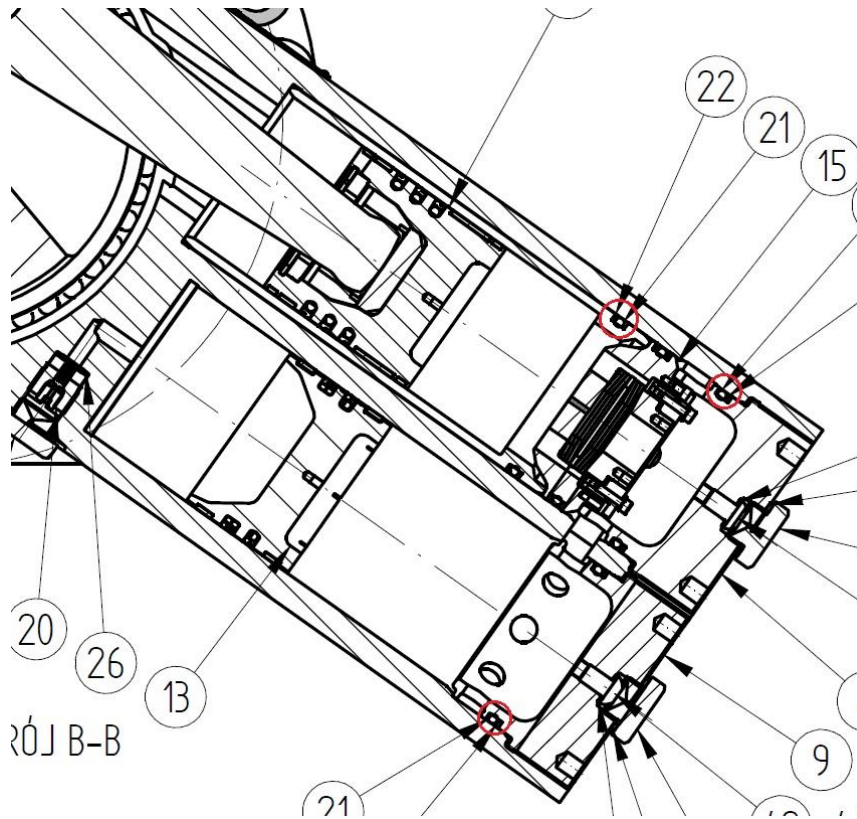
Źródło: Opracowanie własne.

Symulowana usterka nr 3: Uszkodzenie uszczelnienia statycznego typu o-ring

Jedną z typowych usterek jest nieszczelność statycznego uszczelnienia typu o-ring.

Uszczelnienia te nie są w ruchu podczas pracy wahacza, lecz pozostają w jednej pozycji. Mają za zadanie oddzielić komorę wysokociśnieniową (olejową) od komory niskociśnieniowej

(korbowej) oraz zapewnić, by olej nie wydostał się na zewnątrz wahacza. Przykładowe uszczelnienia statyczne zostały zaprezentowane na rysunku 9.

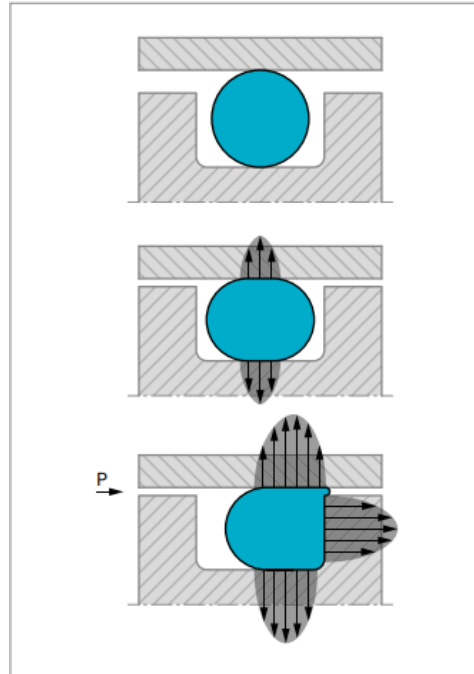


Rys. 9. Uszczelnienia statyczne typu o-ring w wahaczu hydropneumatycznym WHP35

Fig. 9. O-ring static seals in the WHP35 hydro-pneumatic suspension unit

Źródło: Opracowanie własne.

Uszczelnienia statyczne typu o-ring, mimo że nie przemieszają się, są narażone na uszkodzenia. Na rysunku 10 przedstawiono sposób pracy tego typu uszczelnienia. Uszczelnienie bezpośrednio po założeniu w rowek nie jest obciążone. Po montażu w tulei następuje wcisk wstępny o-ringa. Zapewnia on szczelne połączenie w wypadku, gdy na uszczelnienie oddziałuje tylko ciśnienie statyczne. Po wystąpieniu wysokiego ciśnienia następuje rozpięcie uszczelnienia zgodnie z kierunkiem działania ciśnienia.

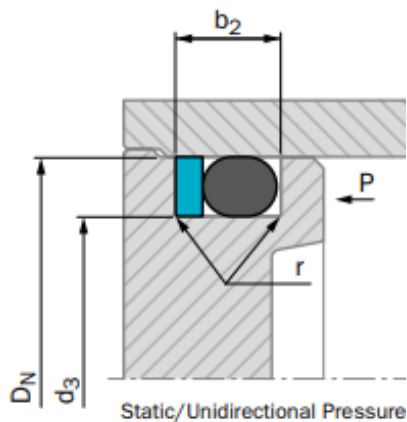


Rys. 10. Sposób pracy uszczelnienia typu o-ring

Fig. 10. How the O-ring seal works

Źródło: www.trelleborg.com

W przypadku oddziaływania wysokiego ciśnienia kluczowe jest, aby szczelina pomiędzy tuleją i elementem uszczelnianym była możliwie jak najmniejsza. Przy wysokich ciśnieniach, powyżej 350 barów, jakie występują w wahaczu hydropneumatycznym, szczelina powinna być nie większa niż 0,03 mm. Przy tak małej szczelinie element pasowany musiałby zostać wykonany bardzo precyzyjnie, by uniknąć ryzyka zatarcia się współpracujących elementów, np. zaślepka olejowa wkręcana do korpusu. Stąd przy dużych ciśnieniach wymagane jest zastosowanie pierścienia podporowego pod uszczelnienie typu o-ring.



Rys. 11. Sposób zabudowy uszczelnienia typu o-ring wraz z pierścieniem podporowym

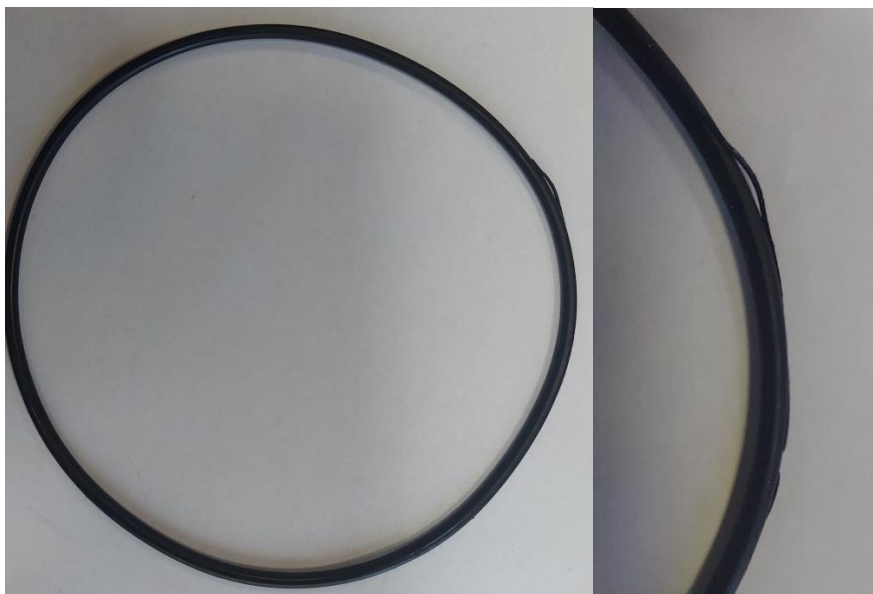
Fig. 11 Method of installing an O-ring seal with a support ring

Źródło: www.trelleborg.com

Pierścień podporowy pasowany jest w rowku uszczelniającym z niewielkim luzem. W przypadku montażu detali istnieje ryzyko uszkodzenia pierścienia podporowego przez jego fragmentaryczne ścięcie. Pierścień ten ze względu na małą grubość i masę jest bardzo wiotki. Podczas montażu jest osadzany na smarze, który ma za zadanie utrzymać go w rowku. Niestety zdarza się że podczas montażu pierścień nieznacznie wysunie się z rowka i zostanie ścięty przez metalową krawędź.

W przypadku konstrukcji wahacza WHP35 po osadzeniu tulei zaślepki komory gazowej lub też olejowej nie ma możliwości sprawdzenia poprawności montażu. W wypadku uszkodzenia pierścienia prowadzącego usterka prawdopodobnie nie ujawni się w początkowej fazie testów. O-ring zapewni szczelność przez pewien czas, jednak ze względu na brak pełnego podparcia i liczne cykle ściskania i rozprężania z czasem może dojść do jego rozerwania i nieszczelności. Nawet niewielki wyciek oleju w postaci kilkunastu mililitrów z komory ciśnieniowej wpłynie w istotny sposób na parametry wahacza.

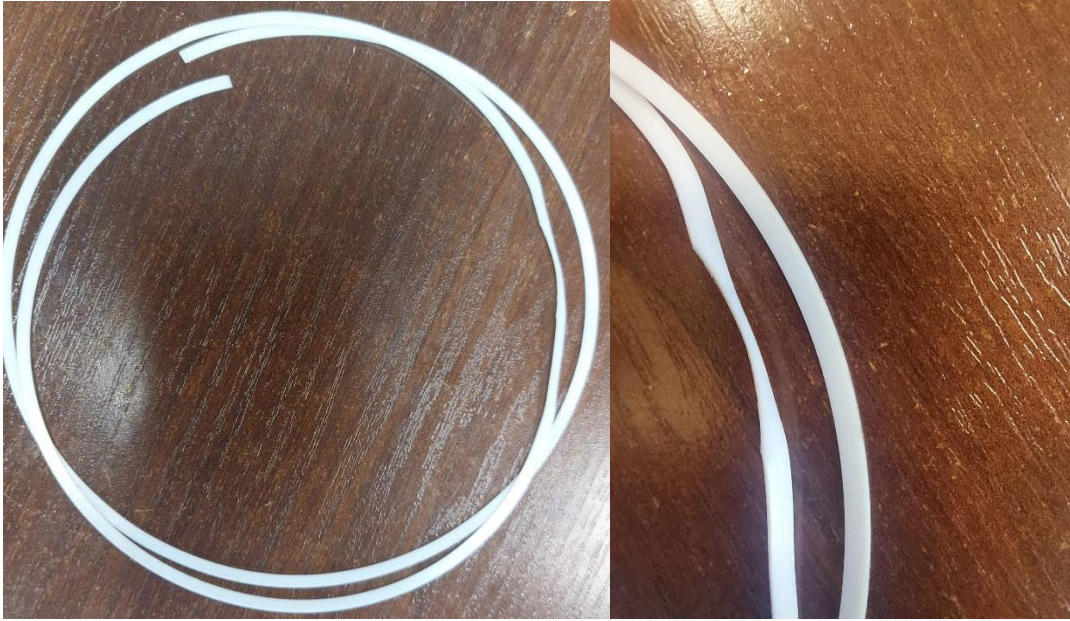
Do celów badawczych wykorzystano pakiet pierścienia podporowego i uszczelniania typu o-ring z widocznym uszkodzeniem jak na rysunkach 12 i 13.



Rys. 12. Uszkodzone uszczelnienie typu O-Ring

Fig. 12. Damaged O-Ring seal

Źródło: Opracowanie własne.



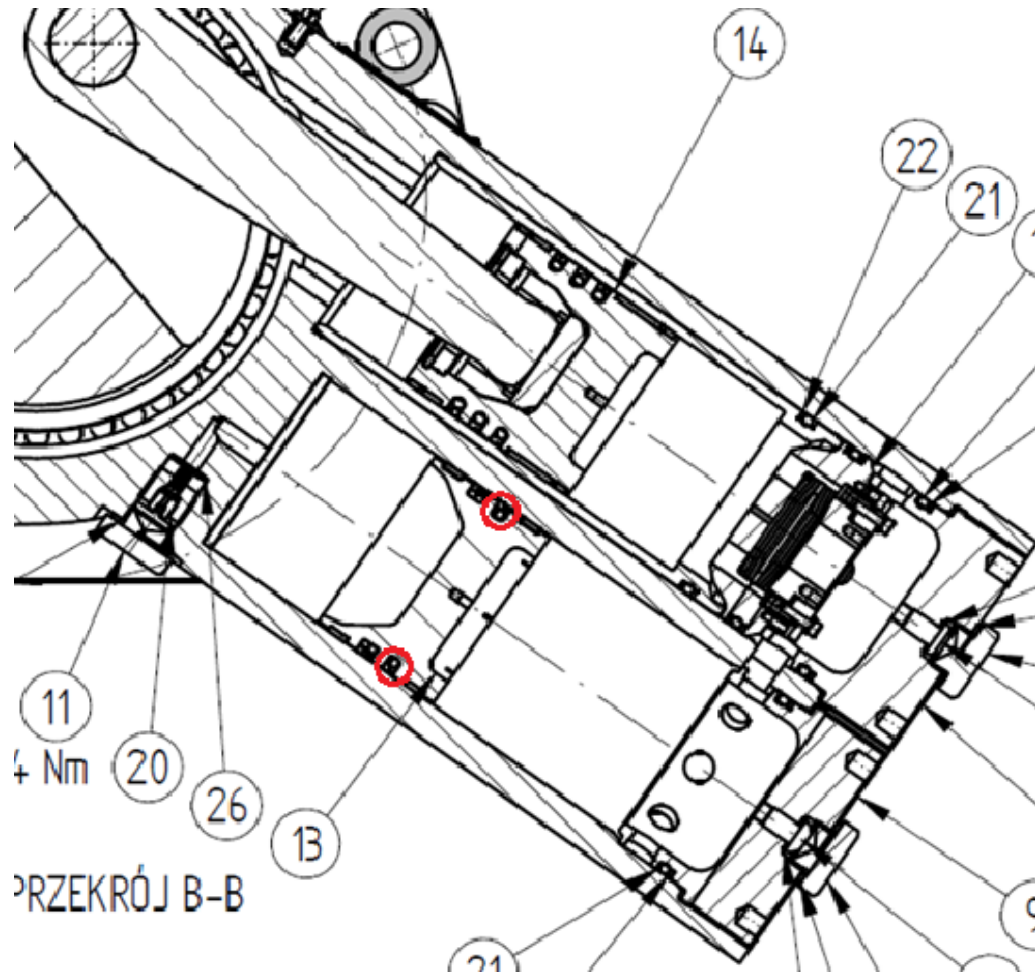
Rys. 13. Uszkodzony pierścień podporowy
Fig. 13. Damaged support ring
Źródło: Opracowanie własne.

4. Wyniki badań

Przy każdej z zasymulowanych usterek przeprowadzono wiele testów mających na celu porównanie parametrów pracy (charakterystyk) bezpośrednio po zmontowaniu układu wahacza oraz po wykonaniu odpowiednio 2000 cykli ugięcia i odbicia. Dzięki temu testowi można określić wpływ uszkodzenia na działanie wahacza oraz stopień postępowania uszkodzenia wraz ze wzrostem liczby wykonanych cykli pracy.

Usterka nr 1:

Uszkodzenie uszczelnienia tłoka pływającego. Miejsce zabudowy uszkodzonej uszczelki zobrazowano na rysunku 14.

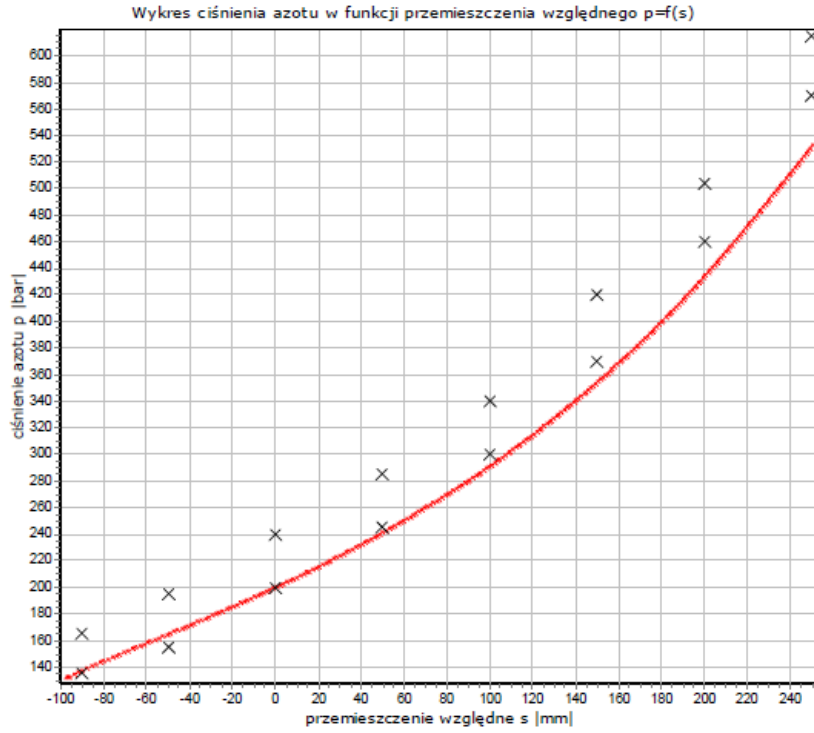


Rys. 14. Przekrój obrazujący miejsce zabudowy uszczelnienia

Fig. 14. Cross-section showing the place where the seal is installed

Źródło: Opracowanie własne.

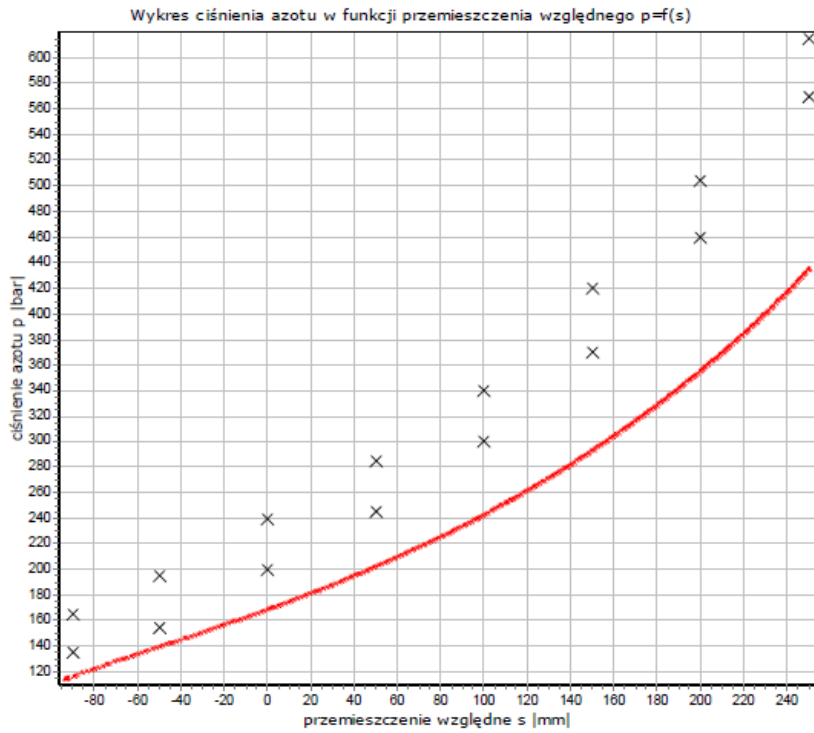
Wyniki badań charakterystyki wahacza bezpośrednio po zamontowaniu na stanowisku testowym i po wykonaniu 2000 cykli ugięcia i odbicia wahacza przedstawiono na rys. 15 i rys. 16.



Rys. 15. Badanie charakterystyki bezpośrednio po zamontowaniu

Fig. 15. Characteristics test immediately after installation

Źródło: Opracowanie własne.



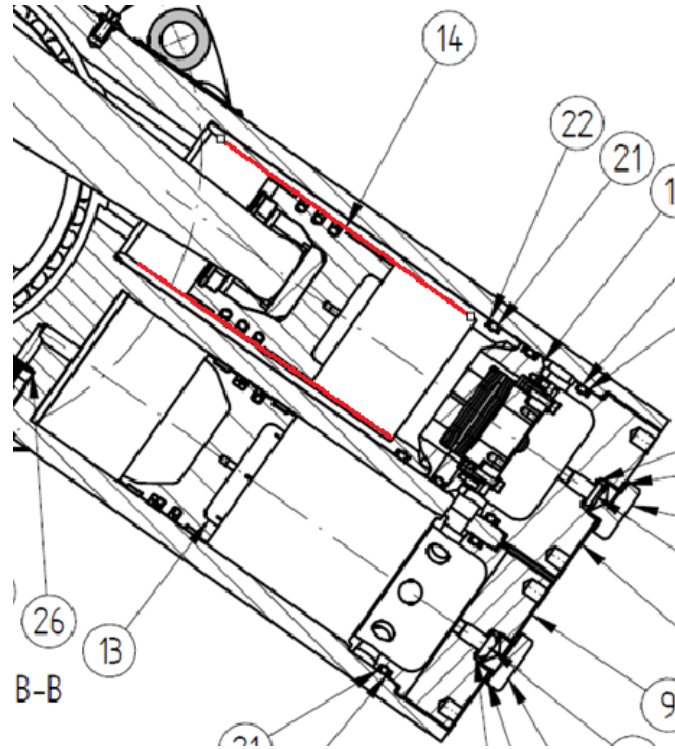
Rys. 16. Badanie charakterystyki po wykonanych 2000 cyklach ugięcia i odbicia

Fig. 16. Characteristics test after 2000 work cycles

Źródło: Opracowanie własne.

Usterka nr 2

Zarysowana powierzchnia cylindryczna w korpusie. Umieszczenie uszkodzonej tulei cylindra zobrazowano na rysunku 17.

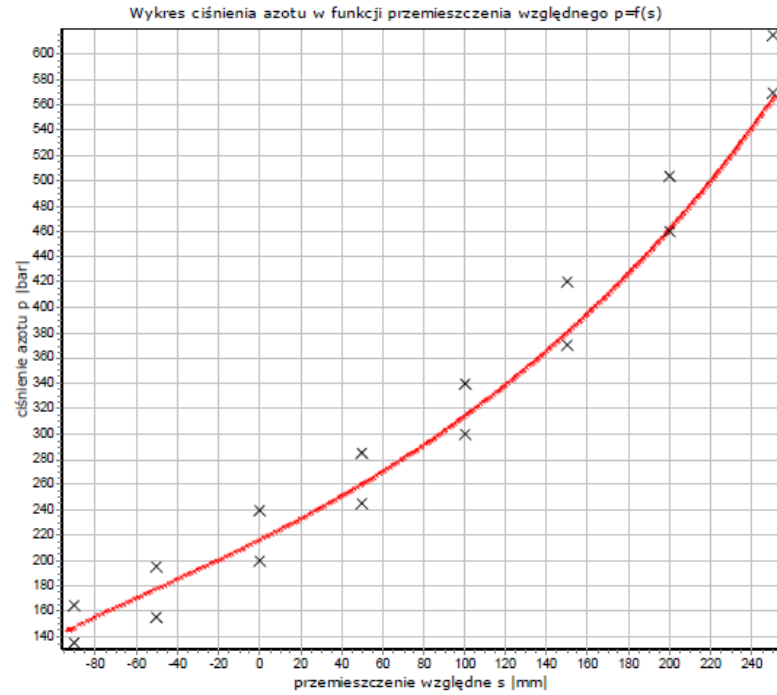


Rys. 17 Przekrój wahacza obrazujący uszkodzoną tuleję cylindryczną

Fig. 17 Cross-section of the wishbone showing the damaged cylindrical sleeve

Źródło: Opracowanie własne.

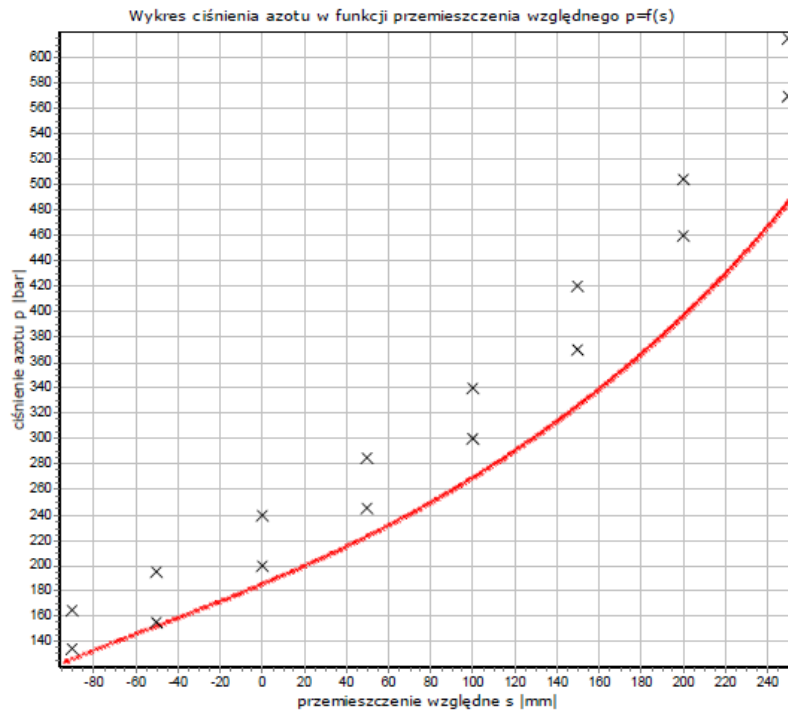
Wyniki badań charakterystyki wahacza bezpośrednio po zamontowaniu na stanowisku testowym i po wykonaniu 2000 cykli ugięcia i odbicia wahacza przedstawiono na rys. 18 i rys. 19.



Rys. 18. Badanie charakterystyki bezpośrednio po zamontowaniu

Fig. 18. Characteristics test immediately after installation

Źródło: Opracowanie własne.



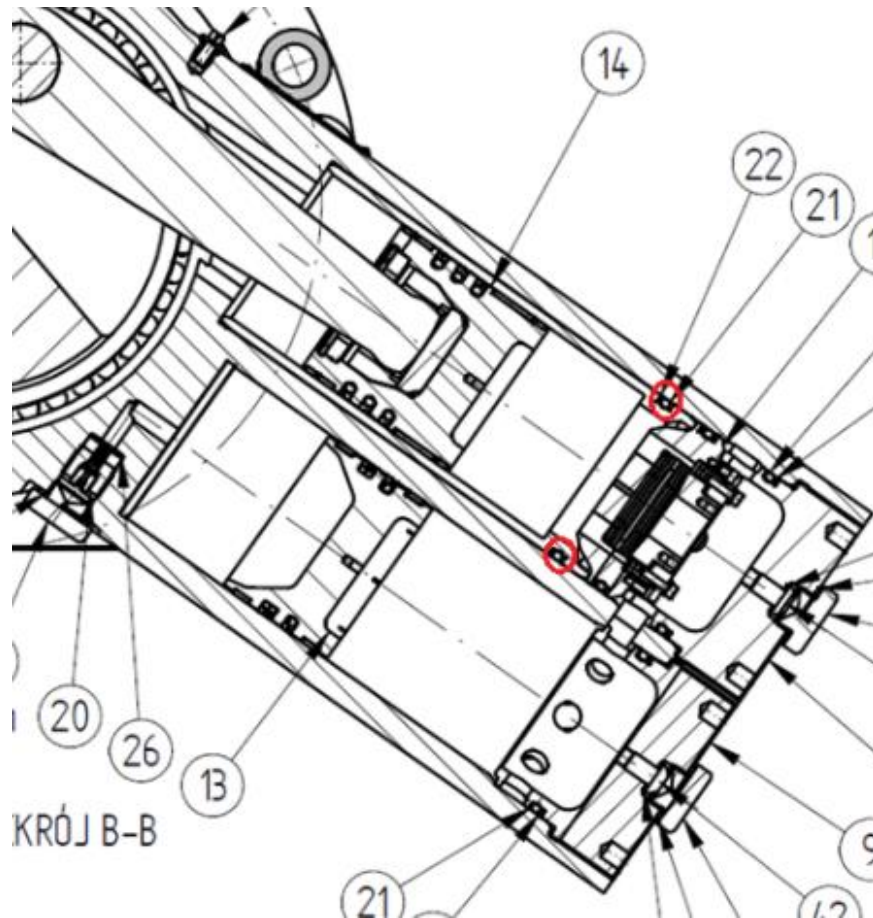
Rys. 19. Badanie charakterystyki po wykonanych 2000 cyklach ugięcia i odbicia

Fig. 19. Characteristics test after 2000 work cycles

Źródło: Opracowanie własne.

Usterka nr 3

Uszkodzenie uszczelnienia statycznego typu o-ring wraz z pierścieniem podporowym. Miejsce zabudowy uszkodzonej uszczelki zobrażowano na rysunku 20.

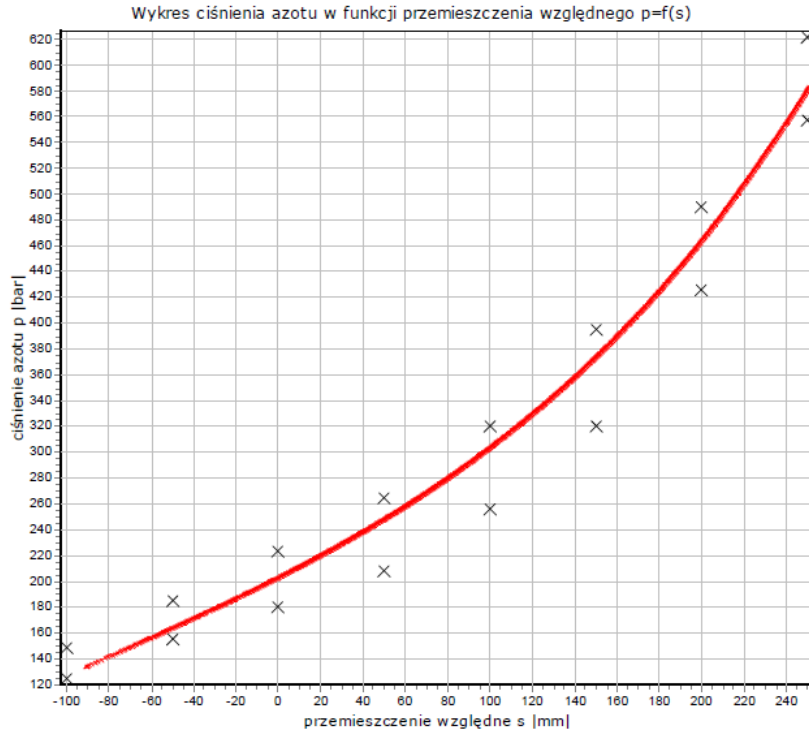


Rys. 20. Przekrój obrazujący miejsce zabudowy uszczelnienia typu o-ring wraz z pierścieniem podporowym

Fig. 20. Cross-section showing the place of installation of the O-ring seal with the support ring

Źródło: Opracowanie własne.

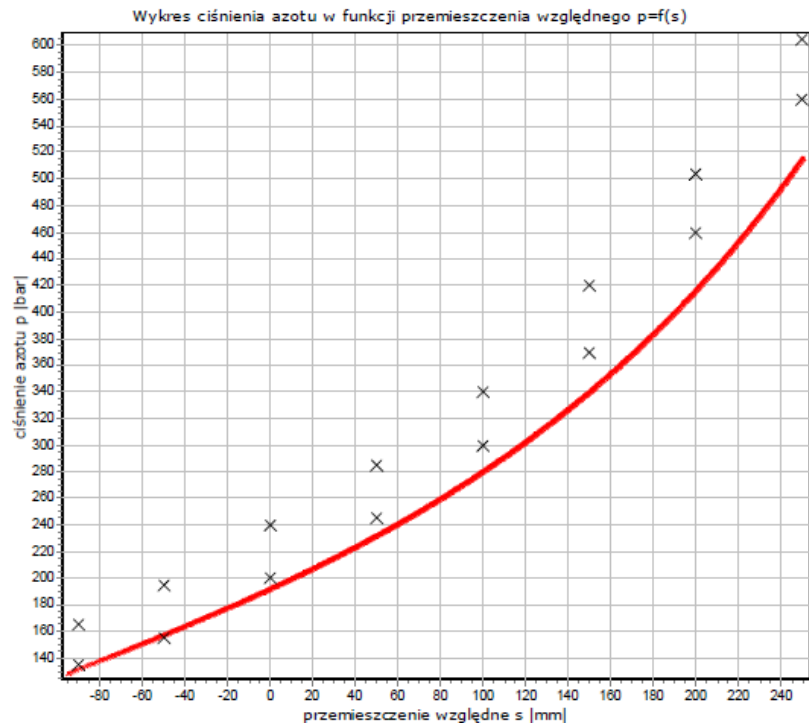
Wyniki badań charakterystyki wahacza bezpośrednio po zamontowaniu na stanowisku testowym i po wykonaniu 2000 cykli ugięcia i odbicia wahacza przedstawiono na rys. 21 i rys. 22.



Rys. 21. Badanie charakterystyki bezpośrednio po zamontowaniu

Fig. 21. Characteristics test immediately after installation

Źródło: Opracowanie własne.



Rys. 22. Badanie charakterystyki po wykonanych 2000 cyklach ugięcia i odbicia

Fig. 22. Characteristics test after 2000 work cycles

Źródło: Opracowanie własne.

5. Wnioski z badań

Analiza wyników badań zasymulowanych stanów awaryjnych nasuwa następujące wnioski:

1. Zasymulowane usterki spowodowały obniżenie charakterystyki wahacza hydropneumatycznego, co potwierdza możliwość identyfikacji stanów awaryjnych wahacza przez pomiar ciśnienia w odniesieniu do jego pozycji.
2. W zależności od zasymulowanej usterki spadek ciśnienia występuje w większym lub w mniejszym stopniu. W przypadku usterki uszczelki olejowej (usterka nr 1) spadek wyniósł 150 barów w skrajnej pozycji wahacza i 30 barów w pozycji statycznej (przemieszczenie równe 0). Dla usterki nr 2, tj. zarysowanej powierzchni cylindrycznej, spadek wyniósł 100 barów w skrajnej pozycji i 15 barów w pozycji statycznej. W przypadku usterki nr 3 (uszkodzenie uszczelnienia typu o-ring) spadek wyniósł 70 barów i 10 barów w pozycji statycznej.
3. Z przeprowadzonych badań najbardziej destruktywne w odniesieniu do spadku parametrów pracy okazało się uszkodzenie uszczelki tłoka pływającego.
4. W przypadku uszkodzenia uszczelnienia statycznego typu o-ring wraz z pierścieniem podporowym spadek wartości paramentów osiągniętych przez wahacz był najmniejszy. Wykrycie tego typu uszkodzenia byłoby możliwe dopiero po znacznym przebiegu pojazdu
5. Wyniki otrzymane podczas badania informują, że parametry pracy wahacza w przypadku różnych typów uszkodzeń są do siebie bardzo zbliżone. Dla przedstawionych w artykule rodzajów usterek trudno jest precyzyjnie określić przyczyny utraty sprawności wahacza.

Bibliografia

1. S. Kciuk, Kształtowanie charakterystyk dynamicznych zawiesznień szybkobieżnych, Radom: Państwowy Instytut Badawczy, 2013.
2. P.W.S. Tomaszewski, Hydropneumatyczne zawieszenie pojazdu gąsienicowego z amortyzacją cierną, Szybkobieżne Pojazdy Gąsienicowe, nr 1, 2016.

Analiza parametrów pracy wahaczy hydropneumatycznych w stanach symulowanych usterek w celu określenia założeń do budowy układu przewidywania stanów awaryjnych

Słowa kluczowe: wahacz hydropneumatyczny, symulowane usterki, predykcja stanów awaryjnych

Streszczenie: W pracy omówiono zagadnienia związane z wahaczami hydropneumatycznymi, które są podstawowym elementem zawieszenia w pojazdach gąsienicowych. Praca zawiera prezentację budowy stanowiska testowego oraz jego schemat wraz z opisaną zasadą działania. Zaprezentowano również wykaz aparatury pomiarowej stanowiska i sposób rejestracji wielkości fizycznych. W dalszej części przedstawiono 3 symulowane usterki wraz z metodologią badania ich wpływu na osiągi wahaczy. Następnie zaprezentowano wyniki z przeprowadzonych badań w postaci charakterystyk ciśnienia od przemieszczenia wahacza. Finalnie omówiono wnioski z badań, które stanowią założenia do budowy układu przewidywania stanów awaryjnych wahaczy.

Analysis of the operating parameters of hydropneumatic suspension unit in simulated fault states in order to determine the assumptions for the construction of a failure prediction system

Keywords: hydropneumatic suspension unit, simulated faults, prediction of faulty states

Summary: The paper discusses issues related to hydropneumatic suspension arms, which are a fundamental component of the suspension system in tracked vehicles. The work includes a presentation of the construction of the test stand and its diagram along with a described operating principle. It also presents a list of measurement equipment at the test stand and the method of recording physical quantities. In the following part, three simulated faults are presented along with the methodology for studying their impact on the performance of the arms. Subsequently, the results of the conducted tests are presented in the form of pressure characteristics vs. arm displacement. Finally, conclusions from the research are discussed, which form the basis for building a predictive system for the identification of faulty states of the arms.

Wioleta Rakowska⁸⁴, Magdalena Jarzyńska⁸⁵

Komercjalizacja w perspektywie finansowej: trendy, wyzwania i możliwości

WSTĘP

W dzisiejszym dynamicznym i nieustannie zmieniającym się środowisku biznesowym komercjalizacja innowacji odgrywa kluczową rolę w osiąganiu sukcesu na rynku. Wraz z nadejściem Przemysłu 4.0, który charakteryzuje się głębokimi przemianami technologicznymi i społecznymi, procesy komercjalizacji stają się coraz bardziej złożone i wymagają nowych perspektyw finansowych.

Erę Przemysłu 4.0 cechuje wiele innowacji technologicznych, takich jak sztuczna inteligencja, Internet rzeczy, robotyka czy blockchain, które mają ogromny potencjał transformacyjny dla przedsiębiorstw i branż. Te technologie rewolucjonizują sposoby produkcji, zarządzania łańcuchem dostaw, interakcji z klientami oraz procesy biznesowe jako całość. W kontekście komercjalizacji Przemysł 4.0 otwiera nowe możliwości wykorzystania innowacji w celu generowania wartości dla klientów i osiągnięcia przewagi konkurencyjnej.

Celem niniejszej publikacji jest dokonanie analizy oraz przedstawienie nowych perspektyw finansowych w procesie komercjalizacji w erze Przemysłu 4.0. W ramach publikacji zostaną omówione obecne trendy rynkowe i technologiczne, tradycyjne i nowatorskie metody finansowania innowacji, rola inwestorów oraz alternatywne formy pozyskiwania kapitału. Ponadto publikacja przedstawi praktyczne przykłady udanych i nieudanych komercjalizacji oraz wnioski dotyczące przyszłości komercjalizacji w kontekście zmieniających się trendów i perspektyw finansowych. Ostatecznie artykuł wskaże na sugestie dla przedsiębiorców, inwestorów i badaczy dotyczące wykorzystania nowych perspektyw finansowych w procesie komercjalizacji, aby pomóc im osiągnąć sukces w erze Przemysłu 4.0.

Ewolucja Przemysłu 4.0

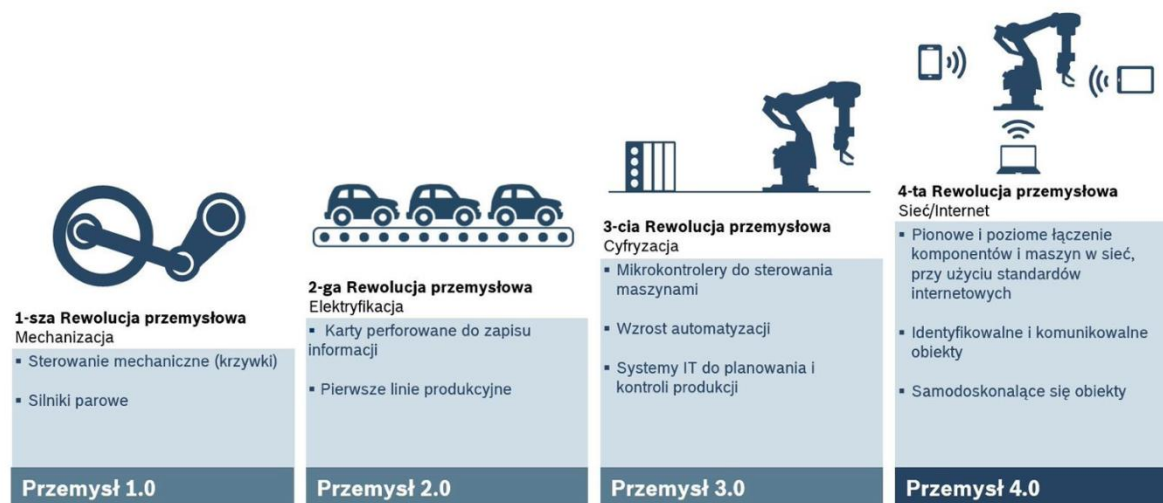
Rewolucja w szerokim znaczeniu to wszelka szybka i głęboka zmiana [1]. Proces zmian kulturalnych, technologicznych, gospodarczych i społecznych został zapoczątkowany w XVIII wieku. Wiązał się on z przekształceniem od gospodarki opartej na rolnictwie oraz

⁸⁴wioleta.rakowska@polsl.pl, Wydział Mechaniczny Techniczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

⁸⁵magdalena.jarzynska@polsl.pl, Wydział Mechaniczny Techniczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

produkcji manufakturowej bądź rzemieślniczej do opierającej się w dużej mierze na mechanicznej produkcji fabrycznej.

Na przestrzeni lat można zidentyfikować cztery fundamentalne zmiany w zasadach funkcjonowania przemysłu.



Rys. 1. Rewolucja przemysłowa

Fig. 1. Industrial Revolution

Źródło: <https://przemysl-40.pl>

1. rewolucja przemysłowa, zwana wiekiem pary – koniec XVIII wieku; wynalezienie i wdrożenie silnika parowego doprowadziło produkcję do ery industrializacji,

2. rewolucja przemysłowa, zwana wiekiem elektryczności – przełom XIX i XX wieku; elektryczność wypiera silniki parowe, powstają linie produkcyjne mogące wytwarzać towary w dużych seriach,

3. rewolucja przemysłowa, zwana wiekiem komputerów – lata 70. XX wieku; ewolucja komputerowa oraz układów przetwarzania danych pozwoliła na sterownie maszynami za pomocą oprogramowania. Dzięki takiej zmianie maszyny stały się bardziej wydajne, precyzyjne i elastyczne. Cyfryzacja umożliwiła osiąganie coraz większej automatyzacji, doprowadziło to do powstania systemów planowania i kontroli, co miało na celu koordynację działań w obrębie produkcji,

4. rewolucja przemysłowa – I dekada XXI wieku; powstała dzięki grupie inicjatywnej Industrie 4.0, zrzeszającej przedstawicieli niemieckiego biznesu, polityki oraz nauki [1]. Nie znajdziemy jednej uniwersalnej definicji Przemysłu 4.0, a definicje wskazują na jego różnokierunkowość. H. von Scheel stworzył system prezentujący 77 megatrendów z podziałem na obszary megatrendów: technologiczne, środowiskowe, regulacyjne, globalizacyjne, gospodarcze, siłę roboczą, demograficzne, konsumenckie. W Polsce W. Paprocki [5] reprezentuje

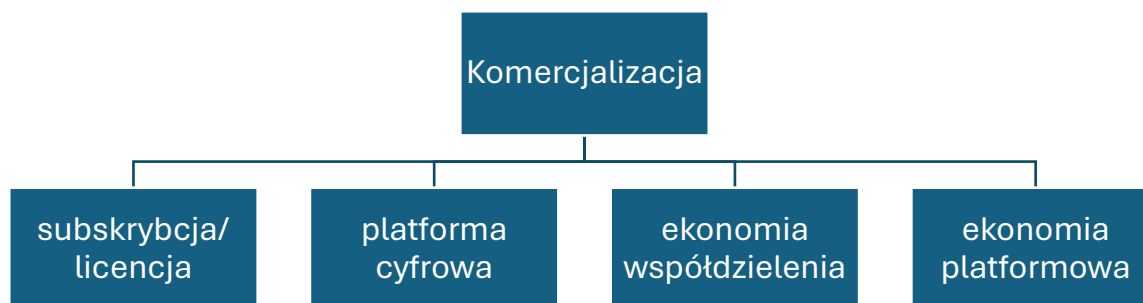
pogląd, że do najważniejszych zmian dąży przede wszystkim usieciowienie działalności stref gospodarczej i pozagospodarczej.

