

Czasopismo Naukowo-Techniczne
Wydziału Inżynierii Mechanicznej
Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy

Scientific-Technical Journal of
Mechanical Engineering Faculty of
UTP University of Science and Technology in Bydgoszcz



POSTĘPY W INŻYNIERII MECHANICZNEJ

DEVELOPMENTS
IN MECHANICAL
ENGINEERING

14(7)

2019

Wydawnictwa Uczelniane
Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
w Bydgoszczy



ZESPÓŁ REDAKCYJNY
EDITORIAL BOARD

Przewodniczący (redaktor naczelny) – Editor-in-chief – Stanisław MROZIŃSKI

Redaktorzy Działowi – Branch editors:

<i>Eksploatacja Maszyn</i> <i>Machine Operating and Maintenance</i>	Bogdan LANDOWSKI
<i>Inżynieria Biomedyczna</i> <i>Biomedical Engineering</i>	Adam MAZURKIEWICZ
<i>Inżynieria Produkcji</i> <i>Production Engineering</i>	Marek SZCZUTKOWSKI
<i>Mechanika i Konstrukcja Maszyn</i> <i>Mechanics and Machinery Design</i>	Janusz ZACHWIEJA
<i>Maszyny i urządzenia energetyczne</i> <i>Machines and energetic devices</i>	Marcin ZASTEMPOWSKI
<i>Transport – Transport</i>	Marcin ŁUKASIEWICZ
Sekretarz Zespołu – Executive secretary	Sylwester WAWRZYŃIAK

MIĘDZYNARODOWA RADA PROGRAMOWA
INTERNATIONAL PROGRAMME COMMITTEE

Bogdan ŻÓŁTOWSKI – **przewodniczący – chairman** (PL – UTP)

Maria ČZARNOGURSKÁ (SK)	Jurek DUSZCZYK (NL)
Friedrich FRANEK (A)	Andrzej GOŁĄBCZAK (PL – PL)
Lidia ILIEVA-MITUTSOVA (BG)	Marian JANCZAREK (PL – PL)
Tomasz KICZKOWIAK (PL – PKo.)	Tomasz LIPIŃSKI (PL – UWM)
Ivan OBORSKI (UK)	Dariusz OZIMINA (PL – PŚw.)
Manfred PAHL (D)	Kazimierz PESZYŃSKI (PL – UTP)
Jindřich PETRUŠKA (CZ)	Raj B.K.N. RAO (GB)
Holger SEIDLITZ (D)	Vasily S. SHEVCHENKO (BL)
Miroslaw Jan SKIBNIEWSKI (USA)	Marian SZCZEREK (PL – ITE PIB)
Zdeněk TRÁVNÍČEK (CZ)	

Opracowanie redakcyjne i techniczne – mgr Dorota Ślachciak, mgr Patrycja Fereni-Morzyńska

Projekt okładki – mgr inż. Daniel Morzyński

© Copyright

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2019

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Praca powstała przy wsparciu projektu „Realizacja II etapu regionalnego Centrum Innowacyjności” współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Kujawsko-Pomorskiego na lata 2007-2013

ISSN 2300-3383

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego

Redaktor Naczelny: prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski
ul. Sucha 9B, 85-796 Bydgoszcz, tel. 52 3749482, 52 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl <http://www.wu.utp.edu.pl>

Wyd. I. Nakład 40 egz. Ark. aut. 5,8. Ark. druk. 7,25.
Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. ul. Sucha 9B

SPIS TREŚCI
CONTENTS

Magda Czyżewska, Julia Hernet, Joanna Morkowska Analiza uszkodzeń autobusów miejskich.....	5
Analysis of city buses damages	
Katarzyna Kalczyńska, Bogdan Ligaj Modele serca 3D тренажера выбранных перекторных забегов кардиологических.....	15
3D heart model of the trainer for cardiology percutaneous treatments	
Kinga Majewska-Laks Właściwości mechaniczne elementów drukowanych z polilaktydu o strukturze porowatej.....	23
Mechanical properties of printed elements from a polylactide with a porous structure	
Karolina Weronika Pikulik, Jarosław Robert Mikołajczyk The influence of the welding current on the air pollution emissions	33
Wpływ prądu spawania na emisję zanieczyszczeń powietrza	
Magda Czyżewska, Julia Hernet, Klaudiusz Migawa Właściwości reologiczne materiałów napełnianych.....	47
Rheological properties of filled materials	
Julia Hernet, Magda Czyżewska, Agnieszka Sołtysiak Właściwości sorpcyjne adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu	53
Sorption properties of adsorbents based on titanium dioxide and titanium dioxide with manganese dioxide	
Julia Hernet, Sebastian Kilimnik, Klaudiusz Migawa Wyznaczenie izoterm adsorpcji dla adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu.....	63
Determination of adsorption isotherm for adsorbents based on titanium dioxide	
Anna Dzioba, Sebastian Kilimnik, Łukasz Muślewski, Marietta Markiewicz Infrastrukturzne uwarunkowania wdrożenia zestawów modułowych EMS w samochodowym transporcie drogowym.....	75
Infrastructural conditions for the implementation of EMS modular systems in motor road	

Zbigniew Lis

Badania niskocyklowe stali w warunkach zmęczenia cieplno-
-mechanicznego: projekt i weryfikacja stanowiska badawczego87
Low-cycle tests of steel under thermo mechanical fatigue conditions:
design and verification of the test stand

Magda Czyżewska, Julia Hernet, Sebastian Kilimnik

Metoda wyznaczania wymaganej liczby stanowisk
obsługowo-naprawczych w podsystemie zapewniania zdatności97
Method of determining the required number of technical backup
area posts

Julia Hernet, Magda Czyżewska, Sebastian Kilimnik

Zastosowanie spektrometrii UV-Vis do oznaczania surfaktantów
anionowych105
Application of UV-Vis spectrometry for determination of anional
surfactants

Lista recenzentów prac opublikowanych w numerach 13(7)/2019

oraz 14(7)/2019115

Reviewers list publication published in issues 13(7)/2019 and 14(7)/2019

Magda CZYŻEWSKA¹, Julia HERNET², Joanna MORKOWSKA³

ANALIZA USZKODZEŃ AUTOBUSÓW MIEJSKICH

Streszczenie: W artykule przedstawiono analizę uszkodzeń autobusów miejskich na podstawie danych pochodzących z rzeczywistego systemu transportowego – systemu komunikacji autobusowej w wybranej dużej aglomeracji miejskiej (powyżej 300 tys. mieszkańców). Do badań wybrano 10 autobusów marki Mercedes-Benz Conecto LF G oraz 10 autobusów marki Solaris Urbino 18 i zebrano dane dotyczące ich uszkodzeń w ciągu jednego roku. Dokonano analizy ilościowej uszkodzeń poszczególnych układów tych autobusów oraz wyznaczono czasy pomiędzy uszkodzeniami. Następnie wyznaczono wartości parametrów statystycznych dla czasów pomiędzy uszkodzeniami autobusów marki Mercedes i autobusów marki Solaris, a także dla tych ich układów, dla których liczby uszkodzeń były największe.

Słowa kluczowe: analiza uszkodzeń, system transportowy, autobusy miejskie

1. WSTĘP

W nowoczesnych systemach transportowych bardzo istotne jest zapewnienie odpowiednio wysokiego poziomu niezawodności oraz bezpieczeństwa. Poziom niezawodności jest ściśle uzależniony od rodzaju uszkodzeń pojazdów, ich liczby i częstości. Im częściej występują uszkodzenia pojazdów, tym częściej dochodzi do sytuacji, gdy uszkodzony autobus nie wyjedzie na trasę bądź ulegnie awarii na trasie i nie będzie mógł kontynuować przydzielonego zadania przewozowego. Sytuacje takie są niekorzystne zarówno dla mieszkańców miasta, gdyż powodują opóźnienia w ruchu autobusów, jak i dla przewoźnika, który nie realizując zleconego mu zadania przewozowego, ponosi straty finansowe. Dlatego należy unikać sytuacji, gdy niemożliwe jest wykonanie zadania przewozowego w określonym czasie z powodu awarii autobusu [2, 4].

Niniejszy artykuł dotyczy analizy uszkodzeń autobusów miejskich eksploatowanych w rzeczywistym systemie transportowym. Analiza została przeprowadzona na podstawie danych uzyskanych z zakładu komunikacji autobusowej w wybranej dużej aglomeracji miejskiej (powyżej 300 tys. mieszkańców).

2. OBIEKT BADAŃ

Głównym przedmiotem działania opisywanego systemu transportu jest transport pasażerski, miejski oraz podmiejski. Ponadto w zakres działalności firmy wchodzi wynajem pojazdów samochodowych z kierowcą i innych środków transportu, konserwacja, obsługa i naprawa pojazdów mechanicznych, po-

¹ inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

² mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

³ mgr inż. Joanna MORKOWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: morkowska.joanna@gmail.com

moc drogowa oraz pozostała działalność usługowa związana z pojazdami mechanicznymi, badania i analizy techniczne, działalność usługowa w zakresie naprawy, konserwacji, remontów taboru autobusowego i tramwajowego, pasażerski transport wodny śródlądowy, wynajem i dzierżawa środków transportu wodnego, działalność agencji reklamowych na środkach transportu i innych obiektach zakładu [1, 5].

Obiektem badań przedstawionym w niniejszej pracy jest system eksploatacji środków transportu. W tego typu systemach transportowych wyróżnia się podsystem logistyczny, a także podsystem wykonawczy, który składa się z podsystemów elementarnych (autobus – kierowca). W skład podsystemu logistycznego wchodzi [6]:

- podsystem sterujący, którego zadaniem jest nadzorowanie działania całego systemu transportowego, składający się z podsystemów: zarządzania eksploatacją, użytkowania oraz informacyjnego;
- podsystem utrzymania ruchu, który składa się z podsystemów: zaopatrzenia w paliwo, zapewniania zdadności, a także diagnostycznego;
- podsystem zasilający.

Podsystem zapewniania zdadności realizuje procesy obsługi środków transportu oraz ich odnowy. Celem tych procesów jest utrzymywanie i przywracanie stanu zdadności do wykonania zadania przewozowego eksploatowanym środkiem transportu. Natomiast główne zadanie podsystemu diagnostycznego to wyznaczanie i ocena stanu eksploatowanych środków transportu na podstawie badania symptomów i sygnałów diagnostycznych.

Dane dotyczące powstałych uszkodzeń oraz awarii wybranych autobusów dotyczyły określonego przedziału czasowego – jednego roku – od 1.10.2015 roku do 30.09.2016 roku. Uzyskano je z bazy danych, która zawiera informacje o uszkodzeniach poszczególnych autobusów, tzn.: numer ewidencyjny autobusu, numer linii, kolejność kursu, czas wystąpienia uszkodzenia (datę i godzinę), rodzaj uszkodzenia, miejsce postoju, a także informację, czy autobus został naprawiony na trasie przez jednostkę pogotowia technicznego czy też zjechał do zajezdni lub został tam odholowany.

Zebrane dane dotyczą wybranych 20 pojazdów eksploatowanych przez zakład komunikacji autobusowej. Jest to 10 pojazdów marki Mercedes-Benz Conecto LF G z rocznika 2011 oraz 10 pojazdów marki Solaris Urbino 18 z rocznika 2013. Reprezentują one dwie główne grupy pojazdów klasy MEGA we flocie przewoźnika, posiadają podobne cechy jakościowe i techniczne oraz są zbliżone rocznikami.

3. METODYKA BADAŃ

Zebrane dane dotyczące uszkodzeń autobusów miejskich zestawiono w tabelach w programie MS Excel. Dokonano dekompozycji autobusu na 8 głównych układów: silnik, układ przeniesienia napędu, układ zawieszenia i jezdny, układ kierowniczy, układ elektryczny, nadwozie, układ pneumatyczny, układ hamulcowy.

Następnie w programie MS Excel przetworzono uzyskane dane. Zliczono liczbę uszkodzeń poszczególnych układów marki Mercedes i Solaris w ciągu jed-

nego roku i zestawiono je w formie tabel. Dokonano analizy ilościowej liczby uszkodzeń w poszczególnych kwartałach, a wyniki zobrazowano za pomocą wykresów. Wyznaczono średnie liczby uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Solaris oraz Mercedes przypadające na miesiąc i na dobę oraz średnie liczby uszkodzeń przypadające na jeden autobus w ciągu roku i w ciągu miesiąca.

Kolejnym etapem badań było dokonanie analizy czasów pomiędzy uszkodzeniami autobusów. Wyznaczono czasy między uszkodzeniami Mercedesów i Solarisów oraz tych z ich układów, dla których uszkodzeń było najwięcej, czyli silnik, układ elektryczny oraz nadwozie. Wyznaczono również podstawowe parametry statystyczne, tj. średnią, odchylenie standardowe, wariancję, wartość minimalną i maksymalną, rozstęp oraz medianę [3, 6].

4. WYNIKI BADAŃ

Dla każdego autobusu zliczono liczbę uszkodzeń poszczególnych układów, co przedstawiono w tabeli 1 – dla Mercedesów oraz w tabeli 2 – dla Solarisów. Następnie zestawiono liczby uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Mercedes i Solaris w ciągu jednego roku (rys. 1). Na tej podstawie dokonano analizy ilościowej uszkodzeń poszczególnych układów autobusów z podziałem na kwartały. Na rysunku 2 przedstawiono wykres liczby uszkodzeń poszczególnych układów z podziałem na kwartały – autobusów marki Mercedes, natomiast na rysunku 3 – autobusów marki Solaris.