Pełna automatyzacja procesów produkcyjnych obejmuje organizację produkcji oraz uwzględnia potrzeby rynku na produkty o konkretnych parametrach. Tworzone są sieci i komunikacja między nimi. Wymiana danych to najważniejszy czynnik w osiąganiu celów Przemysłu 4.0: samokontroli produkcji i optymalizacji całego łańcucha wartości. Można podejmować i dostosowywać odpowiednio produkcję przez wartościowe decyzje, jeśli osoby zaangażowane w proces będą dysponowały odpowiednimi danymi w odpowiednim czasie. W świecie Przemysłu 4.0 wszystkie systemy stale wymieniają dane z odpowiednimi stacjami zdalnymi.

DZISIEJSZE TRENDY W KOMERCJALIZACJI

Analiza obecnych trendów technologicznych i rynkowych ma znaczący wpływ na proces komercjalizacji. Umożliwia ona: identyfikację nowych możliwości biznesowych wynikających z rozwoju technologicznego i zmiany na rynku, dostosowanie strategii komercjalizacji do zmieniających się warunków technologicznych i rynkowych, zwiększenie konkurencyjności przez szybsze wprowadzenie innowacji na rynek oraz minimalizację ryzyka inwestowania w przestarzałe technologie lub rozwiązania nieatrakcyjne dla klientów, a także pozyskanie finansowania inwestorów zainteresowanych innowacyjnymi przedsięwzięciami, wykorzystującymi najnowsze technologie, odpowiadające na trendy rynkowe.

W erze Przemysłu 4.0 zaobserwować można dynamiczny rozwój nowych modeli biznesowych, które rewolucjonizują sposób, w jaki produkty i usługi są komercjalizowane. Modele biznesowe oparte na subskrypcjach, platformach cyfrowych, ekonomii współdzielenia (sharing economy) czy ekonomii platformowej zdobywają coraz większą popularność (rys. 1).



Rys. 2. Elementy procesu komercjalizacji
 Fig. 2. Elements of the commercialization process
 Źródło: opracowanie własne

Inwestorzy oraz fundusze zainteresowani są innowacyjnymi przedsięwzięciami, które wykorzystują najnowsze technologie i odpowiadają na aktualne potrzeby rynkowe.

Firmy coraz częściej przekształcają swoje podejście do generowania dochodów przez oferowanie usług opartych na abonamentach, udostępnianie platform, na których inni mogą tworzyć i sprzedawać własne produkty, oraz przez wykorzystanie potencjału dzielenia się zasobami, np. flotą samochodów czy przestrzenią biurową. Ponadto modele biznesowe oparte na technologii blockchain oraz inteligencji zbiorowej (collective intelligence) zyskują na popularności, umożliwiając tworzenie zdecentralizowanych platform, które eliminują potrzebę pośredników i umożliwiają bezpieczną wymianę, np. bitcoin, Wikipedia, Uber, etsy lub Netflix.

PERSPEKTYWY FINANSOWE W KOMERCJALIZACJI

Tradycyjne metody finansowania innowacji obejmują finansowanie własne, kredyty bankowe oraz kapitał pożyczkowy. Firmy mogą korzystać z własnych zasobów finansowych lub pozyskiwać kredyty bankowe na rozwój swoich innowacyjnych projektów. Jednak w erze Przemysłu 4.0 pojawiają się również nowatorskie metody finansowania, takie jak inwestycje venture capital, crowdfunding, tokenizacja aktywów czy programy akceleracyjne. Inwestorzy i przedsiębiorcy mają coraz większy dostęp do różnorodnych instrumentów finansowych, które umożliwiają pozyskanie kapitału na rozwój innowacji.

Finansowanie innowacji można podzielić w zależności od fazy rozwoju innowacji, od pomysłu na produkt lub usługę po komercjalizację i skalowanie. Poniżej znajduje się pogrupowanie finansowania innowacji.

Tab. 1 Finansowanie według faz innowacji

Faza badawczo-rozwojowa	Faza wdrożeniowa	Faza wzrostu i skalowania
<i>Dotacje i granty badawcze</i> Środki finansowe udzielane przez agencje rządowe, organizacje non profit lub instytucje akademickie w celu wsparcia badań naukowych i rozwoju technologicznego.	<i>Crowdfunding</i> Pozyskiwanie funduszy od dużej liczby osób przez platformy crowdfundingowe, które mogą obejmować donacje, pożyczki lub inwestycje w zamian za udziały lub inne korzyści.	<i>Finansowanie private equity</i> Inwestycje w firmę z wykorzystaniem kapitału własnego i długu, zwykle w celu finansowania ekspansji lub przejęć.
<i>Kapitał własny (angel investors)</i>	<i>Pożyczki bankowe</i> Tradycyjne kredyty i pożyczki oferowane przez	<i>Inwestycje spółek publicznych</i>

Osoby prywatne lub inwestorzy aniołowie, którzy inwestują swoje własne środki w początkowym stadium rozwoju przedsięwzięcia	instytucje finansowe na cele związane z wdrożeniem innowacji.	Pozyskiwanie kapitału przez emisję akcji na publicznym rynku kapitałowym w celu finansowania dalszego wzrostu i rozwoju.
<i>Kapitał podwyższenia</i> (venture capital): Inwestorzy VC specjalizujący się w udzielaniu finansowania wysokiego ryzyka w zamian za udziały w firmie w fazie zaawansowania pomysłu.	<i>Inwestycje korporacyjne</i> Inwestycje ze strony korporacji, które mogą obejmować partnerstwa strategiczne, joint venture lub inwestycje w zamian za dostęp do nowych technologii.	<i>Długoterminowe umowy</i> Umowy z partnerami biznesowymi lub klientami, które zapewniają stabilne przepływy finansowe na dłuższy okres, co umożliwia dalsze inwestycje i rozwój.

Źródło: opracowanie własne

Podział finansowania innowacji według faz innowacji pomaga zrozumieć różnorodne źródła finansowania dostępne dla firm na różnych etapach ich rozwoju. Każda z tych faz wymaga specyficznego podejścia do pozyskiwania środków finansowych oraz dostosowania strategii finansowania do aktualnych potrzeb i celów innowacyjnych przedsięwzięcia.

Venture capital (VC) to inwestycje długo- i średnioterminowe w przedsiębiorstwa prywatne we wczesnych fazach rozwoju. VC to forma finansowania innowacji wysokiego ryzyka udzielana przez specjalistyczne fundusze inwestycyjne. Inwestorzy VC dostarczają kapitał, know-how oraz sieć kontaktów niezbędnych do rozwoju i skalowania innowacyjnych przedsięwzięć. Fundusze VC mają zazwyczaj strategię wyjścia, czyli plan, jak zrealizować swoje inwestycje i uzyskać zwroty z udziałów w spółkach portfelowych. Może to obejmować sprzedaż udziałów innym inwestorom, wyjście na giełdę (IPO) lub fuzje i przejęcia.

Aniołowie biznesu inwestują własne środki, które są łatwiejsze do pozyskania dla projektów niewymagających znacznych nakładów [2] często w zamian za udziały w spółce. Aniołowie biznesu często mają doświadczenie w prowadzeniu własnych firm lub pracowali w branżach, które inwestują. Ich wiedza i doświadczenie mogą być cenne dla przedsiębiorców chcących skorzystać z ich mentorstwa i doradztwa. Dysponują rozległą siecią kontaktów w świecie biznesu, co umożliwia nawiązywanie partnerstw, pozyskiwanie klientów i poszukiwanie kolejnych rund finansowania. Aniołowie biznesu często angażują się w przedsięwzięcia na dłuższy okres, nie tylko dostarczając kapitał na start, lecz także wspierając rozwój firmy na kolejnych etapach jej rozwoju.

Finansowanie społecznościowe, znane także jako crowdfunding, to proces pozyskiwania finansowania przez zbiórkę pieniędzy od szerokiego grona osób prywatnych, często za pośrednictwem platform internetowych. Istnieje kilka różnych modeli finansowania społecznościowego, w tym:

- model dotacji (reward-based) – w zamian za finansowe wsparcie projektu darczyńcy otrzymują zazwyczaj określone nagrody, takie jak produkt, usługa lub wyróżnienie;
- model inwestycyjny (equity-based) – inwestorzy udzielają finansowania w zamian za udziały w spółce lub prawo do udziału w zyskach w przyszłości;
- model pożyczek (debt-based) – finansowanie udzielane jest jako pożyczka, która musi być spłacona w określonym czasie, często z odsetkami.

Istnieje wiele platform internetowych umożliwiających przeprowadzanie kampanii crowdfundingowych, takich jak GoFundMe. Te platformy dostarczają narzędzi do promocji projektów, zbierania płatności i zarządzania kampaniami. Crowdfunding może być wykorzystywany do finansowania różnorodnych celów, takich jak rozwój produktu, produkcja filmu, wsparcie artystów, pomoc potrzebującym czy też finansowanie badań naukowych.

Ponadto istnieją także inne formy pozyskiwania kapitału, takie jak peer-to-peer lending czy revenue-based financing, które oferują różnorodne możliwości finansowania innowacji dla przedsiębiorców i inwestorów.

WYZWANIA I RYZYKO W KOMERCJALIZACJI

CD Projekt RED to polskie studio zajmujące się produkcją gier komputerowych, które odniosło milionowy sukces dzięki swojej grze „Cyberpunk 2077” [4], wydanej w grudniu 2020 roku. Była ona jedną z najbardziej oczekiwanych gier komputerowych ze względu na swoją innowacyjną koncepcję science fiction i imponującą grafikę. W krótkim czasie od premiery sprzedała się w milionach egzemplarzy. Pomimo problemów technicznych CD Projekt RED aktywnie pracował nad poprawą usterek i wprowadzaniem ulepszeń, co pozwoliło na dalszy sukces gry na rynku. Twórcy rozwiązania słuchali opinii graczy i reagowali na ich potrzeby przez regularne aktualizacje i dodatkowe treści, co przyczyniło się do utrzymania zainteresowania grą w dłuższym okresie.

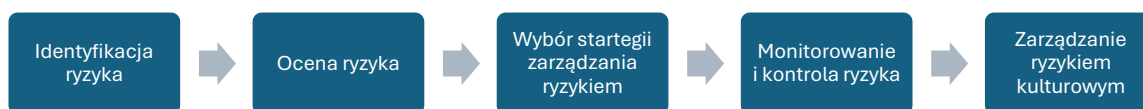
Grafen został odkryty w 2004 roku przez dwóch naukowców z Uniwersytetu w Manchesterze. Grafen pomimo obiecujących właściwości, takich jak jego wyjątkowa wytrzymałość, elastyczność, przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz inne unikalne cechy, komercjalizacja grafenu napotkała wiele wyzwań. jednym z głównych problemów jest skalowalność produkcji grafenu w sposób efektywny i ekonomiczny. Dotychczasowe metody wytwarzania grafenu często są kosztowne, skomplikowane i wymagają długiego procesu produkcyjnego. Ponadto istnieje

potrzeba opracowania standardów jakościowych oraz technologii obróbki, które pozwolą na zastosowanie grafenu w masowej produkcji. Pomimo obiecujących badań i eksperymentów laboratoryjnych komercjalizacja grafenu napotyka również trudności związane z jego wdrożeniem do praktycznych zastosowań. Dla przykładu technologiczne wyzwania związane z integracją grafenu z istniejącymi technologiami i materiałami, jak również kwestie związane z regulacjami i standardami bezpieczeństwa mogą opóźnić proces wprowadzenia grafenu na rynek. Mimo tych wyzwań inwestycje i badania nad grafenem nadal trwają, a naukowcy oraz przedsiębiorcy ciągle szukają sposobów na wykorzystanie jego potencjału w praktycznych zastosowaniach. Technologia ta ma ogromny potencjał i może przynieść rewolucję w wielu dziedzinach, w tym w elektronice, medycynie, energetyce czy też w produkcji materiałów.

Innym przykładem, który warto przytoczyć, jest Tesla. Firma została założona w 2003 roku przez grupę przedsiębiorców, w tym Elona Muska, w celu przyspieszenia wdrożenia pojazdów elektrycznych na wielką skalę, aby przeciwdziałać zmianom klimatycznym i zanieczyszczeniom powietrza. Tesla korzysta z innowacyjnych technologii w swoich pojazdach elektrycznych, m.in. zaawansowanych baterii litowo-jonowych lub systemu napędu elektrycznego. Te technologie sprawiają, że samochody Tesli są ekologiczne, wydajne i oferują doskonałe osiągi. Wypracowano model biznesowy obejmujący sprzedaż bezpośrednią bez pośredników, własną sieć stacji ładowania oraz aktualizacje oprogramowania poprawiające funkcje i wydajność samochodów. Zbudowano silny wizerunek marki przez marketing oparty na wartościach ekologicznych, innowacji i nowoczesności. Firma nieustannie rozwija swoją ofertę produktową, wprowadzając nowe modele samochodów elektrycznych, które są dostosowane do różnych segmentów rynku i preferencji klientów.

Sytuacja rynkowa Tesli w 2024 roku uległa zmianie. Konkurencyjne rozwiązania z Chin zaczynają mieć coraz większe znaczenie na świecie. Zakończono dofinansowania samochodów elektrycznych wpisujące się politykę ochrony środowiska do 2030 roku, a problemy z terminowym dostarczeniem aut oraz podnoszeniem cen aut zniechęciły klientów.

Powyższe przykłady pokazują, że aby mogła nastąpić komercjalizacja, należy zidentyfikować na wczesnym etapie prac rodzaje ryzyka występujące podczas komercjalizacji, nawet produktów silnych na rynku.



Rys. 3. Proces zarządzania ryzykiem

Fig. 3. Risk Management Process

Źródło: opracowanie własne

Zarządzanie ryzykiem w komercjalizacji innowacji jest kluczowym elementem sukcesu, pozwalającym przedsiębiorstwom minimalizować potencjalne zagrożenia i zwiększać szanse na osiągnięcie celów biznesowych.

Pierwszym krokiem w zarządzaniu ryzykiem jest identyfikacja potencjalnych zagrożeń i czynników ryzyka związanych z komercjalizacją innowacji. Firmy powinny przeprowadzić kompleksową analizę otoczenia biznesowego, konkurencji, trendów rynkowych oraz wewnętrznych czynników, które mogą wpłynąć na sukces projektu.

Po zidentyfikowaniu potencjalnych zagrożeń konieczne jest przeprowadzenie oceny ryzyka, która pozwoli określić prawdopodobieństwo wystąpienia danego zagrożenia oraz potencjalne skutki jego realizacji. Ocena ryzyka powinna uwzględniać zarówno wpływ na działalność firmy, jak i jej zdolność do zarządzania ryzykiem.

Istnieje kilka głównych strategii zarządzania ryzykiem, które można przyjąć w procesie komercjalizacji innowacji. Należą do nich:

- unikanie ryzyka – identyfikacja i unikanie sytuacji, które mogą prowadzić do wystąpienia ryzyka;
- redukcja ryzyka – działania mające na celu zmniejszenie prawdopodobieństwa wystąpienia ryzyka lub jego skutków;
- przeniesienie ryzyka – przeniesienie odpowiedzialności za ryzyko na zewnętrzne podmioty, takie jak ubezpieczyciele, partnerzy biznesowi lub dostawcy;
- akceptacja ryzyka – świadome podjęcie ryzyka i przyjęcie ewentualnych konsekwencji jego realizacji.

Zarządzanie ryzykiem to proces ciągły, dlatego też istotne są monitorowanie i kontrola ryzyka na bieżąco. Firmy powinny śledzić zmiany w otoczeniu biznesowym, reagować na nowe zagrożenia oraz wdrażać odpowiednie działania zaradcze w razie potrzeby.

Oprócz aspektów operacyjnych ważne jest także uwzględnienie kultury organizacyjnej i mentalności pracowników w procesie zarządzania ryzykiem. Firmy powinny promować otwartą komunikację, zachęcać do dzielenia się wiedzą i doświadczeniem oraz budować świadomość ryzyka na wszystkich poziomach organizacji.

Przez skuteczne zarządzanie ryzykiem przedsiębiorstwa mogą zwiększyć swoją odporność na zmienne warunki rynkowe, minimalizując potencjalne straty i zwiększając szanse na osiągnięcie sukcesu w komercjalizacji innowacji.

PERSPEKTYWY PRZYSZŁOŚCIOWE

Perspektywy przyszłościowe komercjalizacji w kontekście zmieniających się trendów i perspektyw finansowych są istotne dla przedsiębiorców, inwestorów i badaczy, którzy dążą do skutecznej i zrównoważonej eksploatacji innowacji. Poniżej znajdują się sugestie dla każdej z tych grup w kontekście wykorzystania nowych perspektyw finansowych w komercjalizacji.

Dla przedsiębiorców – adaptacja modeli biznesowych opartych na subskrypcji, platformach współdzielenia i technologiach blockchain może przynieść korzyści w formie stałych źródeł przychodów i większej elastyczności operacyjnej. Innowacyjność powinna być sercem strategii każdego przedsiębiorstwa. Inwestowanie w badania i rozwój oraz kreatywne podejście do rozwiązywania problemów pozwolą firmom utrzymać się na czele zmieniającego się rynku. Nowe perspektywy finansowe często wiążą się z większym ryzykiem, ale także z większym potencjałem nagród. Ważne jest, aby przedsiębiorstwa podejmowały ryzyko świadomie, biorąc pod uwagę zarówno potencjalne korzyści, jak i zagrożenia.

Dla inwestorów – rozważenie różnorodnych form inwestowania, takich jak inwestycje w startupy, fundusze hedgingowe, a także alternatywne formy pozyskiwania kapitału, może zminimalizować ryzyko i zwiększyć potencjalne zwroty. Inwestowanie w innowacyjne przedsięwzięcia może przynieść znaczne zwroty, szczególnie w erze Przemysłu 4.0, gdzie technologie takie jak sztuczna inteligencja, blockchain czy Internet rzeczy mają duży potencjał. Przed podejmowaniem decyzji inwestycyjnych należy dokładnie zbadać ryzyko i potencjalne korzyści. Korzystanie z nowych perspektyw finansowych wymaga umiejętności analitycznych i strategii inwestycyjnych.

Dla badaczy – badania naukowe mogą pomóc w zrozumieniu zmieniających się trendów i zachowań rynkowych, co może być cenną wskazówką dla przedsiębiorców i inwestorów przy podejmowaniu decyzji. Badania nad nowymi technologiami i modelami biznesowymi mogą prowadzić do odkrycia innowacyjnych rozwiązań, które mają potencjał komercjalizacji i zmiany przemysłu. Współpraca między badaczami a przedsiębiorcami może przyczynić się do lepszego wykorzystania nowych perspektyw finansowych w procesie komercjalizacji. Badacze mogą dostarczyć nową wiedzę i technologie, podczas gdy przedsiębiorcy mogą przekształcić je w praktyczne rozwiązania biznesowe.

Wnioski te podkreślają znaczenie dostosowania się do zmieniającego się otoczenia biznesowego i wykorzystania nowych perspektyw finansowych w celu osiągnięcia sukcesu w erze Przemysłu 4.0. Działania przedsiębiorców, inwestorów i badaczy powinny być skoordynowane i ukierunkowane na innowacje.

WNIOSKI

W publikacji omówiono wiele kluczowych zagadnień dotyczących komercjalizacji w erze Przemysłu 4.0 oraz nowych perspektyw finansowych.

Kluczowym aspektem sukcesu w erze Przemysłu 4.0 jest umiejętność adaptacji do dynamicznego otoczenia biznesowego i technologicznego. W tym celu firmy muszą być elastyczne i gotowe do szybkiej reakcji na nowe trendy i wyzwania. Na każdym etapie życia produktu weryfikacja ryzyka jest niezbędna dla przedsiębiorstw, aby ocenić potencjalne zagrożenia i szanse związane z wprowadzeniem nowych produktów lub usług na rynek. Weryfikacja ryzyka pozwala na identyfikację czynników, które mogą wpłynąć na sukces lub niepowodzenie komercjalizacji, co umożliwia podejmowanie świadomych decyzji.

Komercjalizacja pozwala na identyfikację potencjalnych zagrożeń, takich jak zmiany na rynku, konkurencja, technologiczne lub finansowe ograniczenia, które mogą wystąpić w trakcie wdrażania nowych produktów lub usług. Ponadto weryfikacja ryzyka umożliwia ocenę skuteczności strategii komercjalizacji oraz identyfikację obszarów, które wymagają dodatkowego wsparcia lub środków zapobiegawczych.

Bardzo ważną rolę odgrywają również współpraca i partnerstwo pomiędzy biznesem a nauką, startupami i innymi podmiotami. Współpraca umożliwia wymianę wiedzy, zasobów, a także kompetencji, co sprzyja innowacji i rozwojowi.

Istnieje potrzeba dalszych badań nad nowymi technologiami, takimi jak sztuczna inteligencja, blockchain, Internet rzeczy, które mają potencjał rewolucji procesów komercjalizacji. Kontynuacja analizy przypadków udanych i nieudanych komercjalizacji pozwoli na zgłębienie przyczyn sukcesu i porażki oraz na lepsze zrozumienie najlepszych praktyk i strategii.

Obszar dalszych badań to również rozwój regulacji i polityki wspierającej innowacje i komercjalizację w erze Przemysłu 4.0, zapewniającej odpowiednie ramy prawne i finansowe dla przedsiębiorców i inwestorów.

Wnioski te pokazują, że komercjalizacja w erze Przemysłu 4.0 stawia przed przedsiębiorstwami nowe wyzwania, ale także otwiera nowe możliwości rozwoju i wzrostu. Kluczowe jest utrzymanie tempa z szybkimi zmianami technologicznymi i rynkowymi oraz dostosowanie się do nich w celu osiągnięcia sukcesu.

Bibliografia

1. Kagermann H., Lukas W., Wahlster W., Industrie 4.0: Mit dem Internet der Dinge auf dem Weg zur 4. Industriellen Revolution. VDI nachrichten 5, 2011.
2. Kuźmińska-Haberła A., Bobowski B., Rola ekosystemu w rozwoju startupów. Przypadek Wrocławia, Wrocław 2022.
3. Panfil M., Fundusze Private Equity. Centrum Doradztwa i Informacji Difin, Warszawa 2005.
4. Needleman S.E., How a \$300 Million Flop Turned Into an Improbable Hit, The Wall Street Journal, 2024.

5. Paprocki W., Koncepcja Przemysł 4.0 i jej zastosowanie w warunkach gospodarki cyfrowej, [w:] J. Gajewski, W. Paprocki, J. Pieriegud (red.), Cyfryzacja gospodarki. Instytut Badań nad Gospodarką Rynkową, 2016, s. 39-58.

Strony internetowe

<https://przemysl-40.pl>

<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/rewolucja;3967471.html>

Komercjalizacja w perspektywie finansowej: trendy, wyzwania i możliwości

Słowa kluczowe: komercjalizacja, Przemysł 4.0

Streszczenie: Artykuł przedstawia analizę współczesnych trendów, wyzwań i możliwości związanych z procesem komercjalizacji innowacji w kontekście perspektywy finansowej. Rozpoczyna się od omówienia ewolucji Przemysłu 4.0 i jego wpływu na sposób prowadzenia działalności gospodarczej, co stanowi istotne tło dla zrozumienia znaczenia komercjalizacji. Następnie przedstawione są obecne trendy komercjalizacji, obejmujące różnorodne aspekty, takie jak modele biznesowe i sposoby finansowania innowacji. Kolejny rozdział poświęcony jest nowym perspektywom finansowym w komercjalizacji, które mogą być wykorzystane do skutecznego wdrożenia innowacji. Omawiane są także wyzwania i rodzaje ryzyka związane z procesem komercjalizacji przy uwzględnieniu zarówno korzyści, jak i potencjalnych trudności. Następnie artykuł przechodzi do perspektyw przyszłościowych, prezentując prognozy dotyczące rozwoju komercjalizacji w kontekście zmieniających się trendów i perspektyw finansowych. W końcowym rozdziale zawarte są wnioski, które stanowią podsumowanie głównych punktów omawianych w tekście oraz sugerują przyszłe kierunki badań i działań w obszarze komercjalizacji innowacji.

Commercialization in the new financial perspective: trends, challenges and opportunities

Keywords: commercialization, Industry 4.0

Abstract: The article presents an analysis of contemporary trends, challenges, and opportunities related to the process of innovation commercialization in the context of financial perspective. It begins with discussing the evolution of Industry 4.0 and its impact on business operations, providing important background for understanding the significance of commercialization. Next, current trends in commercialization are presented, covering various aspects such as business models and methods of financing innovation. A subsequent chapter is dedicated to new financial perspectives in commercialization that can be utilized for effective innovation implementation. It also addresses the challenges and risks associated with the commercialization process, considering both benefits and potential difficulties. The article then transitions to future perspectives, presenting forecasts regarding the development of commercialization in the context of changing trends and financial outlooks. The final chapter contains conclusions, which summarize the main points discussed in the text and suggest future research directions and actions in the field of innovation commercialization.

Beata Rams⁸⁶, Beata Leszczyńska-Madej⁸⁷

Wpływ przygotowania powierzchni na klejenie stopów aluminium o wysokiej zawartości magnezu

Wprowadzenie

Technologie klejenia ze względu na liczne zalety, takie jak: możliwość łączenia elementów o różnej geometrii i wymiarach, brak strefy wpływu ciepła, równomierne obciążenie złącza, możliwość uzyskania lżejszej konstrukcji, zapewnienie szczelności i ochrony przed korozją, często stosuje się w różnych gałęziach przemysłowych, np. przemyśle motoryzacyjnym, kolejowym, lotniczym, przy produkcji AGD, w budownictwie.

W wielu tych branżach proces klejenia stosowany jest do łączenia elementów ze stopów aluminium, które oprócz stopów żelaza, ze względu na swoje właściwości, są najbardziej rozpowszechnionym materiałem konstrukcyjnym. Jednym z gatunków stopów aluminium często stosowanych w przemyśle jest stop z dużą zawartością magnezu z serii 5xxx. Stopy te charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i podwyższoną odpornością korozyjną, szczególnie w wodzie i atmosferze morskiej. Są one głównie używane na średnio obciążone części konstrukcji statków, a także w przemyśle lotniczym, chemicznym i spożywczym. Ich właściwości fizyczne zależą głównie od zawartości magnezu. Wraz ze wzrostem ilości magnezu wzrasta wytrzymałość i twardość stopu, a obniża się jego plastyczność [1]. W tabeli 1 zaprezentowano przegląd stopów aluminium z serii 5xxx często wykorzystywanych w przemyśle wraz z ich podstawowymi właściwościami i przykładami zastosowań, opisanych w aspekcie połączeń klejowych wykonywanych za pomocą tych stopów [2-4].

Aby zapewnić uzyskanie wysokiej wytrzymałości połączenia (na poziomie klasy A1/S1) [5-7] do łączenia stopów aluminium stosuje się zazwyczaj kleje utwardzające się do duromerów, które są bardzo wytrzymałe, odporne na czynniki chemiczne, promieniowanie UV i wysoką temperaturę, np. kleje epoksydowe lub metakrylowe. Kleje te z powierzchnią stopu aluminium tworzą w strefie adhezji nie tylko oddziaływania fizyczne, lecz także silniejsze wiązania chemiczne. To właśnie tworzenie się wiązań chemicznych w strefie adhezji zapewnia uzyskanie

⁸⁶ beata.rams@git.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny w Gliwicach, <https://git.lukasiewicz.gov.pl/>

⁸⁷ bleszcz@agh.edu.pl, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, <https://www.agh.edu.pl>

połączenia o najwyższej wytrzymałości doraźnej i długoterminowej. Z tego też względu kleje te są często używane w najbardziej wymagających konstrukcjach przemysłowych, np. w przemyśle samochodowym, kolejowym, lotniczym [8].

Tabela 1

Przeгляд stopów aluminium stosowanych w różnych gałęziach przemysłu w aspekcie połączeń klejowych [2-4]

Rodzaje stopu	Właściwości użytkowe	Zastosowanie połączeń klejowych wybranych stopów
EN AW-5005 EN AW-5005A	<ul style="list-style-type: none"> • wysokie właściwości wytrzymałościowe • dobra spawalność • dobra formowalność 	<ul style="list-style-type: none"> • w budownictwie i przemyśle morskim • budowa zbiorników ciśnieniowych • przemysł samochodowy, przy produkcji elementów karoserii
EN AW-5454	<ul style="list-style-type: none"> • dobra odporność na korozję 	<ul style="list-style-type: none"> • felgi, elementy zawieszenia
EN AW -5754	<ul style="list-style-type: none"> • dobre właściwości wytrzymałościowe • wysoka odporność na korozję w warunkach morskich • wysoka wytrzymałość zmęczeniowa • dobra spawalność • nadający się do anodowania 	<ul style="list-style-type: none"> • przemysł stoczniowy, motoryzacyjny, kolejowy • stosowany w budownictwie, przemyśle chemicznym i jądrowym • do budowy sprzętu AGD
EN AW-5052	<ul style="list-style-type: none"> • stop o średniej wytrzymałości • dobra odporność na korozję • wysoka wytrzymałość zmęczeniowa 	<ul style="list-style-type: none"> • panele wyświetlaczy mierników • nadmuchiwalce poduszek powietrznych, osłony
EN AW-5083	<ul style="list-style-type: none"> • doskonałe właściwości plastyczne • stop do stosowania w konstrukcjach spawanych – dobrze spawalny • nadający się do anodowania • odporny na wodę morską 	<ul style="list-style-type: none"> • zbiornik ciśnieniowe, butle gazowe • szyny mocujące • przemysł stoczniowy • wagony kolejowe • nadwozia pojazdów
EN AW-5154	<ul style="list-style-type: none"> • ma dobrą odkształcalność 	<ul style="list-style-type: none"> • elementy podwozia, układu napędowego i zawieszenia
EN AW-5056	<ul style="list-style-type: none"> • stop niepoddany obróbce cieplnej do konstrukcji spawanych • doskonała odporność na wodę morską 	<ul style="list-style-type: none"> • tłoki hamulcowe, przewody doprowadzające paliwo, nadmuchiwalce poduszek powietrznych

Uzyskanie wysokiej wytrzymałości złączy wiąże się nie tylko z odpowiednio dobranym klejem, lecz przede wszystkim z odpowiednio przygotowaną powierzchnią przed procesem klejenia. Sposób przygotowania powierzchni uzależniony jest od rodzaju klejonego materiału. Każdy materiał wymaga innego przygotowania powierzchni w celu optymalizacji trwałości połączenia. Dobór metody przygotowania powierzchni zależy nie tylko od rodzaju klejonego materiału (np. inaczej przygotowuje się elementy metalowe, a inaczej elementy z tworzywa

sztucznego czy szkło), lecz także od gatunku danego materiału (rodzaju stopu w przypadku metali). Do przygotowania powierzchni stopów aluminium można zastosować zarówno metody mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne, jak i poprawić adhezję przez zastosowanie promotorów adhezji [3, 9]. Podział metod przygotowania powierzchni dla aluminium i jego stopów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Metody przygotowania powierzchni aluminium i jego stopów [3, 9, 10]

Metody obróbki	Sposób przygotowania powierzchni
mechaniczne	<ul style="list-style-type: none"> szlifowanie papierem ściernym obróbka strumieniowo-ścierna przy użyciu korundu
chemiczne	<ul style="list-style-type: none"> odłuszczenie, np. za pomocą izopropanolu, acetonu, heptanu trawienie, np. za pomocą kwasu chromowego i siarkowego
fizyczne	<ul style="list-style-type: none"> obróbka plazmą niskociśnieniową lub plazmą AD
elektrochemiczne	<ul style="list-style-type: none"> anodowanie kwasem fosforowym, chromowym lub fosforowo-siarkowym
zastosowanie promotorów adhezji	<ul style="list-style-type: none"> zastosowanie silanów zastosowanie primerów

Przygotowanie powierzchni przed procesem klejenia ma na celu [8, 11]:

- poprawę zwilżalności, czyli zdolności rozplływania się kleju po materiale łączonym. Dobre zwilżanie uzyskuje się po spełnieniu określonych warunków: czysta i odłuszczona powierzchnia łączonych materiałów, prawidłowy stosunek napięć powierzchniowych kleju i części spajanej, a także niewielka chropowatość powierzchni;
- poprawę adhezji, czyli poprawę zdolności kleju do tworzenia trwałego połączenia z warstwą powierzchniową spajanych materiałów;
- podwyższenie wytrzymałości długookresowej, czyli ochronę materiału klejonego przed wpływem czynników powodujących starzenie się złącza;
- zapewnienie powtarzalności procesu klejenia.

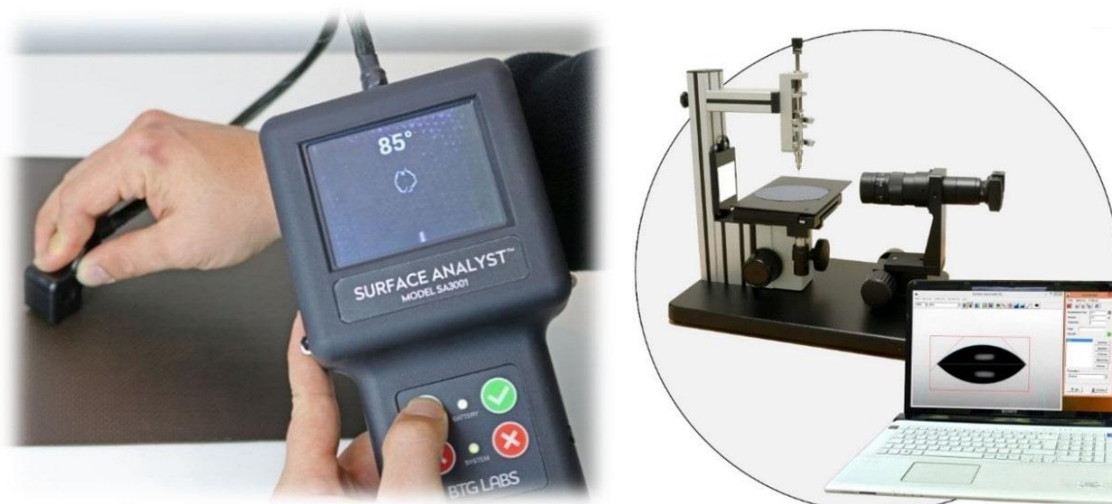
Miarą zwilżalności jest kąt zwilżania, który powinien być mniejszy niż 90° , wtedy mówimy o dobrym zwilżaniu, natomiast jeśli kąt zwilżania jest większy od 90° , wtedy mówimy o złym zwilżaniu (rys. 1).



Rys. 1. Pomiar kąta zwilżania [8]

Fig. 1. Wetting angle measurement [8]

Pomiar kąta zwilżania można stosować w celu określenia napięcia powierzchniowego, swobodnej energii powierzchniowej i własności adhezyjnych. Na kąt zwilżania może wpływać wiele czynników, do których należą m.in.: jednorodność powierzchni pod względem fizycznym i chemicznym, chropowatość i zanieczyszczenia znajdujące się na powierzchni. Istnieje wiele metod wyznaczania kąta zwilżania. Bardzo popularną metodą jest pomiar bezpośredni za pomocą analizatora kąta zwilżania lub za pomocą goniometru, który z reguły zintegrowany jest z aparatem do robienia zdjęć kropli umieszczonej na powierzchniach badanych próbek oraz z komputerem (rys. 2).



Rys. 2. Metody pomiaru kąta zwilżania: a) analizator kąta zwilżania, b) goniometr [12]
 Fig. 2. Wetting angle measurement methods: a) wetting angle analyser, b) goniometer [12]

Pierwszym etapem przygotowania powierzchni jest jej odpowiednie oczyszczenie ze wszystkich zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni. Najczęściej do oczyszczania stopów aluminium w procesie klejenia używa się węglowodorów zawierających tlen (np. izopropanolu, acetonu), ponieważ mają one dobrą zdolność do rozpuszczania zanieczyszczeń polarnych i częściowo także jonowych (np. odcisków palców), lub wodnych środków myjących. Czyszczenie poprzedza kolejne operacje, które są często stosowane w przemyśle. Tanią i efektywną metodą powszechnie wykorzystywaną w przemyśle transportowym jest obróbka mechaniczna. W przypadku klejenia aluminium zalecane jest szlifowanie na „krzyż” papierem ściernym o gradacji 80-320, natomiast przy użyciu obróbki strumieniowo ścierniej do obróbki aluminium zalecane jest stosowanie materiału ściernego – korundu (Al_2O_3) – o średnicy 0,1 do 2,0 mm. Obróbka powinna odbywać się pod kątem 45-60° [8]. Obróbka mechaniczna ma za zadanie usunięcie warstwy reakcyjnej składającej się z tlenków i wodorotlenków oraz

podwyższenie chropowatości, czyli zwiększenie powierzchni rzeczywistej klejenia, co jest ważne w przypadku tworzenia się adhezji mechanicznej.

Taka operacja zapewnia uzyskanie odpowiedniej energii powierzchniowej materiału oraz dobre zwilżenie powierzchni klejem, które jest warunkiem koniecznym do uzyskania wysokiej jakości połączenia. Ponieważ warstwa tlenków jest na stałe połączona z materiałem podstawowym, w niektórych przypadkach nie wymaga się usuwania „starych” tlenków, ale można podjąć próbę aktywowania powierzchni za pomocą plazmy.

Wytrawianie w roztworach chemicznych jest jednym ze sposobów obróbki aluminium. Najczęściej stosuje się roztwory kwasu siarkowego i dichromianu sodu lub kwasu fosforowego i alkoholu [8]. Wytrawianie jest metodą, która zapewnia uzyskanie najwyższej wytrzymałości, natomiast ze względu na czasochłonność i wysokie koszty związane z przeprowadzeniem wieloetapowej operacji metoda ta jest rzadko stosowana i używana tylko tam, gdzie stawiane są wysokie wymagania wytrzymałościowe, np. w przemyśle lotniczym, kosmicznym [13, 14].

Dlatego coraz częściej do obróbki stopów aluminium wykorzystywana jest szybsza i bardziej ekologiczna obróbka za pomocą plazmy (metoda fizyczna). W zależności od rodzaju użytej plazmy (plazma niskociśnieniowa, plazma w ciśnieniu atmosferycznym) stosuje się ją do aktywowania powierzchni, oczyszczenia lub nanoszenia powłok. W przemyśle najczęściej wykorzystywana jest obróbka plazmą niskociśnieniową. Odbywa się ona w komorze spalania przez zapalenie plazmy pod wpływem wysokiego napięcia lub mikrofal w próżni. Zaliczana jest do plazmy zimnej i stosowana przy przygotowaniu elementów o skomplikowanych kształtach. Z uwagi na fakt, że proces odbywa się w zamkniętej komorze, jest on powtarzalny i może być w pełni kontrolowany. Ograniczeniem w używaniu tej metody są wymiary komory próżniowej, które determinują wielkość przygotowanego elementu. W przypadku obróbki metali efekt nie utrzymuje się zbyt długo i zalecane jest klejenie bezpośrednio po jej zastosowaniu.

Także popularna jest obróbka plazmą w ciśnieniu atmosferycznym, która następuje przez zapalenie plazmy w dyszy pod wpływem wysokiego napięcia przy ciśnieniu atmosferycznym. Strumień gazu transportuje plazmę z dyszy na powierzchnię elementu spajanego. Z uwagi na fakt, że plazma wytwarzana jest w dyszy, istnieje możliwość jej kontrolowania, a zaletą tej metody jest możliwość zastosowania jej do przygotowania powierzchni elementów na liniach produkcyjnych. Podobnie jak w przypadku obróbki plazmą niskociśnieniową proces klejenia powinien nastąpić bezpośrednio po plazmowaniu.

Zastosowanie plazmy atmosferycznej do obróbki powierzchni metalowych (stopów aluminium i magnezu) przedstawione w literaturze [14] spowodowało zmniejszenia ilości zanieczyszczeń organicznych, w tym tlenkowych, oraz zmniejszenie ilości tlenu na jej powierzchni – nawet 4-krotnie. Wyniki badań zamieszczone w pracy [9], gdzie zastosowano obróbkę plazmą do powierzchni ze stopu aluminium i magnezu, potwierdziły znaczne

zmniejszenie wartości kąta zwilżania o 40-70% i polepszenie możliwość rozplływania się cieczy po powierzchni – polepszenie zwilżalności w stosunku do powierzchni blach niemodyfikowanych oraz wzrost wytrzymałości połączeń klejowych o kilkanaście procent.

Także wyniki badań przedstawione w pracy [15] potwierdzają wzrost swobodnej energii powierzchniowej dla blach wykonanych ze stopu aluminium EN AW-7075 modyfikowanych plazmą niskotemperaturową w stosunku do blach niemodyfikowanych – wzrost ten wynosił ok. 40%. Dla kleju metakrylowego Agomet F330 oraz dla kleju epoksydowego Epidian 57+PAC zanotowano zwiększenie wytrzymałości połączenia klejowego po obróbce plazmą. Wzrost ten wynosił odpowiednio ok. 25% i 15%, natomiast nie dla wszystkich rodzajów klejów, np. dla Epidianu 5+PAC wytrzymałość złączy klejowych uległa poprawie po zastosowaniu aktywacji powierzchni plazmą niskotemperaturową.

Także wyniki badań własnych pomiaru energii powierzchniowej stopu aluminium EN AW-5754, zmierzone po różnych procesach obróbki, przedstawione w pracach [11, 13], potwierdzają, że energia powierzchniowa wzrasta po odpowiednim przygotowaniu powierzchni. Zmierzony kąt zwilżania materiału w stanie dostawy wynosił 95° i był nieodpowiedni do klejenia (powinien być mniejszy od 90°). W przypadku próbek oczyszczonych przez odtłuszczenie alkoholem izopropylowym kąt zmniejszył się do 60° , co umożliwiło klejenie, a uzyskana wytrzymałość złącza wynosiła 5,3 MPa. Najniższy kąt zwilżania, 28° (czyli najwyższą energię powierzchniową), uzyskano po obróbce plazmą atmosferyczną i w tym przypadku uzyskano najwyższą wytrzymałość – 14,6 MPa.

Przez oczyszczenie i obróbkę powierzchni można zwiększyć energię powierzchniową materiału (zmniejszyć kąt przylegania), co poprawi zdolność zwilżenia powierzchni przez klej oraz powinno wpłynąć na poprawę adhezji. Z kolei badania publikowane w różnych pracach pokazały, że nie jest to regułą dla wszystkich rodzajów klejów.