Tabela 1. Liczba uszkodzeń poszczególnych układów dla autobusów marki Mercedes (opracowanie własne)

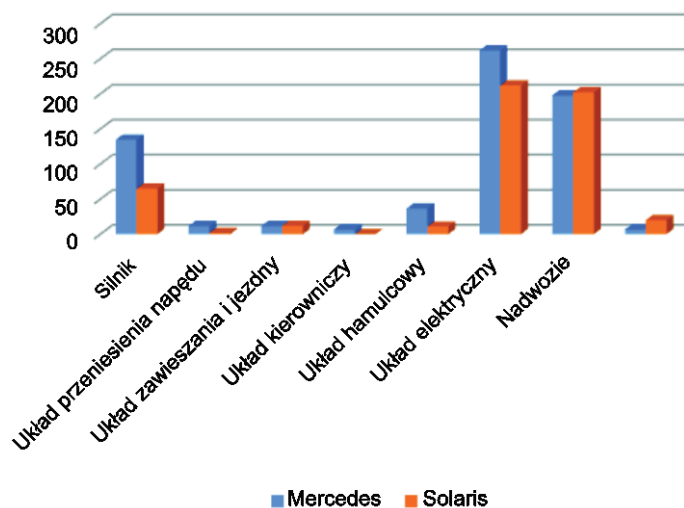
Table 1. The number of damages of individual system for Mercedes buses (own study)

Nr autobusu	Silnik	Układ przeniesienia napędu	Układ zawieszenia i jezdy	Układ kierowniczy	Układ hamulcowy	Układ elektryczny	Nadwozie	Układ pneumatyczny	SUMA
Mer_001	8	1	2	1	5	28	13	0	58
Mer_002	17	0	2	0	5	24	12	0	60
Mer_003	26	2	1	1	6	24	32	0	92
Mer_004	11	4	0	0	2	27	15	1	60
Mer_005	6	0	3	1	6	21	13	0	50
Mer_006	11	0	0	1	2	29	25	0	68
Mer_007	16	4	1	0	2	17	15	2	57
Mer_008	19	1	0	0	8	31	27	2	88
Mer_009	9	0	0	0	0	32	23	0	64
Mer_010	12	0	3	3	1	29	23	2	73
SUMA	135	12	12	7	37	262	198	7	670

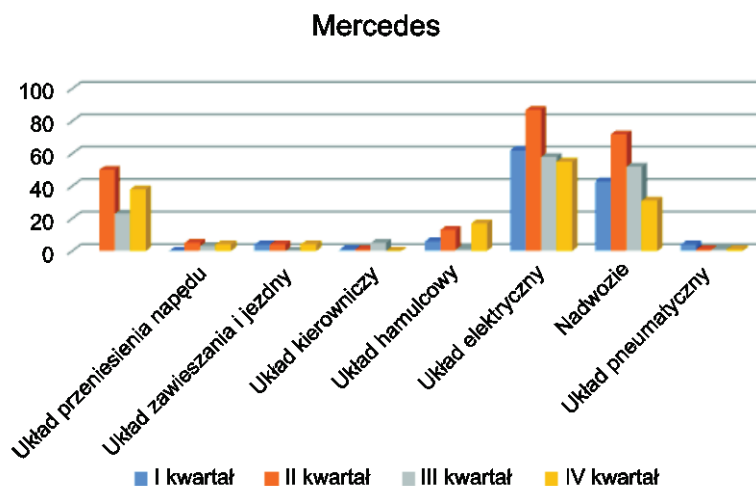
Tabela 2. Liczba uszkodzeń poszczególnych układów dla autobusów marki Solaris (opracowanie własne)

Table 2. The number of damages of individual system for Solaris buses (own study)

Nr autobusu	Silnik	Układ przeniesienia napędu	Układ zawieszania i jezdny	Układ kierowniczy	Układ hamulcowy	Układ elektryczny	Nadwozie	Układ pneumatyczny	SUMA
Sol_001	5	0	1	0	2	15	18	6	47
Sol_002	1	0	0	0	0	24	11	1	37
Sol_003	13	1	0	0	0	18	14	0	46
Sol_004	13	1	4	0	5	14	18	1	56
Sol_005	3	0	2	0	2	25	28	0	60
Sol_006	6	0	1	0	0	21	23	4	55
Sol_007	6	0	1	0	0	27	23	1	58
Sol_008	5	0	1	0	0	16	19	0	41
Sol_009	10	0	0	0	1	27	31	6	75
Sol_010	3	0	2	0	1	25	17	1	49
SUMA	65	2	12	0	11	212	202	20	524

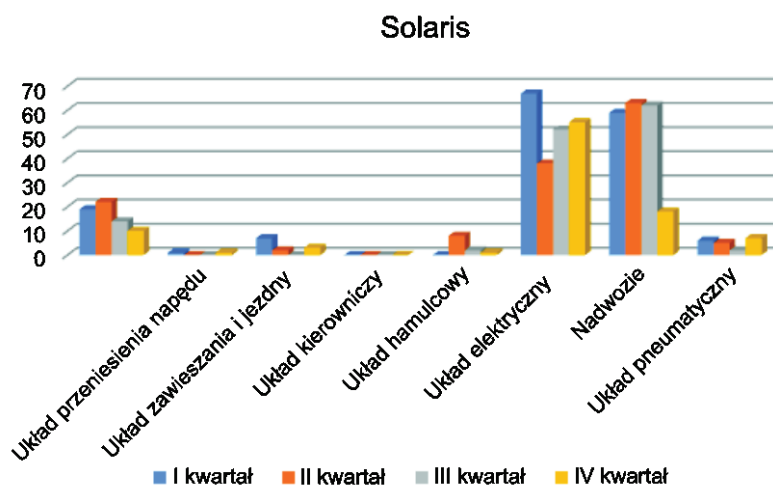


Rys. 1. Liczba uszkodzeń poszczególnych układów w ciągu roku (opracowanie własne)
Fig. 1. The number of failures of individual systems during the year (own study)



Rys. 2. Liczba uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Mercedes z podziałem na kwartały (opracowanie własne)

Fig. 2. The number of failures of individual Mercedes bus systems by quarter (own study)



Rys. 3. Liczba uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Solaris z podziałem na kwartały (opracowanie własne)

Fig. 3. The number of failures of individual Solaris bus systems by quarter (own study)

W kolejnych tabelach przedstawiono średnią liczbę uszkodzeń autobusów marki Mercedes oraz autobusów marki Solaris, przypadającą na miesiąc oraz na dobę – tabela 3, a także średnią liczbę uszkodzeń przypadającą na jeden autobus w ciągu roku oraz w ciągu miesiąca dla Mercedesów i dla Solarisów – tabela 4.

Tabela 3. Średnie liczby uszkodzeń autobusów marki Mercedes i Solaris przypadające na miesiąc i na dobę (opracowanie własne)

Table 3. Average number of damage to Mercedes and Solaris buses per month and per day (own study)

Układ	Liczba uszkodzeń			
	na miesiąc		na dobę	
	Mercedes	Solaris	Mercedes	Solaris
Silnik	11,25	5,42	0,37	0,18
Układ przeniesienia napędu	1,00	0,17	0,03	0,01
Układ zawieszenia i jezdnny	1,00	1,00	0,03	0,03
Układ kierowniczy	0,58	0	0,02	0
Układ hamulcowy	3,08	0,92	0,10	0,03
Układ elektryczny	21,83	17,67	0,72	0,58
Nadwozie	16,50	16,83	0,54	0,55
Układ pneumatyczny	0,58	1,67	0,02	0,06
SUMA	55,83	43,67	1,84	1,46

Tabela 4. Średnie liczby uszkodzeń przypadające na jeden autobus w ciągu roku oraz w ciągu miesiąca dla Mercedesów i dla Solarisów (opracowanie własne)

Table 4. Average number of damage per bus per year and per month for Mercedes and Solaris (own study)

Układ	Liczba uszkodzeń przypadająca na jeden autobus			
	na rok		na miesiąc	
	Mercedes	Solaris	Mercedes	Solaris
Silnik	13,50	6,50	1,13	0,54
Układ przeniesienia napędu	1,20	0,20	0,10	0,02
Układ zawieszenia i jezdnny	1,20	1,20	0,10	0,10
Układ kierowniczy	0,70	0	0,06	0
Układ hamulcowy	3,70	1,10	0,31	0,09
Układ elektryczny	26,20	21,20	2,18	1,77
Nadwozie	19,80	20,20	1,65	1,68
Układ pneumatyczny	0,70	2,00	0,06	0,17
SUMA	67,00	52,40	5,58	4,37

Następnie wyznaczono czasy pomiędzy uszkodzeniami (w godzinach) dla autobusów marki Mercedes oraz Solaris, tych ich układów, dla których liczby uszkodzeń były największe (silnik, układ elektryczny oraz nadwozie). Dla czasów pomiędzy uszkodzeniami wyznaczono podstawowe parametry statystyczne, tj.: wartość średnią, odchylenie standardowe, wariancję, minimum, maksimum, rozstęp oraz medianę. Wyniki przedstawione w tabeli 5 dotyczą autobusów marki Mercedes, natomiast w tabeli 6 autobusów marki Solaris.

Tabela 5. Podstawowe statystyki dla czasów pomiędzy uszkodzeniami autobusów marki Mercedes (opracowanie własne)

Table 5. Basic statistics for the time between damage Mercedes buses (own study)

	Wszystkie układy	Silnik	Układ elektryczny	Nadwozie
Średnia [h]	124,18	528,74	309,60	410,86
Odchylenie standardowe [h]	139,10	695,98	313,48	516,28
Wariancja [h ²]	19348,63	484390,23	98269,45	266550,04
Min [h]	0,42	0,67	0,92	3,08
Max [h]	1088,62	4126,48	1661,30	4085,37
Rozstęp [h]	1088,20	4125,82	1660,38	4082,28
Mediana [h]	81,75	264,78	197,52	241,50

Tabela 6. Podstawowe statystyki dla czasów pomiędzy uszkodzeniami autobusów marki Solaris (opracowanie własne)

Table 6. Basic statistics for the time between damage Solaris buses (own study)

	Wszystkie układy	Silnik	Układ elektryczny	Nadwozie
Średnia [h]	158,67	943,67	380,92	366,80
Odchylenie standardowe [h]	175,60	1010,02	462,81	436,02
Wariancja [h ²]	30835,27	1020148,14	214192,64	190111,68
Min [h]	0,27	8,68	2,80	0,27
Max [h]	1120,33	4701,32	3618,83	2395,18
Rozstęp [h]	1120,07	4692,63	3616,03	2394,92
Mediana [h]	99,49	614,25	241,15	196,83

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie otrzymanych wyników badań dotyczących liczby uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Mercedes zauważono, że najczęściej uszkodzeń występowało w układzie elektrycznym (w sumie 262 uszkodzenia dla wszystkich badanych Mercedesów). Dla 9 z 10 badanych autobusów układ ten najczęściej ulegał awarii. W pojeździe Mer_003 najczęściej uszkodzeń wystąpiło w nadwoziu. Najmniej uszkodzeń zaobserwowano w układzie kierowniczym i układzie pneumatycznym (po 7 uszkodzeń). W jednym z badanych autobusów układ kierowniczy uszkodził się 3 razy, w czterech autobusach po jednym razie, a w pozostałych w ogóle nie wystąpiło uszkodzenie tego układu. Natomiast układ pneumatyczny w trzech autobusach uległ uszkodzeniu dwukrotnie, w jednym raz, natomiast w sześciu pozostałych w ogóle się nie uszkodził. W pojeździe Mer_009 uszkodzeniom podlegały tylko układ elektryczny, nadwozie i silnik, pozostałe układy były bez awarii. Może to mieć związek z tym, że autobus ten ma najmniejszy przebieg spośród badanych Mercedesów.

W odniesieniu do wyników badań dotyczących liczb uszkodzeń poszczególnych układów autobusów marki Solaris można stwierdzić, że podobnie jak w autobusach marki Mercedes najczęściej uszkodzeń wystąpiło w układzie elektrycznym (w sumie 212 uszkodzeń dla wszystkich pojazdów). Jednak tylko dla czterech z dziesięciu autobusów układ ten uległ awarii najczęściej razy. Dla pozostałych sześciu autobusów najczęściej uszkodzeń pojawiło się w nadwoziu. W żadnym z analizowanych autobusów marki Solaris nie uległ uszkodzeniu układ kierowniczy, natomiast układ przeniesienia napędu uszkodzony był tylko w dwóch pojazdach po jednym razie. Układ pneumatyczny uszkodził się więcej razy niż w Mercedesach (w sumie 20 uszkodzeń).

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że średnio Mercedes uszkadzał się co około 124 godziny, przy czym minimalny czas między uszkodzeniami wynosił tylko 0,42 h, natomiast maksymalny 1088,62 h. Odchylenie standardowe, które jest miarą rozproszenia wyników, wynosi 139,1 h i jest najmniejsze dla czasów między uszkodzeniami Mercedesów i ich układów. W pozostałych grupach wyników jest ono znacznie większe, co oznacza, że rozproszenie wyników również jest większe. Mediana czasów między uszkodzeniami Mercedesów wynosi 81,75 h, zatem 50% poszczególnych czasów między uszkodzeniami jest mniejsza od tej wartości i 50% pozostałych poszczególnych czasów między uszkodzeniami jest większa od tej wartości. Z kolei autobus marki Solaris średnio uszkadzał się co około 159 godzin, zatem rzadziej niż autobus marki Mercedes. Minimalny czas między uszkodzeniami wynosił tylko 0,27 h, natomiast maksymalny około 1120 h. Odchylenie standardowe wynosi 175,6 h i, podobnie jak w przypadku danych dla Mercedesów, jest najmniejsze spośród odchyłeń standardowych czasów między uszkodzeniami Solarisów i ich układów, co oznacza, że rozproszenie wyników również jest najmniejsze. Mediana czasów między uszkodzeniami Solarisów wynosi 99,49 h, zatem 50% poszczególnych czasów między uszkodzeniami jest mniejsza od tej wartości i 50% pozostałych poszczególnych czasów między uszkodzeniami jest większa od tej wartości.

LITERATURA

- [1] BĘDKOWSKI L., DĄBROWSKI T.: Podstawy eksploatacji. Cz. 2. Podstawy niezawodności eksploatacyjnej. Wydawnictwo Wojskowej Akademii Technicznej Warszawa, 2006.
- [2] BOJAR P.: Ocena bezpieczeństwa działania systemu transportowego na podstawie analizy uszkodzeń autobusów. Rozprawa doktorska, 2009.
- [3] MŁYŃCZAK M.: Metodyka badań eksploatacyjnych obiektów mechanicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej Wrocław, 2012.
- [4] SZKODA M., KACZOR G.: Ocena niezawodności system transportowego z wykorzystaniem metody dynamicznego drzewa niezdatności. Czasopismo Autobusy 6, 2016, 1593–1598.
- [5] WOROPAY M., KNOPIK L., LANDOWSKI B.: Modelowanie procesów eksploatacji w systemie transportowym. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom, 2001.
- [6] WOROPAY M., ŻUREK J., MIGAWA K.: Model oceny i kształtowania gotowości operacyjnej podsystemu utrzymania ruchu w systemie transportowym. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom, 2003.