Materiały do badań

Badania prowadzono na stopach aluminium o dużej zawartości magnezu. Do badań wybrano dwa stopy często stosowane w przemyśle motoryzacyjnym i kolejowym: EN AW-5754 i EN AW-5083. Skład chemiczny badanych stopów, oznaczony na spektrometrze iskrowym, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Skład chemiczny stopów aluminium używanych w badaniach

Oznaczenie stopu	Oznaczenie chemiczne	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
EN AW-5083	EN AW-Al. Mg4,5Mn0,7	0,054	0,238	0,013	0,572	4,248	0,051	0,010	0,015	94,73
EN AW-5754	EN AW-Al. Mg3	0,228	0,366	0,036	0,156	2,614	0,025	0,032	0,027	96,44

Źródło: opracowanie własne

Dla badanych stopów aluminium wykonano pomiary twardości metodą Vickersa przy obciążeniu 1 kgf (HV1). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

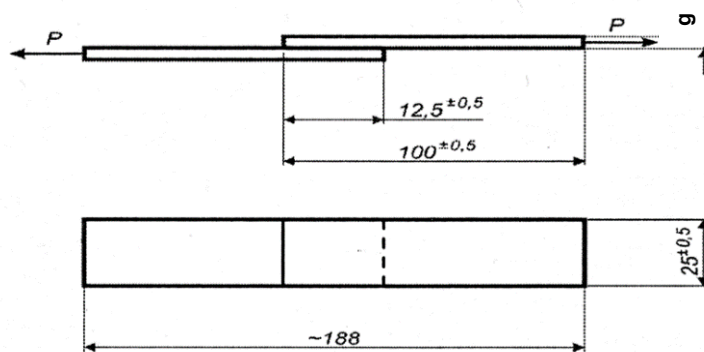
Wyniki pomiarów twardości wykonane na badanych próbkach

Stop	Średnia twardość [HV1]
EN AW- 5083	88,5
EN AW- 5754	64,8

Źródło: opracowanie własne

Przygotowanie próbek do badań

Z blach o grubości 2,0 mm wycięto próbki o wymiarze 25 x 100 mm, które klejono na zakładkę o długości 12,5 mm, zgodnie z normą PN-EN 1465:2009. Schemat złącza klejonego pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat złącza zakładkowego do badań wytrzymałości na ścinanie [16]

Fig. 3. Schematic of lap joint for shear strength testing [16]

Przed procesem klejenia wszystkie próbki zostały wstępnie oczyszczone za pomocą alkoholu izopropylowego, a następnie część próbek została poddana obróbce mechanicznej, a część została przygotowana metodą fizyczną przez plazmowanie.

Próbki poddane obróbce mechanicznej zostały wyszlifowane ręcznie papierem ściernym o gradacji P120 szlifem krzyżowym, natomiast próbki poddane obróbce strumieniowo-ściernej wykonano za pomocą urządzenia przy użyciu korundu, pod kątem 45° i ciśnieniem 5 atmosfer. Po obróbce mechanicznej próbki ponownie czyszczono alkoholem izopropylowym aż do uzyskania czystej powierzchni. Część próbek została przygotowana metodą fizyczną przez obróbkę za pomocą plazmy niskociśnieniowej. Obróbkę prowadzono przy wykorzystaniu urządzenia firmy EDFelectronics, model HPT – 200, o mocy 200 W i częstotliwości 40 kHz (rys. 4). Czas obróbki plazmą wynosił 10 min. Proces klejenia wykonano bezpośrednio po przygotowaniu.



Rys. 4. Urządzenie do obróbki plazmą niskociśnieniową, HPT – 200f, firmy EDFelectronics

Fig. 4. Low pressure plasma treatment device, HPT - 200f, from EDFelectronics

Źródło: opracowanie własne

Do badań użyto dwuskładnikowego kleju epoksydowego Araldite 2011 (firmy Huntsman), utwardzanego w temperaturze pokojowej, który jest często stosowany w różnych aplikacjach przemysłowych do łączenia metali, ceramiki, szkła oraz sztywnych tworzyw sztucznych. Jest to klej o dużej wytrzymałości, niskiej kurczliwości i wydłużeniu przy zerwaniu ok. 9%. Charakteryzuje się on długim czasem otwartym: 90 min w temperaturze pokojowej, i ma możliwość pracy w temperaturze do 90°C .

Kleje podczas badań nakładano ręcznie z kartusza za pomocą pistoletu, stosując odpowiednie mieszadło statyczne. W celu uzyskania powtarzalnej zakładki (12,5 mm) próbki umieszczono w specjalnym oprzyrządowaniu, gdzie otrzymano grubość warstwy kleju ok. 0,2 mm. Złącza klejone pozostawiono do utwardzenia w temperaturze pokojowej.

Badanie wytrzymałości próbek na ścinanie w statycznej próbie rozciągania prowadzono po całkowitym utwardzeniu kleju (po 7 dniach), z prędkością 5 mm/min. Ocenę obrazów zerwania po próbie ścinania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 10365:2022-07: Kleje – Oznaczanie najważniejszych obrazów zerwania [17].

Wyniki badań

W celu określenia podatności materiału na klejenie wykonano badanie hydrofobowości przez oznaczenie kąta zwilżania wodą (H_2O CA). Próbki poddano różnym metodom obróbki powierzchni, a następnie przeprowadzono badania wg normy PN-EN ISO 19403-2, za pomocą goniometru DSA 100 firmy Kruss. Na powierzchniach badanych próbek osadzono $2 \mu m$ wody dejonizowanej o napięciu powierzchniowym $72,8 \text{ mJ/m}^2$. Średnie wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

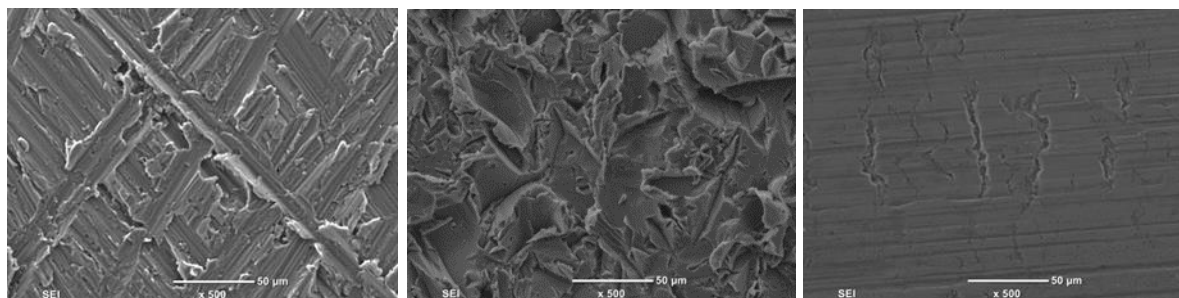
Tabela 5

Wyniki pomiaru kąta zwilżania

Metoda obróbki	EN AW-5083	EN AW-5754
Odluszczenie	99,3 $\pm 2,4$	95,6 $\pm 2,1$
Szlifowanie	87,7 $\pm 4,7$	92,2 $\pm 3,0$
Obróbka strumieniowo-ścierna	34,6 $\pm 7,6$	37,6 $\pm 3,2$
Plazmowanie	17,9 $\pm 2,1$	18,2 $\pm 3,4$

Źródło: opracowanie własne

Struktury powierzchni blach ze stopu EN AW-5754, przygotowane przed klejeniem za pomocą: szlifowania, obróbki strumieniowo-ciernej i plazmowania, przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Fragment powierzchni blachy ze stopu EN AW-5754 przygotowanej przez:

a) szlifowanie, b) obróbkę strumieniowo-ścierną, c) plazmowanie

Fig. 5. Surface of EN AW-5754 alloy sheet prepared by: a) grinding, b) abrasive blasting,

c) plasma treatment

Źródło: opracowanie własne

Badania wytrzymałości złączy klejowych

Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie, określonej w statycznej próbie rozciągania, złączy klejowych ze stopów aluminium, przygotowanych za pomocą różnych metod obróbki powierzchni, przedstawiono w tabeli 6 (dla stopu EN AW-5083) i w tabeli 7 (dla stopu EN AW-5754). Wybrane obrazy zerwania złączy klejowych pokazano na rysunku 6.

Tabela 6

Wytrzymałość na ścinanie złączy klejowych wykonanych na stopie EN AW-5083

Nr próbki	Siła ścinająca [N]	Średnia siła ścinająca [N]	Wytrzymałość [MPa]	Średnia wytrzymałość [MPa]	Odchylenie standardowe	Obraz zerwania
Obróbka strumieniowo-ścierna korundem						
13	4920	4687	15,7	15,8	1,3	adhezyjny
14	4241		13,8			adhezyjny
15	5226		17,1			adhezyjny
16	4364		16,4			adhezyjny
Szlifowanie papierem P120						
17	3314	3437	11,3	11,1	0,4	adhezyjny
18	3346		10,5			adhezyjny
19	3523		11,1			adhezyjny
20	3565		11,6			adhezyjny
Obróbka za pomocą plazmy niskociśnieniowej						
21	4046	3958	13,2	12,9	0,9	adhezyjny
22	4329		14,1			adhezyjny
23	3747		12,3			adhezyjny
24	3712		12,0			adhezyjny

Źródło: opracowanie własne.

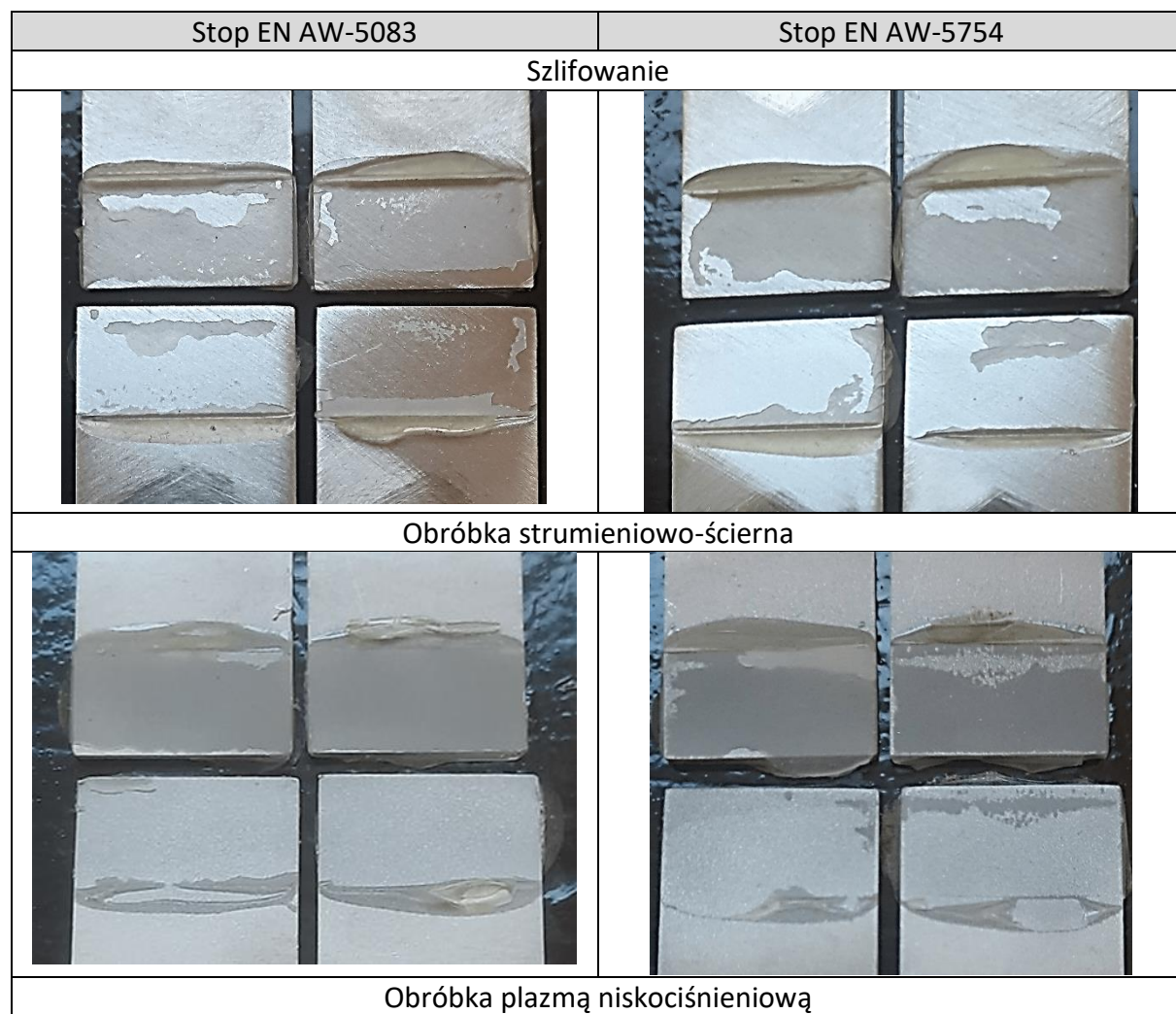
Tabela 7

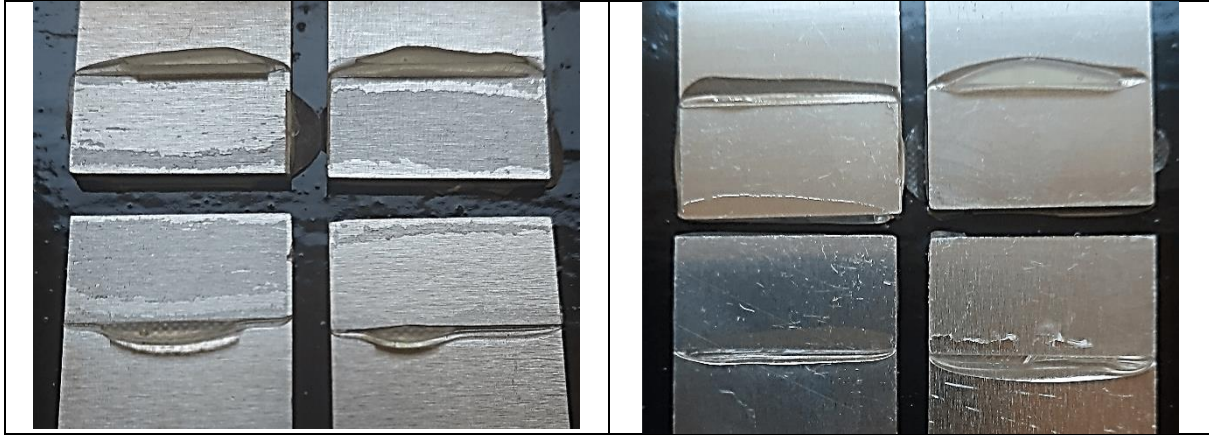
Wytrzymałość na ścinanie złączy klejowych wykonanych na stopie EN AW-5754

Nr próbki	Siła ścinająca [N]	Średnia siła ścinająca [N]	Wytrzymałość [MPa]	Średnia wytrzymałość [MPa]	Odchylenie standardowe	Obraz zerwania
Obróbka strumieniowo-ścierna korundem						
1	5084	4821	15,8	15,1	1,5	adhezyjny
2	5469		17,0			adhezyjny

3	4415		14,2			adhezyjny
4	4319		13,3			adhezyjny
Szlifowanie papierem P120						
5	3243	3137	10,3	9,9	0,6	adhezyjny
6	3366		10,4			adhezyjny
7	3100		9,9			adhezyjny
8	2839		9,1			adhezyjny
Obróbka za pomocą plazmy niskociśnieniowej						
9	3298	3148	10,5	10,0	1,0	adhezyjny
10	2724		8,7			adhezyjny
11	3510		11,1			adhezyjny
12	3059		9,6			adhezyjny

Źródło: opracowanie własne





Rys. 6. Obrazy zerwania złączy klejowych po próbie ścinania. Próbkę przygotowane przed klejeniem przez:
a) szlifowanie, b) obróbkę strumieniowo-ścierną, c) plazmowanie

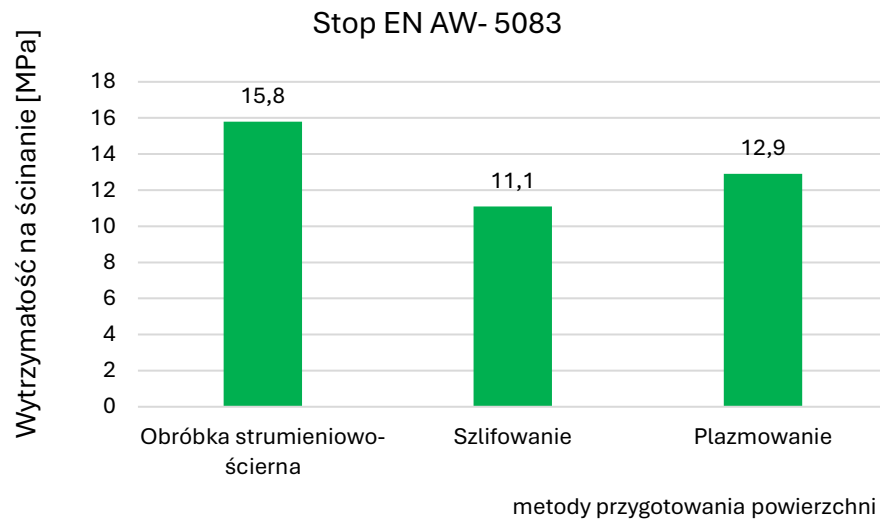
Fig. 6. Images of adhesive joint rupture after shear test. Samples prepared prior to bonding by:

a) grinding, b) abrasive blasting, c) plasma treatment

Źródło: opracowanie własne

Analiza i podsumowanie

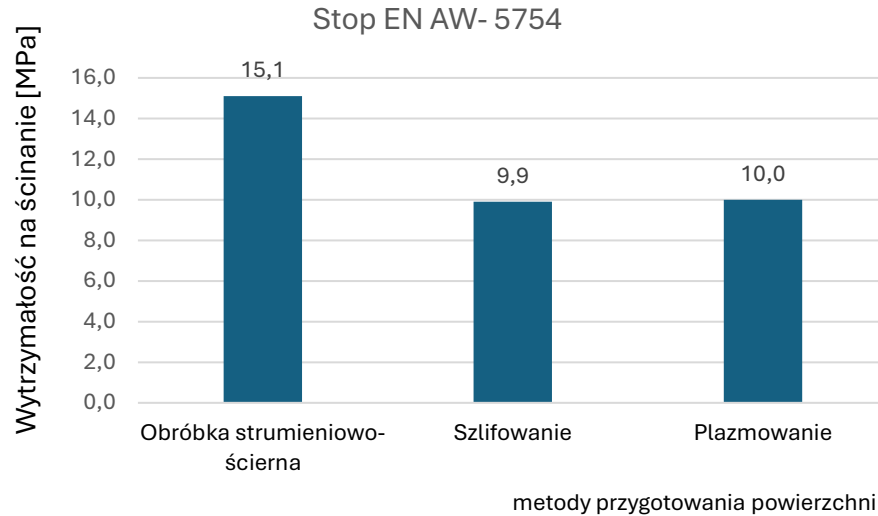
Średnie wyniki wytrzymałości na ścinanie w zależności od metody przygotowania powierzchni przedstawiono graficznie na wykresie – rysunek 7 – dla stopu EN AW-5083, a dla stopu EN AW-5754 na wykresie pokazanym na rysunku 8.



Rys.7. Wpływ metody przygotowania powierzchni na wytrzymałość złączy klejowych wykonanych na stopie EN AW-5083

Fig. 7. Influence of surface preparation method on the strength of adhesive joints made on EN AW-5083 alloy

Źródło: opracowanie własne



Rys. 8. Wpływ metody przygotowania powierzchni na wytrzymałość złączy klejowych wykonanych na stopie EN AW-5754

Fig. 8. Influence of surface preparation method on the strength of adhesive joints made on EN AW-5754 alloy

Źródło: opracowanie własne

Celem badań było określenie wpływu sposobu przygotowania powierzchni stopów aluminium z serii 5xxx na wytrzymałość połączeń klejowych przy użyciu kleju epoksydowego Araldite 2011. Do powierzchni aluminium wykorzystano metodę szlifowania papierem o gradacji 120, obróbkę strumieniowo-ścierną za pomocą korundu oraz obróbkę za pomocą plazmy niskociśnieniowej.

Badania przeprowadzono na dwóch stopach o różnej zawartości magnezu. Stop EN AW 5083 o zawartości magnezu ponad 4% i twardości 89 HV1 oraz stop EN AW-5754 o zawartości magnezu na poziomie 2,6% i twardości 65 HV1.

Wysoką wytrzymałość na ścinanie złączy klejowych (powyżej 15 MPa) otrzymano przy użyciu obróbki strumieniowo-ściernej z zastosowaniem korundu dla obu przebadanych stopów aluminium. Wyższą wytrzymałość: 15,8 MPa, uzyskano dla stopu o większej zawartości magnezu (EN AW-5083), a dla stopu o mniejszej zawartości magnezu (EN AW-5754) uzyskano wytrzymałość na poziomie: 15,1 MPa. Dla stopu EN AW-5083 otrzymano także niższy kąt zwilżania, na poziomie 34,6°, a dla stopu EN AW-5754 37,6°.

Najniższą wytrzymałość uzyskano przy wykorzystaniu szlifowania mechanicznego papierem ściernym i mieściła się ona w przedziale 10-11 MPa.

Wyniki pomiaru kąta zwilżania pokazują, że najniższy kąt zwilżania – czyli najlepszą zwilżalność – uzyskano z zastosowaniem metody plazmowania i wynosił on ok. 18°, a najwyższy kąt zwilżania (gorszą zwilżalność) otrzymano przy szlifowaniu mechanicznym i wynosił on ok. 88° dla stopu EN AW-5083 i powyżej 92° dla stopu EN AW-5754. Metoda

plazmowania, która pozwoliła na uzyskanie najlepszego zwilżania (najniższy kąt zwilżania), nie przyniosła oczekiwanych rezultatów, jeśli chodzi o uzyskanie wysokiej wytrzymałości złącza. Przy metodzie plazmowania otrzymano wytrzymałość na poziomie 12,9 MPa dla stopu EN AW-5083 i 10 MPa dla stopu EN AW-5754. W przypadku plazmowania nie następuje rozwinięcie powierzchni rzeczywistej klejenia przez jej schropowacenie, a zatem powierzchnia klejenia jest mniejsza, a także występuje tutaj mniejszy udział adhezji mechanicznej w porównaniu z metodami mechanicznymi (szlifowanie i obróbka strumieniowo-ścierna).

Jeśli chodzi o szlifowanie, podobnie jak w przypadku obróbki strumieniowo-ścierniej, duży wpływ na wytrzymałość złączy ma adhezja mechaniczna. Ale w obu przypadkach kąt zwilżania był różny i wynosił 87-92° dla próbek szlifowanych i 34-37° dla próbek poddanych obróbce strumieniowo-ścierniej. W tych przypadkach dominowała adhezja zarówno mechaniczna, jak i chemiczna. Jeśli chodzi o obróbkę strumieniowo-ścierną, na powierzchni pojawiła się aktywna warstwa tlenku aluminium, która została wbudowana podczas obróbki z korundu.

Dla wszystkich przebadanych złączy, niezależnie od metody przygotowania powierzchni użytej przed procesem klejenia, uzyskano adhezyjny obraz zerwania. Może to świadczyć o możliwości otrzymania wyższej wytrzymałości w przypadku zastosowania innej, niewykorzystanej w tych badaniach metody obróbki, jak np. wytrawianie chemiczne.

Wnioski

1. Wysokiej jakości połączenia klejowe, powyżej 15 MPa, uzyskano przy wykorzystaniu obróbki strumieniowo-ścierniej dla obu przebadanych stopów.
2. Wyższą wytrzymałość na ścianie złączy klejowych uzyskano dla stopu o wyższej zawartości magnezu EN AW-5083.
3. Obróbka za pomocą plazmy niskociśnieniowej pozwoliła na otrzymanie najmniejszego kąta zwilżania, ale nie zapewniła uzyskania wysokiej wytrzymałości na ścianie złączy klejowych.
4. Dla wszystkich przebadanych próbek, niezależnie od metody przygotowania powierzchni, uzyskano adhezyjny obraz zerwania.

Bibliografia

1. J. Pilarczyk, Poradnik inżyniera. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003.
2. https://www.uacj-automobile.com/types_and_applications.html.
3. A. Rudawska, I. Miturska, Możliwości podwyższenia wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych. Politechnika Lubelska, Lublin 2022.
4. <https://proal.com.pl/o-aluminium/zestawienie-stopow/>
5. DIN 6701 – Adhesive Bonding of Rail Vehicles.
6. DIN 17460 – Railway applications – Adhesive bonding of rail vehicles and their components.
7. DIN 2304 – Adhesive Bonding Technology – Quality Requirements for Adhesive bonding processes.
8. Materiały szkoleniowe Europejskiego Inżyniera Klejenia, Bremen, Fraunhofer IFAM, 2021.
9. Z. Wojdat, Z. Zimniak, I. Łącka, Analiza wpływu przygotowania powierzchni zimną plazmą na lutowalność stopów aluminium i magnezu, Przegląd Spawalnictwa, 90/2, 2018.
10. M. Piekarczyk, Zastosowanie technologii klejenia w metalowych konstrukcjach budowlanych, Kraków: Politechnika Krakowska, 2013.
11. B. Rams, T. Bugalski, Zastosowanie nowoczesnych metod przygotowania powierzchni w procesie klejenia, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, nr 5, 2019.
12. <https://measline.com/index.php/pl/measline/produkty/surftens/>
13. B. Rams i inni, Badania rozpoznawcze własności złączy klejowych przy łączeniu stopów aluminium zabezpieczoną warstwą specjalną, Instytut Spawalnictwa, Gliwice 2018.
14. L. Sorrentino, L. Carrino, 2024 aluminium alloy wettability and superficial cleaning improvement by air cold plazma treatment, Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, 2009.
15. Z. Zimniak, R. Wróblewski, Wpływ aktywacji powierzchni aluminium 7075 na wytrzymałość połączenia klejowego, Przegląd Spawalnictwa, nr 90, 2018.
16. PN-EN 1465:2009 – Kleje – Oznaczenie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń na zakładkę.
17. PN-EN ISO 10365:2022-07 – Kleje – Oznaczanie najważniejszych obrazów zerwania.

Wpływ przygotowania powierzchni na klejenie stopów aluminium o wysokiej zawartości magnezu

Słowa kluczowe: technologia klejenia, klejenie stopów aluminium, przygotowanie powierzchni

Streszczenie: Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań wpływu różnych metod przygotowania powierzchni stopów aluminium na wytrzymałość połączeń klejowych. Do obróbki powierzchni zastosowano popularne metody mechaniczne często stosowane w różnych gałęziach przemysłu oraz nowoczesną metodę obróbki powierzchni za pomocą plazmy niskociśnieniowej. Badania przeprowadzono dla dwóch stopów aluminium, EN AW 5083 i EN AW 5754, często używanych w przemyśle motoryzacyjnym i kolejowym.

Influence of surface preparation on the bonding of aluminium alloys with high magnesium content

Keywords: bonding technology, bonding of aluminium alloys, surface preparation

Abstract: The purpose of this paper is to present the results of a study of the effects of different surface preparation methods for aluminium alloys on the strength of adhesive joints. Popular mechanical methods frequently used in various industries and a modern method of surface treatment using low-pressure plasma were used for surface treatment. The study was carried out for two aluminium alloys EN AW 5083 and EN AW 5754, which are commonly used in the automotive and railway industries.

Rafał Sońta⁸⁸, Tadeusz Przygoda⁸⁹

Warunki atmosferyczne a celność strzelania

Wprowadzenie

Warunki atmosferyczne w znacznym stopniu wpływają na celność strzelania, zwłaszcza przy strzelaniu na duże dystanse. Wpływ ten dotyczy zarówno strzelca, jak i procesu celowania, a także lotu wystrzelonego pocisku. Do najważniejszych czynników atmosferycznych można zaliczyć m.in.: wiatr (jego siłę oraz kierunek), temperaturę otoczenia, wilgotność, ciśnienie atmosferyczne, przejrzystość powietrza oraz kierunek i natężenie oświetlenia. Konkretnie warunki atmosferyczne potrafią mieć także oddziaływanie na zachowanie się celu, przykładowo wiatr ma wpływ na lot rzutek strzeleckich [1].

W kontekście wpływu na strzelca największą wagę ma wiatr. Wpływ taki jest zauważalny głównie przy postawie stojącej, kiedy strzelec przedstawia dużą powierzchnię naporu oraz dodatkowo ma spore problemy z zachowaniem stabilnej i nieruchomej postawy. Na czynniki oddziaływania wiatru na strzelanie w postawie stojącej narażeni są strzelcy posługujący się bronią zarówno krótką, jak i długą. Jednakże jeśli słaby wiatr od strony czołowej strzelca lub też tylny nie stanowi istotnego problemu, to silny, wręcz porywisty wiatr wiejący z boku jest przeważnie tym niekorzystnym czynnikiem. W przypadku gdy występuje porywisty wiatr, konieczne jest dążenie do przyjęcia niższej postawy (np. klęczącej, siedzącej lub też leżącej) albo należy skorzystać z zasłony czy też podparcia. W sytuacji braku takiej możliwości konieczna jest modyfikacja postawy w ten sposób, aby należycie ustawić nogi i przez to uprościć sobie kompensowanie naporu wiatru. Często konieczne jest również decydowanie o szybszym oddawaniu strzałów, aby niepotrzebnie nie tracić sił na zmaganie się z wiatrem. Znaczne rozpiętości temperatur oraz wysoki wskaźnik wilgotności powietrza także mają niekorzystne oddziaływanie na strzelca, gdy przy czasochłonnym strzelaniu czuje wyczerpanie fizyczne oraz psychiczne. Oddziaływanie warunków atmosferycznych na przebieg procesu celowania ma bardzo złożone konsekwencje i nie są one do końca tak bardzo oczywiste. Istotny wpływ wskaźników atmosferycznych można zaobserwować przy trajektorii lotu pocisku. Ten wpływ jest do pominięcia dla broni krótkiej, jednakże dla broni długiej oraz przy strzelaniu na dystanse większe od 100 [m] wpływ ten jest już co najmniej istotny. Analogicznie wpływ ten odgrywa także znaczącą rolę dla broni sportowej długiej kalibru .22 LR już na odległości 50 [m] [1].

⁸⁸ rsonta@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

⁸⁹ tprzygoda@tu.kielce.pl, Szkoła Doktorska, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, <https://tu.kielce.pl>

Oświetlenie

Niestety nie można zgodzić się z powszechną opinią, że jaskrawe oświetlenie celu poprawia warunki do celowania. Spora liczba osób osiąga najlepsze wyniki przy strzelaniu w warunkach ograniczonego (w pewnym stopniu) oświetlenia rozproszonym światłem, czyli przy występującym zachmurzeniu. Bardzo mocne oświetlenie skutkuje powstawaniem błędów przy widzeniu celu (tzw. poświaty) czy ujawnianiem się pozornych zakłóceń klasycznych przyrządów celowniczych, które są powiązane z załamywaniem się światła na ich krawędziach, a także z występującymi odbiciami. Można z tego wywnioskować, że przy zwykłej intensywności oświetlenia, które pada z góry, konieczne jest podniesienie punktu celowania, natomiast przy zmniejszaniu się oświetlenia powinno się ten punkt obniżyć. W trakcie mocnego oświetlenia z prawej strony przestrzeliny układają się od lewej strony celu, zatem przyrządy te wymagają korekcji w prawo, przy oświetleniu ze strony lewej należy zaś dokonywać korekcji ustawień w lewo. Przyrządy celownicze, które są zamknięte, będą mniej czułe na oświetlenie, czyli wykazują podobieństwo do dobrej jakości lunety celowniczej [1].

W lunetach optycznych oddziaływanie oświetlenia jest odwrotne, co oznacza, że przy zachmurzeniu pociski rozmieszczają się niżej niż występuje to przy silniejszym oświetleniu od światła słonecznego. Jedną z przyczyn takiej osobliwości jest występujący miraż, który skutkuje przesunięciem obrazu widzianego w celowniku w stosunku do realnego położenia celu (obraz celu „nosi się” pozornie z powodu ww. mirażu). Z kolei zbyt słabe oświetlenie jest także niekorzystne, gdyż źrenica oka ludzkiego ulega sporemu powiększeniu, co powoduje pogorszenie ostrości widzenia, jak też upośledzeniu ulega rozdzielczość pola widzenia. Znaną metodą korygowania problematyki związanej z nieoptymalnym oświetleniem jest zastosowanie filtrów w okularach strzelca lub przy przyrządach celowniczych. Filtry takie występują jako barwne (m.in. brązowe, szare, pomarańczowe, żółte), jak również jako filtry polaryzacyjne stałe oraz regulowane [1].

Przejrzystość powietrza

Jeśli powietrze atmosferyczne jest bardziej przejrzyste, to obrany cel ma lepszą widoczność oraz można prościej i dokładniej wycelować broń. Jednakże są pewne odstępstwa. Zdarza się, że czasami przy wykorzystaniu zamkniętych (przeziernikowych) przyrządów celowniczych dobre rezultaty strzelania uzyskuje się przy delikatnym zamgleniu. Jest dość trudno w nieskomplikowany sposób wyjaśnić to zjawisko, albowiem mogą tu odgrywać rolę dwa czynniki, to których należą m.in. mniejszy stres w celowaniu, który jest rezultatem mniej nerwowego przebiegu obrazu odstrojenia muszki do obranego celu, jaki odbiera mózg strzelca, oraz fakt, że oko ludzkie ma naturalną zdolność do wyśrodkowanego usytuowania obiektów

widzianych w przezierniku, lekkie przymglenie daje zaś zabezpieczenie przed oślepieniem oraz trudnością z określeniem krawędzi czarnego pola na tarczy [1].

Siła oraz kierunek wiatru

Zasadą prowadzenia ognia przez wyszkolonych snajperów jest próba wykonania trafienia celu za pierwszym strzałem. Jednakże w wielu przypadkach powstaje możliwość wyciągnięcia wniosków ze strzałów, które już oddano. Taki przykład można zaobserwować na zawodach, kiedy oddawanych jest po sobie kilka strzałów w kierunku tego samego celu [8].

Wiatr jest czynnikiem atmosferycznym znacząco wpływającym na trajektorię pocisku. Omówienie problematyki oddziaływania wiatru w wymiarze teoretycznym wyszłoby poza tematykę niniejszego artykułu, stąd należy dokonać oceny siły, kierunku (zwrotu) oraz wpływu wiatru na lot trajektorii pocisków [1].

Analizę prędkości wiatru można przeprowadzić za pomocą kilku metod. Pierwsza to bezpośredni pomiar za pomocą specjalistycznego wiatromierza albo przenośnego miernika meteorologicznego. Na rys. 1 zaprezentowano miernik meteorologiczny firmy BTMETER, którym można dokonywać pomiarów m.in. prędkości wiatru, temperatury otoczenia, ciśnienia, wilgotności [2].



Rys. 1. Przenośny miernik meteorologiczny firmy BTMETER

Fig. 1. BTMETER portable meteorological meter

Źródło: <https://www.amazon.pl/anemometr-temperatury-wilgotno%C5%9Bci-barometryczny-wspinalczki/dp/B07V6D5688> [dostęp: dn. 05.05.2024r.].

Niestety mierniki tego typu mogą mierzyć prędkość wiatru jedynie w miejscu, w którym się znajdują, czyli w bezpośredniej odległości od strzelca. Ze względu na potencjalne usytuowanie celu, do którego po drodze mogą znajdować się zmienne ukształtowanie terenu, zabudowa, zalesienie, zmierzona w ten sposób prędkość wiatru może diametralnie różnić się od tego, co napotyka pocisk przy pokonywaniu w trakcie swojego lotu znacznych odległości. W takiej

sytuacji strzelec musi czynić starania, aby uzyskać dodatkowe informacje o parametrach wiatru także

z innych źródeł, i to takich, które obejmują trasę przelotu pocisku. Do takich wskazówek można zaliczyć m.in.: roślinność, kurz, flagi, dymy oraz ewentualnie zjawisko mirażu. Poprawne skorzystanie z dostępnych wskazówek, które można otrzymać z obserwacji środowiska, wymaga od strzelca posiadania sporego doświadczenia i dużej spostrzegawczości [1]. W warunkach praktycznych jest niewykonalne, aby sugerując się efektami działania wiatru, dokonać precyzyjnego ustalenia jego prędkości, jednakże przy dużej wprawie możliwe jest dokonanie kwalifikacji prędkości wiatru dla danego przedziału wartości jego prędkości. Na rys. 2 zaprezentowano wybrane symptomy, na podstawie których można dokonać tej kwalifikacji dla prędkości wiatru w czterech różnych przedziałach prędkości [1].

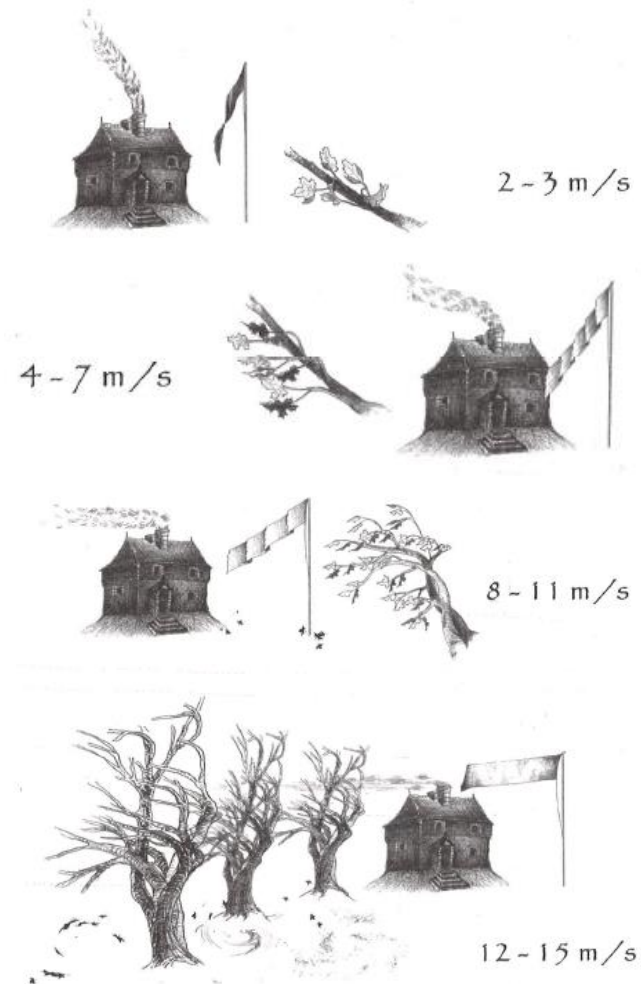
Dla wiatru osiągnąjącego prędkość 2-3 [m/s] dym unoszący się z komina bardzo nieznacznie odchyła się od swojego pionowego położenia, jednocześnie wskazując kierunek wiatru. Dalej – widoczne flagi mają odchylenie o kilkanaście stopni oraz również poruszają się liście. Dla takiej prędkości wyczuwalne jest delikatne opływanie przez wiatr twarzy [10].

Dla wiatru osiągnąjącego wartości rzędu 4-7 [m/s] dym wyraźnie odchyła się od osi prostopadłej podłoża, natomiast flagi odchylają się o ok. 30-40 [°], mniejsze gałęzie drzew mają zaś ugięcia wraz z liśćmi [10].

Przy większych prędkościach wiatru, bo już rzędu 8-11 [m/s], dym rozściela się w płaszczyźnie niemalże poziomej, flaga powiewa pod nachyleniem 50-60 [°] oraz ugięciu ulegają już większe gałęzie. Wiatr zaczyna podnosić z ziemi liście oraz kawałki papieru.

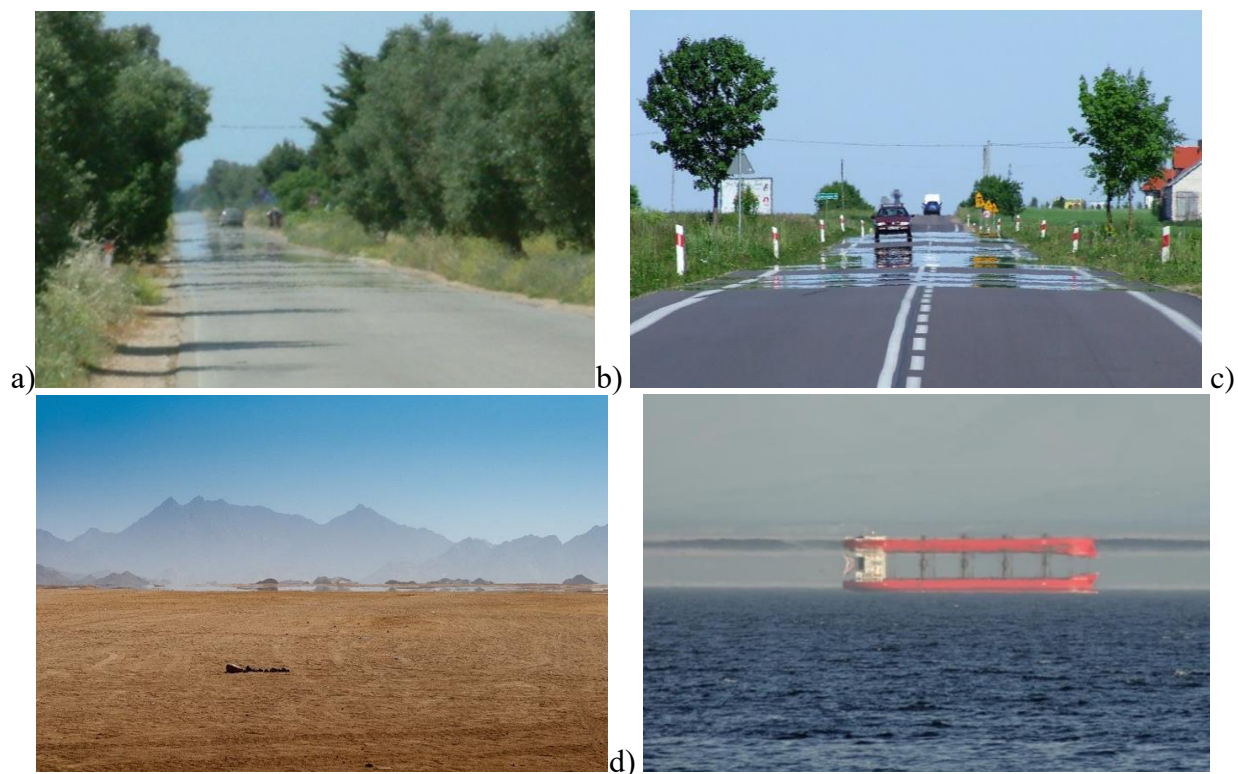
Wiatr wiejący z prędkością 12-15 [m/s] jest już dość silny i powoduje poziomy szyk dymu, równoległy do podłoża, trzepotanie flag, ugięcia poza gałęziami również pni drzew, a także podrywanie liści, śmieci oraz papierów przy jednoczesnym tworzeniu zawirowań lokalnych. W sytuacji występowania tego rodzaju wiatru, w dodatku wiejącego z boku, jakiegokolwiek celne strzelanie na średnich oraz długich dystansach z typowej broni strzeleckiej w zasadzie jest już niemożliwe [10].

Najefektywniejszą metodą pozyskania biegłości w oszacowywaniu prędkości wiatru jest wykonywanie jego częstych pomiarów dla różnych warunków atmosferycznych oraz terenowych wraz z połączoną analizą oraz zapamiętywaniem oznak towarzyszących wiatrowi. Będąc w posiadaniu wiatromierza, można to wykonywać nawet podczas zwykłego spaceru, wydarzeń plenerowych (np. imprez) oraz w możliwych innych sytuacjach, które nie mają żadnego powiązania ze strzelaniem. Strzelec musi wyrobić w sobie nawyk do obserwacji oraz analizowania zachowania roślinności, dymów, flag, powierzchni wody, kurzu czy innych objawów, jakie wywołuje oddziaływanie wiatru [10].