ANALYSIS OF CITY BUSES DAMAGES

Summary: The article presents an analysis of city buses damages based on data from the real transport system – bus communication system in a selected large urban agglomeration (over 300,000 inhabitants). For the research it was selected 10 Mercedes-Benz Conecto LF G buses and 10 Solaris Urbino 18 buses and data on their damage was collected within one year. The quantitative analysis of the damages of individual systems of these buses was made, and the time between failures was determined. Then the statistical values were determined for the times between failures of Mercedes buses and Solaris buses, as well as for those systems for which the number of failures was the largest.

Key words: damage analysis, transport system, city buses

Katarzyna KALCZYŃSKA¹, Bogdan LIGAJ²

MODELE SERCA 3D TRENAŻERA WYBRANYCH PRZESKÓRNYCH ZABIEGÓW KARDIOLOGICZNYCH

Streszczenie: W artykule omówiono budowę serca, trenażer do zabiegów przezskórnych na sercu oraz przykładowe modele serc opracowywanych w czasie projektowania i budowy trenażera. Zdefiniowano również niezbędne parametry modelu serca.

Słowa kluczowe: serce, zabieg przezskórny, implantacja zastawki aortalnej, TAVI, zamknięcie ubytku międzyprzedsionkowego, ASD, ASD typu 2, zabieg kardiologiczny, kardiochirurgia, symulacja zabiegu, planowanie zabiegu, sztuczne warunki, trenażer, trenażer zabiegów przezskórnych, ćwiczenia zabiegu, model serca, badania projektowe

1. WSTĘP

W artykule przedstawiono badania projektowe i analizę przykładowych modeli serca, które mogą potencjalnie zostać użyte w trenażerze do ćwiczeń wybranych przezskórnych zabiegów kardiologicznych.

Trenażer czyli urządzenie, które w warunkach sztucznych umożliwia ćwiczenia określonej sprawności, w tym przypadku umiejętności kardiologiczno-zabiegowych. Modele serc wykonano w technologii druku 3D (FFF) z materiału PLA.

Zabiegi, które mogą być przeprowadzone na trenażerze, to zamknięcie ubytku w przegrodzie międzyprzedsionkowej typu 2 (ASD typu II) oraz implantacja zastawki aortalnej (TAVI).

Ubytek ADS typu 2 to perforacja w przegrodzie międzyprzedsionkowej powodująca mieszanie się krwi nienatlenowanej z natlenowaną. Wykonywany jest na przykład u dzieci, których wiek i stan nie pozwala na operację na otwartym sercu. Zabieg zamknięcia ubytku polega na wprowadzeniu okludera przez żyłę główną dolną, następnie przedsionek prawy i do przedsionka lewego przez ubytek. Okluder ma postać dwóch połączonych ze sobą rozkładanych dysków, które są umieszczane po przeciwnych stronach ubytku.

Zabieg implantacji zastawki aortalnej wykonuje się, gdy zastawka pacjenta nie spełnia swojej funkcji. Metoda TAVI jest preferowana w przypadku osób w podeszłym wieku i pacjentów tzw. wysokiego ryzyka, dla których operacja na otwartym sercu jest zbyt dużym obciążeniem. W celu implantacji sztucznej zastawki cewnik wprowadza się przez tętnicę udową, następnie tętnicę brzuszną

¹ inż. Katarzyna KALCZYŃSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: kalczynska@outlook.com

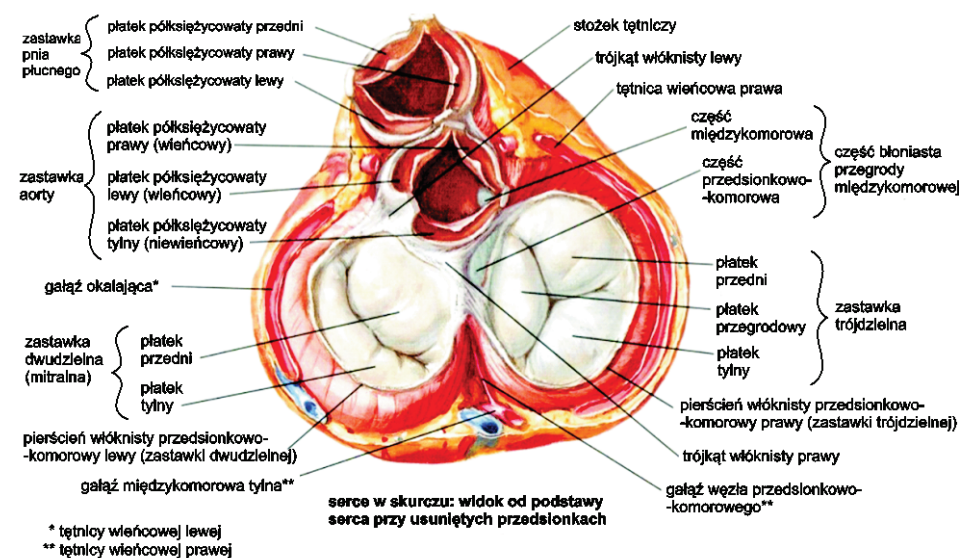
² dr hab. inż. Bogdan LIGAJ, prof. UTP, UTP Bydgoszcz, e-mail: bogdanj@utp.edu.pl

i aortę, tam w zależności od rodzaju użytej zastawki albo uwalnia się zastawkę z koszulki (stent samorozprężalny), albo pompuje się balonik, na którym umieszczona jest zastawka. Najczęstsze powikłania tego zabiegu to przeciekanie lub przemieszczenie zastawki i udar.

Jednym z najważniejszych czynników modeli serca jest ich różnorodność geometryczna i możliwość zmiany tej geometrii. Serca pacjentów podlegających zabiegom rzadko kiedy mają podręcznikową budowę, większość z nich może również mieć patologie i choroby współistniejące. Dlatego też kluczowe w trenerze jest umożliwienie treningu na modelach o różnej geometrii.

2. BUDOWA SERCA

Serce należy do najważniejszych ludzkich organów, jego nieprawidłowe działanie rzutuje na pracę innych organów i całego organizmu. Zbudowane z tkanki mięśniowej, regularnymi skurczami wymusza pulsacyjny ruch krwi przez układ naczyń krwionośnych. Jest położone w śródpiersiu środkowym, pomiędzy płucami. Od dołu graniczy z przeponą, a od tyłu z przełykiem. Około 2/3 serca leży po lewej stronie od linii środkowej ciała. Składa się z dwóch komór i dwóch przedsionków. Budowę serca przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Budowa serca [3]

Fig. 1. Anatomy of the heart [3]

Przedsionek prawy zbiera nieutlenowaną krew z całego organizmu z wyjątkiem płuc. Dalej nieutlenowana krew wpływa do prawej komory serca przez zastawkę trójdzielną, następnie przez zastawkę półksiężycowatą i pień płucny przez tętnice płucne aż do płuc. Lewy przedsionek serca zbiera krew utlenowaną

z płuc. Przez ujście przedsionkowo-komorowe lewe z zastawką mitralną krew wpływa do komory lewej. Z kolei krew z komory lewej jest wyrzucana przez aortę do krwioobiegu obwodowego. Ciśnienie krwi w prawej komorze jest mniejsze niż w lewej, wynika to z grubości ścian komór serca. Ściana prawej komory jest cieńsza niż komory lewej. Ściana serca składa się aż z trzech warstw: nasierdzia (osierdzia), śródsierdzia i wsierdzia. Osierdzie zbudowane jest z dwóch warstw tkanki łącznej. Pomiedzy warstwami znajduje się płyn osierdziowy, który zmniejsza tarcie w trakcie pracy serca. Wsierdzie z kolei złożone jest ze śródbłónka i zawiera liczne naczynia krwionośne, które odżywiają serce. Śródsierdzie składa się ze szkieletu serca, mięśnia sercowego i układu bódźcoprzewodzącego.

Szkielet serca zbudowany jest m.in. z pierścieni i trójkątów włóknistych. Mięsień sercowy ma budowę poprzecznie prążkowaną o zróżnicowanej budowie w przedsionkach i komorach. O ile w przedsionkach nie widać dokładnych warstw mięśni, o tyle są one widoczne w komorach. Jest to związane z dużym ciśnieniem panującym w tych jamach serca.

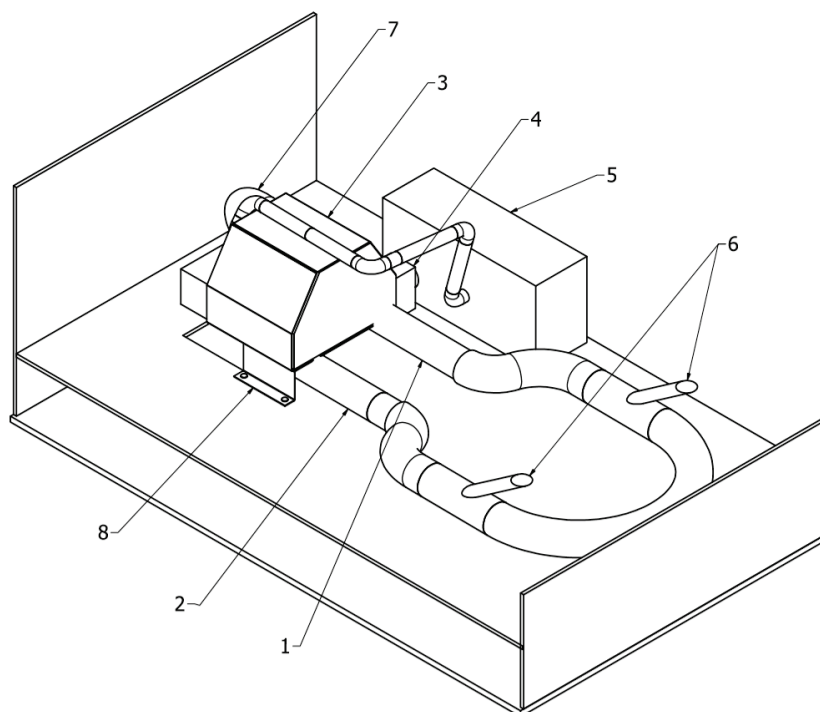
Ważnym elementem budowy serca jest system bódźcoprzewodzący, ponieważ to on opowiada za regulację rytmu pracy serca. Składa się z miocytów, które mają zdolność do generowania impulsu nerwowego.

3. TRENAŻER

Trenażer do wybranych zabiegów przezskórnych na sercu pozwala na ćwiczenie zabiegu implantacji zastawki aorty oraz zamknięcie ubytku międzyprzedsionkowego typu 2 ASD II.

Ideą powstania тренаżera było umożliwienie treningu umiejętności praktycznych, aby zwiększyć efektywność przeprowadzanych zabiegów oraz zmniejszyć liczbę powikłań spowodowanych przez uszkodzenia tkanek w czasie zabiegu. Trening na tym urządzeniu ma pozwolić na zapoznanie się ze sprzętem i procedurą zabiegu, bez presji życia i zdrowia pacjenta. Większa efektywność zabiegów przezskórnych mogłaby doprowadzić do zmniejszenia przeciwwskazań do zabiegów, dzięki czemu byłyby one wykonywane na jeszcze większą skalę. Trenażer umożliwia ćwiczenia konkretnych czynności oraz obsługi urządzeń służących do tych zabiegów personelowi medycznemu. Stanowisko posiada wymienne elementy (komora, przedsionek) różniące się budową. Pozwala to na urozmaicenie ćwiczeń i zachowanie czujności ćwiczącego. Urządzenie może być wykorzystane również w celach dydaktycznych lub omówienia konkretnego przypadku do czego można dostosować model.

Na rysunku 2 przedstawiono schematyczną budowę тренаżera. Można zaobserwować położenie modelu serca (3) umieszczonego w stelażu (8). Stelaż pozwala na łatwą wymianę modeli serca oraz na zachowanie geometrii przewodów (1, 2), przypominając kształt głównych naczyń krwionośnych w ciele człowieka.



Rys. 2. Schemat budowy тренаżera: 1 – przewód tętniczy, 2 – przewód żylny, 3 – model serca, 4 – pompa, 5 – zbiornik, 6 – membrany, 7 – model aorty, 8 – stelaż (opracowanie własne)

Fig. 2. Building scheme of the exercise machine for heart surgery: 1 – tube-artery, 2 – tube-vein, 3 – heart model, 4 – pump, 5 – tank, 6 – entry, 7 – aorta model, 8 – frame (own study)

4. MODEL SERCA

4.1. Wymagania

W skład budowy stanowiska do zabiegów przezskórnych na sercu, zwanego dalej тренаżerem, wchodzi opracowany model serca. Ze względu na niezwykle skomplikowaną budowę ludzkiego serca w czasie projektowania i budowy modelu zastosowano odpowiednie uproszczenia i dostosowano go do spełnienia kluczowych funkcji dla projektu. Przez uproszczenie rozumiano utworzenie modelu w oparciu o bryły geometryczne, aby uprościć produkcję i zmniejszyć jej koszty. Model ma występować w różnych wariantach, różniących się wymiarami znaczących otworów i ich położeniem. Może posiadać struktury imitujące patologie w budowie serca.

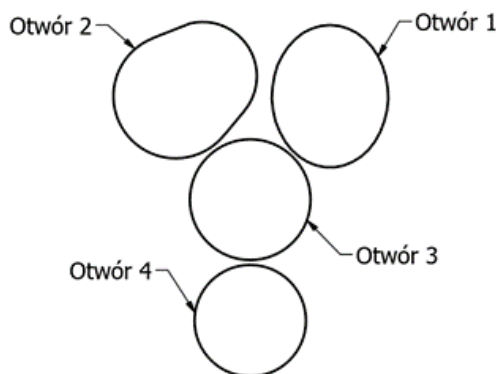
Wymagania:

- prosta geometria,
- niskie koszty produkcji,
- możliwość produkcji modelu w różnych wariantach,
- prosta produkcja.

Zadaniem modelu jest umożliwienie zabiegu implantacji zastawki aorty oraz zamknięcie ubytku międzyprzedsionkowego typu 2 ASD II. Musi on również zapewniać odpowiednio ukierunkowany przepływ płynu oraz łatwy montaż i demontaż. Model wykonany będzie z transparentnego materiału, który pozwoli na ocenę ułożenia zastawki lub okludera.

Walory estetyczne nie są istotne, ponieważ model jest zamknięty w obudowie тренаżera.