Rys. 2. Schematyczna ocena wiatru na podstawie wizualnej obserwacji dymu, flag, gałęzi drzew oraz obłoków kurzu

Fig. 2. Schematic wind assessment based on visual observation of smoke, flags, tree branches and dust clouds
Źródło: Ejsmont J. A.: Balistyka dla snajperów, Wyd. WNT, Warszawa 2018.



Rys. 3. Zjawisko tzw. falowania termicznego (mirażu) ponad rozgrzaną szosą (a), szosą przy temperaturze powietrza 19 [°C] (b), na pustyni (c) oraz nad wodą (d)

Fig. 3. The phenomenon of so-called thermal ripple (mirage) over a heated highway (a), a highway at an air temperature of 19 [°C] (b), in the desert (c) and over water (d)

Źródło: <https://dobrapogoda24.pl/artykul/zjawisko-mirazu-fatamorgana> [dostęp: dn. 05.05.2024r.].

<https://pogoda.gazeta.pl/prognoza/7,185353,28706737,miraz-zjawisko-atmosferyczne-ktore-nie-przestaje-intrygowac.html> [dostęp: dn. 05.05.2024r.].

https://pl.wikipedia.org/wiki/Miraż#/media/Plik:Miraż_na_drodze.JPG [dostęp: dn. 05.05.2024r.].

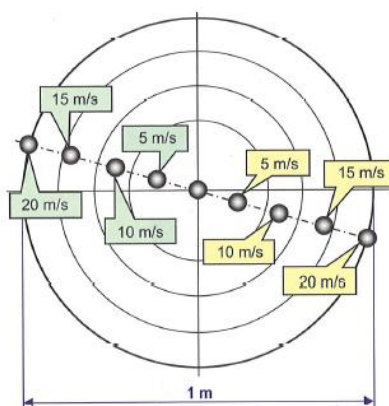
W ocenie prędkości wiatru konieczne trzeba mieć na uwadze, że prędkość taka w bezpośredniej odległości od powierzchni gruntu jest zauważalnie mniejsza od prędkości na większych wysokościach. Jeśli np. na wysokości 0,25-0,30 [m] dokonano pomiaru prędkości wiatru i otrzymano wynik takiego pomiaru na poziomie 2 [m/s], to na wysokości 2-3 [m] jest praktycznie pewne i można oczekiwać prędkości rzędu (nawet ponad) 3 [m/s], natomiast na wysokości 15 [m] te wartości mogą nadal wzrastać i wynosić już ponad 4 [m/s]. Te czynniki mają dosyć spore znaczenie przy oddawaniu strzałów w terenie górskim oraz w warunkach miejskich, tj. do i z budynków [1].

Kierunek wiatru oraz zmiany tego kierunku można oszacować w wyniku obserwacji dymu, ruchu flag, drzew, trawy, a także wystawiając mokrą dłoń lub podrzucając do góry garść trawy, suchych liści czy skrawków papieru.

Dla celów oceny kierunku (do pewnego zakresu także prędkości) wiatru podczas strzelania na dosyć duże odległości w dni, kiedy jest wysoka temperatura, można zastosować tzw. zjawisko deformacji dynamicznej obrazu (jest to odmiana mirażu) (zob. rys. 3). Zjawisko to przejawia się pozornym falowaniem przedmiotów, które jest spowodowane ruchem powietrza unoszącego się nad rozgrzanym podłożem. W celu obserwacji mirażu wykorzystuje się większe powiększenia

lunet, ostrość takiej lunety powinna zaś być wyregulowana na 50-60 [%] dystansu do celu. Jeśli nie ma wiatru, to zauważalne w lunecie fale konwekcyjne poruszają się w kierunku pionowym. Występowanie wiatru powoduje pochylenie się tych fal. Wtedy linie takich fal wychylają się pod kątem ok. 45 [°] przy prędkości wiatru wynoszącej 2-3 [m/s] [1].

Wiadomo, że wiatr powoduje boczne znoszenie pocisków dla kierunku, w którym wieje. Jednakże dodatkowo wraz ze znoszeniem bocznym występuje także znoszenie pionowe. Znoszenie takie ma zwykle wartość mieszczącą się w przedziale 15-50 [%] znoszenia bocznego i jest uzależnione od współczynnika stabilności żyroskopowej, który określa, w jakim stopniu pocisk jest stabilizowany. Jeśli współczynnik ten jest większy, to większe jest znoszenie pionowe towarzyszące znoszeniu bocznemu. Pociski, które obracają się z prędkością kątową w prawą stronę, otrzymują przesunięcie przez wiatr wiejący z prawej strony dla punktu trafienia w lewo oraz w górę, natomiast wiatr wiejący z lewej strony skutkuje przesunięciem tego punktu trafienia w prawo oraz w dół.



Rys. 4. Wyszczególniony rozkład przestrzelin otrzymanych w odległości 300 [m], przy wietrze bocznym dla różnych prędkości, dla pocisków kalibru .308 Win Lapua Scenar, 185 gr. Lufa z gwintem prawoskrętnym o skoku 12 cali

Fig. 4. Specialised distribution of shot obtained at 300 [m], with crosswinds for different velocities, for .308 Win Lapua Scenar calibre bullets, 185 gr. Right-hand threaded barrel with a 12-inch stroke

Źródło: Ejsmont J.A.: Balistyka dla snajperów, WNT, Warszawa 2018.

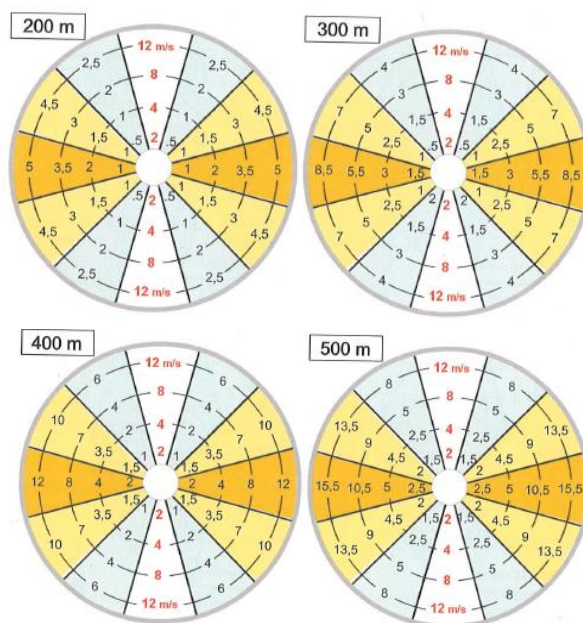
Na rys. 4 zaprezentowano wyszczególniony układ przestrzelin przy wpływie wiatru o różnej prędkości na pocisk o kalibrze .308 Win. Lapua Scenar 185 gr [1].

Można wyodrębnić trzy metody korygowania wpływu wiatru. Pierwsza metoda dobrze nadaje się do wykorzystania w sytuacji, kiedy nie jest potrzebne szybkie oddanie strzału, i polega na określeniu poprawki pod wiatr oraz nastawieniu dla niej na pokrętle poziomej regulacji celownika optycznego (w MOA lub MIL). W takiej sytuacji celowanie przeprowadza się za pomocą głównego znacznika w celowniku.

W różnych sytuacjach nie ma jednakże czasu czy warunków do regulacji celownika, gdyż czynności regulacyjne wymagają oderwania ręki od języka spustowego oraz wykonywania ruchów, które mogą powodować zdemaskowanie pozycji strzelca oraz generują straty czasowe w postaci kilku sekund. Ponadto przy występowaniu zmiennego wiatru pojawiają się trudności w nadążaniu na bieżąco za jego zmianami i w ten sposób łatwo jest o pomyłkę. W tego typu

sytuacjach najlepiej wykonać korekcję celowania na siatce celownika. Przy założeniu że celownik wyposażono w siatkę taktyczną z oznaczonymi tysięcznymi (MILs), warto obliczyć poprawkę w tysięcznych oraz wycelować broń przy skorzystaniu konkretnie z dedykowanego znacznika na osi poziomej, jednocześnie nie zapominając, że wiatr wiejący z prawej strony oznacza wybranie znacznika o konkretnym kącie z lewej strony środka siatki oraz na odwrót [1].

Wykonując strzelanie z broni o parametrach dla klasycznych przyrządów celowniczych (jak również z broni z celownikiem optycznym bez ww. siatki taktycznej), warto przedmiotową poprawkę skalkulować w metrach oraz wycelować broń w punkt, który wydaje się znajdować z prawej lub też z lewej strony celu dla oszacowanej odległości [1].



Rys. 5. Tablica dla poprawek na wiatr dla pocisku o kalibrze .308 Win Sierra Match King 168 gr, gdzie prędkość początkowa (V_p) wynosi 750 [m/s]; wartości w MOA

Fig. 5. Table for wind corrections for a .308 Win Sierra Match King 168 gr bullet where the initial velocity (V_p) is 750 [m/s]; values in MOA

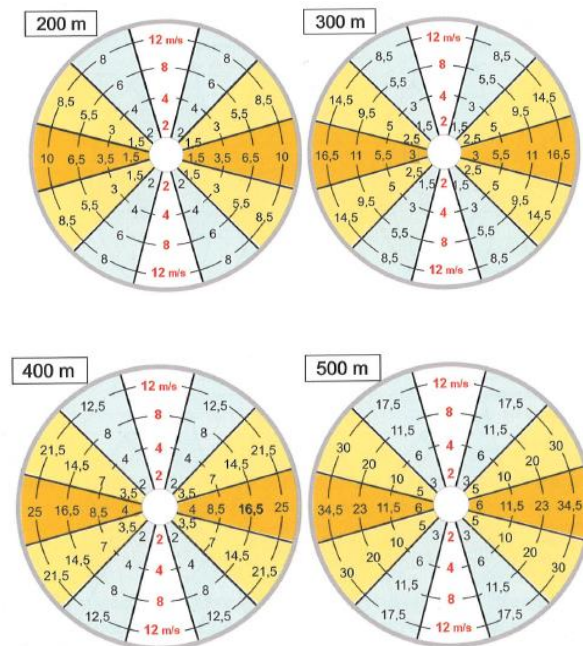
Źródło: Ejsmont J. A.: Balistyka dla snajperów, Wyd. WNT, Warszawa 2018.

Na rys. 5 i rys. 6 zaprezentowano róże wiatrów z zawartymi poprawkami na wiatr oddziaływający dla dwóch kalibrów: .308 Win oraz .223 Remington. Na podstawie wspomnianych rysunków należy wybrać różę wiatrów dla konkretnej odległości, na którą się strzela.

W następnym kroku trzeba oszacować prędkość wiatru oraz jego kierunek. Potrzebną poprawkę w MOA odczytuje się w kolorowym sektorze, który odpowiada kierunkowi wiatru (przy jednoczesnym założeniu, że kierunek strzelania jest ku górze tego rysunku) na skrzyżowaniu z okręgiem opisanym prędkością wiatru [1].

Dla strzelców, którzy preferują odkładanie poprawki w tysięcznych bezpośrednio na siatce celownika, przygotowano przykładową kompaktową różę wiatrów (rys. 7). W celu zmiany gabarytów tej róży wszystkie cztery odległości strzelania usystematyzowane są na jednym rysunku i są zawarte w konkretnych częściach („ćwiartkach”) widocznej elipsy. Z racji tego, że

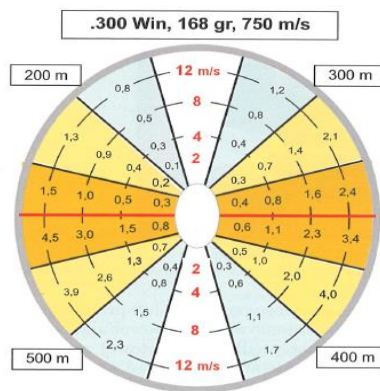
oddziaływanie wiatru ma orientacyjny charakter symetryczny, dla wiatru zawartego w przedziałach kątowych, np. 30, 150, 210 i 330 [°], warto wykorzystywać pola błękitne w ćwiartce rysunku dla odpowiadającej odległości prowadzenia ognia oraz dla wiatru odpowiednio o kącie w przedziałach np. 60, 120, 240 i 300 [°], gdzie są to pola żółte, a dla 90 oraz 270 [°] są to pola pomarańczowe. W prostym przykładzie można to scharakteryzować, że np. gdy się strzela na dystansie 500 [m] przy wietrze o prędkości 8 [m/s] z kierunku 330 [°] (czyli wg pozycji dla godziny 11 na zegarze), potrzebne jest zastosowanie poprawki 1,5 MILs. Taka poprawka powinna zostać odłożona na znacznikach, które znajdują się z prawej strony dla środka siatki, co zaprezentowano na rys. 8 [1].



Rys. 6. Tablica poprawek na wiatr dla pocisku o kalibrze .223 Rem Sierra Match King 53 gr, gdzie prędkość początkowa (V_p) wynosi 850 [m/s]; wartości w MOA

Fig. 6. Wind correction table for a .223 Rem Sierra Match King 53 gr bullet with an initial velocity (V_p) of 850 [m/s]; values in MOA

Źródło: Ejsmont J.A.: Balistyka dla snajperów, WNT, Warszawa 2018.



Rys. 7. Kompaktowa róża wiatrów dla pocisków o kalibrze .308 Winchester, Sierra Match King 168 gr o prędkości początkowej (V_p) wynoszącej 750 [m/s]. Wartości w tysięcznych (MILs)

Fig. 7: Compact wind rose for .308 Winchester calibre, Sierra Match King 168 gr bullets with an initial velocity (V_p) of 750 [m/s]. Values in thousandths (MILs)

Źródło: Ejsmont J.A.: Balistyka dla snajperów, WNT, Warszawa 2018.



Rys. 8. Ustawienia dla poprawki 1,5 MIL przy wietrze wiejącym z kierunku godziny 11

Fig. 8: Settings for a 1.5 MIL correction with the wind blowing from the 11 o'clock direction

Źródło: Ejsmont J.A.: Balistyka dla snajperów, WNT, Warszawa 2018.

Temperatura, wilgotność oraz ciśnienie

Czynniki temperaturowe mają znaczący wpływ na procesy związane z balistyką wewnętrzną. Ładunek prochowy znajdujący się w naboju, który jest podgrzany w wyniku długookresowego oddziaływania gorącego powietrza lub też promieniowania słonecznego, spala się z większą dynamicznością, co powoduje zwiększenie ciśnienia gazów prochowych oraz wzrost prędkości wylotowej dla pocisków. Zatem im niższa jest temperatura powietrza, tym większa jest jego gęstość. Pocisk poruszający się w gęstszym powietrzu atmosferycznym szybciej wytraci swoją prędkość początkową [7].

W takiej sytuacji warto chronić posiadaną amunicję przed zbytnim nagraniem. Można stosować specjalne opakowania termoizolacyjne, które ograniczają wzrost temperatury.



Rys. 9. Taśma na lufie karabinu zapobiegająca mirażowi pochodzącemu od nagrzania lufy

Fig. 9. Tape on the barrel of a rifle to prevent mirage from heating the barrel

Źródło: <https://ulfhednar.pl/sklep/oslona-anty-mirazowa-na-urzadzenie-wylotowe-standard/>
[dostęp: dn.05.05.2024r.].

Znacznie podwyższona temperatura skutkuje powstawaniem konwekcyjnych ruchów powietrza, które powodują zjawisko tzw. mirażu, utrudniającego celowanie. Miraż jest zjawiskiem optycznie powiązaniem z różnicą gęstości oraz ruchem nagrzanego powietrza [9]. Może on powstawać zarówno w rejonie lufy, co można wyeliminować, stosując specjalistyczne taśmy (zob. rys. 9), jak i na dalszych odległościach od strzelca. Jest poważnym problemem podczas strzelania w gorące dni na dłuższych odległościach oraz praktycznie wyklucza stosowanie w takich przypadkach powiększeń większych niż 10-12. Niekonsekwencją jest też pewna przydatność mirażu, który dzięki jego obserwacji informuje strzelca o kierunku wiatru, pozwala oszacować siłę wiatru na przedpolu. Miraż sytuuje się zgodnie z kierunkiem wiatru oraz jego siłą, dzięki czemu obraz celu ulega przemieszczeniu. Te fakty należy uwzględnić przy celowaniu, gdyż główne znaczenie wiatru jest skorelowane z trajektorią ruchu pocisku, zatem warto uwzględnić jedną, aczkolwiek łączną poprawkę [1].

Warto zwrócić uwagę, że zmiana ciśnienia atmosferycznego nie występuje tylko w sytuacjach związanych ze zmianami uwarunkowań meteorologicznych, tylko przede wszystkim towarzyszy ona nieodłącznym zmianom wysokości nad poziomem morza. Na większych partiach wysokości ciśnienie atmosferyczne spada w ten sposób, że oddychanie przez człowieka staje się dość trudne. Zazwyczaj można przyjąć, że bezpieczną granicą dla osób zdrowych bez specjalistycznego przygotowania jest wysokość 4500 [m] n.p.m., na której ciśnienie atmosferyczne spada do wartości ok. 60 [%] dla ciśnienia na poziomie morza [10].

Oddziaływanie ciśnienia atmosferycznego na gęstość powietrza oraz trajektorię lotu pocisku jest zdecydowanie większe niż wpływ samej temperatury. Dla pocisków mających mniejszy współczynnik balistyczny BC wpływ taki jest większy aniżeli dla pocisków mających większe BC. Równoległe do tego oddziaływanie ciśnienia oraz temperatury gwałtownie wzrasta wraz z przyrostem odległości strzelania. W tab. 1 zaprezentowano wpływ ciśnienia oraz wysokości na punkt trafienia dla różnych pocisków oraz odległości strzelania, w tab. 2 uwidoczniono zaś oddziaływanie temperatury na wartości przesunięcia punktu trafienia przy strzelaniu na różne odległości z różnego rodzaju amunicji. Wzrost wilgotności powietrza skutkuje także nieznacznym zwiększeniem jego gęstości [10].

Strzelcy pistoletowi oraz karabinowi strzelający na małe odległości nie muszą specjalnie zajmować się ciśnieniem oraz temperaturą, albowiem udział tych parametrów staje się znaczący dopiero na większych dystansach, które przekraczają przeważnie 100 [m], i kiedy to w takiej sytuacji zmiany atmosferyczne są spore.

Tabela 1

Wpływ ciśnienia oraz wysokości na punkt trafienia dla różnych pocisków oraz odległości strzelania

		Przesunięcie punktu trafienia, kaliber .308 Win,	Przesunięcie punktu trafienia, kaliber .223 Rem.

wysokość [m]	ciśnienie [mb]	Lapua Scenar 185 gr, 750 [m/s] [cm]		Sierra MK, 53 gr, 850 [m/s] [cm]	
		odległość 300 [m]	odległość 600 [m]	odległość 300 [m]	odległość 600 [m]
0	1013	0	0	0	0
1000	898	1,7	17,5	4,0	56,3
2000	793	3,1	32,6	7,3	105,3
3000	701	4,4	45,1	10,1	144,4
4000	619	5,5	55,9	12,5	175,9

Źródło: Ejsmont J.A.: Celność broni strzeleckiej, WKiŁ, Sulejówek 2023.

Eliminację oddziaływania ciśnienia oraz temperatury na usytuowanie punktu trafienia można przeprowadzić dwiema metodami. Jedną metodą jest przystrzelanie broni szczegółowo w takich warunkach, dla jakich ma się odbyć strzelanie, czyli na relatywnie analogicznym dystansie, przy tożsamej temperaturze oraz tożsamym ciśnieniu [1].

Tabela 2

Wpływ temperatury na punkt trafienia dla różnych pocisków oraz odległości strzelania

temperatura [°C]	Przesunięcie punktu trafienia, kaliber .308 Win, Lapua Scenar 185 gr, 750 [m/s] [cm]		Przesunięcie punktu trafienia, kaliber .223 Rem. Sierra MK, 53 gr, 850 [m/s] [cm]	
	odległość 300 [m]	odległość 600 [m]	odległość 300 [m]	odległość 600 [m]
-20	-2,3	-25,2	-5,9	-85,3
-10	-1,6	-17,2	-4,0	-58,4
0	-0,9	-10,0	-2,3	-33,8
10	-0,3	-3,2	-0,8	-11,0
15	0	0	0	0
20	0,3	3,1	0,7	10,6
30	0,8	9,3	2,1	31,5

Źródło: Ejsmont J.A.: Celność broni strzeleckiej, WKiŁ, Sulejówek 2023.

Działanie to jest z pewnością najbardziej prawidłowe oraz oczywiste, jednakże wielokrotnie niemożliwe do wykonania lub też nieprzydatne. Warto także zwrócić uwagę, że nie zawsze problem polega jedynie na przesunięciu „zera” przyrządów dla prawidłowej wartości do danej temperatury oraz danego ciśnienia, jednak również na zmianie trajektorii danego pocisku, zatem dla innych poprawek po zmianie odległości strzelania [1].

Dlatego warto jest stosować drugą metodę dla eliminowania zależności czynników atmosferycznych. Metoda ta polega na wykonywaniu koniecznych obliczeń za pomocą programów balistycznych. Wybrane programy, jak np. Field Firing Solutions, mogą zostać uruchomione na komputerach typu „palm-top” oraz można wtedy skorzystać z nich na stanowisku strzelca, przy czym należy dokonać obliczeń wszelkich niezbędnych poprawek. Jeśli jakiś

program z przyczyn technicznych lub innych nie może być zainstalowany na komputerze, to praktycznie zawsze powstaje możliwość wykonania dla strzelca niezbędnych tabel oraz wykresów za pomocą programów, których przeznaczeniem jest zwykły komputer typu PC. Do takich czynności można wykorzystać programy Precision Shooter's Workbench oraz RCBS.LOAD [1].

Powstaje jeszcze problem wpływu deszczu na celność strzelania. Z literatury przedmiotu można wywnioskować, że istnieje taka problematyka, jednakże dotyczy ona przeważnie celowania oraz ewentualnie psychofizycznych ukierunkowań na strzelca, natomiast nie na pocisk, który opuszcza lufę. W tej materii brak jest udokumentowanych materiałów, które wskazywałyby na zakłócenia lotu pocisku przez krople deszczu przy pominięciu znikomego trafienia pocisku w kroplę wody. Znane jest z kolei niekorzystne oddziaływanie na celność strzelania kropli wody, które mogą ewentualnie wpaść do lufy, ponieważ woda zmienia warunki tarcia pocisku w przewodzie lufy, nie wspominając już o zagrożeniu korozyjnym broni [1].

Bibliografia

1. Ejsmont J.A., Celność broni strzeleckiej, wyd. II (rozszerzone), WKiŁ, Sulejówek 2023, 296 stron.
2. <https://www.amazon.pl/anemometr-temperatury-wilgotno%C5%9Bci-barometryczny-wspinaczki/dp/B07V6D5688> [dostęp: dn. 5.05.2024 r.].
3. <https://dobrapogoda24.pl/artykul/zjawisko-mirazu-fatamorgana>
4. <https://pogoda.gazeta.pl/prognoza/7,185353,28706737,miraz-zjawisko-atmosferyczne-ktore-nie-przestaje-intrygowac.html>
5. https://pl.wikipedia.org/wiki/Mira%C5%BC#%2Fmedia%2FPlik%3AMira%C5%BC_na_drodze.JPG
6. <https://ulfhednar.pl/sklep/oslona-anty-mirazowa-na-urzadzenie-wylotowe-standard/>
7. Czerwiński M., Broń precyzyjna, wyd. II uzupełnione, Wyd. Bellona, Ożarów Mazowiecki 2021, 256 stron.
8. Ejsmont J.A., Balistyka dla snajperów, Wyd. WNT, Warszawa 2012, 272 strony.
9. Czerwiński M., Daleki strzał, wyd. II poprawione, Wyd. Bellona, Ożarów Mazowiecki 2021, 189 stron.
10. Ejsmont J.A., Balistyka dla snajperów, wyd. II uaktualnione i rozszerzone, WNT, Warszawa 2018, 324 strony.

Warunki atmosferyczne a celność strzelania

Słowa kluczowe: warunki atmosferyczne, celność strzelania, siła wiatru, kierunek wiatru, miraż

Streszczenie: W artykule omówiono wpływ warunków atmosferycznych na celność strzelania. Dokonano charakterystyki tych warunków przy strzelaniu w celu uwzględnienia panującego oświetlenia, przejrzystości powietrza, oddziaływania siły oraz kierunku wiatru, a także temperatury, wilgotności i ciśnienia atmosferycznego, przy których oddawany jest strzał. Wspomniano także o zjawisku mirażu.

Weather conditions and shooting accuracy

Keywords: weather conditions, shooting accuracy, wind strength, wind direction, mirage

Abstract: The article discusses the influence of atmospheric conditions on shooting accuracy. The characteristics of these shooting conditions are described, taking into account the prevailing light, air transparency, wind strength and direction, as well as temperature, humidity and atmospheric pressure at which the shot is fired. The phenomenon of mirage is also mentioned.

Magdalena Szczyrba

Jak Przemysł 4.0 ograniczył cyfrowe piractwo w świecie muzyki

Wstęp

Jesienią 2022 roku w serwisie płatnych treści wideo Netflix debiutuje serial „Playlista”. Historia oparta na reporterskiej książce Svena Carlssona i Joanasa Leijonhufvuda buduje hagiograficzny obraz dziejów Spotify – platformy, bez której nikt dziś nie wyobraża sobie słuchania muzyki. Serial stawia ważne pytania, podejmuje m.in. kwestię wynagradzania artystów za treści przesyłane do serwisów streamingowych. Z perspektywy poniższych rozważań istotne jest jednak głównie pokazanie błysku geniuszu twórców Spotify, swoistego szczęśliwego trafu, który zrewolucjonizował rynek, a przy okazji w znaczny sposób ograniczył zjawisko fonograficznego piractwa. Z polskiej perspektywy ma to szczególne znaczenie ze względu na trwający właśnie proces wdrażania unijnej dyrektywy „Digital Single Market” – prawa, które w założeniu ma uporządkować rynek mediów strumieniowych w sposób satysfakcjonujący dla wszystkich jego uczestników.

1. Przemysł 4.0 i współdzielenie zasobów

Nie byłoby terminu Przemysł 4.0 bez rewolucji cyfrowej. Samo pojęcie jednak pojawiło się podczas hannoverskich targów Messe w 2011 roku jako wizja nowej rewolucji przemysłowej przebiegającej w scyfryzowanym świecie. Początkowo debatę prowadzono na przykładzie zmieniającej się gospodarki Niemiec. Rok 2016 przyniósł jednak tryumfalny pochód koncepcji – hasło Przemysł 4.0 zaczerpnięto nawet do motta Światowego Forum Ekonomicznego w Davos („Mastering the Fourth Industrial Revolution”) [1]. Przyjmuje się, że na zjawisko Przemysłu 4.0 składa się kilka różnych obszarów, których wspólnym mianownikiem jest zmiana wynikająca z postępu technologicznego. Pod wpływem rosnącego znaczenia sieci komputerowych, samych danych i ich przetwarzania wydatnie zmienia się proces produkcji. Zmiana widoczna jest też na jego ostatnim ogniwie, czyli produkcji finalnym. Zbieranie,

przetwarzanie i wykorzystywanie informacji skutkują poprawą innowacyjności, wydajności i produktywności, ale także personalizacją produktu zwiększającą jego rynkowe szanse [2]. Współdzielenie zasobów jest jednym z filarów definicji Przemysłu 4.0, zjawiskiem określającym zupełnie nowy typ relacji na styku klientów i dostawców dóbr. Wynika z potrzeby współpracy i dzielenia się określonymi, niewykorzystanymi wcześniej zasobami w celu ich efektywniejszego użycia [3]. Pociąga za sobą fundamentalną zmianę modeli organizacyjnych i dystrybucyjnych, ale także (a może przede wszystkim) zmianę sposobu myślenia [4]. Naturalna skłonność rodzaju ludzkiego do współpracy w niewielkich grupach (np. skoligaconych rodzinie) jest przenoszona na grunt organizacji biznesowych i tam implementowana. Co ciekawe, socjologowie równocześnie obserwują postępujące rozluźnienie czy wręcz zanik więzi rodzinnych. A więc to, co dawniej było inspirowane więzami towarzyskimi czy pokrewieństwem, dziś zaczyna charakteryzować przede wszystkim relacje między producentami, klientami czy dostawcami usług. Polem do dalszych rozważań będzie zjawisko współdzielenia zasobów w obszarze dystrybucji dóbr niematerialnych. W jednym z raportów firmy doradczej PwC, opisujących zjawisko „współdzielenia zasobów”, autorzy zwracają uwagę na dwuznaczność tego pojęcia. Przy wszystkich korzyściach płynących z dzielenia się zasobami w obszarze dóbr cyfrowych widoczna jest tendencja, w myśl której użytkownicy takich dóbr dzielą się nimi nie dlatego, że sami nie w pełni je wykorzystują, ale dlatego, że dobra te są niematerialne [5]. Dzisiejsze możliwości techniczne oraz wszechobecność szybkich połączeń sieciowych powodują, że stosunkowo łatwo jest umożliwić innym korzystanie z dóbr niematerialnych – w sposób legalny albo... nie do końca legalny. O wpływie współdzielenia zasobów na zanik nielegalnych form dystrybucji treści cyfrowych w Internecie traktować będą kolejne części niniejszego artykułu.

2. Piraci cyfrowej ery

Cyfrowa wymiana dóbr niematerialnych jest tak stara jak Internet. Sieć nie była u swojego zarania przedsięwzięciem komercyjnym, wręcz przeciwnie. Spora grupa użytkowników światowej sieci oddana była od zawsze idei wolności informacji. Innymi słowy hołdowała poglądowi, że wszystko, co można znaleźć w przestrzeniach Internetu, jest własnością wspólną. To z kolei spowodowało stan permanentnego naruszania własności intelektualnej twórców i dystrybutorów treści multimedialnych, czyli cyfrowego piractwa – zjawisko w dalszym ciągu w Internecie powszechne.

Już w czasach przedinternetowych społeczności użytkowników komputerów osobistych wypracowały i doskonaliły metody służące tej charakterystycznej formie „współdzielenia zasobów” informatycznych. Wymiana danych odbywała się za pośrednictwem łączy telefonicznych, a centrami oferującymi udostępniane zasoby były tzw. BBS-y (Bulletin Boards Systems). Pojawienie się systemów wymiany informacji podłączonych do sieci telekomunikacyjnej i oferujących interaktywną komunikację dwukierunkową rozpoczęło erę społeczeństwa informacyjnego rozumianego jako wspólnota oparta na przemysłach informacyjnych [6].

Upowszechnienie Internetu skierowało rozwój wymiany cyfrowych zasobów na zupełnie nowe tory – użytkownicy sieci, parający się nielegalną wymianą chronionych prawem treści, zyskali nowe narzędzia komunikacji. Pierwszym z nich, wykorzystywanym niemal od zarania Internetu, była usługa FTP – *file transfer protocol*. Jej cechą charakterystyczną jest elastyczność umożliwiająca dokonanie transferu różnych rodzajów plików pomiędzy różnymi rodzajami systemów komputerowych, bez względu na zainstalowany na nich system operacyjny [7].

Wydarzeniem przełomowym dla rozwoju internetowego „współdzielenia zasobów”, czyli wymiany komputerowych plików, była premiera serwisu Napster w 1999 roku. Prosty program, opublikowany przez 19-letniego studenta Shawna Fanninga, zrewolucjonizował podejście do udostępniania komputerowych zasobów użytkowników sieci. Wystarczyło wskazać katalog na twardym dysku wypełniony plikami muzycznymi, aby cały świat uzyskał dostęp do jego zawartości. W krótkim czasie Napster stał się głównym narzędziem rozpowszechniania plików, szczególnie dźwiękowych, co zresztą spowodowało serię sądowych procesów. Najgłośniejszy został wytoczony właścicielom serwisu przez muzyków znanej rockowej grupy Metallica. Społeczne skutki pojawienia się Napstera okazały się wszechobecne. Kilka miesięcy funkcjonowania programu skupiło wokół niego społeczność liczącą 10 mln użytkowników. Po nieco ponad roku działania serwisu, w chwili jego sądowej likwidacji, z usług serwisu korzystało ponad 50 mln internautów [8]. Działania prawne wielkich firm fonograficznych doprowadziły do zamknięcia serwisu Napster, nie były jednak w stanie zatrzymać niekontrolowanego rozwoju sposobów na współdzielenie treści objętych prawem autorskim, od programów typu „Kazaa” czy „eMule”, poprzez usługi oparte na protokole http, jak Rapidshare czy Megaupload. Wszystkie te kanały dystrybucji danych komputerowych służyły jednemu celowi – wymianie i dystrybucji wszelkiego rodzaju plików.

3. Współdzielenie cyfrowych plików w świetle obowiązujących norm prawnych

Dobra chronione prawem autorskim i dystrybuowane poza legalnym obrotem stanowią jedynie część strumienia tych danych. Trudno jest jednak oszacować, jak duża to część. Wyobrażenie o rozmiarze zjawiska dawać mogą badania podejmowane przez firmy zajmujące się analizą ruchu w sieci. W raporcie kompanii MarkMonitor, opublikowanym w styczniu 2011 r., liczbę wizyt użytkowników Internetu w serwisach określanych jako „podejrzane o oferowanie pirackich treści” szacuje się na 146 milionów dziennie [9]. Organizacje zajmujące się ochroną praw autorskich w Internecie oceniają odsetek serwisów pirackich (oferujących dostęp do nielegalnego oprogramowania lub do narzędzi służących jego pozyskaniu) na 8% wśród wszystkich utrzymywanych w Internecie stron WWW [10]. Kolejne 17% serwisów to miejsca w Internecie, w których ujawniono przypadki oferowania oprogramowania mogącego narazić użytkownika na powstanie strat lub uszkodzeń w jego systemie komputerowym bądź instalowanie na nim niepożądanych treści. Łączna wartość dostępnego w Internecie nielegalnego oprogramowania wyceniona została na 63 mld \$ (w polskiej części Internetu – 618 mln) [11].

Od ponad 20 lat nielegalna wymiana dóbr cyfrowych także jest poważnym problemem, dostrzeganym przez polski wymiar sprawiedliwości. Penalizacja zjawiska piractwa komputerowego oparta jest na przepisach Kodeksu karnego oraz Ustawy z 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych. Przedmiotem prawa autorskiego jest utwór definiowany jako przejaw twórczej działalności o charakterze indywidualnym. Jest to zatem dobro niematerialne, które bez względu na postać, formę, wartość i przeznaczenie stanowi przedmiot prawa. Spełniać musi łącznie następujące cechy:

- być rezultatem pracy ludzkiej (twórcy),
- być przejawem działalności twórczej,
- mieć charakter indywidualny [12].

Zapis o stanowieniu przejawu „działalności twórczej” stanowi tzw. przesłankę „oryginalności” utworu, która zachodzi wtedy, gdy zrealizowany zostaje subiektywnie nowy wytwór intelektu. Jednak warunek „przejawu działalności twórczej” nie jest wystarczający, gdyż – jak podnosi J. Barta: „Ustalenie, że określona czynność (działło) ma charakter twórczy czy nie, nie należy do sfery zarzutów prawa materialnego, ale sfery ustaleń faktycznych będących dopiero podstawą zastosowania prawa” [13]. Przesłanka „charakteru indywidualnego” oznacza, że dzieło podlega

ochronie z tytułu praw autorskich tylko w zakresie, w jakim tę przesłankę spełnia. Czyli nawet jeśli otwór jako całość jest przedmiotem prawa autorskiego, to elementy, które cech twórczości i oryginalności nie mają, nie podlegają ochronie prawnej i tym samym mogą być wykorzystywane przez inne osoby [14]. W Kodeksie karnym z kolei funkcjonują 4 typy czynów zabronionych – nielegalne uzyskanie programu komputerowego (art. 278 §2 kk), przywłaszczenie prawa majątkowego (art. 284 kk), paserstwo programu komputerowego (art. 291-293 kk) oraz oszustwo komputerowe (art. 287) [15]. Katalog typów zabronionych związanych ze zjawiskiem piractwa komputerowego jest uzupełniany przepisami Ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych. Przepisy w niej zawarte mają charakter deliktu szczególnego wobec normy art. 115 ust. 3 tej ustawy, precyzującego „inne naruszenie cudzych praw autorskich lub określonych praw pokrewnych w celu uzyskania korzyści majątkowej”. Sankcją karną z mocy przedmiotowej ustawy zagrożone jest rozpowszechnianie nielegalnych kopii programu komputerowego (art. 116 pr. aut.), przygotowanie do popełnienia przestępstwa przez nieuprawnione zwielokrotnianie programu (art. 117 pr. aut.) oraz paserstwo, czyli pośredniczenie w obrocie nielegalnymi kopiami programu komputerowego (art. 118 pr. aut.). Ściganiu z urzędu poddane są, na mocy prawa autorskiego, czyny popełniane „zawodowo” albo kierowane lub organizowane przez sprawcę (art. 122 pr. aut. a contrario w zw. z art. 116 ust. 3, art. 117 ust. 2 oraz art. 118 ust. 2 tejże ustawy).

4. Wymiana plików w granicach prawa i poza nimi

Znamienne jest, że wynalazki przeznaczone do bezpośredniej wymiany plików powstawały najczęściej w dobrej wierze. Shawn Fanning, dziesięcioletni student, tworząc Napstera szukał sposobu dzielenia się plikami w grupie przyjaciół, połączonego z możliwością prowadzenia rozmów online [16]. Napisana przez niego aplikacja nie była technologiczną nowością, łączyła w jedno elementy od dawna istniejące i funkcjonujące w przestrzeni Internetu [17]. Idea serwisu odwoływała się przy tym do wspomnianej, już zapomnianej, zasady wolności Internetu – przekonania, że sieć jest płaszczyzną nieskrępowanej wymiany myśli i poglądów, ale także oprogramowania i dorobku twórczego [18]. Podobne ideały inspirowały twórców Kazaa – Jaana Talinna, Janusa Frisa i Swede Zennstroma, którzy kilka lat później weszli do historii, wydając inny przełomowy program – Skype. Dynamiczny rozwój systemów współdzielenia plików był odpowiedzią na potrzebę rynku, rozumianą tu jako potrzebę milionów internautów szukających prostych i skutecznych narzędzi do nieodpłatnej wymiany plików przez Internet. Na najlepszy, bo w pełni legalny pomysł wykorzystania idei

współdzielenia zasobów do sprzedaży muzyki wpadła szwedzka firma Spotify. „Spotify jest odpowiedzią na piractwo” – mówił inwestor serwisu Sean Parker [19]. Nie sposób jednak zrozumieć jej fenomenu bez opisanie wcześniejszych wydarzeń na rynku cyfrowej muzyki w Internecie.

Dystrybucja muzyki w trybie online stała się możliwa dzięki opracowaniu algorytmów kompresji dźwięku. Przez wycinanie częstotliwości niesłyszalnych dla ludzkiego ucha oraz tzw. momentów ciszy rozmiar plików nagrywanych jako ścieżki na płytach CD mógł zostać ograniczony niemal 10-krotnie. Na przełomie wieków kilkumegabajtowe pliki idealnie współgrały z pojemnością ówczesnych zewnętrznych nośników danych – pendrive’ów, kieszonkowych odtwarzaczy muzycznych czy pierwszych zewnętrznych dysków twardych. Twórcami algorytmu (kodeka) kompresji dźwięku mp3 byli naukowcy z niemieckiej sieci naukowej Fraunhofer [20]. Historia powstania algorytmu wciąż czeka na opracowanie naukowe, warto jednak podzielić pogląd o rewolucyjnym znaczeniu kompresji mp3 dla obrotu muzyką w przestrzeni Internetu [21]. Format mp3 nie był oczywiście ani jedynym, ani najlepszym sposobem kompresji dźwięku, ale pomimo upływu lat długo pozostawał najpopularniejszy. Opublikowany w 1991 roku, był dziełem dwóch niemieckich inżynierów: Dietera Seitzera i Karlheniza Brandenburga, poszukujących metod przesyłania plików muzycznych przez łącza telefoniczne. Pierwszą piosenką zakodowaną do formatu mp3 był utwór Suzanne Vega „Tom’s Diner”. Twórcy formatu, oddani fani piosenkarki, wybrali wersję a cappella piosenki, aby móc pokazać sponsorom potęgę napisanego przez siebie algorytmu.

Nie mniej istotnym momentem w historii był pierwszy „wyciek” do Internetu gotowego albumu w formacie mp3 – ofiarą padła grupa Depeche Mode i jej dzieło „Songs of Faith and Devotions”. Próby zahamowania rozprzestrzeniania się tego materiału w sieci Compuserve spełzły oczywiście na niczym. Rok 1999 przyniósł pierwszą ofertę legalnego albumu muzycznego udostępnionego do płatnego pobrania w sieci. Dzieło Davida Bowie „Hours” zostało udostępnione do pobrania w cenie 18\$ na dwa tygodnie przed rozpoczęciem dystrybucji klasycznej płyty CD [22].

5. Cyfrowe rewolucje spod znaku BigTech

Pierwszej systemowej rewolucji w świecie cyfrowej muzyki dokonała firma Apple. Wykorzystując swoją rynkową pozycję i liczne grono oddanych wielbicieli marki, powołała do życia „cyfrowy sklep muzyczny” iTunes. Dowolną piosenkę istniejącą w bazie 17 mln utworów udostępnionych przez Apple można było zakupić za 99 centów. Usługa była skojarzona z kieszonkowym odtwarzaczem plików muzycznych iPod, który już wcześniej okazał się rynkowym przebojem. Apple jako pierwszy rynkowy gracz stworzyło swoisty „ekosystem” – aby uaktualniać bazę danych utworów w odtwarzaczu iPod, konieczne było użycie programu iTunes, utworów legalnie zakupionych w iTunes nie dało się zaś słuchać na żadnym innym przenośnym odtwarzaczu muzycznym. Absolutną innowacją takiego podejścia było połączenie dwóch grup klientów – nabywców sprzętu komputerowego Apple oraz wielbicieli muzyki. Ta prosta synergia przyniosła niesamowity sukces rynkowy. iTunes wystartowało 23.04.2003 roku, a już 5 dni później singiel „Stuck in a Moment You Can’t Go” zespołu U2 osiągnął poziom 200 tys. sprzedanych cyfrowych kopii. Co ciekawe, singiel nie był utworem nowym – pochodził z albumu wydanego ponad 2 lata wcześniej (0,5 mln tradycyjnych płyt CD sprzedanych w ciągu pierwszego tygodnia dystrybucji). Ta prawidłowość uwidoczniła, jak wielkie jest zapotrzebowanie na legalną, cyfrową dystrybucję muzycznych plików. Przez długie lata symbol białych, dousznych słuchawek, charakterystycznych dla odtwarzacza iPod, kojarzył się konsumentom z absolutną nowością i nieszablonowym podejściem do rynkowych wyzwań. Wzorem produktu Apple sklepy internetowe oferujące legalne piosenki zakodowane do formatu mp3 stały się w pierwszej dekadzie XXI wieku powszechne. Gromadziły różne grono klientów i radziły sobie lepiej lub gorzej, stały się jednak istotnym punktem na mapie Internetu.

Drugą rewolucję, skutkującą kompletnym przewartościowaniem modeli biznesowych związanych z dystrybucją cyfrowej muzyki, przyniosło pojawienie się odtwarzacza firmy Spotify. I dopiero ten przypadek można rozpatrywać w kontekście podstawowych elementów zjawiska Przemysłu 4.0 – powszechnej cyfryzacji, wymiany dużych ilości danych, zaangażowania sztucznej inteligencji w tworzenie zindywidualizowanych ofert czy wreszcie wspomnianego w tytule opracowania współdzielenia zasobów.