Każdy z modeli posiada od 4 do 7 otworów. Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie rozkład otworów – pierścieni zastawek w modelu serca. Otwór 1 jest to obręcz zastawki mitralnej, otwór 2 – obręcz zastawki przedsionkowo-komorowej, otwór 3 – pień płucny oraz otwór 4 – aorta. Pozostałe otwory są odpowiednie dla ujścia żyły głównej i żył płucnych. Dodatkowo w większości modeli występuje otwór technologiczny 7, widoczny na rysunku 5 przedstawiającym finalny model serca, spełniający rolę ubytku międzyprzedsionkowego. Znajduje się on w ścianie odgradzającej przedsionki, jego wymiary można zmieniać, jednak muszą się zawierać w granicznych wartościach podanych dla używanego okludera. Dla wykonywanego modelu znamienne jest położenie i wymiary otworów 1, 2, 4, 5 i 7. Ich wymiary są zbliżone do średnich wymiarów tych otworów w ludzkim sercu; alternatywne modele mogą mieć zmienione wymiary otworów na maksymalne lub minimalne wartości lub jako zmiany patologiczne.



Rys. 3. Schematyczne ułożenie otworów na podstawie serca (opracowanie własne)
Fig. 3. Schematic set of openings (own study)

Wszystkie prototypy wykonywano metodą druku 3D. Wybrano tę metodę, ponieważ pozwala ona na wykonanie jednolitych komór bez konieczności uszczelniania połączeń co minimalizuje ryzyko powstawania przecieków. W tej metodzie łatwo jest modyfikować projekty i zmieniać ich parametry.

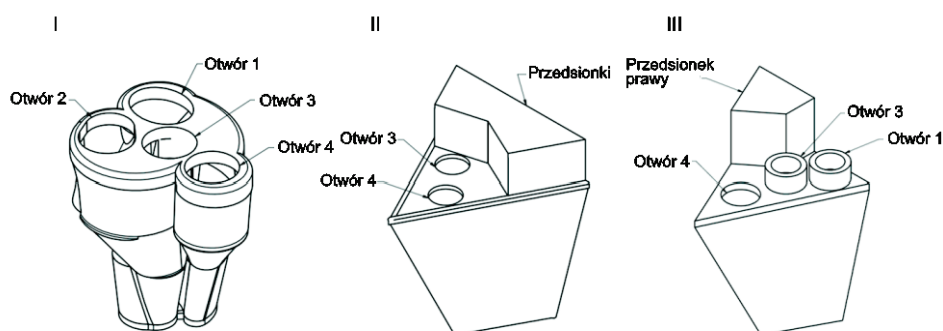
4.2. Przykładowe modele

Wszystkie modele serca utworzono w oparciu o obrazy serca w atlasach anatomicznych i literaturę z zakresu anatomii człowieka, tak aby zachować proporcje i wymiary znamiennych elementów.

W pierwszym wykonanym modelu skupiono się na odwzorowaniu geometrii komór serca, jednak na późniejszych etapach uznano to za nieistotne. Rozstaw otworów względem siebie jest najbliższy występującemu w ludzkim sercu (rys. 4).

Model serca przedstawiony na rysunku 4 II ma uproszczony kształt komór do prostych brył geometrycznych, jednak w ten sposób, aby nie wywierał znaczącego wpływu na przepływ płynu przez komory. Zachowano kolejność przepływu cieczy między komorami wzorując się na przepływie w ludzkim sercu. Ten model miał niekorzystne rozmieszczenie otworów na górnej powierzchni, uniemożliwiające poprawne zamocowanie do modelu przewodów układu hydraulicznego.

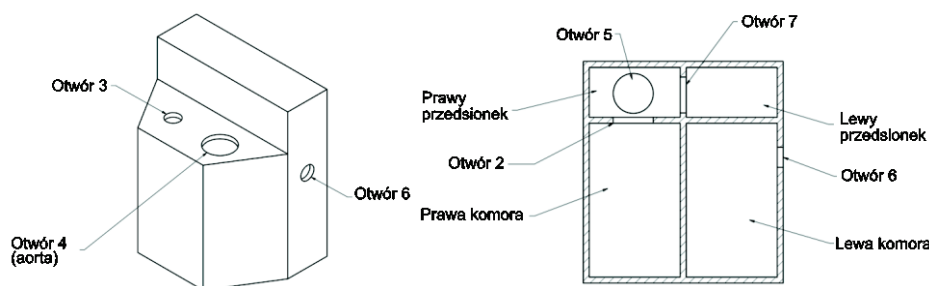
Trzeci z kolei model (III) posiadał w odróżnieniu od pozostałych 3 komory i był przeznaczony do symulacji jedynie zabiegu implantacji zastawki aorty, ponieważ miał tylko jedną komorę przedsionka. W stosunku do poprzedniego modelu nadano mu inne wymiary i zlikwidowano krawędź przy górnej powierzchni. Powyższe zmiany umożliwiły zmianę rozstawu otworów i zamocowanie kołnierzy umożliwiających połączenie przewodów układu hydraulicznego z modelem.



Rys. 4. Modele serca I, II oraz III (opracowanie własne)

Fig. 4. Heart models I, II and III (own study)

Finalny model serca posiada prostą geometrię (rys. 5). Jest zbudowany z czterech komór, dwóch przedsionków i dwóch komór serca. W przeciwieństwie do poprzednich modeli nie występuje tu przepływ przez lewy przedsionek. Wymiar otworu technologicznego można zmieniać zależnie od rozmiaru używanego okludera.



Rys. 5. Czwarty model serca (opracowanie własne)
Fig. 5. Fourth heart model (own study)

5. PODSUMOWANIE

Celem powyższych zabiegów było uzyskanie modelu ludzkiego serca spełniającego wymagane założenia. Model IV umożliwia wykonanie ćwiczeń wybranych zabiegów przezskórnych, ma prostą geometrię. Proces produkcji za pomocą technologii przyrostowej – druku 3D – jest dostępny i nie generuje dużych kosztów, co pozwala na produkcję wielu modeli. Modele wykonano z materiału PLA. Jednak w tej technologii nie ma możliwości uzyskania transparentnego elementu ze względu na jego geometrię i wymaganą grubość warstwy. Można rozważyć również wykonanie modelu poprzez odlewanie. Wymagałoby to podzielenia modelu na kilka elementów i wykonaniu kilku form, a powstałe odlewy należałyby później skleić i uszczelnić.

Wykonanie modeli za pomocą tomografii komputerowej umożliwiłoby dokładne odwzorowanie geometryczne serca. Jednak całościowy wygląd serca ma małe znaczenie, bo potrzebne są jedynie jego fragmenty, przez które przeprowadzane są urządzenia chirurgiczne w trakcie ćwiczeń. Obrazy serca tomografii komputerowej nie są łatwo dostępne, a ich użycie nie wprowadziłoby znaczących zmian.

LITERATURA

- [1] BRASSARD M., FOURON J., DOESBURG N.H., MERCIER L., DE GUISE P.: Outcome of children with atrial septal defect considered too small for surgical closure. *The American Journal of Cardiology* 83(11), 1 June 1999, 1552–1555.
- [2] MICHAJLIK A., RAMOTOWSKI W.: *Anatomia i fizjologia człowieka*. PZWL Warszawa, 1996.
- [3] NETTER F.H.: *Atlas anatomii Nettera*. Elsevier Urban & Partner, 2015.
- [4] RAJPUT F.A., ZELTSER R.: *Aortic Valve Replacement*. StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), [Updated 2020 May 8].
- [5] RUPARELIA N., PRENDERGAST B.D.: Technical aspects of transcatheter aortic valve implantation (TAVI). *An article from the E-journal of Cardiology Practice* 14(5), 07 Mar 2016.
- [6] TSIGKAS G., DESPOTOPOULOS S., MAKRIAS A., KONIARI I., ARMYLAGOS S., DAVLOUROU P., HAHALIS G.: Transcatheter versus surgical aortic valve replacement in severe, symptomatic aortic stenosis. *Journal of Geriatric Cardiology* 15(1), Jan 2018, 76–85.

3D HEART MODEL OF THE TRAINER FOR CARDIOLOGY PERCUTANEOUS TREATMENTS

Summary: The article discusses the construction of the heart, the trainer for percutaneous treatments on the heart and examples of hearts models developed at the time of designing and construction of the trainer. The necessary parameters of the heart model was defined.

Key words: heart, percutaneous surgery, simulation of surgery, surgery planning, cardiac surgery, percutaneous aortic valve replacement, PAVR, percutaneous aortic valve implantation, PAVI, transcatheter aortic valve implantation, TAVI, transcatheter aortic valve replacement, TAVR, atrial septal defect, ASD, the trainer for percutaneous treatments, trainer, heart model, surgery practice

Kinga MAJEWSKA-LAKS

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
ELEMENTÓW DRUKOWANYCH Z POLILAKTYDU
O STRUKTURZE POROWATEJ

Streszczenie: Wykonano cztery filamenty z PLA do druku przestrzennego, różniące się zawartością poroforu: 0, 1, 1,5 i 2% mas. Wytłaczanie wykonano w temperaturze niższej od temperatury aktywacji modyfikatora. Następnie wykorzystano je do wykonania próbek technologią druku przestrzennego *Fused Filament Fabrication* – FFF. Podczas druku przekroczono temperaturę rozkładu i została utworzona wtórna porowata struktura w drukowanych elementach. W pracy przedstawiono badania wpływu dodatku poroforu na właściwości mechaniczne elementów wytwarzanych w technologii przyrostowej FFF. Wydrukowane elementy poddano próbom statycznego rozciągania i zginania w celu oznaczenia ich cech wytrzymałościowych.

Słowa kluczowe: właściwości mechaniczne, drukowanie FFF, polilaktyd (PLA), porofory chemiczne, filament

1. WSTĘP

Technologie wytwarzania przyrostowego rozwijane są od 35 lat. Początkowo znajdowały zastosowanie w szybkim prototypowaniu, z czasem zaczęto je wykorzystywać do wytwarzania produktów finalnych i narzędzi. Drukowanie przestrzenne redukuje czas kształtowania prototypów i końcowych elementów oraz związane z tym koszty. Daje możliwość szybkiego reagowania na potrzeby konsumentów, ponieważ pozwala na tworzenie modeli o lepszej jakości i skomplikowanych kształtach, w pełni spersonalizowanych [2, 10].

2. TECHNOLOGIA FDM/FFF

Najbardziej rozpowszechnioną metodą modelowania przestrzennego jest osadzanie stopionego materiału FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*) lub FFF (ang. *Fused Filament Fabrication*). Metoda ta polega na wytwarzaniu modelu poprzez nakładanie uplastycznionego materiału, przyrostowo warstwa po warstwie. Nagrzewany w głowicy filament o nominalnej średnicy (najczęściej 1,75 mm, 2,85 mm, 3 mm), wytłaczany jest przez dyszę na stół roboczy. Najpopularniejszy model opiera sposób działania na układzie kartezjańskim, pozwala to na tworzenie skomplikowanych brył poprzez ruch głowicy w osiach X i Y oraz platformy roboczej w osi Z. W technologii FDM zapewniona jest stała temperatura druku poprzez zastosowanie zamkniętej komory, czym odróżnia się od metody FFF [7, 8].

Podczas druku metodą FFF materiał opuszczając dyszę jest szybko chłodzony. Powoduje to mniejszą przyczepność między warstwami i poszczególnymi nitkami filamentu. W strukturze wykonanych tą technologią produktów stwierdzono występowanie pustych przestrzeni, tzw. pustek, które oddzielają od siebie wytłaczane strugi materiału. Wewnętrzne pustki są obszarami kumulacji naprężeń, co w efekcie prowadzi do inicjowania i propagacji pęknięć w próbce na skutek oddziaływania na nią obciążeń zewnętrznych. Występowanie obszarów nieciągłości jest główną przyczyną pogorszenia się właściwości mechanicznych próbek drukowanych technologią addytywną względem elementów wtryskiwanych [3].

3. INNOWACYJNE ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE TECHNOLOGII FDM/FFF

Doniesienia literaturowe wskazują, że podejmowano próby polepszenia cech użytkowych drukowanych elementów i poprawy jakości powierzchni poprzez m.in. lakierowanie, piaskowanie, polerowanie oraz waporyzację acetonową. Aceton rozpuszcza zewnętrzną warstwę materiału, np. ABS, tworząc na powierzchni cienką warstwę wzmacniającą, która polepsza twardość elementu. Badania wykazały, że waporyzacja acetonem zmniejszyła również puste przestrzenie w próbkach drukowanych na skutek częściowego rozpuszczenia ABS przez aceton. Dłuższa ekspozycja próbek w acetonie, w niektórych przypadkach nieznacznie zwiększyła wytrzymałość na rozciąganie badanych próbek [6].

W celu poprawy właściwości mechanicznych drukowanych elementów wykonywano również mechaniczną modyfikację filamentu poprzez utworzenie linii śrubowej na jego powierzchni zewnętrznej. W ten sposób ujednolicono przekrój żyłki materiału podawanej przez dyszę na stół roboczy, czyli zniwelowano zmiany objętości tworzywa wytłaczanego podczas druku. Poprzez zmianę chropowatości filamentu zmniejszono również ryzyko poślizgu materiału w ekstruderze. Zmianę właściwości drukowanych elementów uzyskuje się również poprzez dodatek modyfikatorów oraz wypełniaczy do wytwarzanego filamentu. W technologiach FDM/FFF wykorzystuje się materiały kompozytowe na podstawie ABS lub PLA, zawierające jako wypełniacz m.in. proszek miedziany, z brązu lub stali. Elementy drukowane z takiego materiału wsadowego wyglądem do złudzenia przypominają detale metalowe [4, 10].

Jednym ze sposobów modyfikacji tworzyw sztucznych jest porowanie, odpowiadające za zmianę struktury materiału z litej na porowatą. Wprowadzenie poroforu do materiału oraz zapoczątkowanie jego rozkładu odbywa się w temperaturze niższej od temperatury procesu porowania. Przetwórstwo w temperaturze niższej od temperatury aktywacji modyfikatora, powoduje jedynie częściowe porowanie materiału. Pewna ilość nieaktywowanego poroforu pozostaje w materiale i podczas ponownego przetwarzania w temperaturze wyższej od temperatury rozkładu poroforu, następuje jego rozkład i tworzenie się wtórnej porowatej struktury w próbkach. Stwierdzono, że czas od momentu zasypu granulatu do układu uplastyczniającego do osiągnięcia przez stop polimerowy temperatury

rozkładu poroforu ma istotny wpływ na morfologię oraz właściwości fizyczne i mechaniczne wytworu [1, 5, 9, 11].

Dotychczas modyfikacja tworzyw polimerowych poprzez porowanie wykonywana była najczęściej w procesie wtryskiwania oraz wytłaczania. W przeprowadzonych badaniach podjęto innowacyjną próbę wytworzenia filamentu napełnionego poroforem chemicznym, który został użyty do wytworzenia wytworu metodą przyrostową FFF. Założono, że intensywny rozkład substancji czynnej i uzyskanie struktury porowatej w PLA nastąpi w czasie uplastyczniania materiału w głowicy drukującej. Celem doświadczenia było zbadanie wpływu dodatku poroforu do filamentu na właściwości mechaniczne drukowanych elementów.

4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

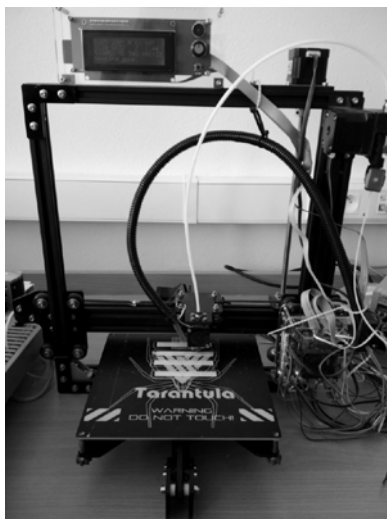
Do procesu wytłaczania filamentu wykorzystano krystaliczny polilaktyd o nazwie handlowej Ingeo™ Biopolymer 2500HP. Granulat przed procesem przetwórczym suszono w temperaturze 50°C przez 10 godzin. Dodatek stanowił porofor chemiczny na bazie pochodnych kwasu cytrynowego o nazwie firmowej Plastronfoam D40. Temperatura początku rozkładu poroforu podana przez producenta wynosi <200°C, a temperatura procesu porowania tworzywa powinna wynosić między 210 a 240°C. Koncentrat poroforu w formie granulatu dodawano do tworzywa zgodnie z kartą charakterystyki, w ilości 0%, 1%, 1,5% i 2% mas. przed wsypaniem do cylindra wytłaczarki.

Filament o średnicy nominalnej $1,75 \pm 0,05$ mm wytłaczano na wytłaczarce laboratoryjnej W25-300 w Katedrze Techniki Wytwarzania UTP w Bydgoszczy. Wytwarzany był z mieszanin o składzie podanym w tabeli 1. Temperatury stref grzewczych wytłaczarki, począwszy od strefy zasilania wynosiły: 135°C, 175°C, 180°C, a temperatura głowicy 175°C. Prędkość obrotowa ślimaka wytłaczarki wynosiła 54 obr·min⁻¹.

Tabela 1. Skład mieszaniny materiałów użytych do wytłaczania filamentów (opracowanie własne)
Table 1. Components of materials used for extrusion of filaments (own study)

Oznaczenie filamentu	Zawartość PLA [g]	Zawartość poroforu [g]
PLA	250	0
PLA+1%	247,5	2,5
PLA+1,5%	246,25	3,75
PLA+2%	245	5

Elementy przeznaczone do badań wytworzono na drukarce Tevo Tarantula metodą przyrostową FFF (rys. 1). Parametry drukowania przedstawiono w tabeli 2. Wytworzono 12 belek o wymiarach $80 \times 10 \times 4$ mm oraz 12 wiosełek typu 1BA zgodne z normą PN-EN ISO 527-2 (rys. 2).



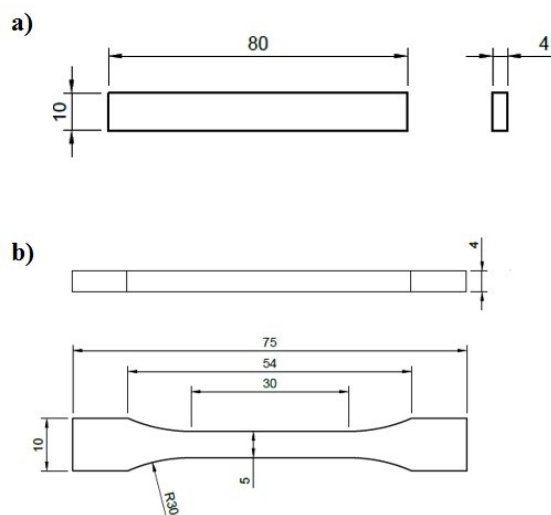
Rys. 1. Drukarka Tevo Tarantula zastosowana w badaniach (fot. autorka)

Fig. 1. Tevo Tarantula printer used in research (photo author)

Tabela 2. Parametry drukowania zastosowane w badaniach (opracowanie własne)

Table 2. Printing parameters used in tests (own study)

Średnica dyszy	0,04 mm
Prędkość druku	10 mm·s ⁻¹
Wysokość warstwy	0,2 mm
Temperatura dyszy	230°C
Temperatura stołu	60°C



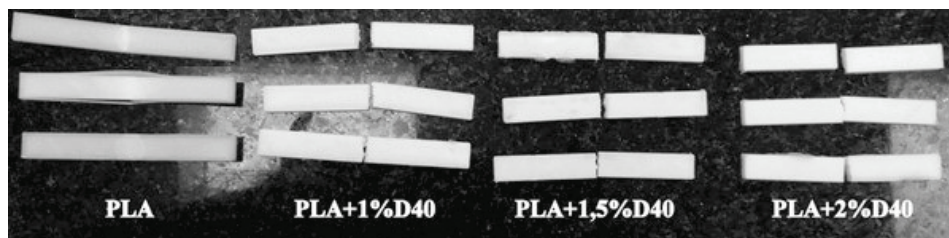
Rys. 2. Kształt i wymiary próbek użytych w badaniach: a) trójpunktowego zginania, b) przy statycznym rozciąganiu (opracowanie własne)

Fig. 2. Shape and dimensions of samples used in the tests: a) three-point bending, b) static tensile (own study)

Wydrukowane próbki poddano próbom trójpunktowego zginania oraz statycznego rozciągania z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell model Z030. Wytrzymałość na zginanie oznaczono z prędkością $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, odległość między podporami wynosiła 64 mm. W próbach statycznego rozciągania prędkość trawersy wynosiła $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a odległość między uchwytami 58 mm.

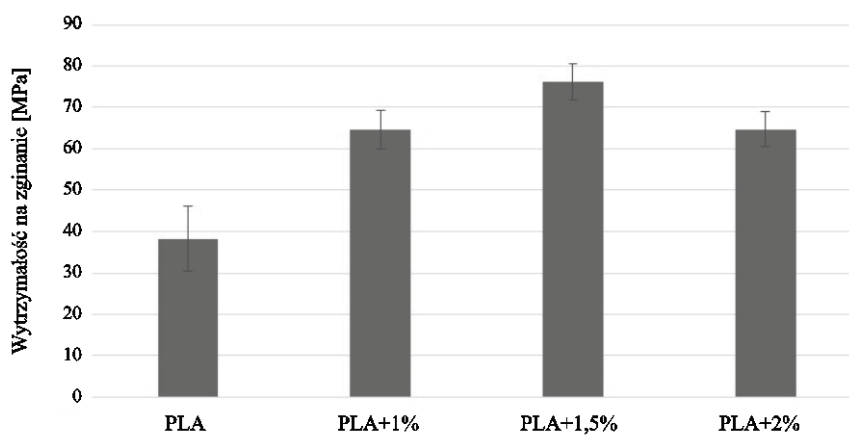
5. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

W badaniu trójpunktowego zginania belki drukowane z litego PLA wykazały dużą elastyczność, obserwowano jedynie ich wygięcie bez pęknięcia (rys. 3). Natomiast próbki zawierające w składzie porofofor pękały, co wskazuje na większą sztywność i kruchość. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 4-5).



Rys. 3. Widok próbek po zrealizowaniu trójpunktowego zginania (opracowanie własne)

Fig. 3. View of samples after three-point bending (own study)

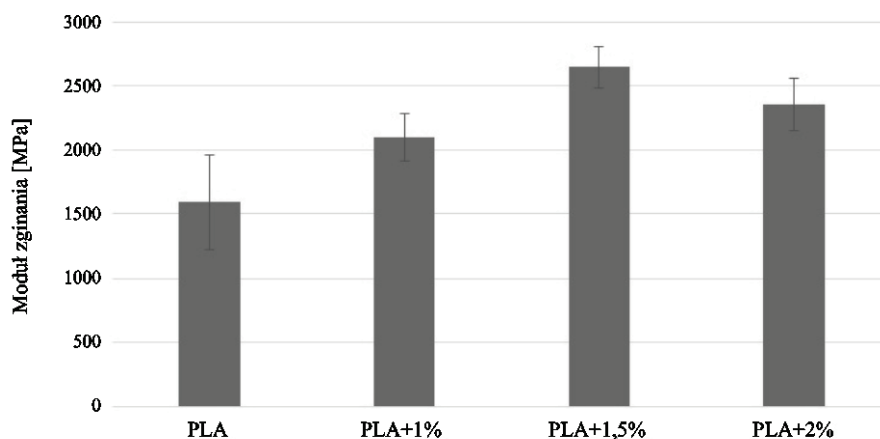


Rys. 4. Wytrzymałości na zginanie próbek drukowanych metodą FFF w zależności od zawartości porofoforu (opracowanie własne)

Fig. 4. Bending strength of samples printed by the FFF method depending on the blowing agent content (own study)

Najlepsze właściwości wykazały próby zawierające w składzie 1,5% mas. modyfikatora. Wytrzymałość na zginanie wzrosła w tym przypadku dwukrotnie, a moduł sprężystości przy zginaniu o 66% w porównaniu z serią PLA. Przekrocze-

nie zawartości poroforu 1,5% mas. powoduje spadek właściwości przy trójpunktowym zginaniu. Wartość wytrzymałości na zginanie serii PLA+2% zmniejszyła się o 15% względem prób z dodatkiem 1,5% poroforu, natomiast moduł zginania o 11%.



Rys. 5. Zmiany modułu sprężystości przy zginaniu w zależności od zawartości poroforu (opracowanie własne)

Fig. 5. Changes in the modulus of elasticity when bending depending on the blowing agent content (own study)

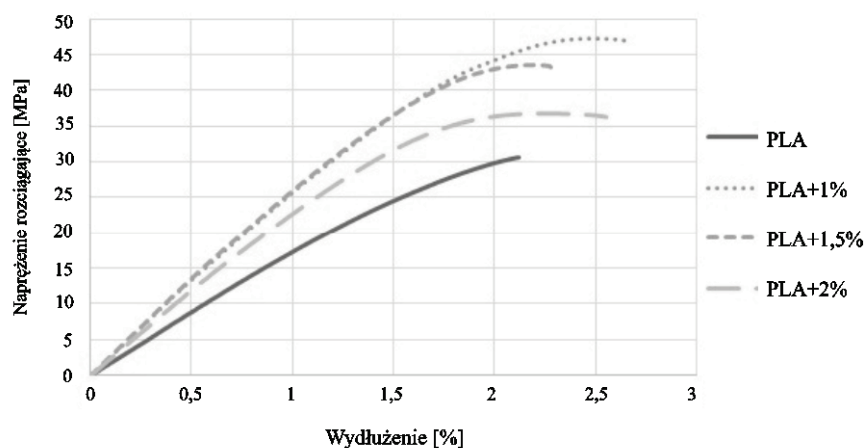
Bardzo podobne zależności wytrzymałościowe uzyskano w próbie statycznego rozciągania. Stwierdzono istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie R_m oraz modułu sprężystości dla porowatych próbek PLA (tab. 3). Maksymalną wartością modułu Younga charakteryzują się próbki PLA zawierające 1,5% mas. poroforu. Wartość ta jest o 45% większa niż w próbach referencyjnych wykonanych z litego filamentu. Dalszy wzrost ilości modyfikatora powoduje nieznaczny spadek wartości tej cechy wytrzymałościowej. Różnica ta wynosi 9% dla PLA+2% w odniesieniu do materiału zawierającego 1,5% poroforu. Można stwierdzić, że dla wszystkich badanych próbek dodatek poroforu do litego PLA spowodował znaczące podwyższenie sztywności materiałowej próbek – do poziomu charakterystycznego dla bardzo dobrych termoplastycznych tworzyw konstrukcyjnych, takich jak poliwęglan PC czy polioksymetylen POM.

Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazały próbki z PLA+1%, wartość ta przewyższa PLA o 54%. Wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora D40 powyżej 1% mas., wartość maksymalnego naprężenia rozciągającego badanych próbek maleje, jednak przewyższa wartości otrzymane dla elementów drukowanych z filamentu litego (rys. 6). Największe wartości wydłużenia względnego wykazują próbki wytworzone z PLA+1% oraz z PLA+2%, a najmniejsze wykazały wiasełka z serii PLA oraz PLA+1,5%. Jednak można zauważyć, że różnica między wydłużeniem przy maksymalnym naprężeniu dla próby referencyjnej a dla PLA+1% wynosi zaledwie 0,53%.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne próbek oznaczone w próbie statycznego rozciągania (opracowanie własne)

Table 3. Mechanical properties of the samples determined in the static tensile test (own study)

Seria	Moduł Younga [MPa]	Maksymalne naprężenie [MPa]	Wydłużenie przy maks. naprężeniu [%]
PLA	1922 ± 217	29,61 ± 4,33	1,99 ± 0,42
PLA+1%	2669 ± 128	45,56 ± 4,83	2,52 ± 0,23
PLA+1,5%	2788 ± 141	41,88 ± 4,77	1,86 ± 0,31
PLA+2%	2551 ± 125	40,56 ± 3,81	2,27 ± 0,02



Rys. 6. Przykładowe wykresy zmian naprężeń rozciągających od wydłużenia względnego dla próbek drukowanych metodą FFF z użyciem filamentu PLA napełnionego poroforem (opracowanie własne)

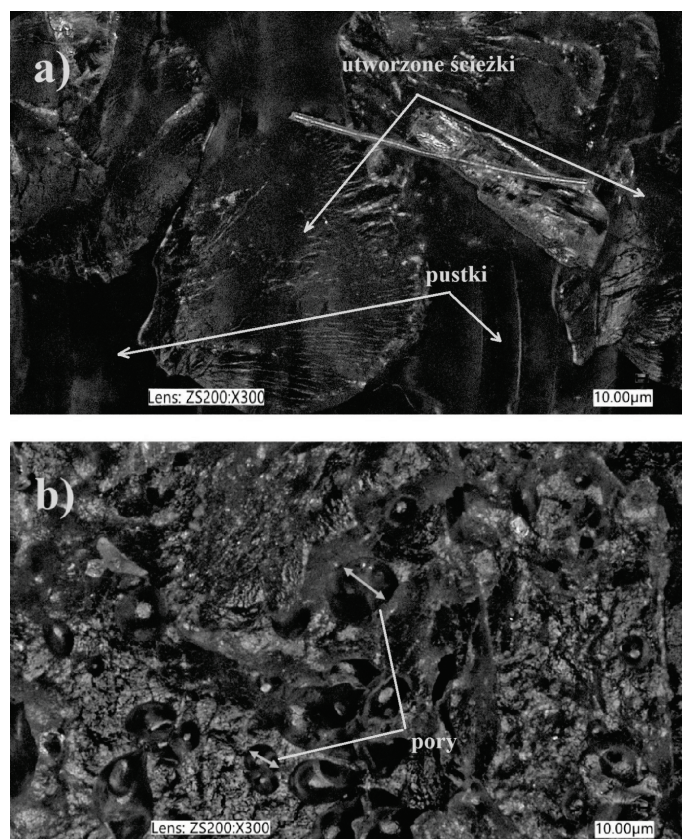
Fig. 6. Exemplary diagrams of changes in tensile stress from relative elongation for samples printed by the FFF method using a PLA filament filled with blowing agent (own study)