Spotify postanowiło zmienić wszystko. W 2006 roku stworzyło model dystrybucji muzyki oparty na jednorazowej, miesięcznej opłacie abonamentowej. Stworzyło system, w którym nie było plików jako takich – nawet w wersji „offline” użytkownik nie ma nieograniczonego dostępu do muzycznych zasobów na swoim urządzeniu, a więc nie może ich nielegalnie kopiować. A właśnie nielegalne kopiowanie plików było największą piętą Achillesową internetowych sklepów z piosenkami mp3. Podstawą działania ekosystemu Spotify są „strumienie danych” przesyłane na żądanie do konkretnego, zindywidualizowanego w sieci urządzenia – telefonu, komputera bądź telewizora. Gigantyczna (ponad 100 milionów utworów) baza danych utworów muzycznych w filozofii Spotify jest dostępna od zaraz dla każdego zainteresowanego. W opracowaniach opisujących historię powstania serwisu zwraca uwagę dbałość o natychmiastowy dostęp użytkownika do wybranej muzyki. Spotify korzysta ze sztucznej inteligencji przewidującej, jaki będzie następny wybór użytkownika. W ten sposób strumienie z kolejnym utworem czekają już pobrane w pamięci krótkotrwałej urządzenia i są dostępne od zaraz. Nie mniej ważnym elementem systemu jest możliwość jego personalizacji. Każdy użytkownik otrzymuje możliwość tworzenia list odtwarzania utworów, którymi jest zainteresowany. Algorytmy badają gusta słuchaczy i podsuwają im kolejne, podobne do poprzednich, możliwości wyboru muzyki. System wyposażony jest również w algorytmiczne rozpoznawanie słów piosenek (w języku angielskim) – użytkownik ma dostęp do tekstów ulubionych utworów, a dla uatrakcyjnienia przekazu odtwarzane piosenki są wyposażone w tzw. canvas (tutaj rozumiany jako krótkie, tematyczne wideo nawiązujące do treści piosenki).

Dużym atutem ekosystemu Spotify jest opracowanie przezeń narzędzi dla samych artystów. Zapewnia to możliwość wpływu twórców na przygotowanie i opracowanie treści dla słuchaczy. Specjalny portal internetowy „Spotify for Artists” oddaje w ręce twórców zestaw narzędzi uatrakcyjnających prezentację utworów. Dostępna jest też funkcjonalność „sklepu” umożliwiająca dystrybucję gadżetów promujących wydawnictwa artysty. Z biznesowego punktu widzenia możemy w takim podejściu obserwować elementy modelu „customer to customer”, również charakterystycznego dla zjawiska Przemysłu 4.0. Sam rynkowy sukces systemu Spotify (i podobnych) również jest animowany przez udział artystów w tworzeniu „treści specjalnych”. Artyści z kolei mają realne korzyści z każdego odsłuchania swoich piosenek – bardzo często te korzyści nie są obciążane udziałem firm fonograficznych (głównych beneficjentów dystrybucji muzyki w modelu tradycyjnym). Ogromna część muzycznej bazy dostępnej w serwisach

streamingowych jest dostarczana przez pośredników służących artystom niezależnym – najistotniejsze serwisy tego typu to Tunecore.com i Routenote.com.

Najważniejszym elementem światowej ekspansji Spotify było zaoferowanie przez serwis usługi w modelu „freemium”. Polega ona na umożliwieniu każdemu użytkownikowi nieograniczonego dostępu do biblioteki utworów muzycznych z jednoczesnym emitowaniem płatnych reklam dźwiękowych oraz wyłączeniem niektórych funkcjonalności systemu obecnych w komercyjnej wersji aplikacji. Z 232 mln użytkowników serwisu w 2019 roku niemal 40% zdecydowało się na model subskrypcyjny. Reszta pozostała przy wersji darmowej.

Większość rozwiązań opracowanych przez Spotify została powtórzona przez inne platformy streamingowe idące śladem szwedzkiej firmy. Największe z nich należą do gigantów rynku technologicznego – Apple (Muzyka Apple) i Google (YouTube Music). Powielono w nich zarówno model subskrypcyjny dostępu do bazy danych utworów, jak i rozwiązania dla artystów oraz usługi „freemium”.

6. Streaming contra piractwo

Obserwatorzy procesów zachodzących w cyfrowym świecie zwracają uwagę, że przyczyną znacznej redukcji zjawiska wymiany nielegalnych plików audio i wideo było właśnie pojawienie się na rynku legalnych (i niedrogich) dostawców usług streamingowych. Serwisy typu YouTube, Spotify czy (na rynku wideo) Netflix podbiły serca słuchaczy i widzów. Duża dostępność atrakcyjnych treści multimedialnych w trybie online wyeliminowała potrzebę pobierania plików audio i wideo na dyski własnych komputerów. Przy okazji odesłała do lamusa biznes sklepów z plikami mp3, bo spowodowała zmniejszenie zainteresowania nabywaniem legalnej muzyki w postaci plików dźwiękowych przeznaczonych do pobrania [23]. Taki obrót sprawy nie byłby możliwy bez cyfrowej rewolucji czy stworzenia warunków dla niemal nieograniczonej przepustowości kanałów komunikacji internetowej. Kreowanie legalnych dróg pozyskiwania cyfrowych treści z Internetu ograniczyło zjawisko piractwa zdecydowanie skuteczniej niż zaostrowanie przepisów prawnych regulujących odpowiedzialność karną z tytułu pozyskiwania nielegalnych treści [24]. Legalność treści multimedialnych dostępnych w serwisach streamingowych bywa mocno podkreślana w kampaniach promocyjnych serwisów streamingowych. Podobnie zresztą jak jakość dźwięku oferowanej muzyki. Dostosowanie tzw. kodeka do wymagań słuchacza jest elementem personalizacji usługi (a personalizacja sama

w sobie stanowi często wspomniany element zjawiska określanego nazwą Przemysł 4.0). Rynek platform streamingowych oferujących treści muzyczne obejmuje dziś co najmniej kilku dużych graczy, włączając w to technologicznych gigantów. Prym wiodą jednak pionierzy – wprowadzają coraz bardziej wyszukane algorytmy sztucznej inteligencji podpowiadające nowe treści, oddają też w ręce użytkowników nowe narzędzia czyniące ich oferty jeszcze bardziej atrakcyjnymi.

Prawidłowości dotyczące rynku cyfrowej muzyki dostrzegli wkrótce nadawcy telewizyjni. W ich ofercie również można odnaleźć elementy modelu „freemium”. Oferta płatnych serwisów streamingowych coraz częściej uwzględnia treści darmowe – filmy czy pilotażowe odcinki seriali telewizyjnych. Jesienią 2022 roku oddano abonentom najtańszy pakiet w serwisie Netflix – obniżono do minimum (7\$) opłatę miesięczną, za to wprowadzono obowiązek oglądania reklam komercyjnych oraz obniżono rozdzielczość serwowanych produkcji telewizyjnych.

7. Zagrożenia w nowym modelu dystrybucji

Modele biznesowe zapewniające strumieniową dystrybucję treści muzycznych nie są oczywiście wolne od zagrożeń. Pole do nadużyć pojawia się zarówno po stronie konsumentów dóbr cyfrowych, jak i twórców, zainteresowanych szybkim sukcesem komercyjnym.

W 2016 i 2019 roku stowarzyszenie PRS (British Performing Right Society) dokonało przeglądu trendów w zgrywaniu strumieniowanej muzyki. Wykazał on w tym okresie astronomiczny (o 1390%) wzrost zjawiska „stream-rippingu”, czyli nielegalnego zgrywania muzyki bezpośrednio ze strumieniowanych kanałów. Liderami wśród najczęściej piraconych platform były, pewnie ze względu na największą popularność, YouTube Music i Spotify. W USA zjawisko nielegalnego pobierania muzyki znacząco urosło w 2018 roku, kiedy to liczba stream-rippers wzrosła z 15 do 17 milionów rok do roku – takie dane przytacza opublikowane w 2019 roku badanie MusicWatch [25].

Obie platformy walczą też z oszustami, którzy sztucznie generują setki tysięcy odtworzeń utworów, konstruując tzw. farmy streamingowe. Metoda polega na użyciu armii botów (bezobsługowych programów udających słuchaczy mediów strumieniowych), które automatycznie odtwarzają utwory w pętli, mnożąc liczbę ich odtworzeń i tym samym generując nielegalnie dochody.

Mimo zasygnalizowanych zagrożeń wskaźniki piractwa muzycznego notują stałe i regularne spadki. EUIPO (European Union Intellectual Property Office) w grudniu 2021 roku wydało raport dotyczący naruszeń praw autorskich w Internecie w latach 2017-2020 – jest to na obecną chwilę najbardziej aktualny raport dotyczący tego obszaru. Wszystkie dane tego raportu były zbierane i analizowane przez kilka podmiotów. Jednym z istotniejszych była MUSO – londyńska firma zajmująca się dostarczaniem statystyk dotyczących cyfrowego piractwa. Innym dostawcą merytorycznego wkładu do przytaczanego raportu było Europejskie Obserwatorium Audiowizualne, które dostarczyło informacji statystycznych i analitycznych na temat filmu, telewizji, wideo/DVD, nowych audiowizualnych usług medialnych oraz polityki publicznej związanej z filmem i telewizją. Obserwatorium, wspierane przez unijny program CREATIVE EUROPE, stworzyło bazę danych MAVISE, dotyczącą usług telewizyjnych i audiowizualnych na żądanie oraz ich dostawców w całej Europie [26].

Tło dla porównań i statystyk dostarczały także badania Eurostatu [27] ze stycznia 2020 roku. Jako podstawę wyliczeń wykorzystano liczbę tzw. przeciętnych użytkowników Internetu, czyli próbę 284 mln użytkowników Internetu w Unii Europejskiej w przedziale wiekowym od 16 do 74 lat.

Poniższa tabela (tabela 1) pokazuje dynamikę dostępności pirackich treści w podziale na kategorie w latach 2017-2020. Zauważalny spadek odnotowano we wszystkich obszarach, a pogłębiał się on z każdym kolejnym badanym rokiem. Szczególnie istotna z perspektywy niniejszych rozważań jest tendencja dotycząca piractwa muzycznego, gdzie odnotowany spadek zjawiska sięgnął 81%. Z kolei na wykresie poniżej wyraźnie widać zmiany w każdym z badanych obszarów.

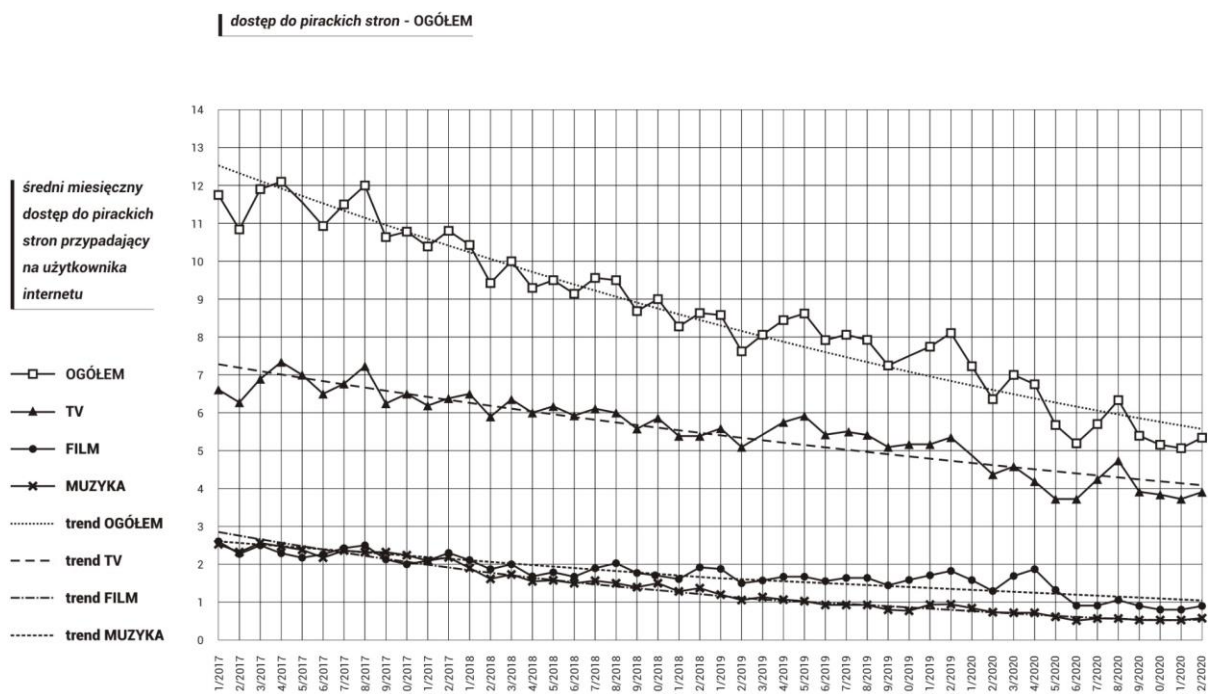
Zestawienie danych nie pozostawia złudzeń: piractwo muzyczne w ostatnich latach wykazuje stały trend spadkowy, podczas gdy piractwo telewizyjne i filmowe wykazuje się bardziej zmiennym wzorcem.

Wykres poniżej przedstawia ewolucję piractwa muzycznego w krajach UE w podziale na metody dostępu. Podczas gdy w 2017 roku nielegalne pobieranie utworów odbywało się przy użyciu czterech metod dostępu w niemal równym stopniu, w 2020 roku ripper (stream-ripping) stał się dominującą metodą, odpowiadającą za połowę wszystkich nielegalnych działań [29].

Tabela 1. Dostęp do treści pirackich w Internecie z podziałem na kategorie w latach 2017-2020 (w ujęciu rocznym)

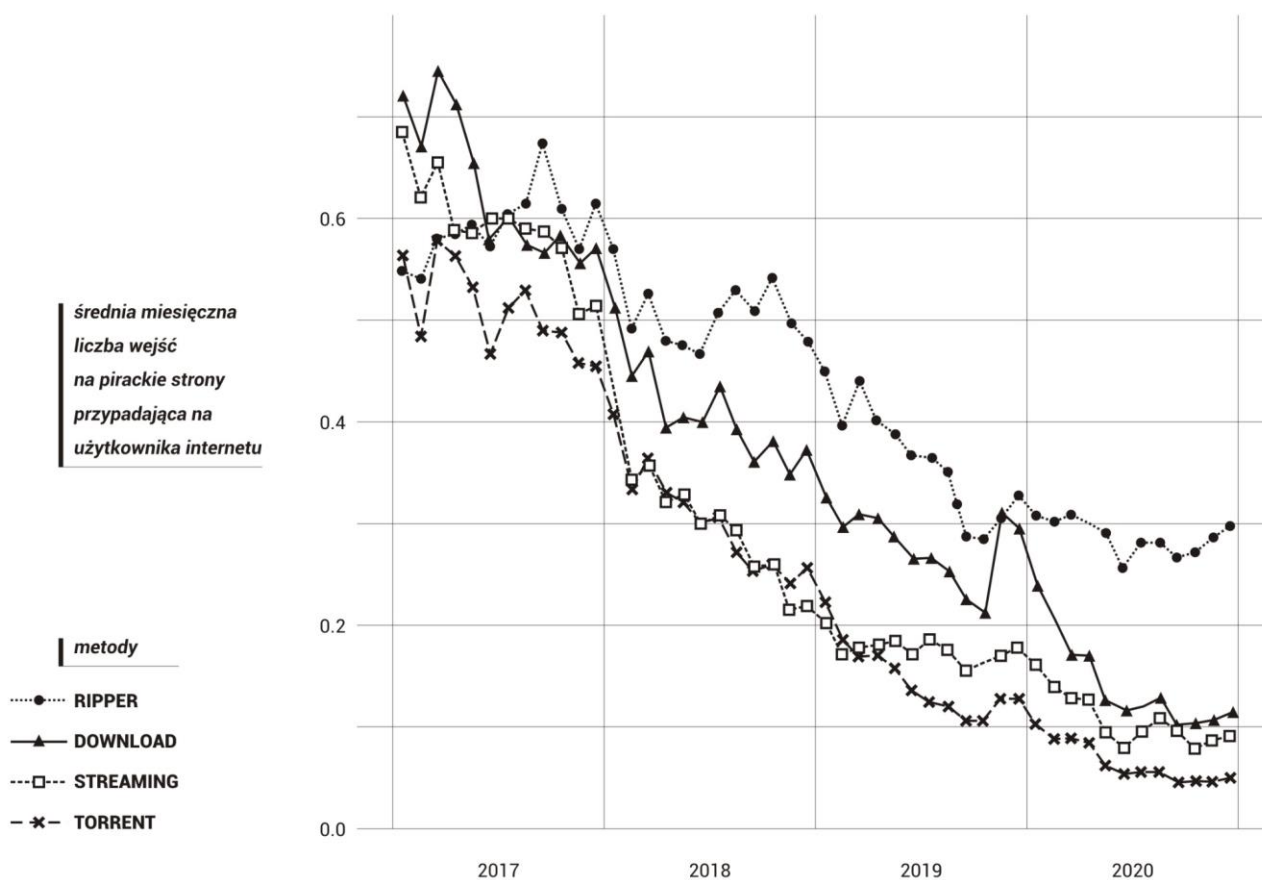
	Ogółem	TV	FILM	MUZYKA
2017	-10,9%	-2,9%	-18,9%	-23,5%
2018	-20,1%	-15,2%	-16,4%	-38,4%
2019	-6,3%	-1,0%	-4,7%	-30,2%
2020	-33,8%	-26,9%	-50,6%	-40,9%

Źródło: opracowanie własne na podstawie raportu European Union Intellectual Property Office, grudzień 2021 [28]



Rys. 1. Dostęp do pirackich treści w krajach UE według rodzaju treści, 2017-2020. Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Eurostat

Fig. 1. Access to pirated content in EU countries, by content type, 2017-2020. Source: Own study based on: Eurostat



Rys. 2. Trendy w piractwie muzycznym (2017-2020). Źródło: Opracowanie własne na podstawie: European Union Intellectual Property Office, grudzień 2021

Fig. 2. Trends in music piracy (2017-2020). Source: Own study based on: European Union Intellectual Property Office, December 2021

Podsumowanie

Opisane wyżej zdobycze Przemysłu 4.0 zaimplementowane do dziedziny cyfrowej dystrybucji treści multimedialnych wprawdzie nie zlikwidowały zjawiska piractwa fonograficznego, ale poważnie i skutecznie je ograniczyły. Ciemna strona współdzielenia zasobów istnieje nadal. Z raportów OECD wynika, że skala cyfrowego piractwa może w dalszym ciągu kilkakrotnie przewyższać łączną wartość wszystkich innych (niecyfrowych) podrabianych dóbr [30], jednak jest to bardziej efektem reorientacji rynku na dobra cyfrowe niż rozwoju samego zjawiska. Coraz rzadziej wskazuje się wysokie ceny legalnych wydań cyfrowych treści jako główne czynniki

skłaniające internautów do uczestniczenia w pirackim procederze. Stara jak świat zasada, “jeśli możesz mieć coś za darmo, nie ma sensu tego kraść”, sprawdza się świetnie w cyfrowej, muzycznej niszy.

Cyfrowa rewolucja, której efektem było pojawienie się zjawiska Przemysłu 4.0, zmieniła kompletnie obraz dystrybucji dóbr niematerialnych w świecie opartym na Internecie. Opisane wyżej rozważania dotyczą wprawdzie muzyki, ale podobne rewolucje dokonały się w obszarze dystrybucji książek, filmów czy fotografii. Każdy z tych obszarów wymaga specjalnego opracowania, żaden z nich nie zmieniłby się jednak, gdyby nie tryumfalny pochód Internetu, cyfryzacji i sztucznej inteligencji.

Bibliografia

1. Adermon A., Che-Yuan Linag: Piracy and Music Sales: The Effect of an Anti-Piracy Law, *Journal of Economic Behavior and Organization*, 105 [24].
2. Aguiar L., Waldfogel J.: Streaming Reaches Flood Stage: Does Spotify Stimulate or Depress Music Sales? [in: JRC Technical Reports 2015, <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/JRC96951.pdf>] [23].
3. Barta J. i in., *Ustawa o prawie autorskim i prawach pokrewnych: komentarz*, ABC, Warszawa 2001 [13].
4. Blichiewicz S.: Problem piractwa muzycznego. Alternatywne spojrzenia na spór o pobieranie muzyki z Internetu, *Media – Kultura – Komunikacja Społeczna*, 9/2013 [18].
5. Bregmann F.: *Napster and the Music Industry*, Global eManagement, Barcelona 2001 [8].
6. Cellary W.: *Przemysł 4.0 i Gospodarka 4.0*, Biuletyn Polskiego Towarzystwa Ekonomicznego, nr 3/2019 [2].
7. Haring B.: *Beyond the Charts*, *Off the Charts*, no. 1/ 2000 [21].
8. Ito Y.: *Information Technologies and Telecommunications in the Process of Global Change*, [in:] Pipe, G. Rusell (ed.) (1992). *Eastern Europe: Information and Communication Technology Challenges*, TIDE 2000 Club: Amsterdam [6].
9. Keppler N.: *8 Milestones in Online Music Distribution*, MentalFloss.com [22].
10. Kozierok M.: *The TCP/IP Guide v3.0*, materiał opublikowany w serwisie www.tcpipguide.com, 2005 [7].
11. Lessig L.: *Wolna kultura*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne S.A., Warszawa 2005 [17].
12. Levy S.: *The Noisy War Over Napster*, *Newsweek*, 5.06 2000 [16].
13. Paczkowski T., Kamela A., Szył M.: *Ekonomia współdzielenia – Sharing Econom – narodziny nowego systemu ekonomicznego? Przyszłość, szanse i zagrożenia* [3].
14. Pfeiffer S.: *The Vision of “Industrie 4.0” in the Making — a Case of Future Told, Tamed, and Traded*, *NanoEthics* 11 [1].
15. Plitowski B. (red.): *Komercjalizacja innowacji. Wybrane zagadnienia prawne, ekonomiczne i społeczne*, Wydawnictwo Cursor, Warszawa 2010 [12], [14].
16. Rinne A.: *The Sharing Economy, Through a Broader Lens* [in:] *The Sharing Economy, Through a Broader Lens* [on-line]. *Stanford Social Innovation Review* [4].

Dokumenty i strony WWW:

1. *Software Piracy on the Internet: A Threat To Your Security* – raport organizacji Business Software Alliance zaprezentowany w serwisie Bsa.org, październik 2009 [10].
2. *Shadow Market – 2011 Global Software Piracy Study* – raport organizacji Business Software Alliance zaprezentowany w serwisie Bsa.org, maj 2012 [11].

3. The Economic Impact of Counterfeiting and Piracy, Raport OECD, <https://www.oecd.org/sti/38707619.pdf> [30].
4. The Sharing Economy, Consumer Intelligence Series, pwc.com/CISsharing [5].
5. Traffic Report: Online Piracy and Counterfeiting – raport zaprezentowany w serwisie www.markmonitor.com, styczeń 2011 [9].
6. Ustawa z dn. 6.06 1997 r. „Kodeks karny” [15].
7. <https://sonosuite.com/en/blog/music-piracy-the-impact-of-stream-ripping-services/>, dostęp 12.02.2024 [19].
8. <https://www.iis.fraunhofer.de/en/ff/amm/mp3history.html> [20].
9. <https://musicwatchinc.com/blog/thanks-to-stream-ripping-music-piracy-still-a-scourge/>, dostęp 12.02.2024 [25].
10. https://euiipo.europa.eu/tunnel-web/secure/webdav/guest/document_library/observatory/documents/quantification-of-ipr-infringement/online-copyright-infringement-in-eu/online_copyright_infringement_in_eu_en.pdf, dostęp 9.02.2024 [26], [29].
11. https://commission.europa.eu/about-european-commission/departments-and-executive-agencies/eurostat-european-statistics_pl, dostęp 9.02.2024 [27],[28].

Jak “Przemysł 4.0” ograniczył cyfrowe piractwo w świecie muzyki

Słowa kluczowe: Przemysł 4.0., współdzielenie zasobów, własność intelektualna, prawo autorskie, pliki cyfrowe

Streszczenie: Artykuł opisuje zmianę w sposobie korzystania z treści multimedialnych spowodowaną współdzieleniem zasobów – jednym ze zjawisk definiujących Przemysł 4.0. Autorka opisuje rozwój rynku muzycznego i kolejne technologie na nim obecne, od czasów pierwszych serwisów typu Napster aż po obecnie dominujące na rynku trendy. Celem artykułu jest ukazanie,

w jaki sposób realizowane są założenia Przemysłu 4.0 w obszarze cyfrowej dystrybucji muzyki. Autorka analizuje poszczególne technologie pozyskiwania i odtwarzania treści muzycznych oraz bada ich wpływ na zjawisko piractwa fonograficznego. Artykuł dowodzi, że rozwój mediów strumieniowych przyczynił się do znacznego ograniczenia zjawiska piractwa fonograficznego.

Industry 4.0 has reduced digital piracy in the world of music

Keywords: Industry 4.0, resource sharing, intellectual property, copyright, digital files

Abstract: The article describes how resource sharing, a key feature of Industry 4.0, has changed how multimedia content is used. The author describes the development of the music industry and the technologies used, ranging from the first services, such as Napster, to current trends. The aim of the article is to demonstrate how the assumptions of Industry 4.0 are implemented in the area of digital music distribution. The author analyzes particular technologies for acquiring and playing music content and examines their impact on music piracy. The article establishes that the development of streaming media has contributed to a significant reduction in music piracy.

⁹⁰Anna Tabaszewska, ⁹¹Anna Wolny

Enzymatyczny rozdział kinetyczny jako zielona metoda produkcji leków

1. Wstęp

Wraz z rozwojem nowych technologii i nieustannych badań nad działaniem farmaceutyków coraz większe zainteresowanie budzi produkcja leków o wysokiej czystości enancjomerycznej ze względu na istotne różnice w aktywności biologicznej między nimi [1]. Enancjomery to izomery chiralne, które mają taką samą strukturę chemiczną, ale różnią się konfiguracją przestrzenną atomów. Oznacza to, że enancjomery mogą różnić się w sposób znaczący pod względem ich zróżnicowanej interakcji z receptorem biologicznym, co może skutkować ich odmiennym działaniem na organizmy. Podczas gdy jeden z enancjomerów ma właściwości lecznicze, drugi może być obojętny dla organizmu lub działać jak trucizna.

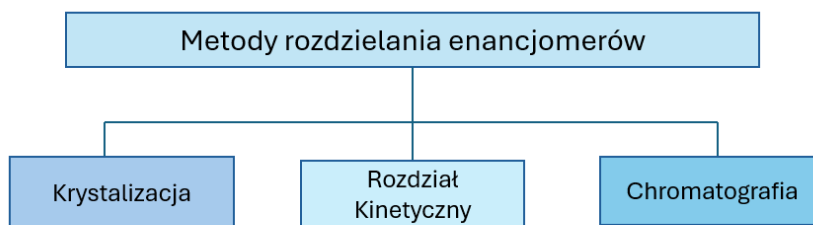
Standardowe metody syntezy chemicznej leków często generują powstawanie mieszanin racemicznych, gdzie są obecne enancjomery w równomolowych stosunkach. Przyjmowanie leku w postaci racematu stwarza ryzyko utraty jego skuteczności terapeutycznej lub wystąpienia działań niepożądanych. Produkcja leków o wysokiej czystości enancjomerycznej staje się więc kluczowa, ponieważ pozwala na wytworzenie preparatów zawierających wyłącznie pożądany enancjomer, eliminując niekorzystny efekt wynikający z obecności niepotrzebnego izomeru. Takie podejście otwiera drzwi do terapii o zwiększonej skuteczności leczenia oraz minimalizuje ryzyko wystąpienia skutków ubocznych. Dla pacjentów oznacza to lepsze rezultaty terapeutyczne, podczas gdy dla branży farmaceutycznej stanowi szansę na rozwój innowacyjnych i bardziej efektywnych leków. Z analizy danych z 2010 roku wynika, że 70% spośród 10 najlepiej sprzedających się leków na globalnym rynku było wprowadzonych jako pojedyncze enancjomery, a nie mieszaniny racemiczne, a dodatkowo w 2013 roku wiele z najbardziej popularnych leków na rynku było czystymi enancjomerami [2]. Wiele leków, m.in. przeciwwirusowych, występuje w postaci aktywnego enancjomeru, a jako przykłady można wymienić sakwinawir, indinawir, amprenawir (leczenie zakażenia wirusem HIV) czy daklataswir, sofosbuwir, welpataswir (leczenie zakażenia wirusem HPV).

Enancjomery, jak już wspomniano powyżej, to chemiczne związki, które mają identyczny skład chemiczny, ale różnią się konfiguracją przestrzenną, co ma wpływ na ich odmienne właściwości. Ze względu na ich takie same właściwości fizykochemiczne trudno jest je rozdzielić za pomocą konwencjonalnych metod, np. ekstrakcji czy destylacji [1, 3]. Z tego względu

⁹⁰ at301159@student.polsl.pl, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

⁹¹ anna.wolny@polsl.pl, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

opracowano metody pozwalające na skuteczne rozdzielanie racematów, które przedstawiono na rys. 1.

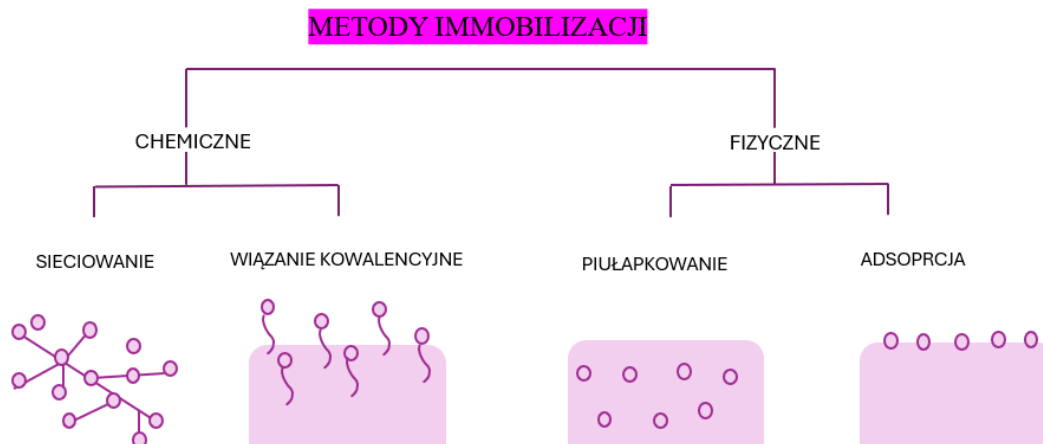


Rys. 1. Metody rozdziału mieszanin racemicznych
Fig. 1. Methods for separating racemic mixtures

Najczęściej stosowanymi metodami do rozdziału mieszanin racemicznych są chromatografia cieczowa ze stacjonarną fazą chiralną (HPLC), proces krystalizacji diastereoizomerowej oraz rozdział kinetyczny. Technika HPLC wykorzystuje kolumny z chiralnym wypełnieniem, które działają na zasadzie różnic w oddziaływaniach między enancjomerami a fazą stacjonarną. W wyniku tych różnic enancjomery przemieszczają się przez kolumnę z różnymi prędkościami, co pozwala na ich skuteczne rozdzielenie [4]. Należy wspomnieć, że wykorzystanie tej techniki w przemyśle farmaceutycznym jest problematyczne. Przede wszystkim koszt chiralnych kolumn oraz chromatografu staje się istotną przeszkodą w trakcie zwiększenia skali produkcyjnej leku i wdrożenia go na wielką skalę [5]. Technika krystalizacji diastereoizomerowej polega na tworzeniu się soli diastereoizomerycznych przez reakcję między kwasami a zasadami. Substancja rozdzielająca, która jest używana do separacji enancjomerów, może być łatwo odzyskana i ponownie wykorzystana. Tą metodą rozdziela się również enancjomery popularnego leku ibuprofenu przez zastosowanie L-lizyny z wydzieleniem soli D-ibuprofenu-L-lizynianu oraz soli L-ibuprofenu-L-lizynianu. Metoda ta, mimo że ma wiele zalet, niesie ze sobą także wiele istotnych wad. Niska selektywność tego procesu może prowadzić do powstania mieszaniny diastereoizomerów, co wymaga wprowadzenia dodatkowych kroków oczyszczania w celu uzyskania czystego enancjomerycznego produktu. Istnieje także ryzyko wystąpienia problemów z odzyskiem produktu, ponieważ krystalizacja może prowadzić do utraty substancji w osadzie, co może dodatkowo zwiększać koszty produkcji. Choć krystalizacja może być skuteczną metodą rozdzielania enancjomerów, wymaga ona ostrożnej oraz czasochłonnej optymalizacji i kontroli

procesu w celu uzyskania zadowalających wyników [2]. Skuteczną metodą rozdziału mieszanin racemicznych jest metoda selektywnego rozdziału kinetycznego. Technika ta polega na wykorzystaniu różnic w szybkościach reakcji danych enancjomerów w obecności wysoce selektywnego katalizatora. Przez przekształcenie szybciej reagującego enancjomeru w inny produkt można uzyskać zwykle wolno reagujący enancjomer w wysokim nadmiarze enancjomerycznym [6, 7].

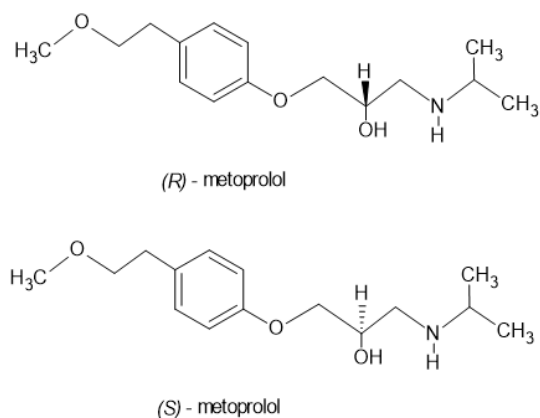
Enzymy są powszechnie stosowane jako selektywne katalizatory w rozdziałach kinetycznych mieszanin racemicznych do produkcji czystych enancjomerów. W metodzie tej biokatalizator jest dodawany do mieszaniny reakcyjnej, katalizując w sposób wysoce selektywny reakcję (np. estryfikację, transestryfikację lub hydrolizę) z jednym enancjomerem znacznie szybciej niż z drugim. W rezultacie otrzymujemy jeden nieprzereagowany czysty enancjomer oraz przekształcony w produkt drugi enancjomer. Dzięki różnicom we właściwościach fizykochemicznych produktu i substratu możliwe jest ich oddzielenie za pomocą tradycyjnych metod separacji. Enzymy będące białkami pochodzenia naturalnego są chętnie stosowanymi katalizatorami w rozdziale kinetycznym racematów oraz stanowią idealną alternatywę dla katalizatorów chemicznych, które często są toksyczne, generują dużą ilość odpadów i nie są bezpieczne dla środowiska [8]. Procesy biokatalizy, wykorzystujące enzymy, są zgodne z założeniami zrównoważonego rozwoju i ideą zielonej chemii. Umożliwiają prowadzenie procesów w łagodnych warunkach, w sposób selektywny, przez co generują mniej odpadów, są łatwo regenerowalne, specyficzne i biodegradowalne. Ich zastosowanie rośnie w różnych branżach przemysłu chemicznego, przyczyniając się do ograniczenia negatywnego wpływu przemysłu na środowisko [9]. Mimo swoich licznych zalet mają również wady. Jedną z nich jest ich niska stabilność, spowodowana dużą wrażliwością na zmienne warunki procesu. Dodatkowo stosowanie enzymów w formie natywnej często wiąże się z problemami związanymi z ich regeneracją i ponownym wykorzystaniem [10]. W odpowiedzi na te problemy opracowano metody ich stabilizacji. Najpopularniejszą wśród nich jest immobilizacja, która polega na stabilizacji enzymu przez złączenie białka z trwałym nośnikiem, co ma na celu unieruchomienie go lub częściowe zahamowanie jego ruchu [11]. Do technik unieruchamiania enzymów zaliczamy immobilizację przez pułapkowanie, adsorpcję, sieciowanie oraz za pomocą wiązań kowalencyjnych (rys. 2). Pułapkowanie i adsorpcja należą do metod fizycznych, natomiast pozostałe – do metod chemicznych [12]. Dzięki immobilizacji na stałej matrycy enzymy zyskują większą stabilność, a dodatkowo łatwiej jest je wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej, a to pozwala na wykorzystanie biokatalizatora w kolejnych cyklach procesu.



Rys. 2. Metody immobilizacji enzymów
Fig. 2. Enzyme immobilization methods

2. Metoprolol

Metoprolol to lek beta-adrenolityczny, stosowany w leczeniu zaburzeń krążenia, występujący w postaci dwóch enancjomerów: (*S*)-metoprolol, wykazujący działanie kardioselektywne przez blokowanie receptorów beta-1, oraz (*R*)-metoprolol, który może prowadzić do efektów ubocznych przez blokowanie receptorów beta-2, szczególnie w oskrzelach [6, 13, 14]. Stosowanie racematu leku może zwiększyć ryzyko wystąpienia skutków ubocznych oraz ograniczyć jego stosowanie u pacjentów z astmą, a podwyższenie dawki może prowadzić do utraty kardioselektywności. Ze względu na bezpieczeństwo pacjentów konieczne jest opracowanie metody rozdziału mieszaniny racemicznej metoprololu w celu wyodrębnienia czystego (*S*)-metoprololu, co zminimalizuje ryzyko wystąpienia niepożądanych efektów ubocznych związanych z występowaniem (*R*)-metoprololu w leku. Taka selektywność terapeutyczna przyczynia się do poprawy jakości życia pacjentów i ogranicza potencjalne ryzyko związane z podwyższeniem dawki leku. Rozdział enancjomerów metoprololu wspiera bezpieczeństwo i skuteczność terapii, co jest kluczowe dla dobrostanu pacjentów [6, 15].

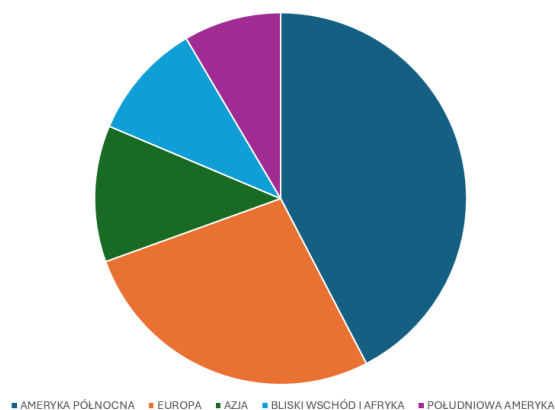


Rys. 3. Mieszanina racemiczna (*RS*)-metoprololu
 Fig. 3. Racemic mixture of (*RS*)-metoprolol

W przemyśle farmaceutycznym metoprolol otrzymywany jest różnymi metodami. Do jednej z nich należy reakcja p-bromofenolu z eterem metylowo-winylowym, w wyniku której otrzymywany jest półprodukt metoprololu. Proces odbywa się w temperaturze 60–100°C w obecności katalizatora palladowego, w wyniku czego otrzymuje się 4-(metoksywinylo)fenol. Otrzymany 4-(2-metoksywinylo)fenol poddaje się reakcji uwodornienia, w efekcie czego uzyskuje się 4-(2-metoksyetylo)fenol. Temperatura uwodornienia wynosi 40–70°C, a ciśnienie parcjale wodoru to 30–50 atm [16]. Kolejno przeprowadza się reakcję 4-(2-metoksyetylo)fenolu z roztworem wodorotlenku sodu i epichlorohydryną w temperaturze od 0°C do 25°C. Proces ten trwa 15-20 godzin, co pozwala uzyskać odpowiedni epoksyd. Następnie epoksyd ten jest poddawany reakcji z nadmiarem wodnego roztworu izopropylaminy w temperaturze 30°C. W kolejnym etapie otrzymany wcześniej epoksyd poddaje się destylacji. Dalej epoksyd jest dodawany do roztworu izopropylaminy w alkoholu izopropylowym, w temperaturze 70–100°C i pod ciśnieniem 275–315 kPa, aby otrzymać metoprolol. W opracowanej powyżej metodzie otrzymywania metoprololu używa się ekstremalnych warunków temperatury i ciśnienia, kosztownych surowców i katalizatorów oraz dużych ilości szkodliwych rozpuszczalników organicznych. To nie tylko generuje wysokie koszty, lecz także ma negatywny wpływ na środowisko naturalne. W rezultacie istnieje potrzeba udoskonalenia procesów produkcyjnych metoprololu, które będą mniej kosztowne, ale również zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju. Badania nad rozwojem produkcji metoprololu mają istotne znaczenie z uwagi na coraz częstsze przypadki występowania nadciśnienia tętniczego w populacji, co powoduje stały wzrost popytu na ten lek [17, 18]. Obecnie pionierami w produkcji metoprololu na skalę przemysłową są firmy takie jak Pfizer, AstraZeneca, Novartis czy Teva Pharmaceuticals [19-21]. Największa produkcja

metoprololu na świecie koncentruje się głównie w Ameryce Północnej, a następnie w Europie (rys. 4). Rozpowszechnienie chorób serca, w tym nadciśnienia tętniczego, w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie powoduje wysoki popyt na leki przeciwnadciśnieniowe, takie jak metoprolol. W Europie, mimo wzrostu zapotrzebowania na metoprolol z powodu rosnącej liczby przypadków nadciśnienia tętniczego w ostatnich latach, produkcja może być nieco mniejsza z powodu różnic w strukturze przemysłu farmaceutycznego, dostępności zasobów oraz zmian w regulacjach. Niemniej jednak europejskie firmy farmaceutyczne odgrywają istotną rolę w produkcji metoprololu na skalę światową [22, 23].

PRODUKCJA METOPROLOLU NA ŚWIECIE W 2021 ROKU

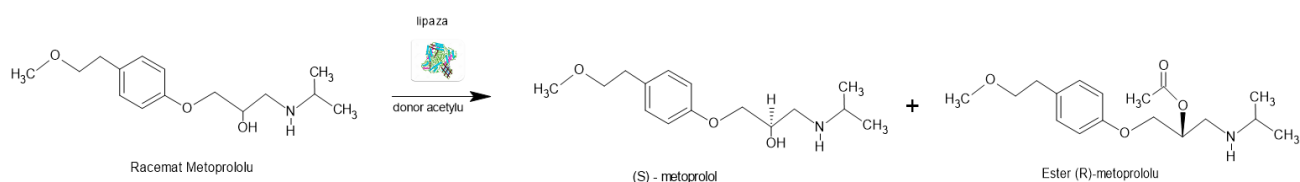


Rys. 4. Światowa produkcja metoprololu w roku 2021
Fig. 4. Metoprolol world production in the 2021

3. Rozdział kinetyczny metoprololu

Z racji wzrastającego popytu na czyste enancjomeryczne leki opracowano metodę rozdziału kinetycznego (*RS*)-metoprololu za pomocą enancjoselektywnej reakcji acylowania w celu uzyskania pożądanego enancjomeru (*S*). Reakcja acylowania metoprololu polega na przyłączeniu grupy acylowej do (*R*)-metoprololu w obecności selektywnego katalizatora enzymatycznego. W opracowanej metodzie jedna z grup hydroksylowych w cząsteczce enancjomeru *R* reaguje z odpowiednim donorem grupy acylowej, prowadząc do jej wprowadzenia do cząsteczki (*R*)-metoprololu, co prowadzi do otrzymania esteru (rys. 5). W opisanym doniesieniu literaturowym zbadano wpływ rodzaju lipazy, donoru acylu oraz rozpuszczalnika w tym procesie. Najlepsze wyniki uzyskano w reakcji transestryfikacji przy użyciu jako donoru acylu octanu winylu w obecności lipazy B z *Candida antarctica* w heksanie. Pozwoliło to na otrzymanie maksymalnej konwersji (*R*)-metoprololu na poziomie 52%, nadmiaru enancjomerycznego substratu na poziomie 92% oraz produktu 90% ze stosunkiem enancjomerycznym wynoszącym 62. Co istotne,

opisana metoda jest zgodna z ideą zielonej chemii, co sprawia, że jest bardziej przyjazna dla środowiska naturalnego i zgodna z istniejącymi regulacjami Unii Europejskiej. Dodatkowo ma ona duży potencjał zastosowania w przemysłowej produkcji innych enancjomerycznych beta-blokerów, a także innych leków. Dzięki swoim zaletom technologia rozdziału kinetycznego może być szeroko stosowana w produkcji różnych leków, które wykazują pożądane działanie terapeutyczne przy minimalnym negatywnym wpływie na środowisko. Jest to krok w kierunku bardziej zrównoważonej i ekologicznej produkcji farmaceutycznej, co jest niezwykle istotne w obliczu rosnącej troski o środowisko naturalne [6, 24].