W celu pełniejszej analizy uzyskanych wyników wykonano pomiar gęstości wydrukowanych elementów, a wyniki przedstawiono w tabeli 4. Próbki zawierające w składzie porofor wykazały mniejszą gęstość w porównaniu z serią PLA litego, na co miały wpływ występujące pory. Wśród próbek o strukturze porowatej największą gęstość wykazała seria PLA+1,5%; przy dodatku 2% poroforu nastąpił spadek gęstości. Podczas wytłaczania filamentu następowało porowanie materiału, na skutek czego likwidowane były puste przestrzenie w objętości próbek (wcześniej opisane pustki), wynikające z istoty tworzenia modeli 3D metodą FFF. Powodowało to polepszenie właściwości mechanicznych w stosunku do serii PLA. Na zdjęciach mikroskopowych elementów drukowanych z PLA łatwo odróżnić warstwy oraz ścieżki materiału drukowanego (rys. 7a). Natomiast zdjęcie próbki wydrukowanej z użyciem filamentu zawierającego porofor przedstawia bardziej jednolitą strukturę (rys. 7b). Większa zawartość porów w strukturze litej pogarsza cechy mechaniczne, dlatego też seria PLA+2% wykazała niższe wartości wytrzymałości mechanicznej (rys. 8).

Tabela 4. Gęstość dla badanych serii próbek (opracowanie własne)

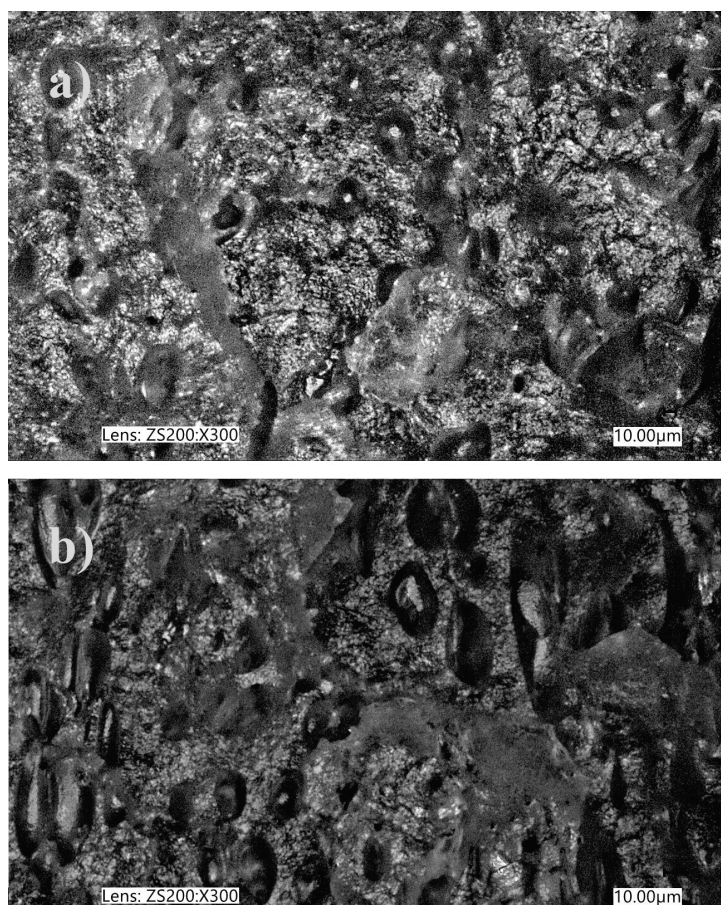
Table 4. Density for tested series of samples (own study)

Oznaczenie	Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
PLA	$1,227 \pm 0,032$
PLA+1%	$1,075 \pm 0,007$
PLA+1,5%	$1,120 \pm 0,010$
PLA+2%	$1,072 \pm 0,014$



Rys. 7. Zdjęcia mikroskopowe elementów drukowanych z filamentu: a) PLA z widocznymi pustymi przestrzeniami między warstwami, b) PLA+1% o strukturze porowatej (opracowanie własne)

Fig. 7. Microscopic photos of filament printed elements: a) PLA with visible empty spaces between layers, b) PLA + 1% porous structure (own study)



Rys. 8. Zdjęcia mikroskopowe elementów drukowanych z filamentu: a) PLA+1,5%, b) PLA+2% (opracowanie własne)

Fig. 8. Microscopic photos of filament printed element: a) PLA+1,5%, b) PLA+2% (own study)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania i ich analiza pozwalają na stwierdzenie, że materiał wykorzystany w technologii przyrostowej o strukturze porowatej zwiększa wytrzymałość mechaniczną drukowanych elementów. Wskutek powstania struktury mikroporowatej drukowane próbki zwiększają także swoją sztywność. Wytwarzanie przyrostowe poprzez spajanie sąsiednich ścieżek uplastycznionego tworzywa opuszczającego głowicę w postaci wstęgi jest nieefektywne, powoduje powstawanie wolnych przestrzeni w elemencie, odpowiadających za obniżenie właściwości mechanicznych. Porowanie filamentu w trakcie druku przyczynia się do zmniejszenia tych pustek, wskutek czego element jest bardziej wytrzymały. Następuje ujednoludzenie jego struktury i zmniejszenie obszarów nieciągłości kumulujących naprężenia wewnątrz wytworu, odpowiedzialnych za inicjowanie pęknięć. Określono korzystny przedział zawartości porofora, powy-

żej którego zaobserwowano obniżenie cech mechanicznych próbek PLA wytworzonych metodą FFF.

LITERATURA

- [1] BOCIĄGA E., PALUTKIEWICZ P.: Wtryskiwanie mikroporujące. *Przetwórstwo Tworzyw* 4(154), 2012, 309–317.
- [2] BORYSIEWICZ A., GONERA P., ŁĘGOWIK D., DEMBICZAK T., GOSPODAREK K.: Wykorzystanie metody przyrostowej w prototypowaniu. *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie t. VI*, 2018, 45–56.
- [3] CZYŻEWSKI P., BIELIŃSKI M., SYKUTERA D., JUREK M., GRONOWSKI M., RYL Ł., HOPPE H.: Secondary use of ABS co-polymer recyclates for the manufacture of structural elements using the FFF technology. *Rapid Prototyping Journal* 9(24), 2018, 447–1454.
- [4] DUDEK P.: FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements. *Archives of metallurgy and materials* 58, 2013, 1415–1418.
- [5] GARBACZ T., CZARNECKA-KOMOROWSKA D., MENCEL K.: Efektywność przetworstwa porowanych rur osłonowych z PVC. *Przetwórstwo Tworzyw* 4(178), 2017, 285–293.
- [6] MARCINIAK D., SZEWCZYKOWSKI P., CZYŻEWSKI P., SYKUTERA D., BIELIŃSKI M.: Effect of Surface modification by acetone vaporization on the structure of 3D printed acrylonitrile-butadiene-styrene elements. *Polimery* 11-12(63), 2018, 785–789.
- [7] MAZURKIEWICZ A.: Analiza jakości wydruku elementu z termoplastu ABS wykonanego w technologii FDM. *Autobusy* 6, 2017, 956–960.
- [8] SHILPESH R., HARSHIT K.: Analysis of tensile strength of a fused filament fabricated PLA part using an open-source 3D printer. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 101, 2019, 1525–1536.
- [9] SYKUTERA D., BIELIŃSKI M.: Selected properties of recycled polypropylene obtained from porous injection molded parts. *Polimery* 7–8(59), 2014, 602–605.
- [10] SZMIDT A., REBOSZ-KURDEK A.: Sposoby doskonalenia druku 3D w technologii FDM/FFF. *Mechanik* 3, 2017, 258–261.
- [11] TOR-ŚWIĄTEK A., GARBACZ T., SEDLARİK V., STLOUKAL P., KUCHARCZYK P.: Influence of polylactide modification with blowing agents on selected mechanical properties. *Advances in Science and Technology Research Journal* 4(11), 2017, 206–214.

MECHANICAL PROPERTIES OF PRINTED ELEMENTS FROM A POLYLACTIDE WITH A POROUS STRUCTURE

Summary: Four PLA filaments for 3D printing were made, differing in blowing agent content: 0, 1, 1.5 and 2% by mass. Extrusion was carried out at a temperature below the activation temperature of the modifier. Then they were used to make samples using Fused Filament Fabrication-FFF 3D printing technology. During printing, the decomposition temperature was exceeded and a secondary porous structure was created in the printed elements. The work examined the impact of blowing agent addition on the mechanical properties of elements produced in FFF incremental technology. The printed elements were subjected to static stretching and bending tests in order to determine their strength characteristics.

Key words: mechanical properties, FFF printing, polylactide (PLA), chemical blowing agents, filament

Karolina Weronika PIKULIK¹, Jarosław Robert MIKOŁAJCZYK²

THE INFLUENCE OF THE WELDING CURRENT ON THE AIR POLLUTION EMISSIONS

Summary: This paper presents a statistical analysis of the influence of the welding current on the air pollution emissions. It contains the presentation of test conditions and design of a test rig. Station tests was performed on the basis of binding standards with reference to the quality of air on welding stations. The statistical analysis was carried out on the basis of R software.

Key words: welding process, air quality condition, inhaled fraction, respirable fraction, welding parameters

1. INTRODUCTION

The subject of tests in this paper is the process of air pollution emissions ongoing during the welding time visible in the form of welding smoke. This smoke contains different pollutants which depend on many factors, inter alia the grade of material of welded elements, welding method, type of applied welding appliances. Depending on the size of particles the welding smoke is divided into:

- inhaled fraction (inhaled through the nose and mouths),
- respirable fraction of particle size less than 0.001 mm.

In order to ascertain the course of pollution emissions process, station tests were performed. The test objects were elements made of S235JR steel with the thickness of 4 mm. The type of weld performed – fillet weld.

2. TEST CONDITIONS

The test of air pollution emissions during the welding process was carried out as per standard PN-Z-04008-7:2002 + Az 1:2004 [4]. Air cleanliness protection. Samples collection. The principles of samples collection in the work environment and interpretation of results.

With the use of a calibrator, type Giblator 2, proper flows of aspirators were set for both inhaled and respirable fractions. A calibrated aspirator was connected via a conductor to the measuring head. Samplers were placed in the head (Fig. 5 and 6). An individual set prepared in this way was fitted to the welder's overalls belt (Figs 1, 2).

¹ inż. Karolina Weronika PIKULIK, Laboratorium „BIOCHEMIK” Sp. z o.o., Śmiłowo, e-mail: karolina.pila1@wp.pl

² dr inż. Jarosław Robert MIKOŁAJCZYK, Stanisław Staszic University of Applied Sciences in Piła, e-mail: jmikolajczyk@puss.pila.pl

Physical and chemical analyses were carried out of filters collected during the welder's work. The amount of compounds deposited on filters is the measure of air pollution.



Fig. 1. An example of a filter of the diameter $\varnothing 37$ mm intended for testing the respirable fraction (photo K. Pikulik)

Rys. 1. Przykładowy filtr o średnicy $\varnothing 37$ mm przeznaczony do badania frakcji respirabilnej (fot. K. Pikulik)



Fig. 2. An example of a membrane filter of cellulose esters of the diameter $\varnothing 25$ mm intended for testing the inhaled fraction (photo K. Pikulik)

Rys. 2. Przykładowy filtr membranowy z estrów celulozy o średnicy $\varnothing 25$ mm przeznaczony do badania frakcji wdychalnej (fot. K. Pikulik)

The appliance of GILIAN GilAir3 type was used as an individual aspirator with a built-in flow stabilizer, system of pulsation suppression and a flow disturbance index (Figs 3, 4).

Each time before collecting samples the adjustment of aspirator was made. And each time after collecting samples the flow of air in the aspirator was checked in the plant laboratory [3].



Fig. 3. A set for checking the flow of air in the aspirator together with the aspirator type GilAir3 (photo K. Pikulik)

Rys. 3. Zestaw do sprawdzania przepływu powietrza w aspiratorze wraz z aspiratorem typu GilAir3 (fot. K. Pikulik)

In order to assess the air pollution during the welding process the following chemical substances were tested:

- manganese and its inorganic compounds calculated on Mn – inhaled fraction,
- manganese and its inorganic compounds calculated on Mn – respirable fraction,
- iron oxides calculated on Fe – iron (III) oxide, iron (II) oxide, tri iron tetroxide – inhaled fraction,
- iron oxides calculated on Fe – iron (III) oxide, iron (II) oxide, tri iron tetroxide – respirable fraction.

The above chemical substances were specified based on the following standards:

- PN-Z-04472:2015-10 Ap 1: 2015-12 [6]. Air cleanliness protection. Determination of manganese and its compounds on work stations with the method of flame atomic adsorption spectrometry;
- PN-Z-04469:2015-10 [5]. Air cleanliness protection. Determination of iron oxides in aerosol respirable fraction on work stations with the method of flame atomic adsorption spectrometry.



Fig. 4. Individual aspirator, type GILIAN GilAir3, applied in these tests (photo K. Pikulik)

Rys. 4. Aspirator indywidualny typu GILIAN GilAir3, zastosowany w badaniach (fot. K. Pikulik)

As constant factors in these tests taken were:

- the grade of welded material – non-alloyed construction steel S235JR,
- shielding gas mixture – symbol M21 with the content of Ar + 18% CO₂ acc. PN-EN ISO 14175,
- sheet thickness – 4 mm,
- type of weld – fillet weld,
- type of applied ventilation – natural (gravitational),
- welding electrode diameter – Ø1.2 mm,
- copper coated welding wire applied, classification EN400-G4Si1,
- electrode wire feed – 2.0 m·min⁻¹,
- arc voltage,
- welding appliance – semi-automatic welder make LINCOLN POWERTEC 305C,
- welding method – type MAG (Metal Active Gas),
- sample collection time.