Rys. 5. Reakcja transestryfikacji (*RS*)- metoprololu
Fig. 5. Transesterification reaction (*RS*) of metoprolol

4. Podsumowanie

W miarę rozwoju nauk farmaceutycznych i technologii produkcyjnych coraz większe znaczenie zyskuje produkcja leków o wysokiej czystości enancjomerycznej. Dzięki metodzie ich syntezy przez rozdział kinetyczny, która wykorzystuje wysoce enancjoselektywne katalizatory enzymatyczne, możliwe jest uzyskanie czystych enancjomerycznych leków, co przekłada się na skuteczniejsze i bezpieczniejsze stosowanie produktu. Ważnym aspektem wykorzystania enzymów w rozdziale mieszanin racemicznych jest zgodność metody z ideą zielonej chemii i odpowiedzialnej produkcji. Reakcje enzymatyczne przebiegają w łagodnych warunkach, generują mniej odpadów i są biodegradowalne. Należy wspomnieć, że zastosowanie enzymów wiąże się także z trudnościami dotyczącymi ich problematycznego oddzielenia z mieszaniny poreakcyjnej i recyklu. Dlatego należy podkreślić istotę dalszych badań nad rozdziałem kinetycznym mieszaniny racemicznej metoprololu pod kątem usprawnienia węzła wydzielenia biokatalizatora po reakcji. Badania powinny skupić się na opracowaniu efektywnego i heterogenicznego biokatalizatora, który będzie łatwo oddzielić z mieszaniny przez filtrację i zawrócić do kolejnego cyklu. Dodatkowo umożliwi to ewentualną transformację syntezy z okresowej na ciągłą, co znacznie usprawni produkcję leku. Prace nad rozwojem bardziej efektywnych i zrównoważonych metod produkcji leków są bardzo istotne, gdyż przyczyniają się do zachowania równowagi między postępem medycyny a ochroną środowiska.

Bibliografia

1. Nguyen L.A., He H., Pham-Huy C.: Chiral drugs: an overview. *Int. J. Biomed. Sci.*, 2006, 2, 2, 85-100.
2. Gumustas M., Ozkan S.A., Chankvetadze B.: Analytical and Preparative Scale Separation of Enantiomers of Chiral Drugs by Chromatography and Related Methods. *Cur. Med. Chem.*, 2018, 25, 4152-4188.
3. Arbell N., Bauer K., Paz Y.: Kinetic Resolution of Racemic Mixtures via Enantioselective Photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021, 13, 33, 39781-39790.
4. Kim K.H., Shin S.D., Lee J.H.: Chiral separation of the enantiomers of metoprolol and its metabolites by high performance liquid chromatography. *Arch. Pharm. Res.*, 2000, 23, 230-236.
5. Dong M.W.: The Essence of Modern HPLC: Advantages, Limitations, Fundamentals, and Opportunities. *LCGC North Am.*, 2013, 31, 6, 472-479.
6. Rajin M., Zulkifli A.B., Abang S., Anissuzzaman S.M.: Effect of Reaction Parameters on the Lipase-Catalyzed Kinetic Resolution of (RS)-Metoprolol. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*. 2020, 20, 1.
7. Rakels J.L., Straathof A.J., Heijnen J.J.: a simple method to determine the enantiomeric ratio in enantioselective biocatalysis. *Enzyme Microb. Technol.* 1993,15, 12.
8. Aditya K., Lavanya K.S., Jaya P., Mohit M., Prasanna K.S.: Green catalysis for chemical transformation: The need for the sustainable development. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, 2022, 5.
9. Wu S., Snajdrova R., Moore J.C., Baldenius K., Bornscheuer U.T.: Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2021, 4, 60, 88-119.
10. Khana M.R.: Immobilized enzymes: a comprehensive review. *Bull. Natl. Res. Cent.* 2021, 45, 207.
11. Imam H.T., Marr P.C., Marr A.C.: Enzyme entrapment, biocatalyst immobilization without covalent attachment, *Green Chem.* 2021, 23.
12. Basso A., Serban S.: Industrial applications of immobilized enzymes — A review. *Mol. Catal*, 2019, 479.
13. Morris J., Awosika A.O, Dunham A.: *Metoprolol*. StatPearls Publishing. 2024.
14. Benfield P., Clissold S.P., Brogden R.N.: *Metoprolol*. An updated review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy, in

- hypertension, ischaemic heart disease and related cardiovascular disorders. *Drugs*. 1986, 31, 5, 376-429.
15. Dasbiswas A., Shinde S., Dasbiswas D.: S-metoprolol. *J Indian Med. Assoc.* 2008, 106, 259-62.
 16. „Preparation method of metoprolol intermediate” Patent CN109553513B.
 17. Svensson O., Josefson M., Langkilde F.W., The synthesis of metoprolol monitored using Raman spectroscopy and chemometrics., *Eur J Pharm Sci.* 2000, 11,2, 141-55.
 18. HYPERLINK: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-metoprolol-market>. 04.2021r.
 19. HYPERLINK: <https://www.fda.gov/search?s=metoprolol>.
 20. HYPERLINK: <https://www.pfizer.com/und/products/product-detail/metoprolol>.
 21. HYPERLINK: <https://www.astrazeneca.com/mediacentre/pressreleases/2017/astrazeneca-enters-agreement-with-recordati-for-seloken-in-europe-22052017.html#>. 22.05.2017r.
 22. HYPERLINK: Metoprolol Market – Global Industry Trends and Forecast to 2028 | Data Bridge Market Research. 04.2021 r.
 23. HYPERLINK: Metoprolol Tartrate Market Size, Trends and Forecast to 2030 (coherentmarketinsights.com) 07.2022r.
 24. Baek Y., Lee S., Son J., Lee T., Oh J.M., Lee S.H., Kim H.U., Seo S.W., Park S.J., Yoo H.Y., Park C.: Efficient Production of Naringin Acetate with Different Acyl Donors via Enzymatic Transesterification by Lipases. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2022 19, 5, 2972.

Enzymatyczny rozdział kinetyczny jako zielona metoda produkcji leków

Słowa kluczowe: produkcja leków, enancjoselektywna biokataliza, ekologiczna produkcja

Streszczenie: Tematyka leków enancjomerycznie czystych ma coraz większe znaczenie. Badania prowadzone w tym kierunku są odpowiedzią na potrzebę uzyskania leków skuteczniejszych i bezpieczniejszych dla pacjentów. Metoda rozdziału kinetycznego z wykorzystaniem enzymów, oparta na enancjoselektywnej biokatalizie, stanowi obiecującą alternatywę dla tradycyjnych metod rozdziału enancjomerów i produkcji leków. Wykorzystanie enzymów umożliwia selektywne przekształcenie jednego enancjomeru w produkt, pozostawiając drugi enancjomer nienaruszonym. Ta zielona metoda produkcji leków nie tylko minimalizuje negatywny wpływ na środowisko, lecz także ma duży potencjał zastosowania w produkcji różnych enancjomerycznych beta-blokerów oraz innych aktywnie biologicznych związków. Metoda enzymatycznego rozdziału kinetycznego pozwala na uzyskanie pożądanego enancjomeru o wysokim stopniu czystości, co przyczynia się do poprawy jakości leków i bezpieczeństwa terapii. Technika ta kieruje produkcję farmaceutyczną w stronę bardziej zrównoważonych i ekologicznych produkcji.

Enzymatic kinetic resolution as a green method of drug production

Keywords: drug production, enantioselective biocatalysis, eco-friendly production

Abstract: The topic of enantiomerically pure drugs is becoming more and more popular. Studies in this direction are a response to the need to obtain drugs that are more effective and safer for patients. The kinetic separation method using enzymes, based on enantioselective biocatalysis, is a promising alternative to existing methods. The use of enzymes allows the selective conversion of one enantiomer into a product, leaving the other one intact. This green method of drug production not only minimizes the negative impact on the environment, but also has a great potential for use in the production of various enantiomeric beta-blockers and other drugs. The kinetic resolution method allows us to obtain the desired enantiomer with a high purity, which contributes to improving the quality of drugs and the safety of therapy. This technology drives pharmaceutical production towards greater sustainability and eco-friendliness.

Wpływ ekstrakcji zębów na transfer obciążeń w żuchwie – analiza numeryczna z wykorzystaniem metody elementów skończonych

WSTĘP

W dzisiejszej praktyce stomatologicznej ekstrakcja zębów, czyli ich usuwanie z zębodołów, stanowi powszechnie przeprowadzany zabieg. Jest to procedura niezbędna w wielu przypadkach, zarówno z powodów medycznych, jak i estetycznych [1]. Najczęstszymi powodami ekstrakcji są zwykle: zatrzymane zęby mądrości, zęby dotknięte rozległą próchnicą, zęby uszkodzone przez urazy, nieprawidłowe ułożenie zębów czy też konieczność przygotowania do leczenia ortodontycznego. Pomimo postępu w dziedzinie stomatologii zachowawczej i ortodoncji ekstrakcja zębów nadal pozostaje nieodłącznym elementem wielu terapii [2].

Następstwem usunięcia zęba są zmiany w transferze obciążenia przez żuchwę. W odpowiedzi na te zmiany żuchwa podlega procesowi adaptacji funkcjonalnej kości, co opisywane jest m.in. przez prawo Wolfa [3]. Prawo to głosi, że kość będzie się adaptować do sił, jakim jest poddana, dostosowując swoją strukturę w celu optymalnego wykorzystania sił mechanicznych. Proces adaptacji funkcjonalnej żuchwy może ulec zakłóceniu w przypadku utraty jednego lub większej liczby zębów. Anatomicznie, w przypadku występowania pełnego uzębienia, siły żujące są równomiernie rozłożone na wszystkie zęby, co zapewnia optymalną stymulację kości [4], natomiast po utracie zęba zmienia się rozkład obciążenia, co może prowadzić do nadmiernego obciążenia na pozostałe zęby i obszary kości. W takiej sytuacji żuchwa może reagować przez proces resorpcji w obszarach, gdzie brakuje bodźca mechanicznego, co może prowadzić do zmniejszenia jej objętości oraz utraty gęstości kostnej [5].

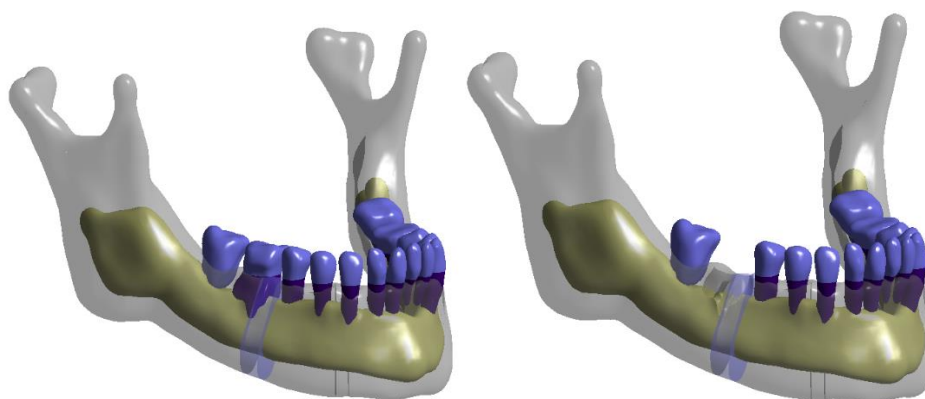
Zrozumienie procesów przebudowy kości oraz adaptacji funkcjonalnej jest kluczowe dla praktyki stomatologicznej i umożliwia lekarzom denty stomom odpowiednie planowanie i prowadzenie terapii po ekstrakcji zęba, co ma istotne znaczenie dla zachowania integralności oraz zdrowia układu stomatognatycznego [6, 7]. Dodatkowo kontekst badawczy wskazuje, że lepsze zrozumienie tych procesów jest niezbędne dla poprawy skuteczności terapii i uniknięcia powikłań po ekstrakcji zęba. Badanie przeprowadzone w niniejszym artykule ma na celu zbadanie stanu wyężenia kości przed usunięciem i po usunięciu zęba w różnych warunkach żucia. Przez wykorzystanie symulacji numerycznych oraz aktualnej wiedzy naukowej można zrozumieć wpływ ekstrakcji zęba na biomechanikę układu stomatognatycznego oraz identyfikować potencjalne czynniki ryzyka dla stanu żuchwy.

⁹² anna.tomaszewska@sd.pb.edu.pl, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

⁹³ p.prochor@.pb.edu.pl, Instytut Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

MATERIAŁY I METODY

W celu przeprowadzenia badania opracowano model żuchwy na podstawie danych obrazowych z tomografii komputerowej (rys. 1). Dane przetworzono przy wykorzystaniu programu 3D Slicer Image Computing Platform. Uwzględniono niejednorodną strukturę kości przez zamodelowanie tkanki korowej i gąbczastej. Grubość warstwy korowej wynosiła od 1,6 do 7,8 mm i była wynikiem struktury żuchwy widocznej w danych tomograficznych. Przygotowano dwa modele geometryczne: 1) anatomiczny podstawowy, w którym zachowano siekacze, zęby przedtrzonowe i zęby trzonowe, oraz 2) model anatomiczny po ekstrakcji zęba trzonowego po prawej stronie żuchwy. W badaniach przyjęto, że moduł Younga dla kości gąbczastej wynosi 1,37 GPa, a dla kości korowej 13,7 GPa [8]. Właściwości mechaniczne tkanki korowej i gąbczastej oraz materiałów budulcowych dla zęba przedstawiono w tabeli 1 [9, 10].



Rys. 1. Model geometryczny: a) przed ekstrakcją zęba, b) po ekstrakcji zęba trzonowego szóstego
Fig. 1. Geometric model: a) pre-tooth extraction, b) post-extraction of the sixth molar tooth

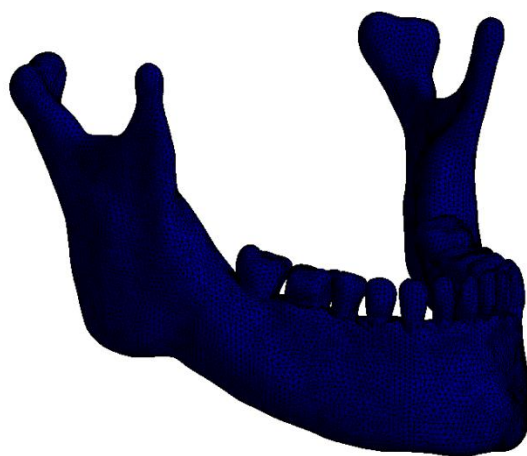
Tabela 1

Właściwości materiałowe

Materiał	Moduł Younga [GPa]
kość korowa	13,7
kość gąbczasta	1,37
szkliwo	80
zębina	20
ozębna	50
cement	0,00682

Źródło: Morgan E., Unnikrisnan G, m Hussein A.: “Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States”, Annual Reviews, 2018; Zhang Y., Du W., Zhou X., Yu H.: “Review of research on the mechanical properties of the human tooth”, International Journal of Oral Science, 2014; Park S., Wang D., Zhang D. et al.: “Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth”, Journal Mater Science, 2007.

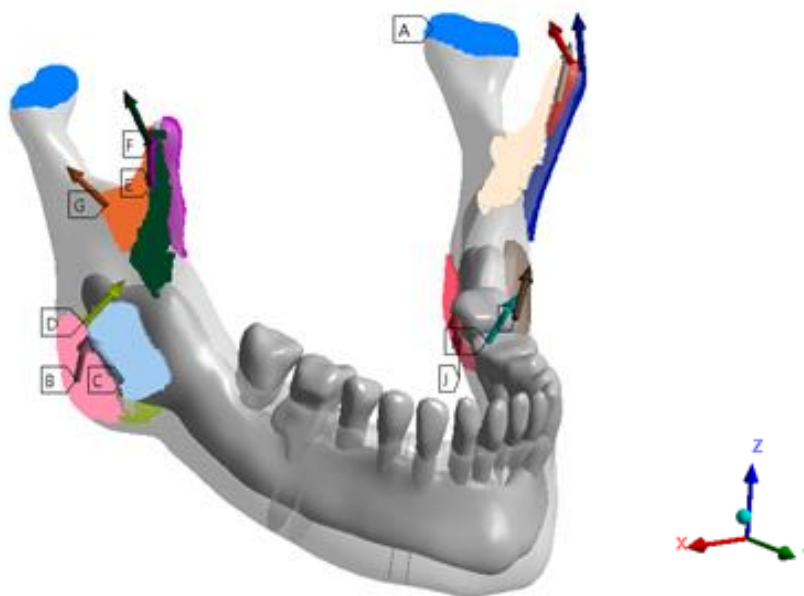
Dyskretyzacji modelu dokonano przy użyciu preprocesora systemu ANSYS, używając 10-węzłowych elementów czworobocznych Solid187. Przeprowadzono test jakości siatki dla maksymalnych naprężeń zredukowanych Hubera-Misesa-Hencky'ego (HMH). Uwzględniając skomplikowaną anatomię żuchwy, optymalizację siatki przeprowadzono zarówno globalnie, jak i lokalnie. Zoptymalizowana siatka miała ok. 46 tys. elementów, rozpiętych na ok. 70 tys. węzłów (rys. 2).



Rys. 2. Zdyskretyzowany model
Fig. 2. Discretized model

Odtworzono warunki podparcia występujące w stawie skroniowo-żuchwowym. W tym celu w osi głowy żuchwy wprowadzono lokalny, cylindryczny układ współrzędnych i wykorzystano go do zdefiniowania warunków brzegowych, pozostawiając możliwość obrotu wokół osi pionowej i blokując dwa pozostałe stopnie swobody, tj. przemieszczenie w kierunku poprzecznym i przemieszczenie w kierunku podłużnym. Dla każdego z opisanych wyżej wariantów ograniczono przemieszczenia w osi poprzecznej i osi pionowej odpowiednio dla siekaczy, zębów trzonowych, zębów trzonowych po stronie implantu, zębów trzonowych po stronie bez implantu.

Ponadto uwzględniono działanie mięśni odpowiedzialnych za proces żucia. Obszary ich działania określono na podstawie analizy anatomii (rys. 3). Wartości poszczególnych składowych sił mięśniowych w globalnym układzie współrzędnych określono na podstawie badań [11] i przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 3. Rozkład sił mięśniowych
Fig. 3. Muscle force distribution

Tabela 2

Siły mięśniowe

Kontakt siekaczy żuchwy z zębami szczęki			
Nazwa mięśnia	Oś X	Oś Z	Oś Y
Prawy mięsień żwacz	15,8	67,3	31,9
Prawy mięsień żwacz głęboki	11,6	16,1	-7,6
Prawy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	-66,3	107,8	50,9
Prawy mięsień skroniowy przedni	1,9	12,5	0,6
Prawy mięsień skroniowy środkowy	1,3	4,8	-2,9
Prawy mięsień skroniowy tylny	0,6	1,4	-2,6
Lewy mięsień żwacz	-15,8	67,3	31,9
Lewy mięsień żwacz głęboki	-11,6	16,1	-7,6
Lewy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	66,3	107,8	50,9
Lewy mięsień skroniowy przedni	-1,9	12,5	0,6
Lewy mięsień skroniowy środkowy	-1,3	4,8	-2,9
Lewy mięsień skroniowy tylny	-0,6	1,4	-2,6

Kontakt zębów trzonowych żuchwy z zębami szczęki			
Nazwa mięśnia	Oś X	Oś Z	Oś Y
Prawy mięsień żwacz	28,4	121,2	57,4
Prawy mięsień żwacz głęboki	32,1	44,5	-21,0
Prawy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	-71,4	116,1	54,8
Prawy mięsień skroniowy przedni	17,2	114,0	5,1
Prawy mięsień skroniowy środkowy	14,0	52,8	-31,5

Prawy mięsień skroniowy tylny	9,3	21,1	-38,1
Lewy mięsień żwacz	-28,4	121,2	57,4
Lewy mięsień żwacz głęboki	-32,1	44,5	-21,0
Lewy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	71,4	116,1	54,8
Lewy mięsień skroniowy przedni	-17,2	114,0	5,1
Lewy mięsień skroniowy środkowy	-14,0	52,8	-31,5
Lewy mięsień skroniowy tylny	-9,3	21,1	-38,1

Kontakt zębów trzonowych żuchwy z zębami szczęki po stronie lewej			
Nazwa mięśnia	Oś X	Oś Z	Oś Y
Prawy mięsień żwacz	28,4	121,2	57,4
Prawy mięsień żwacz głęboki	32,1	44,5	-21,0
Prawy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	-71,4	116,1	54,8
Prawy mięsień skroniowy przedni	17,2	114,0	5,1
Prawy mięsień skroniowy środkowy	14,0	52,8	-31,5
Prawy mięsień skroniowy tylny	9,3	21,1	-38,1
Lewy mięsień żwacz	-23,6	101,0	47,9
Lewy mięsień żwacz głęboki	-26,7	37,1	-17,5
Lewy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	51,0	83,0	39,1
Lewy mięsień skroniowy przedni	-13,7	90,5	4,0
Lewy mięsień skroniowy środkowy	-14,2	53,6	-32,0
Lewy mięsień skroniowy tylny	-6,1	14,0	-25,2

Kontakt zębów trzonowych żuchwy z zębami szczęki po stronie prawej			
Nazwa mięśnia	Oś X	Oś Z	Oś Y
Prawy mięsień żwacz	23,6	101,0	47,9
Prawy mięsień żwacz głęboki	26,7	37,1	-17,5
Prawy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	-51,0	83,0	39,1
Prawy mięsień skroniowy przedni	13,7	90,5	4,0
Prawy mięsień skroniowy środkowy	14,2	53,6	-32,0
Prawy mięsień skroniowy tylny	6,1	14,0	-25,2
Lewy mięsień żwacz	-28,4	121,2	57,4
Lewy mięsień żwacz głęboki	-32,1	44,5	-21,0
Lewy mięsień skrzydłowy przyśrodkowy	71,4	116,1	54,8
Lewy mięsień skroniowy przedni	-17,2	114,0	5,1
Lewy mięsień skroniowy środkowy	-14,0	52,8	-31,5
Lewy mięsień skroniowy tylny	-9,3	21,1	-38,1

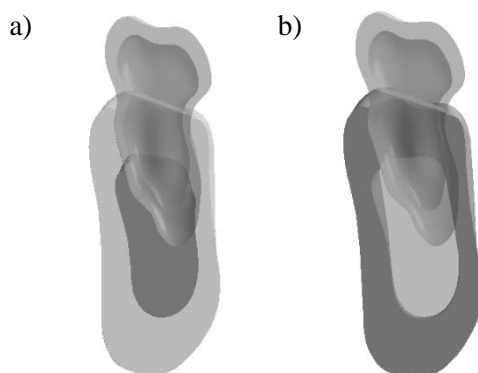
Źródło: Huang H., Su K., Fuh L., Chen M., et al.: "Biomechanical analysis of a temporomandibular joint condylar prosthesis during various clenching tasks", Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery, 2015.

Rozważono cztery warianty warunków obciążeń działających na żuchwę. Odpowiadały one następującym sytuacjom:

- w trakcie żucia dochodzi do kontaktu siekaczy żuchwy z zębami szczęki,
- występuje symetryczny kontakt pomiędzy górnymi i dolnymi trzonowcami,
- występuje niesymetryczny kontakt górnych i dolnych trzonowców, jedynie po stronie lewej żuchwy,
- występuje niesymetryczny kontakt górnych i dolnych trzonowców, jedynie po stronie prawej.

WYNIKI

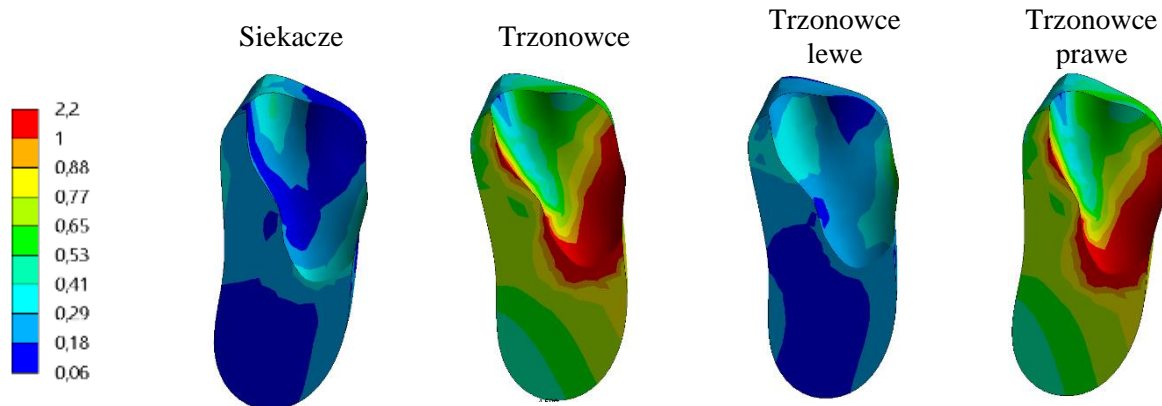
Wyniki przedstawiono w formie map naprężeń zredukowanych kości ąbczastej (rys. 4a) i kości korowej (rys. 4b) w obszarze korzenia zęba trzonowego nr 6.



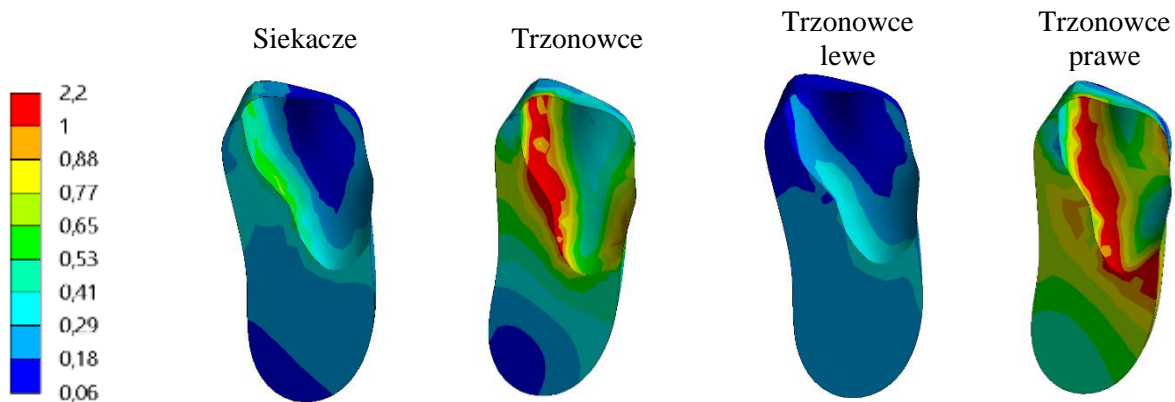
Rys. 4. Schemat przedstawienia wyników analizy dla a) kości ąbczastej, b) kości korowej
 Fig. 4. Scheme of presenting the results of analysis for a) cancellous bone, b) cortical bone

Poniżej zostały przedstawione wyniki dla:

- siekaczy – kiedy kontakt zachodzi między siekaczami żuchwy a siekaczami szczęki,
- trzonowców – kiedy kontakt zachodzi między trzonowcami żuchwy a trzonowcami szczęki,
- trzonowców lewych – kiedy kontakt zachodzi po lewej stronie między trzonowcami żuchwy a trzonowcami szczęki,
- trzonowców prawych – kiedy kontakt zachodzi po prawej stronie między trzonowcami żuchwy a trzonowcami szczęki.



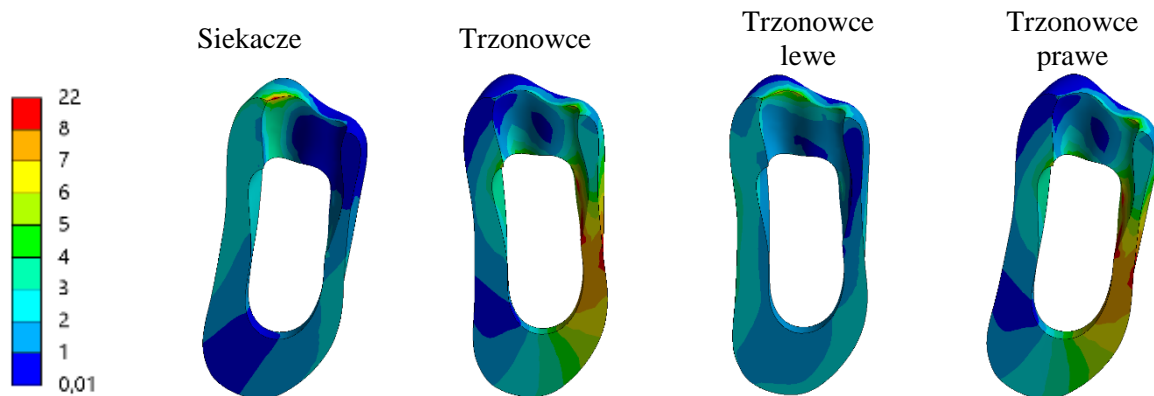
Rys. 5. Rozkład naprężeń zredukowanych H-M-H [MPa] w kości korowej w obecności zęba trzonowego
 Fig. 5. Distribution of equivalent H-M-H stresses [MPa] in cortical bone in the presence of a molar tooth



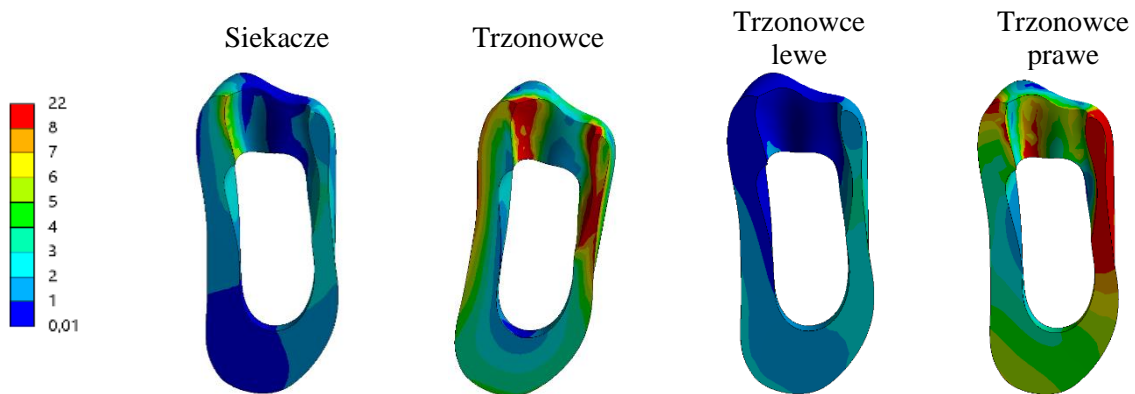
Rys. 6. Rozkład naprężeń zredukowanych H-M-H [MPa] w kości korowej po ekstrakcji zęba
 Fig. 6. Distribution of reduced H-M-H [MPa] stresses in cortical bone after tooth extraction

Wyniki analizowanego obszaru wokół zęba trzonowego (rys. 5) pokazują, że znacząco większe naprężenia pojawiają się w kości gąbczastej, kiedy następuje symetryczny kontakt między zębami trzonowymi oraz kontakt między zębami trzonowymi po stronie prawej, czyli po stronie obszaru badanego. Ich wartość oscyluje od 0,18 do 2,2 MPa. Maksimum naprężeń H-M-H znajduje się w miejscu zakończenia korzenia, gdzie powstaje zjawisko ekranowania naprężeń. Nieco mniejszy zakres naprężeń pojawia się w przypadku, kiedy kontaktują się ze sobą siekacze oraz zęby trzonowe po lewej stronie. Ich wartości sięgają maksymalnie do 0,41 MPa. Po ekstrakcji zęba zachodzi zmiana rozkładu naprężenia H-M-H dla każdego z czterech warunków żucia

(rys. 6). Naprężenia kumulują się na tylnej ścianie zębodołu, gdzie opierał się korzeń zęba trzonowego. Następuje także spadek naprężeń H-M-H na bocznej ścianie ubytku po zębie.

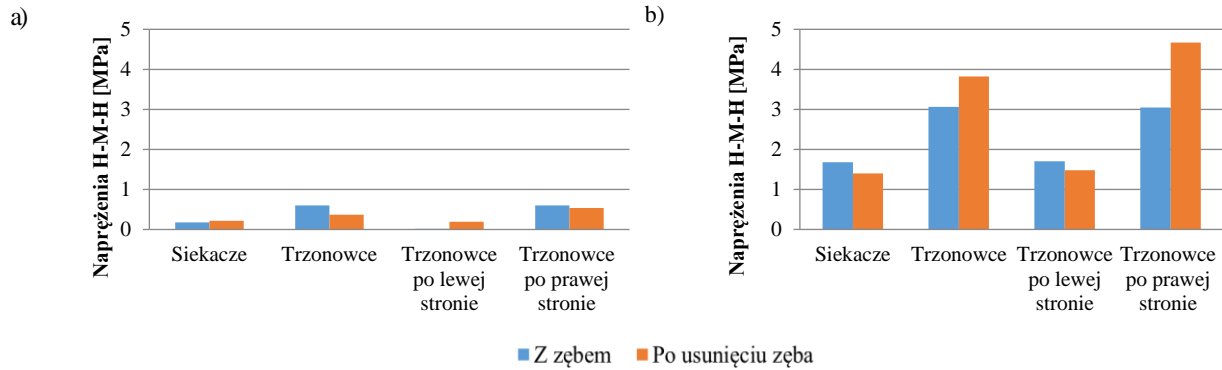


Rys. 7. Rozkład naprężeń zredukowanych H-M-H [MPa] w kości gąbczastej w obecności zęba
Fig. 7. Distribution of reduced H-M-H stresses [MPa] in cancellous bone in the presence of a tooth



Rys. 8. Rozkład naprężeń zredukowanych H-M-H [MPa] w kości gąbczastej po ekstrakcji zęba
Fig 8. Distribution of reduced H-M-H stresses [MPa] in cancellous bone after tooth extraction

W kości korowej występuje podobna tendencja do rozkładu naprężeń H-M-H jak w przypadku kości gąbczastej (rys. 7). Wyższe wartości naprężenia H-M-H występują dla wyników analiz, kiedy zęby trzonowe kontaktują się ze sobą symetrycznie oraz kiedy następuje ich niesymetryczny kontakt po prawej stronie, czyli po stronie obszaru analizowanego. Spiętrzenie naprężeń H-M-H pojawia się tuż w miejscu kontaktu między zębem trzonowym a kością korową dla czterech warunków żucia i jest to również miejsce powstania maksimum, które wynosi około 22 MPa. Gdy analizuje się zmiany w kości korowej po ekstrakcji zęba, uwagę zwraca zmiana rozkładu maksymalnego naprężenia H-M-H na ścianach ubytku (rys. 8).



Rys. 9. Wyniki dla rozkładu naprężeń zredukowanych H-M-H w kości: a) gąbczastej, b) korowej
 Fig 9. Results for the distribution of reduced H-M-H stresses in bone: a) cancellous, b) cortical

Przedstawione wyniki dla kości gąbczastej (rys. 9a) i kości korowej (rys. 9b) pokazują, jak przechodził transfer naprężeń H-M-H przed ekstrakcją zęba i po zabiegu. Analiza przykładu pierwszego z siekaczami wskazuje na to, że w przypadku kiedy naprężenia H-M-H są wyższe w kości gąbczastej, a niższe w kości korowej po zabiegu usunięcia zęba, dla kości korowej występuje sytuacja odwrotna, co oznacza, że dla kości korowej są wyższe naprężenia H-M-H w przypadku obecności zęba, a niższe dla kości gąbczastej po jego usunięciu. Według tej samej reguły zachodzi transfer naprężeń H-M-H dla pozostałych trzech warunków podparcia: trzonowców, trzonowców po lewej stronie oraz trzonowców po prawej stronie żuchwy.

DYSKUSJA

W badaniu został przeanalizowany rozkład naprężeń H-M-H w kości gąbczastej i kości korowej przed ekstrakcją i po ekstrakcji zęba w różnych warunkach żucia. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami, które podkreślają istotność zrozumienia zmian biomechanicznych zachodzących w tkankach kostnych w odpowiedzi na utratę zęba i różne warunki obciążenia [12]. W przypadku kości gąbczastej zaobserwowano znaczący wzrost naprężeń, szczególnie przy symetrycznym kontakcie między zębami trzonowymi oraz kontaktach po stronie prawej. Wysokie naprężenia w obszarze zakończenia korzenia zęba są zgodne z literaturą, która wskazuje na istotną rolę tego obszaru w przenoszeniu obciążeń na kość. Transfer naprężeń po ekstrakcji zęba sugeruje, że procesy adaptacyjne w kości gąbczastej mogą być istotne dla stabilności strukturalnej w miejscu ubytku [13, 14]. W przypadku kości korowej wyższe wartości naprężeń H-M-H obserwowano w obszarze symetrycznego kontaktu między zębami trzonowymi oraz po stronie prawej. Maksymalne naprężenia kumulowały się w miejscu kontaktu między zębem a kością korową, co potwierdza istotną rolę interakcji między zębami a kością w biomechanice żucia. Transfer naprężeń po ekstrakcji zęba może mieć implikacje dla procesów gojenia się i przebudowy kości korowej [15, 16].

Z porównania tych wyników z istniejącymi przykładami wynika, że nasze badanie potwierdza istotność uwzględniania zmian w rozkładzie naprężeń w kościach gąbczastej i korowej przy planowaniu leczenia stomatologicznego [17]. Dodatkowo sugeruje to potrzebę dalszych badań nad mechanizmami adaptacyjnymi w tkankach kostnych w odpowiedzi na utratę zęba i różne warunki obciążenia [18].

Wniosek z tego badania podkreśla znaczenie holistycznego podejścia do oceny biomechaniki żucia i wpływu ekstrakcji zęba na strukturę kości. Optymalne zarządzanie przestrzeganiem w odniesieniu do ekstrakcji zęba i odbudowy protetycznej wymaga wnikliwej analizy rozkładu naprężeń w tkankach kostnych oraz uwzględnienia adaptacyjnych mechanizmów w procesie leczenia [19-21].

WNIOSKI

Ekstrakcja zębów stanowi powszechnie przeprowadzany zabieg w praktyce stomatologicznej, będący nieodłącznym elementem terapii zarówno z medycznych, jak i estetycznych powodów. Wynika to z różnych przyczyn, takich jak zatrzymane zęby mądrości, rozległa próchnica, urazy czy nieprawidłowe ułożenie zębów. Pomimo postępów w stomatologii zachowawczej i ortodoncji ekstrakcja zębów nadal pozostaje niezbędnym zabiegiem w wielu przypadkach.

Usunięcie zęba prowadzi do istotnych zmian w transferze obciążenia przez żuchwę, co wpływa na biomechanikę układu stomatognatycznego oraz procesy adaptacyjne kości. Prawo Wolfa, opisujące adaptację funkcjonalną kości w odpowiedzi na siły mechaniczne, podkreśla znaczenie tego procesu. Jednakże utrata zęba może zakłócić ten proces, prowadząc do nieprawidłowego rozkładu obciążenia na pozostałe zęby i obszary kości.

Zrozumienie procesów adaptacyjnych żuchwy po ekstrakcji zęba jest kluczowe dla praktyki stomatologicznej i umożliwia odpowiednie planowanie oraz prowadzenie terapii po zabiegu. Badanie przeprowadzone w niniejszym artykule miało na celu zbadanie stanu wyężenia kości przed usunięciem i po usunięciu zęba w różnych warunkach żucia. Wyniki potwierdziły istotność ekstrakcji zęba dla zmian w naprężeniach H-M-H w kościach gąbczastej i korowej.

Badanie sugeruje, że lepsze zrozumienie procesów biomechanicznych po ekstrakcji zęba może prowadzić do poprawy skuteczności terapii i uniknięcia powikłań. Wnioski z badania mają istotne implikacje dla praktyki stomatologicznej, umożliwiając lepsze zarządzanie procesami adaptacyjnymi żuchwy po ekstrakcji zęba oraz identyfikację czynników ryzyka. Dalsze badania w tej dziedzinie mogą przyczynić się do doskonalenia metod terapeutycznych i zwiększenia skuteczności leczenia pacjentów po ekstrakcji zęba.

BIBLIOGRAFIA

1. Shareef R.A., Chaturvedi S., Suleman G., Elmahdi A.E., Elagib M.F.A.: “Analysis of Tooth Extraction Causes and Patterns”, Open Access Macedonian Journal of Medical Sciences, 2020. <https://doi.org/10.3889/oamjms.2020.3784>
2. Broers D.L.M., Dubois L., de Lange J., Su N., de Jongh A.: “Reasons for Tooth Removal in Adults: A Systematic Review”, International Dental Journal, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.identj.2021.01.011>.
3. Park S., Park J., Kang I., Lee H., Noh G.: “Effects of assessing the bone remodeling process in biomechanical finite element stability evaluations of dental implants”, Computer Methods and Programs in Biomedicine, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2022.106852>
4. Elleuch S., Jrad H., Wali M., Dammak F.: “Mandibular bone remodeling around osseointegrated functionally graded biomaterial implant using three dimensional finite element model”, International Journal for Numerical Methods in Biomedical Engineering, 2023. <https://doi.org/10.1002/cnm.3750>
5. Wang L., You X., Zhang L., Zou W.: “Mechanical regulation of bone remodeling”, Bone Research, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41413-022-00190-4>
6. Monstaporn M., Rungsiyakull C., Jia-mahasap W., Pleumsamran N., Mahrous A., Rungsiyakull P.: “Effects of Bone Types on Bone Remodeling of a Dental Implant: A Review of the Literature”, Chiang Mai Dental Journal, 2021.
7. Sato E., Shigemitsu R., Mito T., Yoda N., Rasmussen J., Sasaki K.: “The effects of bone remodeling on biomechanical behavior in a patient with an implant-supported overdenture”, Computers in Biology and Medicine, 2021.
8. Morgan E., Unnikrisnan G, m Hussein A.: “Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States”, Annual Reviews, 2018.
9. Zhang Y., Du W., Zhou X., Yu H.: “Review of research on the mechanical properties of the human tooth”, International Journal of Oral Science, 2014.
10. Park S., Wang D., Zhang D. et al.: “Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth”, Journal Mater Science, 2007.
11. Huang H., Su K., Fuh L., Chen M., et al.: “Biomechanical analysis of a temporomandibular joint condylar prosthesis during various clenching tasks”, Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery, 2015.
12. Rubo J.H., Capello Souza E.A.: “Finite Element Analysis of Stress in Bone Adjacent to Dental Implants”, Journal of Oral Implantology, 2008. <https://doi.org/10.1563/1548>
13. Marcián P., Borák L., Valášek J., Kaiser J., Florian Z., Wolff J.: “Finite element analysis of dental implant loading on atrophic and non-atrophic cancellous and cortical mandibular bone – a feasibility study”, Journal of Biomechanics, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2014.10.019>
14. Akca K., Cehreli M.C.: “Biomechanical consequences of progressive marginal bone loss around oral implants: a finite element stress analysis”, Medical and Biological Engineering and Computing, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11517-006-0072-y>
15. Field C., Li Q., Li W., Swain M.: “Influence of tooth removal on mandibular bone response to mastication”, Archives of Oral Biology, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2008.06.013>

16. Medina-Galvez R., Cantó-Navés O., Marimon X., Cerrolaza M., Ferrer M., Cabratosa-Termes J.: “Bone Stress Evaluation with and without Cortical Bone Using Several Dental Restorative Materials Subjected to Impact Load: A Fully 3D Transient Finite-Element Study”, *Materials*, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14195801>
17. Irandoust S., Müftü S.: “The interplay between bone healing and remodeling around dental implants”, *Scientific Reports*, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60735-7>
18. Manafi Khajeh Pasha A., Mahmoudi Sheykhsarmast R., Manafi Khajeh Pasha S.: “Influence of Treatment Plans on Stress and Deformation Distribution in Mandibular Implant-Supported Overdenture and Mandibular Bone under Traumatic Load: A 3D FEA”, *Journal of Medical and Biological Engineering*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40846-021-00639-7>
19. Zhang C., Zeng C., Wang Z., Zeng T., Wang Y.: “Optimization of stress distribution of bone-implant interface (BII)”, *Biomaterials Advances*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213342>
20. Lian Z., Guan H., Ivanovski S. et al.: “Finite element simulation of bone remodelling in the human mandible surrounding dental implant”, *Acta Mechanica*, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00707-010-0409-3>
21. Paracchini L., Barbieri C., Redaelli M., Di Croce D., Vincenzi C., Guarnieri R.: “Finite Element Analysis of a New Dental Implant Design Optimized for the Desirable Stress Distribution in the Surrounding Bone Region”, *Prosthesis*, 2020. <https://doi.org/10.3390/prosthesis2030019>

WPLYW EKSTRAKCJI ZĘBÓW NA TRANSFER OBCIĄŻEŃ W ŻUCHWIE – ANALIZA NUMERYCZNA Z WYKORZYSTANIEM METODY ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH

Słowa kluczowe: żuchwa, symulacja numeryczna, metody elementów skończonych, ekstrakcja

Streszczenie: W dzisiejszej praktyce stomatologicznej ekstrakcja zębów jest powszechnie stosowanym zabiegiem, niezbędnym z medycznych i estetycznych powodów. Jednakże ten zabieg może prowadzić do istotnych zmian w biomechanice układu stomatognatycznego, szczególnie w transferze obciążenia przez żuchwę oraz procesach adaptacyjnych kości. W kontekście tego zagadnienia prawo Wolfa, opisujące adaptację funkcjonalną kości w odpowiedzi na siły mechaniczne, nabiera szczególnego znaczenia. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badania, które miało na celu zbadanie stanu wytężenia kości przed ekstrakcją i po ekstrakcji zęba w różnych warunkach żucia. Wyniki potwierdzają istotność ekstrakcji zęba dla zmian w naprężeniach H-M-H w kościach gąbczastej i korowej. Ponadto sugerują one, że lepsze zrozumienie procesów biomechanicznych po ekstrakcji zęba może prowadzić do poprawy skuteczności terapii i uniknięcia powikłań. Wnioski z badania mają istotne implikacje dla praktyki stomatologicznej, umożliwiając lepsze zarządzanie procesami adaptacyjnymi żuchwy po ekstrakcji zęba oraz identyfikację czynników ryzyka. Dalsze badania w tej dziedzinie mogą przyczynić się do doskonalenia metod terapeutycznych i zwiększenia skuteczności leczenia pacjentów po ekstrakcji zęba.

THE IMPACT OF TOOTH EXTRACTION ON LOAD TRANSFER IN THE MANDIBLE - NUMERICAL ANALYSIS USING THE FINITE ELEMENT METHOD

Keywords: mandible, numerical simulation, finite element methods, extraction

Abstract: Extraction of teeth is a commonly performed procedure in contemporary dental practice, necessitated for both medical and aesthetic reasons. However, this procedure can lead to significant changes in the biomechanics of the stomatognathic system, particularly in the transfer of load through the jaw and the adaptive processes of bone. In this context, Wolff's law, describing the functional adaptation of bone in response to mechanical forces, becomes particularly relevant. In this article, we present the results of a study aimed at investigating the state of stress in bone before and after tooth extraction under different chewing conditions. The results confirm the significance of tooth extraction for changes in H-M-H stresses in cancellous and cortical bone. Furthermore, they suggest that a better understanding of biomechanical processes after tooth extraction may lead to improved treatment effectiveness and avoidance of complications. The conclusions of the study have significant implications for dental practice, enabling better management of adaptive processes in the jaw after tooth extraction and identification of risk factors. Further research in this field may contribute to refining therapeutic methods and increasing the effectiveness of treatment for patients after tooth extraction.

Daniel Wojtowicz⁹⁴, Krzysztof Puszyński⁹⁵, Adam Gałuszka⁹⁶

Seaport container terminal logistic operations as a linear programming problem with variables representing degrees of truth

INTRODUCTION

Automated planning by artificial intelligence is formulated as a calculation of the sequence of an agent's plan composed of actions. The agent is a computer program. The plan transforms the initial state of the world, the planning problem, into the desired goal-oriented state of the world. Automated planning by artificial intelligence has the variant called conformant planning, which is in lack of availability of information about state of the world during each step of the plan. This is conformant planning or planning under uncertainty. This problem's states of the world can be formulated in several ways. In [1] authors propose PDDL+ domain-independent planning, and they propose several translations, which for PDDL+ plan and task generate new PDDL+. In [2] authors propose new mapping for PDDL+. In [3] writers propose new polynomial compilation for PDDL classical planning problems. Artificial intelligence automated planning has the variant called contingent planning. It is planned by an agent in the world with lacking information, which is filled during certain steps of the plan by e.g., output of sensors [4] [5] [6] [7] [8]. In this article states of the world describe automated operation of the seaport area in The Shanghai International Port, located in Shanghai, China. We focus on the part of the seaport, where automated operation takes place, such as transportation of containers between incoming external trucks and containers stacked in the yard. This operation contains several automated machines. Automated stacking crane (ASC) transports containers between the yard and the buffer 1. Automated loading crane (ALC) transports containers between external trucks and the buffer 2. Containers are transported between buffer 1 and buffer 2 by automatically guided vehicles (AGVs) [9].

A. Contribution

⁹⁴ daniwoj278@student.polsl.pl , Katedra Automatyki i Robotyki, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska

⁹⁵ Krzysztof.Puszyński@polsl.pl, Katedra Inżynierii i Biologii Systemów, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rau1/pracownicy/krzysztof-puszyński/>

⁹⁶ Adam.Galuszka@polsl.pl, Katedra Automatyki i Robotyki, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rau3/adam-galuszka/>

In this article, we apply artificial intelligence automated planning to problem of planning in this chosen by us part of operation of the automated seaport [9]. The problem of automated planning of the part of the seaport operation, which our article is focused on, is coded in the PDDL programming language. Our code has conditions, actions, and several problems, which require various numbers of steps in the plan, up to 10 steps. We transformed the problem from PDDL planning to linear programming which is possible to implement. We tested calculation time of the software in the PDDL planning domain versus the linear programming domain. We have chosen linear programming because it causes significant reduction in computational complexity of the software. At the level of linear programming problems, which contain uncertainty about conditions of the world and sensory actions, values of linear problem variables are treated as a degree of truth of a decision taken.

II. PDDL CONDITIONAL PLANNING

In PDDL planning problem formula 1 represents the set of components of the PDDL conditional planning problem.

$$\Pi = \{C, O, I, G\} \quad (1)$$

- C - set of conditions in all states
- O - set of operators
- I - set of conditions in initial state
- G - set of conditions in goal state

$$I = \{I^+, I^-\} \quad (2)$$

Set of initial conditions is a subset of the set of conditions $I^+ \subseteq C$. In initial state conditions can be either positive (true) or negative (false). The all states set all states consists of a set of positive or true initial conditions $I^+ \subseteq C$ and a set of negative or false initial conditions $I^- \subseteq C$. These conditions describe the initial state.

$G = \{G^+, G^-\}$ consists of a set of $G^+ \subseteq C$ positive or true goal conditions, and a set of $G^- \subseteq C$ negative or false goal conditions. These conditions describe the goal state.

[1] III. TRANSFORMATION FROM PLANNING TO LINEAR PROGRAMMING

During transformation from PDDL planning instance to linear programming instance, operators and conditions are mapped to variables x . If a condition c is true a variable is mapped to 1. If a condition c is false a variable is mapped to 0. If an operator o is applied during any step of the plan it equals to 1, otherwise it equals to 0. " l " is the number of the final step in the plan. " 0 " is the value of the initial step in the plan. Number of variables' conditions equals to " l ". Number of variables operators equals to " $l - 1$ ". It equals to " $l - 1$ " because-in the final step of the plan-the goal state of the world is reached and therefore operator is not applied. The true goal state variables are mapped to " $c(l)$ " because the goal state is reached during the last step. The linear programming problem, which is connected with the PDDL planning problem, is defined in the formulas 3-6,

(3)

$$A * x \leq b \quad (4)$$

$$A_{equality} * x = b_{equality} \quad (5)$$

$$0 \leq x \leq 1 \quad (6)$$

where x is the set of variables for both all conditions and all operators. The optimal solution contains planning decisions for the plan calculated by the program.

IV. AUTOMATED SEAPORT OPERATION IN THE SHANGHAI INTERNATIONAL PORT, SHANGHAI, CHINA

The Automated Container Terminal (ACT) is designed with two rows of blocks to increase terminal capacity [9]. In this configuration, one end of each block, facing the sea, is for AGV operations, while the opposite end, facing the land, is for external trucks. The use of multiple block rows represents specific technological functions: containers brought by external trucks are unloaded by automated stacking cranes (ASCs) and then moved to automatically guided vehicles (AGVs), and vice versa. At block ends, AGVs swap containers with ASCs. The automated lifting vehicle (ALV), a type of AGV, can lift containers from and place them onto special frames. Operations involving quay cranes and vessels involve unloading containers onto container trucks, following a preset plan. Initially, within the ACT, containers from vessels are unloaded by manually operated waterside trolleys, which then transfer them onto transfer platforms atop quay cranes. An automated portal trolley subsequently moves the containers to ALVs positioned beneath the quay crane. These cranes have dual trolleys, one manual for handling uncertainties related to vessels and the other automated for transferring containers between platforms and ALVs. ALVs under the quay cranes are usually guided by software to precisely interact with automated trolleys, facilitating smooth operations between seaside crane activities and yard crane operations. In the ACT, ALVs interact with ASCs at input/output (I/O) points located at block ends. These points have steel frames, allowing ALVs to release and lift containers onto the frames, which ASCs can then manipulate. Twin ASCs are deployed on the same tracks within a block to optimize yard space, though coordination is crucial to avoid interference. This coordination presents a fundamental challenge to ASCs' routing and sequencing methods. Overcoming these challenges is crucial in designing robust ASCs' control algorithms and systems. The design, implementation, control, and operation on the ACT are challenging, requiring simplification through careful design and implementation to enhance stability and efficiency. Various technologies have been developed for this purpose, including a transfer platform to facilitate cooperation between two trolleys—one manual and one automated—to mitigate uncertainties in vessel handling. Additionally, fixed transfer areas beneath quay cranes help to locate positions for container exchanges. These exchanges I/O points (buffers) assist ASCs in locating positions for lifting or dropping containers from steel frames.

V. AUTOMATED SEAPORT OPERATION THE SHANGHAI INTERNATIONAL PORT IN SHANGHAI AS THE PDDL PLANNING PROBLEM

The PDDL planning instance of the automated seaport operation is focused on the part of the operation, which is transportation of containers between the containers' stack and trucks. The PDDL planning instance proposes the algorithm for conditional planning. The PDDL planning program was implemented in Allegro Common Lisp software [10]. Conditions represent states of all machines and structures which are part of the operation. There are 2 types of conditions: static and dynamic. Static conditions equal the same value during every state of the world, because they are not changed by operators, as in the equation 7.

$$\begin{aligned}
 C_{(static)} = & \{ CRANE(asc), CRANE(alc), AGV(agv), \\
 & TRUCK(truck1), TRUCK(truck2), \\
 & LOCATION(truck - stop), LOCATION(bay), \\
 & LOCATION(buffer1), LOCATION(buffer2), \\
 & BUFFER(buffer1), BUFFER(buffer2), \\
 & SEAPORT - AREA(block), \\
 & SEAPORT - AREA(io - buffer), \\
 & IN - SEAPORT - AREA(buffer1, io - buffer), \\
 & IN - SEAPORT - AREA(truck - stop, io - buffer), \\
 & IN - SEAPORT - AREA(buffer2, block), \\
 & IN - SEAPORT - AREA(bay, block) \} \quad (7)
 \end{aligned}$$

Dynamic conditions can be changed in each state of the world by operators. In each step of the plan operators change them based on operators' effects, as in the equation 8.

$$\begin{aligned}
 C_{(dynamic)} = & \{ at(container, bay), at(container, buffer1), at(container, buffer2), \\
 & at(container, truck - stop), in(container, asc), in(container, alc), in(container, agv), \\
 & at(agv, buffer1), \\
 & at(agv, buffer2), \\
 & at(truck1, truck - stop), at(truck1, in - route), at(truck2, truck - stop), \\
 & at(truck2, in - route), at(alc, truck - stop), at(alc, buffer1), at(asc, bay), \\
 & at(asc, buffer2) \} \quad (8)
 \end{aligned}$$

Operators change conditions' values in each step of the optimal plan. The program computes the optimal plan's steps required for the plan to reach the goal. Operators in this world are described in the Table I and in the Table II.

[1] TABLE I

TABLE OF OPERATORS AND OPERATORS' PRECONDITIONS

Operators	Operators' Preconditions
CRANE-LIFTS(object,crane,loc)	(at ?object?loc) \wedge (at ?crane ?loc)
CRANE-DROPS(object,crane,loc)	(in ?object?loc) \wedge (at ?crane ?loc)
DRIVE-CRANE(crane,loc,loc,io-buffer)	(at ?(crane ?loc)
LOAD-AGV(object,agv,loc)	(at ?object ?loc) \wedge (at ?agv ?loc)
UNLOAD-AGV(object,agv,loc)	(in ?object ?agv) \wedge (at ?agv ?loc)
DRIVE-AGV(agv,loc,loc)	(at ?agv ?loc)

[2] TABLE II

TABLE OF OPERATORS AND OPERATORS' EFFECTS

Operators	Operators' Effects
CRANE-LIFTS(object,crane,loc)	(and (not (at ?object ?loc)) (in ?object ?crane)))
CRANE-DROPS(object,crane,loc)	(and (not (in ?object ?crane)) (at ?object ?loc)))
DRIVE-CRANE(crane,loc,loc,io-buffer)	(and (not (at ?crane ?loc)) (at ?crane ?loc)))
LOAD-AGV(object,agv,loc)	(and (not (at ?object ?loc)) (in ?object ?agv)))
UNLOAD-AGV(object,agv,loc)	(and (not (in ?object ?agv)) (at ?object ?loc)))
DRIVE-AGV(agv,loc,loc)	(and (not (at ?agv ?loc)) (at ?agv ?loc)))

Goal state of the world consists of conditions' values. They are in the last step of the computed optimal plan. Only values of dynamic conditions aren't always true, because only these are changed by operators. Goal state of the world dynamic conditions are different, based on what the chosen goal of the plan is. In our planning world the goal state is the condition of the chosen final location of the container, equal to one (true).

[3] VI. AUTOMATED SEAPORT OPERATION LINEAR PROGRAMMING

In automated seaport operation linear programming instance only dynamic conditions are applied to mathematical formulas. Static conditions aren't changed by operators and therefore don't change calculations of the plan. Equality constraint equations calculate effects of operators on dynamic conditions during each step of the plan. Conditions of the parts of the seaport are changed between true and false by operators in equality constraints. PDDL operators were transformed into larger number of linear programming operators. Number of linear

programming operators is larger, because in a linear programming instance a separate operator was created for each possible operator's preconditions. These preconditions are shown in the Table III and operator's effects in the Table IV.

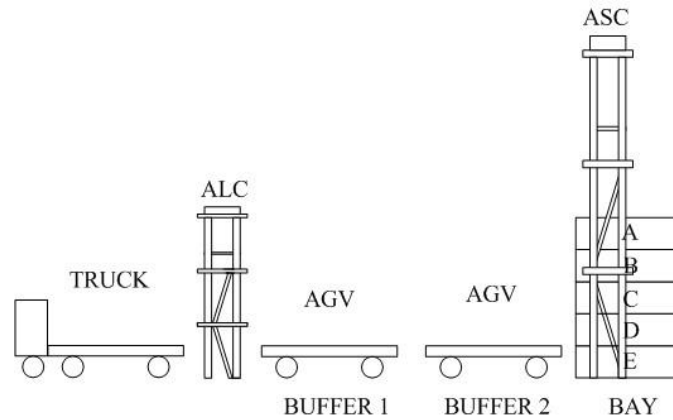


Fig. 1. A schematic of initial state of the world in an example planning problem for the twelve steps plan
Rys. 1. Schemat stanu początkowego świata w przykładowym problemie planowania dla planu dwunastokrokowego

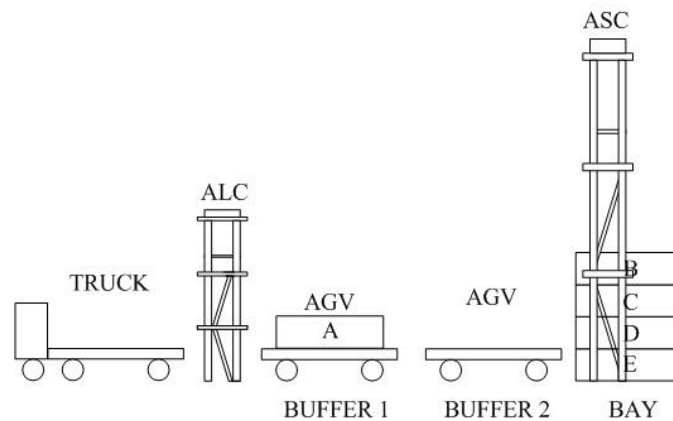


Fig. 2. A schematic of goal state of the world in an example planning problem for the twelve steps plan
Rys. 2. Schemat stanu celowego świata w przykładowym problemie planowania dla planu dwunastokrokowego

Inequality constraints represent two rules of planning. First rule checks whether or not all static preconditions of an operator are true. Second rule checks if the number of operators applied during each step of the plan is equal to or less than one. In this linear programming instance conditions and operators are transformed into matrix *Aequalities*, matrix *Ainequalities*, vector *bequalities*, vector *binequalities*, and vector *c* (coefficients of the objective function). Vectors *bequalities* and *binequalities* contain only 0 values, which are the left side of constraint equations and inequalities respectively. *Aequalities* and matrix *Ainequalities* contain the right side of constraint equations and inequalities respectively. "c" vector's values equal to -1 only at indexes corresponding to the goal state of the plan.

TABLE OF OPERATORS AND OPERATORS' PRECONDITIONS IN THE LINEAR PROGRAMMING INSTANCE.

X	Operator	Operator's Preconditions (Dynamic)
35	CRANE-LIFTS(container,alc,truck-stop)	$(at?container?truck - stop) \wedge (at?alc?truck - stop)$
36	CRANE-LIFTS(container,alc,buffer1)	$(at?container?buffer1) \wedge (at??buffer1)$
37	CRANE-LIFTS(container,asc,buffer2)	$(at?container?buffer2) \wedge (at?asc?buffer2)$
38	CRANE-LIFTS(container,asc,bay)	$(at?container?bay) \wedge (at?asc?bay)$
39	CRANE-DROPS(container,alc,truck-stop)	$(in?container?truck - stop) \wedge (at?alc?truck - stop)$
40	CRANE-DROPS(container,alc,buffer1)	$(in?container?buffer1) \wedge (at?alc?buffer1)$
41	CRANE-DROPS(container,asc,buffer2)	$(in?container?buffer2) \wedge (at?asc?buffer2)$
42	CRANE-DROPS(container,asc,bay)	$(in?container?bay) \wedge (at?asc?bay)$
43	DRIVE-CRANE(alc,truck-stop,buffer1,io-buffer)	$(at?(alc?truck - stop)$
44	DRIVE-CRANE(alc,buffer1,truck-stop,io-buffer)	$(at?(alc?buffer1)$
45	DRIVE-CRANE(asc,buffer2,bay,block)	$(at?asc?buffer2)$
46	DRIVE-CRANE(asc,bay,buffer2,block)	$(at?asc?bay)$
47	LOAD-AGV(container,agv,buffer1)	$(at?container?buffer1) \wedge (at?agv?buffer1)$
48	LOAD-AGV(container,agv,buffer2)	$(at?container?) \wedge (at?agv?buffer2)$
49	UNLOAD-AGV(container,agv,buffer1)	$(in?container?buffer1) \wedge (at?agv?buffer1)$
50	UNLOAD-AGV(container,agv,buffer2)	$(in?container?buffer2) \wedge (at?agv?buffer2)$
51	DRIVE-AGV(agv,buffer1,buffer2)	$(at?agv?buffer1)$
52	DRIVE-AGV(agv,buffer2,buffer1)	$(at?agv?buffer2)$

TABLE OF OPERATORS AND OPERATORS'S EFFECTS IN THE LINEAR PROGRAMMING INSTANCE.

X	Operator	Operator's Effects
---	----------	--------------------

35	CRANE-LIFTS(container,alc,truck-stop)	(and (not (at ?container ?truck-stop)) (in ?container ?alc)))
36	CRANE-LIFTS(container,alc,buffer1)	(and (not (at ?container ?buffer1)) (in ?container ?alc)))
37	CRANE-LIFTS(container,asc,buffer2)	(and (not (at ?container ?buffer2)) (in ?container ?asc)))
38	CRANE-LIFTS(container,asc,bay)	(and (not (at ?container ?bay)) (in ?container ?asc)))
39	CRANE-DROPS(container,alc,truck-stop)	(and (not (in ?container ?alc)) (at ?container ?truck-stop)))
40	CRANE-DROPS(container,alc,buffer1)	(and (not (in ?container ?alc)) (at ?container ?buffer1)))
41	CRANE-DROPS(container,asc,buffer2)	(and (not (in ?container ?asc)) (at ?container ?buffer2)))
42	CRANE-DROPS(container,asc,bay)	(and (not (in ?container ?asc)) (at ?container ?bay)))
43	DRIVE-CRANE(alc,truck-stop,buffer1,io-buffer)	(and (not (at ?alc ?truck-stop)) (at ?alc ?buffer1)))
44	DRIVE-CRANE(alc,buffer1,truck-stop,io-buffer)	(and (not (at ?alc ?buffer1)) (at ?alc ?truck-stop)))
45	DRIVE-CRANE(asc,buffer2,bay,block)	(and (not (at ?asc ?buffer2)) (at ?asc ?bay)))
46	DRIVE-CRANE(asc,bay,buffer2,block)	(and (not (at ?asc ?bay)) (at ?asc ?buffer2)))
47	LOAD-AGV(container,agv,buffer1)	(and (not (at ?container ?buffer1)) (in ?container ?agv)))
48	LOAD-AGV(container,agv,buffer2)	(and (not (at ?container ?buffer2)) (in ?container ?agv)))
49	UNLOAD-AGV(container,agv,buffer1)	(and (not (in ?container ?agv)) (at ?container ?buffer1)))
50	UNLOAD-AGV(container,agv,buffer2)	(and (not (in ?container ?agv)) (at ?container ?buffer2)))
51	DRIVE-AGV(agv,buffer1,buffer2)	(and (not (at ?agv ?buffer1)) (at ?agv ?buffer2)))

52	DRIVE-AGV(agv,buffer2,buffer1)	(and (not (at ?agv ?buffer2)) (at ?agv ?buffer1)))
----	--------------------------------	--

[6] TABLE V

THE PROGRAM'S PLAN SOLUTION TO THE THREE STEP PLANNING PROBLEM

Operator	X	I	V	X	I	V	X	I	V
CRANE-LIFTS(container,alc,truck-stop)	35	0	0	70	1	0	105	2	0
CRANE-LIFTS(container,alc,buffer1)	36	0	0	71	1	0	106	2	0
CRANE-LIFTS(container,asc,buffer2)	37	0	0	72	1	0	107	2	0
CRANE-LIFTS(container,asc,bay)	38	0	0.5	73	1	0.5	108	2	0
CRANE-DROPS(container,alc,truck-stop)	39	0	0	74	1	0	109	2	0
CRANE-DROPS(container,alc,buffer1)	40	0	0	75	1	0	110	2	0
CRANE-DROPS(container,asc,buffer2)	41	0	0	76	1	0.5	111	2	0.5
CRANE-DROPS(container,asc,bay)	42	0	0	77	1	0	112	2	0
DRIVE-CRANE(alc,truck-stop,buffer1,io-buffer)	43	0	0	78	1	0	113	2	0
DRIVE-CRANE(alc,buffer1,truck-stop,io-buffer)	44	0	0	79	1	0	114	2	0
DRIVE-CRANE(asc,buffer2,bay,block)	45	0	0	80	1	0	115	2	0
DRIVE-CRANE(asc,bay,buffer2,block)	46	0	0.5	81	1	0	116	2	0.5
LOAD-AGV(container,agv,buffer1)	47	0	0	82	1	0	117	2	0
LOAD-AGV(container,agv,buffer2)	48	0	0	83	1	0	118	2	0
UNLOAD-AGV(container,agv,buffer1)	49	0	0	84	1	0	119	2	0
UNLOAD-AGV(container,agv,buffer2)	50	0	0	85	1	0	120	2	0
DRIVE-AGV(agv,buffer1,buffer2)	51	0	0	86	1	0	121	2	0
DRIVE-AGV(agv,buffer2,buffer1)	52	0	0	87	1	0	122	2	0

Nonzero elements of matrices $A_{equalities}$ and $A_{inequalities}$ for the three-step planning problem are shown in Figure 4 and Figure 3 respectively. The optimal solution vector for the three-step planning problem is presented in Table V. The nonbinary values of variables with indices 38 and 46 represent the degree of truth of taking decisions: CRANE-LIFTS(container,asc,bay) and DRIVE-CRANE(asc,bay,buffer2,block). If the degree of truth are equal this can be interpreted as an alternative of taking decision. Corresponding matrices for the twelve-step planning

problem are shown in Figure 6 and Figure 5. A schematic example planning problem for linear programming for which solution plan contains twelve steps is shown in the schematic in Figure 1 and Figure 2. In the initial state of the world a container is located at the bay's container stack as is shown in Figure 1. In the world's goal state, a container is located at buffer 1, as shown in Figure 2.

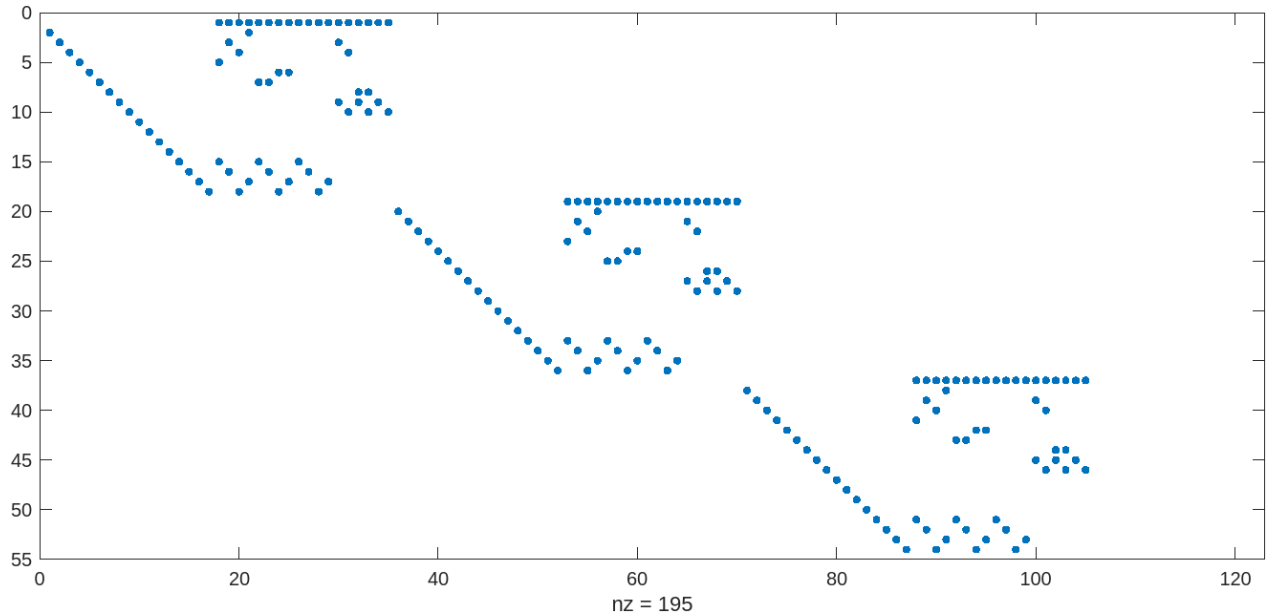


Fig. 3. Nonzero elements of matrix A for inequality constraints. It's the matrix for the three steps plan
Rys. 3. Niezerowe elementy macierzy A dla ograniczeń nierówności. Jest to macierz dla planu dwukrokowego

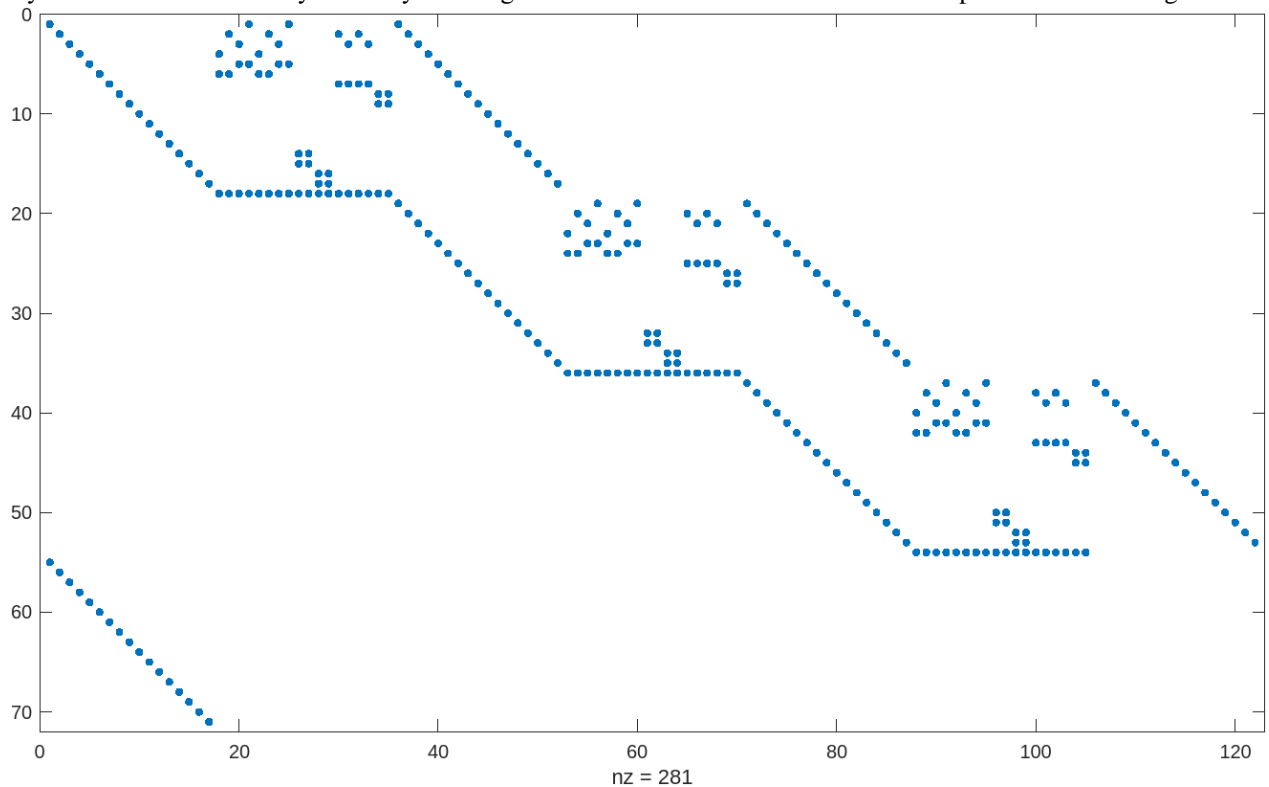


Fig. 4. Nonzero elements of matrix A for equality constraints. It's the matrix for the three steps plan
Rys. 4. Niezerowe elementy macierzy A dla ograniczeń równości. Jest to macierz dla planu dwukrokowego

The linear programming software calculated the optimal plan for this problem, which applies following operators:

CRANE – LIFTS (*container, alc, buffer1*),
DRIVE – CRANE (*asc, bay, buffer2, block*),
CRANE – DROPS (*container, asc, buffer2*), (9)
LOAD – AGV (*container, agv, buffer2*),
DRIVE – AGV (*agv, buffer2, buffer1*),
UNLOAD – AGV (*container, agv, buffer1*).

...

For twelve step problems, the size of vector x is 227 elements. The software based on this algorithm was implemented in the matlab environment. We used matlab built-in `linprog` [11] and for an `intlinprog` [12] functions, which compute a minimum for a linear programming problem and a integer linear programming problem respectively.

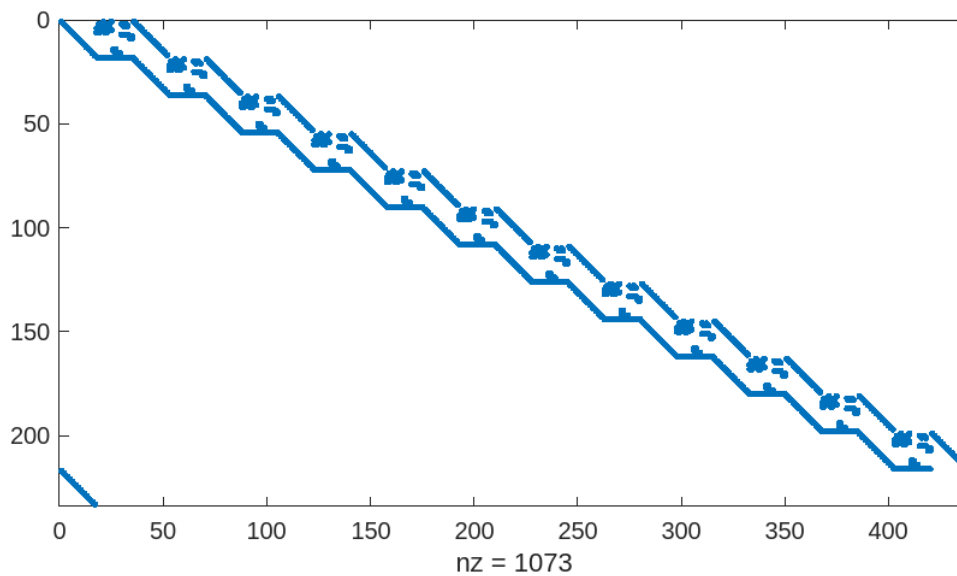


Fig. 5. Nonzero elements of matrix A for inequality constraints. It's the matrix for the twelve steps plan
 Rys. 5. Niezerowe elementy macierzy A dla ograniczeń nierówności. To macryca dla planu dwunastokrokowego

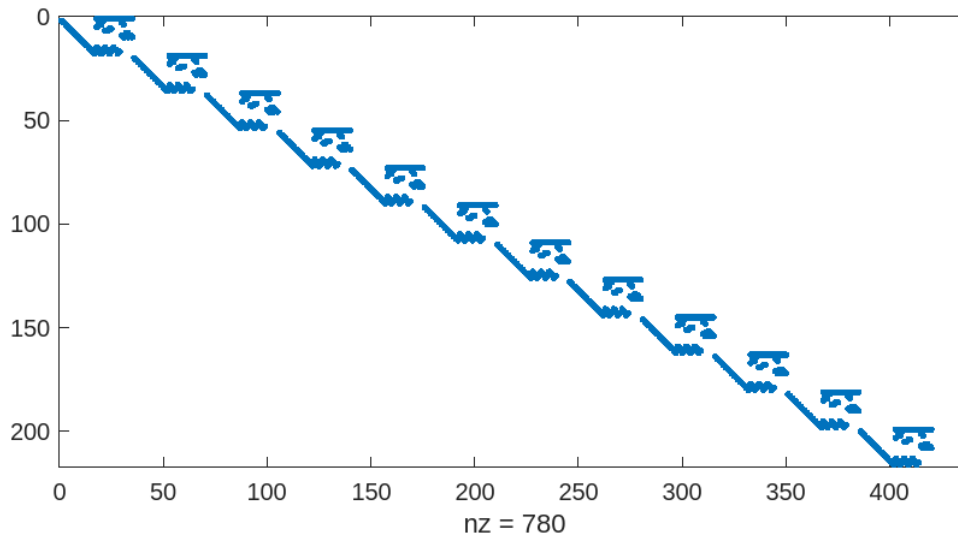


Fig. 6. Nonzero elements of matrix A for equality constraints. It's the matrix for the twelve step plan
 Rys. 6. Niezerowe elementy macierzy A dla ograniczeń równości. Jest to maczyca dla planu dwunastokrokowego
Computation Times of Set of Logistics Problems

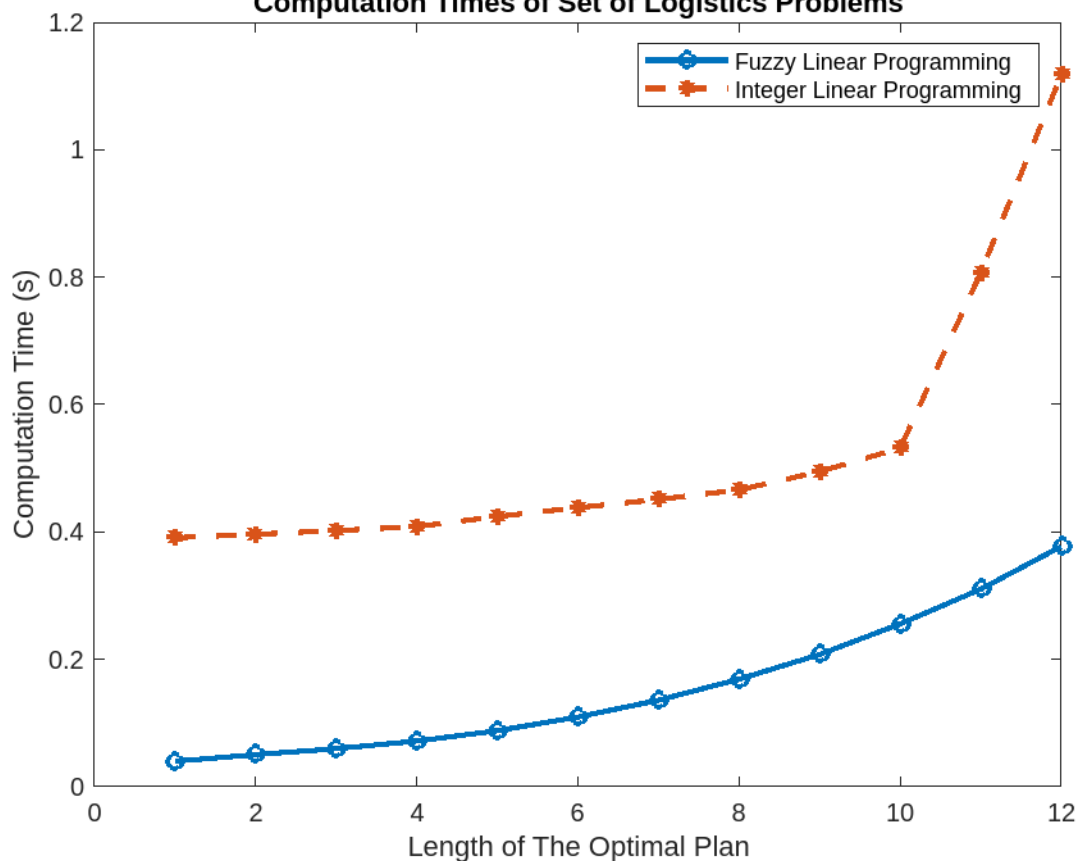


Fig. 7. Computational efficiency of integer and fuzzy linear programming planning problems
 Rys. 7. Wydajność obliczeniowa problemów planowania programowania liniowego całkowitego i rozmytego

The computational efficiency of two approaches is presented in Figure 7. The first plot (solid line) presents the computation time for solving the logistics problem with the PDDL algorithm transformed to the Linear Programming algorithm. The second plot (dotted line) presents the computation time for solving logistics problem with the PDDL algorithm transformed to Integer

Linear Programming algorithm. Solving a twelve-step planning problem by the classical graph-plan PDDL algorithm takes several minutes to compute, depending on scenario, that is why computational time of that is not presented on Figure 7.

VII. CONCLUSIONS

In this article the transformation and the computational times of planning automated seaport operation are presented. Computational times are compared among linear programming, mixed-integer linear programming, and PDDL planning instances. Uncertainty and sensory conditions are added to the plan at the stage of linear programming. The focus is on the transportation of containers between arriving trucks and the containers' stack, in the seaport area. Planning solutions are proposed and analyzed. Future research will be focused on finding a solution to the problem with the uncertain information, e.g. with uncertainty connected with the logistics' order of the arriving trucks.

ACKNOWLEDGMENT

The work has been partially supported by Silesian University of Technology research funds in the year 2023-2024.

Bibliography

1. Percassi F., Scala E., Vallati M., “The Power of Reformulation: From Validation to Planning in PDDL+”, *Proceedings of the International Conference on Automated Planning and Scheduling*, vol. 32, pp. 288–296, June 2022.
2. Percassi F., Scala E., Vallati M., “A Practical Approach to Discretised PDDL+ Problems by Translation to Numeric Planning”, *Journal of Artificial Intelligence Research*, vol. 76, pp. 115–162, Jan. 2023.
3. Gerevini A., Percassi F., Scala E., *An Effective Polynomial Technique for Compiling Conditional Effects Away*. Feb. 2024.
4. Gałuszka A., Probierz E., “On transformation of conditional, conformant and parallel planning to linear programming”, *Archives of Control Sciences*, vol. 31, no. 2, 2021.
5. Bylander T., “A Linear Programming Heuristic for Optimal Planning”, Apr. 1997.
6. Smith D., Weld D., *Conformant Graphplan*. Jan. 1998. Journal Abbreviation: Proceedings of the National Conference on Artificial Intelligence Pages: 896 Publication Title: Proceedings of the National Conference on Artificial Intelligence.
7. Blythe J., “An Overview of Planning Under Uncertainty”, Dec. 2000.
8. Benton J., Briel M., Kambhampati S., *A Hybrid Linear Programming and Relaxed Plan Heuristic for Partial Satisfaction Planning Problems*. Jan. 2007. Journal Abbreviation: ICAPS 2007, 17th International Conference on Automated Planning and Scheduling Pages: 41 Publication Title: ICAPS 2007, 17th International Conference on Automated Planning and Scheduling.
9. Hu Z.H., Sheu J.B., Luo J., “Sequencing twin automated stacking cranes in a block at automated container terminal”, *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, vol. 69, pp. 208–227, Aug. 2016.
10. “Allegro Common Lisp.”, <https://franz.com/products/allegro-common-lisp/>. Accessed: 2024-02-05.
11. “Solve linear programming problems – MATLAB linprog.”, https://www.mathworks.com/help/optim/ug/linprog.html?s_tid=doc_ta. Accessed: 2024-02-05.
12. “Mixed-integer linear programming (MILP) – MATLAB intlinprog.”, https://www.mathworks.com/help/optim/ug/intlinprog.html?s_tid=srchtitle_site_search_1_intlinprog. Accessed: 2024-02-05.