Random, uncontrolled input factors – disturbances include inter alia:

- pollution of welded surfaces,
- fluctuation in the flow of shielding gases mixture;
- drop of welding current strength,
- noise,
- optic radiation.



Fig. 5. Head for collecting inhaled fraction (photo K. Pikulik)
Rys. 5. Głowica do pobierania frakcji wdychalnej (fot. K. Pikulik)



Fig. 6. Head for collecting respirable fraction (photo K. Pikulik)
Rys. 6. Głowica do pobierania frakcji respirabilnej (fot. K. Pikulik)

3. TEST RESULTS

Emissions of manganese and its inorganic compounds calculated on Mn-inhaled fraction were assessed as first chemical substances influencing the air pollution. The data obtained is presented in Table 1. Next, the data was implemented into R software for the purpose of generating a box plot (Fig. 7) and selected statistical parameters were calculated which are presented in Table 2 [1, 2].

Table 1. Manganese and its inorganic compounds – inhaled fraction [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] (own study)
Tabela 1. Mangan i jego związki nieorganiczne – frakcja wdychana [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] (opracowanie własne)

No.	I = 110 A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$	I = 130 A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$	I = 150 A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$
1	0.08	0.11	0.18
2	0.08	0.12	0.17
3	0.09	0.13	0.15
4	0.07	0.11	0.17
5	0.10	0.14	0.16
6	0.09	0.12	0.18
7	0.09	0.14	0.17
8	0.10	0.13	0.15
9	0.08	0.11	0.17
10	0.09	0.12	0.17

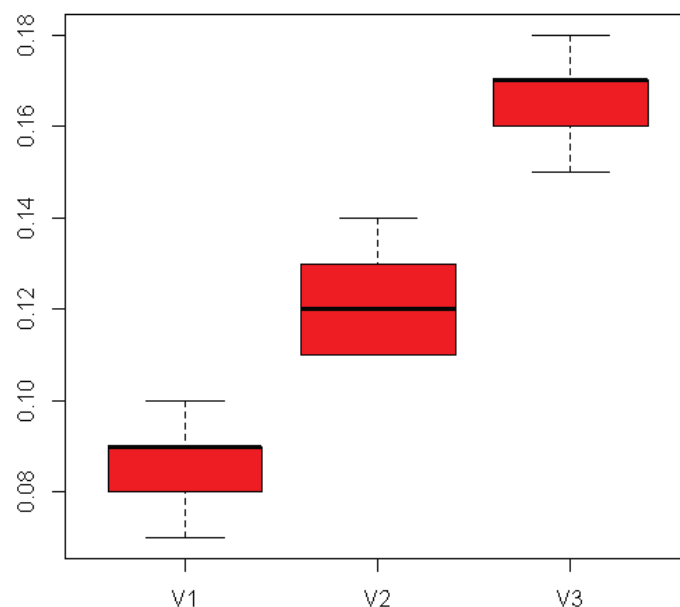


Fig. 7. A box plot generated in R software pertaining to the emission of manganese – inhaled fraction during the welding process; wire diameter – $\varnothing 1.2 \text{ mm}$, wire feed $v = 2.0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. On the vertical axis – volume of manganese emission of inhaled fraction [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]. V1 – for the welding current I = 110 A; V2 – for the welding current I = 130 A; V3 – for the welding current I = 150 A (own study)

Rys. 7. Wykres pudełkowy wygenerowany w programie R, dotyczący emisji manganu – frakcji wdychanej w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2 \text{ mm}$, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; na osi pionowej – wielkość emisji frakcji wdychanej [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$], V1 – dla prądu spawania I = 110 A; V2 – dla prądu spawania I = 130 A; V3 – dla prądu spawania I = 150 A (opracowanie własne)

For measured values of manganese and its inorganic compounds calculated on Mn-inhaled fraction the following statistical parameters were measured using R software for the purpose of analyzing the results obtained:

- Min – minimum value,
- 1stQu. – lower (first) sample quartile (Q_1),
- Median – median ('medial value' Q_2),
- Mean – arithmetic mean,
- 3rdQu. – upper (third) sample quartile (Q_3),
- Max – maximum value,
- IQR – interquartile range,
- R – sample range,
- s – standard deviation,
- d_1 – average deviation from the mean value.

Table 2. A set of selected statistical parameters for measured emissions of manganese and its compounds calculated on Mn-inhaled fraction during the welding process; wire diameter $\varnothing 1.2$ mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, welding current value I: 110 A; 130 A; 150 A (own study)

Tabela 2. Zestawienie wybranych parametrów statystycznych dla zmierzonych emisji manganu frakcji wdychanej w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2$ mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, wartość prądu spawania I: 110 A; 130 A; 150 A (opracowanie własne)

Current I [A]	Min	1stQu.	Median	3rdQu.	Max	IQR	R	s	d_1	Mean
110	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10	0.01	0.03	0.009	0.0076	0.087
130	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14	0.01	0.03	0.011	0.0096	0.123
150	0.15	0.16	0.17	0.17	0.18	0.0075	0.03	0.010	0.0082	0.167

For the purpose of defining a possible dependence between individual values of manganese emissions of inhaled fraction during the welding process, for selected values of the welding current, correlations were calculated using the Pearson's and Spearman's method. It was assumed at the same time that results have a normal distribution. If correlation values are close to 1 or -1 value, then variables are dependent. If correlation values are close to 0 value, then we deal with independent variables. Results are presented in Table 3.

Table 3. Results of correlation between individual values of emissions of manganese and its inorganic compounds calculated on Mn-inhaled fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] during the welding process for individual values I of the welding current; wire diameter $\varnothing 1.2$ mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (own study)

Tabela 3. Wyniki korelacji pomiędzy poszczególnymi wartościami emisji manganu frakcji wdychanej [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] w czasie procesu spawania dla poszczególnych wartości I prądu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2$ mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (opracowanie własne)

	Pearson		Spearman	
110 [A]	0.79		0.83	
130 [A]		-0.55		-0.59
150 [A]				

Another chemical substances influencing the air pollution in the welding process were assessed emission of manganese and its inorganic compounds cal-

culated on Mn-respirable fraction. The data obtained is presented in Table 4, which was also implemented into R software for the purpose of generating a box plot (Fig. 8) and selected statistical parameters were calculated (Table 5) [1, 2].

Table 4. Manganese and its inorganic compounds calculated on Mn-respirable fraction [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] (own study)

Tabela 4. Mangan i jego związki nieorganiczne – frakcja respirabilna [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] (opracowanie własne)

No.	I = 110A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$	I = 130 A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$	I = 150 A; $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$
1	0.06	0.09	0.15
2	0.07	0.11	0.16
3	0.06	0.10	0.14
4	0.07	0.09	0.15
5	0.07	0.11	0.14
6	0.07	0.09	0.16
7	0.07	0.10	0.16
8	0.05	0.11	0.15
9	0.07	0.09	0.15
10	0.06	0.09	0.15

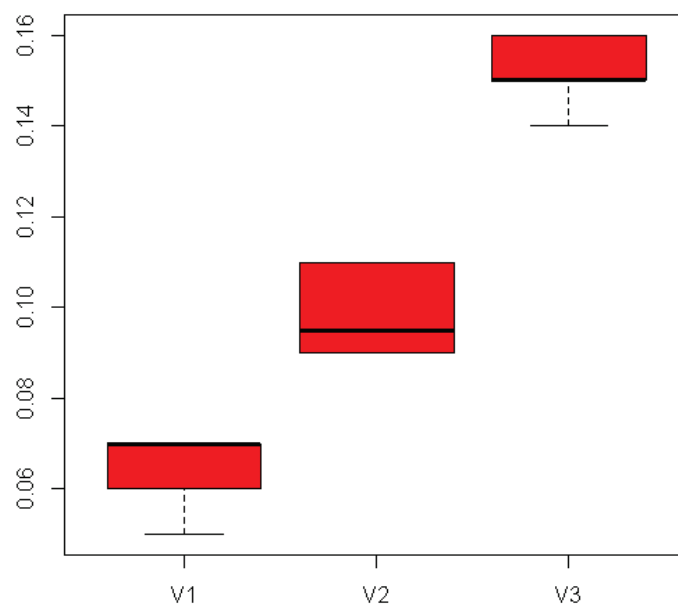


Fig. 8. A box plot generated in R software pertaining to the emission of manganese – respirable fraction during the welding process; wire diameter – $\varnothing 1.2 \text{ mm}$, wire feed $v = 2.0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; on the vertical axis – volume of manganese emission of respirable fraction [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$], V1 – for the welding current I = 110 A, V2 – for the welding current I = 130 A, V3 – for the welding current I = 150 A (own study)

Rys. 8. Wykres pudełkowy, wygenerowany w programie R, dotyczący emisji manganu – frakcji respirabilnej w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2 \text{ mm}$, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; na osi pionowej – wielkość emisji manganu frakcji respirabilnej [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$], V1 – dla prądu spawania I = 110 A, V2 – dla prądu spawania I = 130 A, V3 – dla prądu spawania I = 150 A (opracowanie własne)

As previously, in order to analyze obtained results, the selected statistical parameters were calculated, using R software [1, 2], for measured values of the mass decrement of samples. Above mentioned statistical parameters for the manganese emission of inhaled fraction for selected values of welding current are presented in Table 5.

Table 5. A set of selected statistical parameters for measured emissions of manganese and its compounds calculated on Mn-respirable fraction during the welding process; wire diameter – Ø1.2 mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, welding current value I: 110 A; 130 A; 150 A (own study)

Tabela 5. Zestawienie wybranych parametrów statystycznych dla zmierzonych emisji manganu frakcji respirabilnej w czasie procesu spawania; średnica drutu Ø1,2 mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, wartości prądu spawania I: 110 A; 130 A; 150 A (opracowanie własne)

Current I [A]	Min	1stQu.	Median	3rdQu.	Max	IQR	R	s	d ₁	Mean
110	0.05	0.06	0.070	0.070	0.07	0.010	0.02	0.007	0.006	0.065
130	0.09	0.09	0.095	0.1075	0.11	0.0175	0.02	0.091	0.008	0.098
150	0.14	0.15	0.150	0.1575	0.16	0.0075	0.02	0.007	0.005	0.151

For the purpose of defining a possible dependence between individual values of manganese emission of respirable fraction during the welding process, for selected values of the welding current, as previously, correlations were calculated using the Pearson's and Spearman's method. Results are presented in Table 6.

Table 6. Results of correlation between individual values of emissions of manganese and its inorganic compounds calculated on Mn-respirable fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] during the welding process for individual values I of the welding current; wire diameter – Ø1.2 mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (own study)

Tabela 6. Wyniki korelacji pomiędzy poszczególnymi wartościami emisji manganu frakcji respirabilnej [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] w czasie procesu spawania dla poszczególnych wartości I prądu spawania; średnica drutu Ø1,2 mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (opracowanie własne)

	Pearson		Spearman	
110 [A]	-0.17		-0.07	
130 [A]				
150 [A]		-0.13		-0.11

Another chemical substances influencing the air pollution, which were assessed, included iron oxides calculated on Fe-iron (III) oxide, iron (II) oxide, tri iron tetroxide – inhaled fraction. Results obtained are presented in Table 7. Next, the data was implemented into R software for the purpose of generating a box plot (Fig. 9) and selected statistical parameters were calculated which are presented in Table 8.

For the purpose of defining a possible dependence between individual values of iron oxides emission of inhaled fraction during the welding process, for selected values of the welding current, as previously, correlations were calculated using the Pearson's and Spearman's method. It was assumed at the same time that results have a normal distribution. Results are presented in Table 9.

Table 7. Iron oxides – inhaled fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] (own study)

Tabela 7. Tlenki żelaza – frakcja wdychana [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] (opracowanie własne)

No.	I = 110 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$	I = 130 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$	I = 150 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$
1	1.17	1.27	1.54
2	1.19	1.24	1.50
3	1.15	1.29	1.49
4	1.18	1.23	1.51
5	1.16	1.30	1.54
6	1.21	1.25	1.58
7	1.20	1.29	1.55
8	1.19	1.28	1.49
9	1.18	1.24	1.54
10	1.16	1.25	1.45

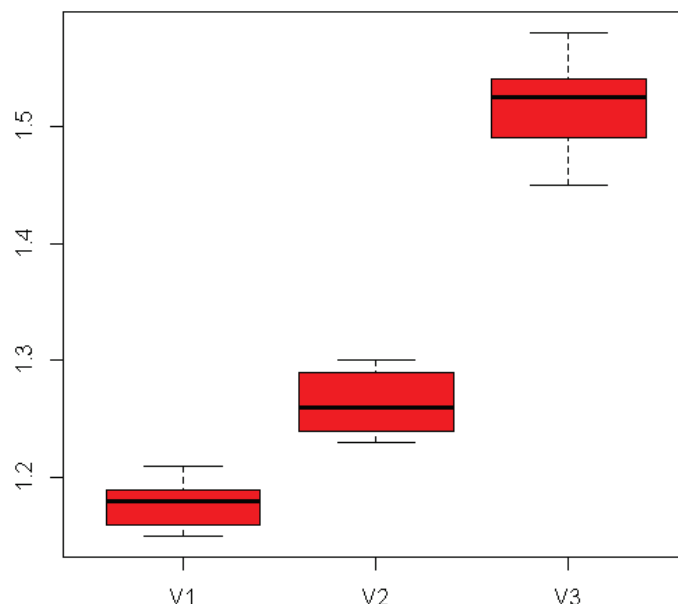


Fig. 9. A box plot generated in R software pertaining to the emission of iron oxides – inhaled fraction during the welding process; wire diameter – $\varnothing 1.2 \text{ mm}$, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; on the vertical axis – volume of iron oxides emission of inhaled fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$], V1 – for the welding current $I = 110 \text{ A}$, V2 – for the welding current $I = 130 \text{ A}$, V3 – for the welding current $I = 150 \text{ A}$ (own study)

Rys. 9. Wykres pudełkowy wygenerowany w programie R, dotyczący emisji tlenków żelaza – frakcji wdychanej – w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2 \text{ mm}$, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; na osi pionowej – wielkość emisji tlenków żelaza frakcji wdychanej [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$], V1 – dla prądu spawania $I = 110 \text{ A}$, V2 – dla prądu spawania $I = 130 \text{ A}$, V3 – dla prądu spawania $I = 150 \text{ A}$ (opracowanie własne)

Table 8. A set of selected statistical parameters for measured emissions of iron oxides and its compounds calculated on Fe-inhaled fraction during the welding process; wire diameter – Ø1.2 mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, welding current value I: 110 A; 130 A; 150 A (own study)

Tabela 8. Zestawienie wybranych parametrów statystycznych dla zmierzonych emisji tlenków żelaza – frakcja wdychalna w czasie procesu spawania; średnica drutu Ø1,2 mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, wartość prądu spawania I: 110 A; 130 A; 150 A (opracowanie własne)

Current I [A]	Min	1stQu.	Median	3rdQu.	Max	IQr	R	s	d ₁	Mean
110	1.15	1.163	1.180	1.190	1.21	0.0275	0.06	0.019	0.015	1.179
130	1.23	1.242	1.260	1.288	1.30	0.0450	0.07	0.025	0.022	1.264
150	1.45	1.492	1.525	1.540	1.58	0.0475	0.13	0.037	0.031	1.519

Table 9. Results of correlation between individual values of emissions of iron oxides and its compounds calculated on Fe-inhaled fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] during the welding process for individual values I of the welding current; wire diameter – Ø1.2 mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (own study)

Tabela 9. Wyniki korelacji pomiędzy poszczególnymi wartościami emisji tlenków żelaza – frakcji wdychalnej [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] – w czasie procesu spawania dla poszczególnych wartości I prądu spawania; średnica drutu Ø1,2 mm, posuw $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (opracowanie własne)

	Pearson		Spearman	
110 [A]	- 0.29		-0.26	
130 [A]		0.09		0.08
150 [A]				

The last chemical substances, which were assessed, were iron oxides calculated on Fe-iron (III) oxide, iron (II) oxide, tri iron tetroxide – respirable fraction. The data obtained is presented in Table 10. These data were also implemented into R software in order to generate a box plot (Fig. 10) and selected statistical parameters were calculated (Table 11).