Seaport container terminal logistic operations as a linear programming problem with variables representing degrees of truth

Abstract: Planning problem considered is planning of shipping containers transportation among seaport yard containers' stack and arriving trucks. This planning problem is a part of the whole operation of Shanghai International Port, Shanghai, China. Containers are lifted from and dropped onto the containers' stack and input/output buffer (buffer2) by an automated stacking crane (ASC). Automatically guided vehicles (AGVs) transport containers between input/output buffer (buffer2) next to containers stack and input/output buffer (buffer1) next to a truck stop. Automated loading crane (ALC) loads and unloads arriving trucks and lifts from and drops onto a buffer. STRIPS planning instance finds a plan, but it is computationally complex and takes a long time to compute. Linear programming instance finds a plan. It is computationally simple and takes significantly less time to compute. It is shown that variables of linear programming instance can be interpreted as a degree of truth of a decision taken.

Keywords: planning, STRIPS, linear programming, automated container terminal, logistics planning, seaport logistics, degrees of truth

Logistyczne operacje terminalu kontenerowego portu morskiego jako problem programowania liniowego ze zmiennymi reprezentującymi stopnie prawdy

Streszczenie: Rozważany problem planowania to planowanie transportu kontenerów transportowych między stosem kontenerów na placu morskim a przyjeżdżającymi ciężarówkami. Ten problem planowania jest częścią całej działalności międzynarodowego portu w Szanghaju w Chinach. Kontenery są podnoszone i opuszczane na stos kontenerów i bufor wejścia/wyjścia (bufor 2) przez automatyczny dźwig składowy (ASC). Automatycznie prowadzone pojazdy (AGV) transportują kontenery między buforem wejścia/wyjścia (bufor 2) obok stosu kontenerów a buforem wejścia/wyjścia (bufor 1) obok przystanku dla ciężarówek. Automatyczny dźwig załadunkowy (ALC) ładuje i rozładowuje przyjeżdżające ciężarówki oraz podnosi i opuszcza bufor. Instancja planowania STRIPS znajduje plan, ale jest on obliczeniowo złożony i jego obliczenie zajmuje dużo czasu. Instancja programowania liniowego znajduje plan. Jest on obliczeniowo prosty i jego obliczenie zajmuje znacznie mniej czasu. Pokazano, że zmienne instancji programowania liniowego można interpretować jako stopień prawdziwości podjętej decyzji.

Słowa kluczowe: planowanie, STRIPS, programowanie liniowe, zautomatyzowany terminal kontenerowy, planowanie logistyczne, logistyka portu morskiego, stopnie prawdziwości

Wytrzymałość na ściskanie cementogrunty domieszkowanych pyłem odpadowym oraz włóknami polipropylenowymi

1. Wstęp

W celu poprawy właściwości mechanicznych gruntu częstą praktyką jest chemiczna stabilizacja [1–3]. Tabela 1 przedstawia właściwości i klasyfikacje wybranych, często stosowanych spoiw do stabilizacji gruntu. Cement portlandzki został uznany za najskuteczniejsze spoiwo o małej toksyczności i niskim koszcie. Mieszanki cementogruntowe są materiałami dość dobrze poznanymi, badania nad ich wytrzymałością i właściwościami mechanicznymi rozpoczęły się około 70 lat temu. Wartości modułu sprężystości i kąta tarcia wewnętrznego dla różnych domieszek cementowych analizował Balmer [4]. Obecnie bardzo istotnym problemem jest minimalizacja ilości używanego cementu ze względu na znaczny nakład energii i ślad węglowy generowany w procesie jego produkcji [5]. Zgodnie z [6] całkowita emisja CO₂ związana z produkcją cementu stanowi 8% globalnej emisji dwutlenku węgla.

Tabela 1

Klasyfikacja i ocena właściwości spoiw

Rodzaj spoiwa	Właściwości					
	właściwości penetracyjne gruntu	trwałość	łatwość aplikacji	toksyczność	palność	kosztowność
cement portlandzki	niskie	wysoka	średnia	niska	niepalny	niska
krzemiany	wysokie	średnia	wysoka	niska	niepalny	niska
akrylany	wysokie	średnia	wysoka	średnia	niska	wysoka
ligniny	wysokie	średnia	wysoka	wysoka	niska	wysoka
uretany	średnie	wysoka	średnia	wysoka	wysoka	wysoka
żywice	niskie	wysoka	średnia	wysoka	średnia	wysoka

Źródło: Fan J., Wang D., Qian D.: Soil-Cement Mixture Properties and Design Considerations for Reinforced Excavation. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 2018, 10, doi:10.1016/j.jrmge.2018.03.004.

W ramach zrównoważonego podejścia do inżynierii lądowej odpady powstałe w wyniku przerobu kruszywa można wykorzystać jako dodatek przy produkcji materiałów budowlanych

⁹⁷ piotr.wyborski@pwr.edu.pl, Katedra Geotechniki, Hydrotechniki, Budownictwa Podziemnego i Wodnego, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego, Politechnika Wrocławska, <https://wblw.pwr.edu.pl/>

[7]. Pyły mineralne, produkty uboczne procesów produkcyjnych, można stosować jako domieszki przy produkcji płytek ceramicznych, dachówek i elementów murowych oraz materiałów cementowych (głównie betonu i zapraw cementowych) [8].

W celu poprawy właściwości materiałów kruchych często stosuje się krótkie, losowo rozmieszczone włókna. W latach sześćdziesiątych XX wieku po raz pierwszy wyprodukowano beton zbrojony włóknami i rozpoczęto zakrojony na wielką skalę program badań. Obecnie jest to materiał szeroko stosowany w budownictwie. Do wzmacniania betonu najczęściej stosuje się włókna wykonane z polipropylenu, stali, szkła czy struktur węglowych [9].

Wraz z obiecującymi wynikami współpracy betonu ze zbrojeniem z włókien rozproszonych w ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem takich włókien do wzmacniania materiałów gruntowych. Ten rodzaj zbrojenia gruntu jest rozwiązaniem relatywnie nowym [10]. Zbrojenie materiałów gruntowych włóknami ma następujące zalety:

- losowo rozmieszczone włókna ograniczają potencjalne płaszczyzny osłabienia,
- włączenie włókien zmienia jedynie właściwości fizyczne gleby i nie ma wpływu na środowisko,
- włókna można dodawać do gruntu jednocześnie w cementem, dzięki czemu prędkość przygotowania cementogrunty zbrojonej włóknami jest zbliżona do klasycznej stabilizacji chemicznej [11].

W niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania odpadów granodiorytowych z wytwórni mieszanek asfaltowych jako domieszki stabilizującej gruntu, zastępującej część dodatku cementu, oraz analizy wpływu włókien polipropylenowych na wytrzymałość na ścislenie mieszanek cementogrunty.

2. Materiały i metody

2.1. Grunt

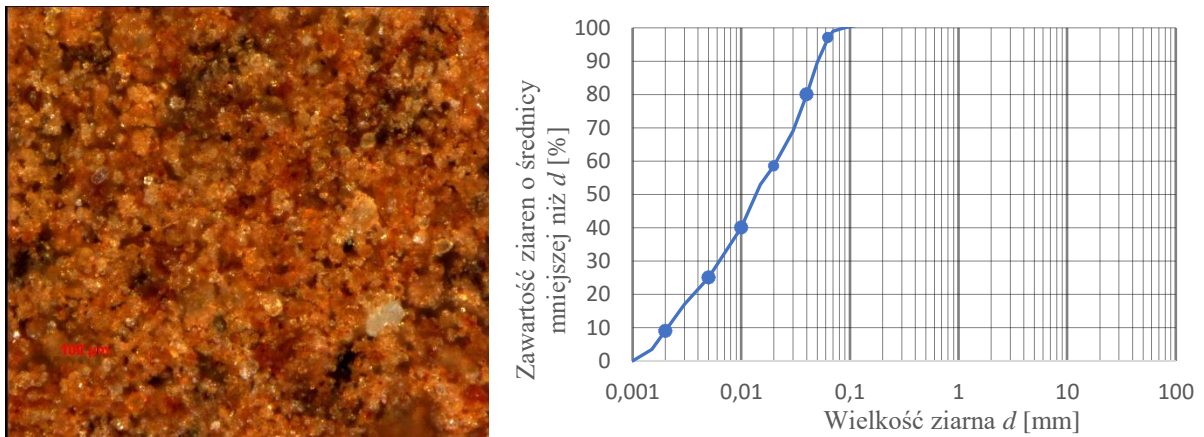
Do badań wykorzystano grunt pochodzący ze złoża w Szkucinie w województwie świętokrzyskim. Na podstawie przeprowadzonej analizy areometrycznej grunt został zaklasyfikowany jako Si (pył) według normy [12]. Właściwości badanego gruntu przedstawia tabela 2. Grunt charakteryzuje się małą spójnością, zawartość frakcji ilastej wynosi 8,68%.

Właściwości badanego gruntu

Właściwości	Norma	Wartość
wilgotność optymalna w_{opt} [%]	EN 13286-2:2010/AC:2012	13,20
maksymalna gęstość objętościową szkieletu gruntowego ρ_{ds} [g/cm ³]	EN 13286-2:2010/AC:2012	1,89
wskaźnik różnoziarnistości $U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$ [mm/mm]	PN-EN- ISO 14688-2	10,17
frakcja żwirowa [%]	ISO 17892-4:2016	0,00
frakcja piaskowa [%]	ISO 17892-4:2016	9,44
frakcja pyłowa [%]	ISO 17892-4:2016	81,88
frakcja iłowa [%]	ISO 17892-4:2016	8,68

Źródło: opracowanie własne.

Rysunek 2.1a) przedstawia ziarna badanego materiału gruntowego widziane pod mikroskopem. Krzywa uziarnienia gruntu została przedstawiona na rysunku 2.1b).

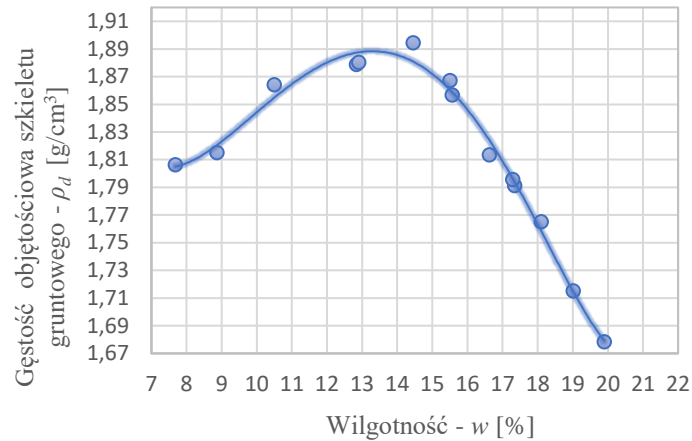


Rys. 2.1. Charakterystyka ziaren badanego gruntu: a) mikroskopowe zdjęcie gruntu, b) krzywa uziarnienia gruntu

Fig. 2.1. Grain characteristics of the tested soil a) microscopic image of the microstructure, b) grain size distribution

Źródło: opracowanie własne.

W celu wyznaczenia parametrów zagęszczalności wykonano badanie metodą Proctora wg normy [13]. Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego ρ_{ds} wynosi 1,89 g/cm³, natomiast wilgotność optymalna w_{opt} jest równa 13,2%. Krzywa zagęszczalności została przedstawiona na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego ρ_{ds} i wilgotność w_{opt} optymalna badanego gruntu

Fig. 2.2. The maximum dry density (MDD) and optimum moisture content (OMC) of the tested soil
 Źródło: opracowanie własne

2.2. Cement

Do stabilizacji próbek gruntu zastosowano cement portlandzki CEM II/B-M (S-V) N (Heidelberg, Góraźdze, Polska) o klasie wytrzymałości na ściskanie 42,5 MPa. Skład cementu był następujący: klinkier cementu portlandzkiego (K) – 65-79 %, popiół lotny krzemionkowy (V) oraz granulowany żużel wielkopiecowy (S) – 21-35%, składniki drugorzędne – 0-5%. Wytrzymałość wczesna cementu po 2 dniach kondycjonowania wynosi co najmniej 10 MPa.

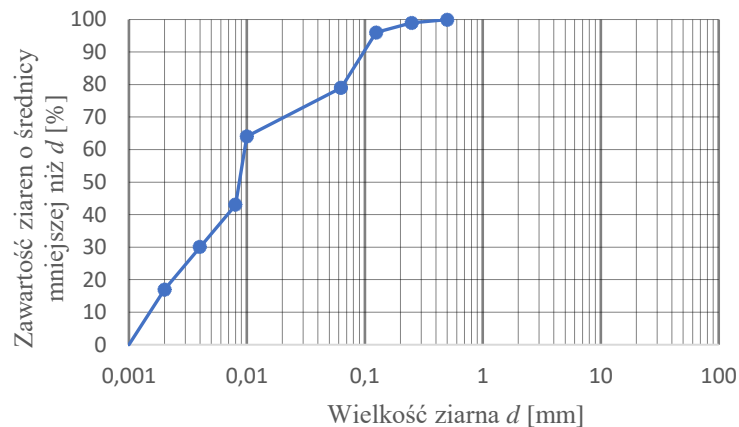
2.3. Pył granodiorytowy

Jako dodatek do gruntu zastosowano odpadowy pył granodiorytowy. Materiał pochodzi z instalacji odpylania kruszyw wytwórni mieszanek mineralno-asfaltowych Ammann Asphalt (Warwickshire, Wielka Brytania). Pyły pochodzące z kruszyw mineralnych często stanowią materiał odpadowy ze względu na dużą powierzchnię właściwą. Obecność pyłu w masie asfaltowej niekorzystnie wpływa na przyczepność między ziarnami kruszywa a asfaltem [14]. Ilość odpadu powstającego w procesie odpylania zależy od rodzaju kruszywa. W tym przypadku z 100 Mg kruszywa granodiorytowego o frakcji 2-8 mm uzyskano około 620 kg pyłu odpadowego. W tabeli 3 przedstawiono właściwości fizyczne pyłu granodiorytowego. Krzywą uziarnienia badanego pyłu odpadowego przedstawiono na rysunku 2.3.

Wybrane parametry fizyczne pyłu odpadowego

Właściwości fizyczne	Jednostka	Wartość
wielkość ziaren [EN 933-10]:	%	analiza sitowa
– sito #2,0 mm		0
– sito #0,125 mm		4
– sito #0,063 mm		21
– pozostałości poniżej #0,063 mm		75
Gęstość właściwa według [EN1097-7]	g/cm ³	2,79
zawartość drobnych cząstek dla frakcji #0/0,125 mm [EN 933-9]:	g/kg	11,7

Źródło: Wyborski P., Kania T., Kozubal J.V. et al.: Reliability of depleted cement–ground slab with waste granodiorite dust admixture on semi-saturated substrate. *Archiv.Civ.Mech.Eng* 23, 258 (2023). <https://doi.org/10.1007/s43452-023-00786-5>



Rys. 2.3. Krzywa uziarnienia pyłu granodiorytowego

Fig. 2.3. Grain size distributions of granodiorite dust

Źródło: opracowanie własne

Tabela 4 przedstawia wyniki ilościowej analizy chemicznej pyłu granodiorytowego. Analizę wykonano zgodnie z normą [15].

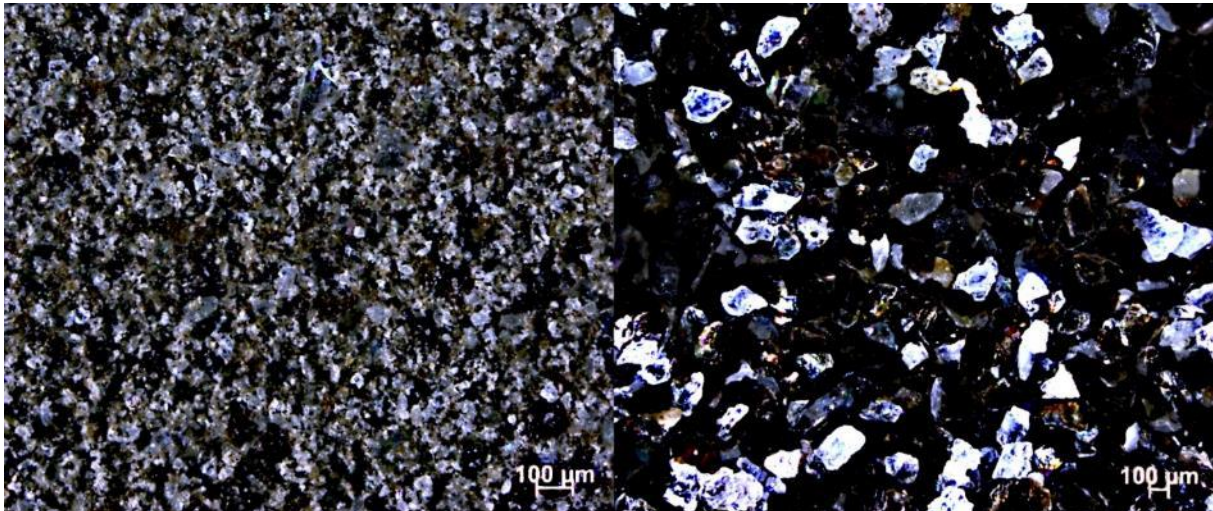
Tabela 4

Wyniki ilościowej analizy chemicznej pyłu granodiorytu

Ca [%]	K [%]	Na [%]	Si [%]	SiO ₂ [%]	SO ₃ [%]	Cl ⁻ [%]	Strata prażenia [%]	Inne [%]
2,55	2,48	1,94	19,36	41,43	0,04	<0,01	1,65	30,55

Źródło: Wyborski P., Kania T., Kozubal J.V. et al.: Reliability of depleted cement–ground slab with waste granodiorite dust admixture on semi-saturated substrate. *Archiv.Civ.Mech.Eng* 23, 258 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s43452-023-00786-5>

Rysunek 2.4a) przedstawia zdjęcia pyłu granodiorytowego w pełnym zakresie uziarnienia, natomiast b) ukazuje zdjęcie pyłu po usunięciu frakcji o średnicy ziaren poniżej 0,1 mm. Zdjęcia zostały wykonane za pomocą mikroskopu stereoskopowego ZEISS SteREO Discovery.V20.



Rys. 2.4. Odpadowy pył granodiorytowy: (a) ogólny widok na pył, (b) kształt ziaren po przesianiu w celu usunięcia ziaren mniejszych niż 0,1 mm

Fig. 2.4. Granodiorite dust waste: (a) a general view of the dust; (b) the shape of the grains after sieving to remove particles less than 0.1 mm

Źródło: opracowanie własne

2.4. Włókna polipropylenowe

Jedną grupę badanych mieszanek cementogruntowych domieszkowano włóknami polipropylenowymi (PP) w celu sprawdzenia ich wpływu na wytrzymałość ściskanego materiału gruntowego. Dodano włókna w ilości 0,5% całkowitej suchej masy mieszanki cementogruntovej. Ilość ta jest często stosowana w innych badaniach cech wytrzymałościowych gruntu [9, 16]. Użyto włókien o długości 12 mm ze względu na ich dostępność oraz częste wykorzystywanie w przemyśle [9–11, 17, 18]. Włókna polipropylenowe

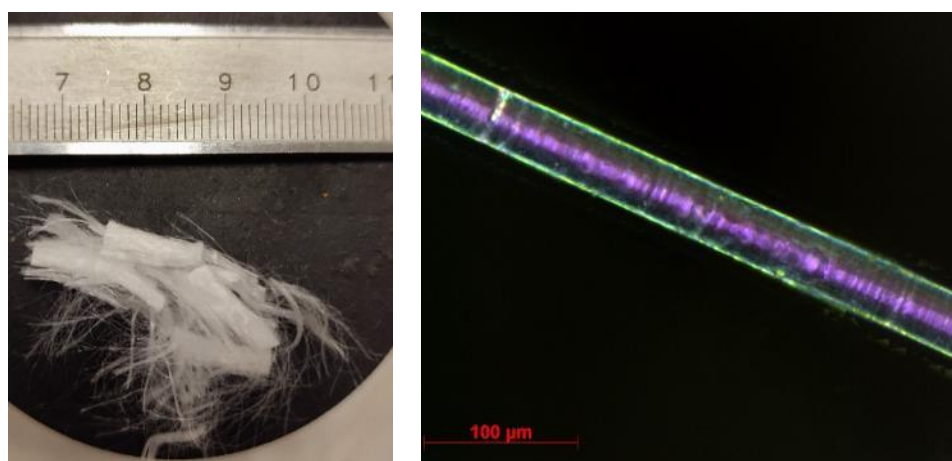
charakteryzują się wysoką wytrzymałością, odpornością na odkształcenia i korozję, wysoką dyspersją, co utrudnia tworzenie się skupisk włókien w procesie mieszania z gruntem [19]. Właściwości zastosowanych włókien zostały zestawione w tabeli 5. Rysunek 2.5 przedstawia zdjęcia włókien polipropylenowych.

Tabela 5

Właściwości użytych włókien polipropylenowych

Rodzaj włókna	Długość [mm]	Średnica [μm]	Gęstość linowa [g/m]	Gęstość [g/cm^3]	Moduł Younga [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
Polipropylenowe	12	34	0.0008	0.903	3500	450

Źródło: dane producenta oraz Bentur A., Mindess, S. (1990). *Fibre Reinforced Cementitious Composites* (Routledge, Ed.) (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482267747>



Rys. 2.5. Włókna polipropylenowe: (a) ogólny widok na włókna, (b) mikroskopowe zdjęcie włókna
Fig. 2.5. Polypropylene fibers: (a) general view of the fibers, (b) microscopic photo of the fiber

Źródło: zdjęcia własne.

2.5. Wykonanie próbek

W ramach badań wykonano cztery typy mieszanek gruntowych. Pierwszą grupę stanowił grunt z dodatkiem 2% cementu wagowo (2C), druga grupa to grunt z dodatkiem 4% cementu (4C), kolejną grupę wykonano przez zmieszanie gruntu z dodatkami 2% cementu oraz 2% pyłu (2C2P), ostatnią grupę stanowiły próbki powstałe przez dodanie do gruntu 4% cementu oraz 0,5% włókien polipropylenowych (4CPP). Ilość cementu oraz pyłu odpadowego dodawanego została określona na podstawie wykonanych wcześniej badań [8]. Skład badanych mieszanek cementogrunowych w przeliczeniu na 1000 g suchej mieszanki został przedstawiony w tabeli 6.

Tabela 6

Receptury mieszanek cementowo-gruntowych w przeliczeniu na 1000 g suchej mieszanki

Składnik	2C (grunt + 2% cementu) [g]	4C (grunt + 4% cementu) [g]	2C2P (grunt + 2% cementu + 2% pyłu granodiorytowego) [g]	4CPP (grunt + 4% cementu + włókna polipropylenowe) [g]
grunt	980	960	960	960
cement	20	40	20	40
pył granodiorytowy	-	-	20	-
włókna polipropylenowe	-	-	-	5
woda	162	162	162	163

Źródło: opracowanie własne.

Wszystkie typy próbek zostały wykonane przez dokładne wymieszanie suchych składników w odpowiednich proporcjach, a następnie dodanie wody w kilku porcjach przy stałym mieszaniu aż do uzyskania jednolitej mieszaniny. Średnie wartości podstawowych parametrów jakości wody użytej do przygotowania próbek przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Średnie parametry wody kranowej użytej do przygotowania próbek

Azotany [mg/l]	Azotyny [mg/l]	Chlorki [mg/l]	Fluorki [mg/l]	Magnez [mg/l]	Mangan [μg/l]	Siarczany [mg/l]	Wapń [mg/l]	Żelazo [μg/l]	Odczyn pH [-]	Przewodność elektryczna [μS/cm]	Twardość ogólna [mg/lCaCO ₃]
3,8	<0,01	47	0,20	13	<5	84	80	13,3	7,5	622	253

Źródło: dane wrocławskiego Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji.

Badania wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie przeprowadzono na cylindrycznych próbkach o średnicy 8 cm i wysokości równej 8 cm. Wszystkie typy próbek cementogrunty przygotowane były w jednakowy sposób, przy takiej samej energii zagęszczania i liczbie uderzeń ubijaka. Po rozformowaniu próbki były kondycjonowane przez 28 dni w szczelnie zamkniętych pojemnikach, w piasku średnioziarnistym o wilgotności objętościowej 10%

(rys. 2.6b)). Temperatura powietrza w czasie dojrzewania próbek wynosiła 20°C. Przed badaniami wytrzymałości na ściskanie próbki zważono.

Pomiary wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono w maszynie niszczącej (rys. 3.1a)) zgodnie z normą [20]. Próbki były ściskane przy stałej prędkości odkształcenia wynoszącej 0,3 mm/s. Wytrzymałość próbek określono na podstawie stosunku siły niszczącej po powierzchni ściskanej.



Rys. 2.6. a) Proces przygotowania próbek, mieszanie składników, zagęszczania w formach i dojrzewania próbek, b) próbki w hermetycznych pojemnikach zasypanych piaskiem

Fig. 2.6. a) The processes of sample preparation, dosing, compaction in moulds and cured samples, b) samples in airtight containers covered with sand

Źródło: zdjęcia własne.

Wyniki

W tabeli 8 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek gruntu stabilizowanego cementem 2-proc. (2C), cementem 4-proc. (4C), cementem 2-proc. oraz pyłem granodiorytowym 2-proc. (2C2P), cementem 4-proc. z dodatkiem włókien polipropylenowych w ilości 0,5% masy suchej masy materiału gruntowego (4CPP). W tabeli zawarto również podstawowe informacje statystyczne. Szczegółowe wyniki badania znajdują się w załączniku A.

Wyniki badań jednoosiowego ściskania

Typ próbki	Liczba próbek	Średnia wytrzymałość [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Mediana [MPa]	Wartość minimalna [MPa]	Wartość maksymalna [MPa]
2C	4	0,362	0,061	0,368	0,291	0,420
4C	4	1,155	0,116	1,197	0,984	1,240
2C2P	4	0,398	0,109	0,402	0,281	0,505
4CPP	4	0,721	0,166	0,686	0,547	0,945

Zródło: opracowanie własne.

Próbki z 2-proc. dodatkiem cementu (2C) charakteryzowały się średnią wytrzymałością wynoszącą 0,362 MPa. Grunt z dwukrotnie większym dodatkiem cementu (4C) uzyskał średnią wytrzymałość na poziomie 1,155 MPa, czyli o ponad 219% większą niż próbki 2C. Dodatek odpadowego pyłu pozytywnie wpłynął na wytrzymałość. Próbki z dodatkiem 2% cementu oraz 2% pyłu granodiorytowego (2C2P) osiągnęły wytrzymałość wynoszącą 0,398 MPa, czyli o prawie 10% więcej niż próbki z 2-proc. dodatkiem samego cementu. Dodanie włókien do cementogruntu zmniejszyło średnią wytrzymałość na ściskanie. Próbki z dodatkiem 4% cementu oraz 0,5% włókien polipropylenowych (4CPP) charakteryzowały się wytrzymałością wynoszącą 0,721 MPa. Jest to wartość o prawie 38% niż w stosunku do próbek o tej samej zawartości cementu bez dodatku włókien polipropylenowych (4C). Na tę zależność może mieć wpływ mniejsza masa, a co za tym idzie – gęstość objętościowa próbek 4CPP w stosunku do próbek 4C, co zostało zaprezentowane w tabeli znajdującej się w załączniku A.

Najmniejszą zmiennością charakteryzowały się próbki 2C, gdzie odchylenie standardowe wyniosło 0,061 MPa. Mieszanki cementogruntowe z dodatkiem 2% pyłu granodiorytowego (2C2P) odznaczały się odchyleniem standardowym na poziomie 0,109 MPa, to jest o ponad 78% większym w porównaniu z próbką o tej samej zawartości cementu, lecz bez dodatku pyłu odpadowego (2C). Największe odchylenie standardowe, wynoszące 0,166 MPa, wykazały próbki z dodatkiem włókien polipropylenowych – 4CPP.

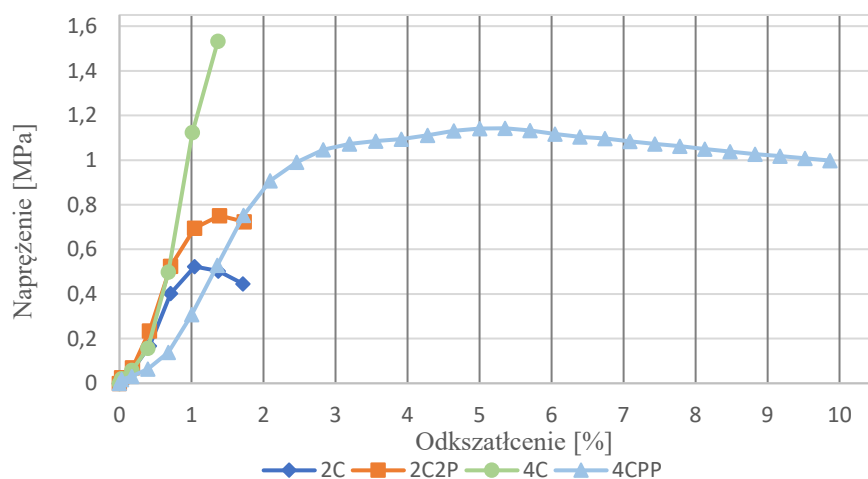


Rys. 3.1. Laboratoryjne badania jednoosiowego ściskania: (a) maszyna wytrzymałościowa, (b) próbka cementogruntu po zniszczeniu z pionowymi pęknięciami, (c) próbka cementogruntu z dodatkiem włókien po zniszczeniu z wyraźnymi pionowymi pęknięciami

Fig. 3.1. UCS laboratory testing: (a) strength test machine, (b) sample of soil and cement mixture after compression with vertical cracks, (c) sample of soil and cement mixture with fibers addition after compression with visible vertical cracks

Źródło: zdjęcia własne.

Rysunek 3.1b) przedstawia próbkę gruntu z 4-proc. dodatkiem cementu (4C) po zniszczeniu w maszynie wytrzymałościowej. Na bocznej powierzchni widoczne są pęknięcia spowodowane ściskaniem próbki. Na rysunku 3.1c) znajduje się próbka gruntu z dodatkiem cementu i włókien (4CPP) po badaniu jednoosiowego ściskania. Próbka charakteryzuje się dużą liczbą pęknięć na powierzchni bocznej oraz większym odkształceniem w stosunku do próbki 4C.



Rys. 3.2. Krzywa ściskania dla wybranych próbek

Fig. 3.2. Compression curve for selected samples

Źródło: opracowanie własne

Dodatek włókien do mieszanki cementogruntovej spowodował znaczny wzrost odkształceń plastycznych ściskanej próbki, co można zaobserwować na rysunku 3.2, przedstawiającym krzywą ściskania dla wszystkich badanych typów mieszanek. Próbki 4CPP w początkowej fazie ściskania, od wartości naprężeń równych 0,15 MPa aż do wartości około 0,90 MPa, charakteryzują się niemal liniową relacją naprężenia-odkształcenia. Następnie drobnym wzrostom naprężeń towarzyszy znaczny, nieliniowy wzrost odkształceń. Maksymalną wartość naprężeń próbka osiągnęła przy odkształceniu równym 5%, po przekroczeniu tej wartości następuje wzrost odkształceń przy spadku wartości naprężeń. Nośność została wyczerpana przy odkształceniu dochodzącym do 10%. Próbki 2C oraz 2C2P również w początkowej fazie ściskania wykazują zależności sprężyste między naprężeniem a odkształceniem. Maksymalną wartość naprężeń osiągają przy odkształceniach równych odpowiednio 1,0% oraz 1,4%. Następnie nastąpił spadek naprężeń przy wzroście odkształceń. Nośność została wyczerpana przy osiągnięciu odkształceń około 1,8%. Czteroprocentowy dodatek cementu do gruntu (4C) zaowocował utratą właściwości plastycznych ściskanego materiału gruntowego. Próbka przez niemal cały zakres ściskania charakteryzuje się liniową zależnością naprężenie-odkształcenie. Próbka utraciła nośność przy odkształceniu równym 1,4%. Zniszczeniu próbki towarzyszył charakterystyczny dźwięk.

Dyskusja i wnioski

W pracy badano wpływ włókien polipropylenowych oraz pyłów odpadowych na wytrzymałość na ściskanie cementogruntovej. Oba dodatki zauważalnie zmieniają właściwości mieszanek cementogruntovej. Próbki z dodatkiem pyłu granodiorytovej i cementu (2C2P) charakteryzowały się o 10% wyższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do próbki z taką samą zawartością cementu, ale bez dodatku pyłu odpadowego (2P). Badane mieszanki cementogruntovej składały się z pyłu (Si) z dodatkiem cementu w ilości 2% oraz 4% wagowo. W związku z tym przyczyna poprawy wytrzymałości prawdopodobnie nie miała związku z uzupełnieniem frakcji pyłowej w szkieletcie gruntovej, której udział w gruncie wynosił prawie 82%. Jednym z czynników skutkujących zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie próbki po dodaniu pyłu granodiorytovej może być wysoki udział krzemionki w jego składzie chemicznym. Dodatek drobnofrakcyjnej krzemionki może powodować zachodzenie reakcji pucolanowej w cementogruncie i w efekcie poprawę właściwości mechanicznych mieszanki, podobnie jak dodatek mikrokrzemionki do mieszanek betonowych.

Zastosowanie mineralnego pyłu odpadowego może mieć pozytywne znaczenie dla stabilizacji gruntovej jednocześnie wpisujących się w problem optymalizacji zasobów i racjonalnego wykorzystywania surowców. Wbudowanie w materiał gruntovej pyłu odpadowego pozwoli zmniejszyć udział cementu w stabilizowanym gruncie, zmniejszając jednocześnie ślad węglowy oraz bezpośrednie koszty ekonomiczne.

Półprocentowy dodatek włókien polipropylenowych do mieszanek cementogruntovej (4CPP) spowodował widoczną zmianę zachowania się próbki pod wpływem naprężenia

w stosunku do próbek z tą samą zawartością cementu, ale bez dodatku włókien polipropylenowych (4C). Próbki 4CPP charakteryzowały się blisko liniową relacją naprężenie-odkształcenie w początkowych etapach ściskania. Po odkształceniu próbek o około 2% materiał wykazywał się plastycznością. Tego typu próbki traciły nośność przy odkształceniach wynoszących około 10%. Próbki 4C w niemal całym zakresie pracy zachowywały liniową relację naprężenia do odkształcenia. Utrata nośności następowała przy odkształceniach rzędu 1,5%. Zastosowanie zbrojenia w postaci włókien w gruntach stabilizowanych może być szczególnie efektywnie w podłożu, które będzie narażone na duże odkształcenia.

Próbki cementogrunty zbrojone włóknami polipropylenowymi (4CPP) charakteryzowały się wyraźnie niższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do próbek z tą samą zawartością cementu bez zbrojenia (2CPP). Przyczyną tego zachowania może być mniejsza gęstość próbek 4CPP. Dodatek włókien PP spowodował gorsze zagęszczenie próbki w porównaniu z innymi tykami mieszanek mimo zagęszczania w ten sam sposób, z tą samą energią. Oprócz tego dodanie włókien mogło negatywnie wpłynąć na jednorodność badanego materiału.

Bibliografia

1. Afrin H.: A Review on Different Types Soil Stabilization Techniques. *International Journal of Transportation Engineering and Technology* **2017**, 3, 19, doi:10.11648/j.ijtet.20170302.12.
2. Firoozi A.A., Guney Olgun C., Firoozi A.A., Baghini M.S.: Fundamentals of Soil Stabilization. *Geo-Engineering* **2017**, 8, 26, doi:10.1186/s40703-017-0064-9.
3. Zieba Z., Garlikowski D., Monka J.: The Influence of Nanosilica on Unconfined Compressive Strength of Frost-Susceptible Soil. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2019**, 603, 042060, doi:10.1088/1757-899X/603/4/042060.
4. Balmer G.G.: *Shear Strength and Elastic Properties of Soil-Cement Mixtures under Triaxial Loading*; Portland Cement Association; Portland Cement Association, Research and Development Laboratories: Skokie, Ill., 1958;
5. Barcelo L., Kline J., Walenta G., Gartner E.: Cement and Carbon Emissions. *Mater Struct* **2014**, 47, 1055–1065, doi:10.1617/s11527-013-0114-5.
6. Olivier J.G.J., Janssens-Maenhout G., Muntean M., Peters J.A.H.W.: Trends in Global CO₂ Emissions: 2016 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency; European Commission, Joint Research Centre, Directorate Energy, Transport & Climate* **2016**.
7. Dobiszewska M., Bagcal O., Beycioğlu A., Goulias D., Köksal F., Niedostatkiewicz M., Ürünveren H.: Influence of Rock Dust Additives as Fine Aggregate Replacement on Properties of Cement Composites—A Review. *Materials* **2022**, 15, 2947, doi:10.3390/ma15082947.
8. Wyborski P., Kania T., Kozubal J.V., Zięba Z., Mońka J.: Reliability of Depleted Cement–Ground Slab with Waste Granodiorite Dust Admixture on Semi-Saturated Substrate. *Archiv.Civ.Mech.Eng* **2023**, 23, 258, doi:10.1007/s43452-023-00786-5.
9. Hejazi S.M., Sheikhzadeh M., Abtahi S.M., Zadhoush A.: A Simple Review of Soil Reinforcement by Using Natural and Synthetic Fibers. *Construction and building materials* **2012**, 30, 100–116.
10. Cristelo N., Cunha V.M.C.F., Dias M., Gomes A.T., Miranda T., Araújo N.: Influence of Discrete Fibre Reinforcement on the Uniaxial Compression Response and Seismic Wave Velocity of a Cement-Stabilised Sandy-Clay. *Geotextiles and Geomembranes* **2015**, 43, 1–13, doi:10.1016/j.geotexmem.2014.11.007.
11. Li J., Tang C.-S., Wang D.-Y., Pei X., Shi B.: Effect of Discrete Fiber Reinforcement on Soil Tensile Strength. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* **2014**, 6, doi:10.1016/j.jrmge.2014.01.003.
12. ISO 14688 *Geotechnical Investigation and Testing — Identification and Classification of Soil*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017.
13. *EN 13286-2:2010/AC:2012 – Unbound and Hydraulically Bound Mixtures - Part 2: Test Methods for Laboratory Reference Density and Water Content – Proctor Compaction*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2012.
14. Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułczyński M., Bratychak M.: Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings* **2022**, 12, doi:10.3390/coatings12121934.
15. *EN 196-2:2014 – Methods of Testing Cement – Part 2: Chemical Analysis of Cement*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.

16. Zaimoglu A.S., Yetimoglu T.: Strength Behavior of Fine Grained Soil Reinforced with Randomly Distributed Polypropylene Fibers. *Geotech Geol Eng* **2012**, *30*, 197–203, doi:10.1007/s10706-011-9462-5.
17. Latifi M.R., Biricik Ö., Mardani Aghabaglou A.: Effect of the Addition of Polypropylene Fiber on Concrete Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2022**, *36*, 345–369, doi:10.1080/01694243.2021.1922221.
18. Onur Pehlivanlı Z., Uzun İ.: Effect of Polypropylene Fiber Length on Mechanical and Thermal Properties of Autoclaved Aerated Concrete. *Construction and Building Materials* **2022**, *322*, 126506, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126506.
19. Jiang P., Zhou L., Zhang W., Wang W., Li N.: Unconfined Compressive Strength and Splitting Tensile Strength of Lime Soil Modified by Nano Clay and Polypropylene Fiber. *Crystals* **2022**, *12*, 285, doi:10.3390/cryst12020285.
20. *PN-S-96012 – Podbudowa i ulepszone podłoże z gruntu stabilizowanego cementem*; Polski Komitet Normalizacyjny: Warsaw, Poland, 1997.

Wytrzymałość na ściskanie cementogrunтів domieszkowanych pyłem odpadowym oraz włóknami polipropylenowymi

Słowa kluczowe: cementogrunty, pył odpadowy, włókna polipropylenowe, wytrzymałość na ściskanie, zrównoważony rozwój

Streszczenie: W niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania odpadów granodiorytowych z wytwórni mieszanek asfaltowych jako domieszki stabilizującej grunty, zastępującej część dodatku cementu, oraz analizy wpływu włókien polipropylenowych na wytrzymałość na ściskanie mieszanek cementogruntowych. Gruntem domieszkowanym był pył (Si). Przebadano cztery grupy typy mieszanek gruntowych zawierające: grunt z dodatkiem 2% cementu, grunt z dodatkiem 4% cementu, grunt z dodatkami 2% cementu oraz 2% pyłu oraz grunt z dodatkami 4% cementu oraz 0,5% włókien polipropylenowych. Wyniki pokazały, że dodatek pyłu granodiorytowego wyraźnie wpłynął na wytrzymałość na ściskanie cementogrunтів. Próbkі z dodatkiem włókien charakteryzowały się znaczą zmianą relacji naprężenie-odkształcenie w stosunku do próbek niezbrojonych. Wyniki sugerują, że te dodatki mogą być skuteczną metodą poprawy właściwości mechanicznych gruntu, co ma znaczenie praktyczne w inżynierii lądowej. Z uwagi na zrównoważony rozwój szczególnie interesująca wydaje się możliwość zastosowania mineralnego pyłu odpadowego w celu optymalizowania ilości cementu używanego do stabilizacji gruntu.

Compressive strength of cement-soils doped with waste dust and polypropylene fibers

Keywords: soil cement, waste dust, polypropylene fibers, compressive strength, sustainable development

Abstract: In this paper, an attempt was made to use granodiorite waste from an asphalt mixture plant as a soil stabilizing admixture replacing part of the cement addition and to analyze the influence of polypropylene fibers on the compressive strength of cement-soil mixtures. The doped soil was silt (Si). Four groups of types of soil mixtures were tested: soil with 2% cement, soil with 4% cement, soil with 2% cement and 2% granodiorite dust, and soil with 4% cement and 0.5% polypropylene fibers. The results showed that the addition of granodiorite dust clearly influenced the compressive strength of cement soils. Samples with the addition of fibers were characterized by a significant change in the stress-strain relationship compared to unreinforced samples. The results suggest that these additives may be an effective method for improving the mechanical properties of soil, which is of practical importance in civil engineering. Due to sustainable development, the possibility of using waste mineral dust to optimize the amount of cement used to stabilize the soil seems particularly interesting.

Załącznik A

Tabela A

Szczegółowe wyniki badań laboratoryjnych jednoosiowej wytrzymałości na ściskanie

Numer próbki	Opis	Cement [%]	Pył [%]	Włókna [%]	Masa [g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
1	4CPP	4	0	0.5	817,4	0,547
2	4CPP	4	0	0.5	802,0	0,721
3	4CPP	4	0	0.5	830,6	0,945
4	4CPP	4	0	0.5	812,9	0,670
5	4C	4	0	0	844,4	0,984
6	4C	4	0	0	851,5	1,206
7	4C	4	0	0	858,7	1,188
8	4C	4	0	0	854,6	1,240
9	2C2P	2	2	0	870,9	0,474
10	2C2P	2	2	0	873,1	0,505
11	2C2P	2	2	0	839,2	0,281
12	2C2P	2	2	0	842,3	0,333
13	2C	2	0	0	848,9	0,403
14	2C	2	0	0	860,5	0,420
15	2C	2	0	0	841,6	0,332
16	2C	2	0	0	843,1	0,291

Źródło: opracowanie własne.