Table 10. Iron oxides – respirable fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] (own study)

Tabela 10. Tlenki żelaza i jego związki nieorganiczne – frakcja respirabilna [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$] (opracowanie własne)

No.	I = 110 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$	I = 130 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$	I = 150 A; $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$
1	0.93	1.07	1.38
2	0.91	1.05	1.34
3	0.90	1.11	1.35
4	0.94	1.09	1.39
5	0.95	1.13	1.37
6	0.96	1.06	1.43
7	0.94	1.10	1.40
8	0.95	1.09	1.34
9	0.95	1.06	1.42
10	0.94	1.09	1.36

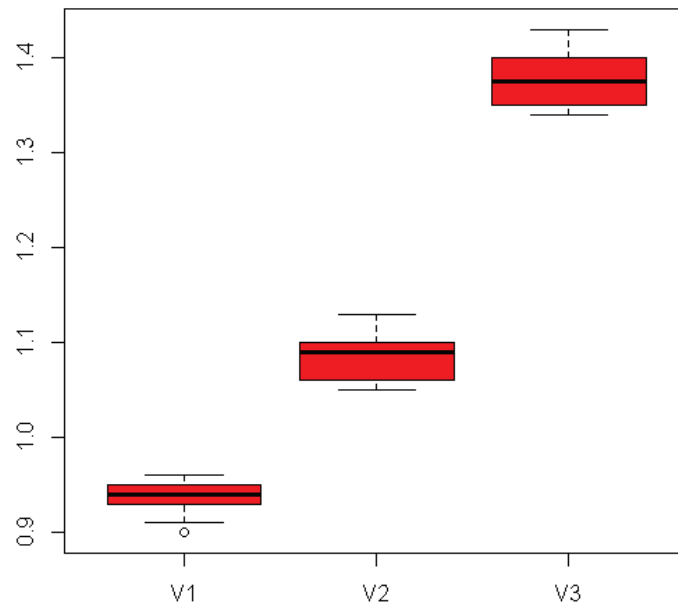


Fig. 10. A box plot generated in R software pertaining to the emission of iron oxides – respirable fraction during the welding process; wire diameter – $\varnothing 1.2$ mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; on the vertical axis – volume of iron oxides emission of respirable fraction [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$], V1 – for the welding current $I = 110$ A, V2 – for the welding current $I = 130$ A, V3 – for the welding current $I = 150$ A (own study)

Rys. 10. Wykres pudełkowy, wygenerowany w programie R, dotyczący emisji tlenków żelaza – frakcja respirabilna – w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2$ mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; na osi pionowej – wielkość emisji tlenków żelaza frakcji respirabilnej [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$], V1 – dla prądu spawania $I = 110$ A, V2 – dla prądu spawania $I = 130$ A, V3 – dla prądu spawania $I = 150$ A (opracowanie własne)

Table 11. A set of selected statistical parameters for measured emissions of iron oxides and its compounds calculated on Fe-respirable fraction during the welding process; wire diameter – $\varnothing 1.2$ mm; wire feed $v = 2.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, welding current value I : 110 A; 130 A; 150 A (own study)

Tabela 11. Zestawienie wybranych parametrów statystycznych dla zmierzonych emisji tlenków żelaza – frakcji respirabilnej – w czasie procesu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2$ mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, wartości prądu spawania I : 110 A; 130 A; 150 A (opracowanie własne)

Current I [A]	Min	1stQu.	Median	3rdQu.	Max	IQr	R	s	d _l	Mean
110	0.90	0.932	0.940	0.950	0.96	0.017	0.06	0.018	0.014	0.937
130	1.05	1.062	1.090	1.097	1.13	0.035	0.08	0.025	0.020	1.085
150	1.34	1.353	1.375	1.397	1.43	0.045	0.09	0.031	0.026	1.378

For the purpose of defining a possible dependence between individual values of iron oxides emission of respirable fraction during the welding process, for selected values of the welding current, as previously, correlations were calculated using the Pearson's and Spearman's method. Results are presented in Table 12.

Table 12. Results of correlation between individual values of emissions of iron oxides and its compounds calculated on Fe-respirable fraction [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] during the welding process for individual values I of the welding current; wire diameter – $\varnothing 1.2$ mm, wire feed $v = 2.0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (own study)

Tabela 12. Wyniki korelacji pomiędzy poszczególnymi wartościami emisji tlenków żelaza – frakcji respirabilnej [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$] – w czasie procesu spawania dla poszczególnych wartości prądu spawania; średnica drutu $\varnothing 1,2$ mm, posuw drutu $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (opracowanie własne)

	Pearson		Spearman	
110 [A]	-0.01		-0.08	
130 [A]		-0.27		-0.16
150 [A]				

4. SUMMARY

After the analysis of obtained test results for the air pollution emissions during the welding process the following conclusions can be formulated:

- along with the increase of the welding current, increases also the average value of manganese emission of inhaled fraction – from the value of $0.087 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 110 \text{ A}$) to the value of $0.167 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 150 \text{ A}$) – Table 2;
- for manganese emission of inhaled fraction no outliers were noted (Fig. 8);
- there is a strong correlation between the values of manganese emissions of inhaled fraction for individual welding currents (Table 3);
- along with the increase of the welding current, increases also the average value of manganese emission of respirable fraction – from the value of $0.065 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 110 \text{ A}$) to the value of $0.151 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 150 \text{ A}$);
- for manganese emission of respirable fraction no outliers were noted (Fig. 8);
- practically no correlation exists between values of manganese emissions of respirable fraction for individual welding currents (Table 6);
- along with the increase of the welding current, increases also the average value of iron oxides emission of inhaled fraction – from the value of $1.179 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 110 \text{ A}$) to the value of $1.519 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 150 \text{ A}$) – Table 8;
- for iron oxides emission of inhaled fraction no outliers were noted (Fig. 9);
- there is a certain correlation between values of iron oxides emission of inhaled fraction, especially for welding currents $I = 110 \text{ A}$ and $I = 130 \text{ A}$ (Table 9);
- along with the increase of the welding current, increases also the average value of iron oxides emission of respirable fraction – from the value of $0.937 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 110 \text{ A}$) to the value of $1.378 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (for $I = 150 \text{ A}$) – Table 11;
- for iron oxides emission of respirable fraction no outliers were noted (Fig. 10);
- there is a certain correlation between values of iron oxides emission of respirable fraction, especially for welding currents $I = 130 \text{ A}$ and $I = 150 \text{ A}$ (Table 12);
- R sample range of obtained results for respirable fraction is lower than for inhaled fraction.

LITERATURE

- [1] BIECEK P.: Przewodnik po pakiecie R. Oficyna Wydawnicza GIS Wrocław, 2017.
- [2] CRAWLEY M.: The R Book. Wiley-Blackwell, 2012.
- [3] MATUSIAK J., WYCIŚLIK J.: Zdrowie i bezpieczeństwo przy produkcji spawalniczej. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa 3, 2009.
- [4] PN-Z-04008-7:2002 + Az 1:2004. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek w środowisku pracy i interpretacja wyników.
- [5] PN-Z-04469:2015-10. Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie tlenków żelaza we frakcji respirabilnej aerozolu na stanowiskach pracy metodą płomieniowej adsorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [6] PN-Z-04472:2015-10 + PN-Z-04472:2015-10/Ap 1:2015-12. Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie manganu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniowej adsorpcyjnej spektrometrii atomowej.

WPŁYW PRĄDU SPAWANIA NA EMISJĘ ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA

Streszczenie: W artykule przedstawiono analizę statystyczną wpływu prądu spawania na emisję zanieczyszczeń powietrza. Omówiono warunki badań oraz budowę stanowiska badawczego. Analizę statystyczną wykonano w oparciu o program R.

Słowa kluczowe: proces spawania, stan jakości powietrza, frakcja wdychana, frakcja respirabilna, parametry spawania

Magda CZYŻEWSKA¹, Julia HERNET², Klaudiusz MIGAWA³

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MATERIAŁÓW NAPEŁNIANYCH

Streszczenie: Rozwój technologiczny powoduje wzrost zapotrzebowania na innowacyjne tworzywa polimerowe. Do produkcji elementów tworzywowych wprowadzane są środki pomocnicze, za pomocą których poprawia się właściwości mechaniczne oraz reologiczne. Otrzymywane w ten sposób materiały zaliczane są do grupy kompozytów. Celem artykułu jest ocena zmian właściwości reologicznych tworzyw napelnianych w stosunku do rodzaju oraz ilości stosowanego środka modyfikującego. Wykonano analizę zmian masowego oraz objętościowego współczynnika szybkości płynięcia dla kompozytu polipropylenu w zależności od temperatury.

Słowa kluczowe: kompozyty polipropylenu, MVR, MFR, napelniacze, reologia, tworzywa polimerowe

1. WSTĘP

Tworzywa polimerowe to jedna z popularniejszych grup materiałów używanych w budownictwie, przemyśle, produkcji żywności czy medycynie. Produkcja polimerów rośnie w skali światowej, zastępując z sukcesem materiały konwencjonalne, takie jak metal, szkło czy papier. Energiczny rozwój produkcji tworzyw polimerowych jest wynikiem, w szczególności, ich konkurencyjnej ceny w odniesieniu do innych materiałów konstrukcyjnych oraz korzystnego ekobilansu. Otrzymywanie i stosowanie materiałów polimerowych jest powiązane ze zmniejszeniem zużycia energii w odniesieniu do materiałów klasycznych – metalu, szkła, papieru. Technologie tworzyw polimerowych zapewniają mniejszą emisję szkodliwych gazów, więc mniej zanieczyszczają powietrza. Ponadto w porównaniu z wyżej wymienionymi materiałami mają mniejszy wpływ na zanieczyszczenie wód [3, 8, 10].

Dziedzina wytwarzania nowych rodzajów tworzyw polimerowych i kompozytów rozwija się bardzo szybko, jednak cały czas trwają badania w obrębie chemii, fizykochemii, a także technologii tych materiałów, które mają na celu wyszukiwanie nowych metod ich otrzymywania, zapewniając jednocześnie poprawienie ich właściwości. Przez coraz większy popyt na polimery wzrasta jednocześnie ilość zużytych wytworów, co skutkuje ogromnym problemem z ich zagospodarowaniem [1, 4, 9].

¹ inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

² mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

³ dr hab. inż. Klaudiusz MIGAWA, prof. UTP, UTP Bydgoszcz, e-mail: klaudm@utp.edu.pl

Wraz z rozwojem produkcji tworzyw polimerowych wzrasta jednocześnie ilość odpadów, co powoduje ogromny problem ekologiczny nie tylko w Polsce, ale i na świecie. Materiały polimerowe stanowią około 10% masy odpadów komunalnych oraz prawie 30% udziału objętościowego. W najbliższych kilku latach prognozuje się 3% wzrost zapotrzebowania na tworzywa sztuczne w Europie w skali roku, a na świecie aż o 5%. W ostatnim czasie zwiększyło się zatem zainteresowanie problematyką negatywnego oddziaływania środowiska na procesy starzeniowe tworzyw polimerowych [1, 7].

Wszechstronność zastosowań materiałów polimerowych jest głównym czynnikiem powszechności i masowości stosowania ich w różnych dziedzinach życia. Ze względu na różnorodność zastosowań tworzyw polimerowych czyste homo- lub kopolimery mogą mieć problem z zaspokojeniem wymagań konsumentów. Dodawanie różnych środków pomocniczych pomaga dostosować właściwości polimerów do warunków użytkowania. Mieszaninę polimeru i środków pomocniczych nazywamy tworzywem sztucznym [3, 9].

Tworzywa sztuczne z dodatkiem środków pomocniczych cieszą się ogromnym zainteresowaniem nauki i przemysłu. Rozwój techniczny sprawia, że wzrasta popyt na nowe materiały polimerowe. Do produkcji przemysłowej wprowadza się zmodyfikowane polimery o niezmienionej budowie chemicznej. Modyfikację polimerów wykonuje się w celu poprawienia ich właściwości mechanicznych, trybologicznych, termodynamicznych, elektrycznych, reologicznych oraz odporności cieplnej. Jednym ze sposobów ich modyfikacji jest napełnianie, a otrzymane w ten sposób materiały zaliczane są do szerszej klasy kompozytów [5, 6].

2. OBIEKT BADAŃ

Badaniom poddano trzy kompozyty polipropylenu w kolorze naturalnym w postaci granulek [2]:

- Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX – niepalniony bezhalogenowo do klasy UL93 V0,
- Reslen PPH10 GF30 V0HF NT 1A000 – niepalniony bezhalogenowo do klasy UL94 V0, zawierający 30% włókna szklanego,
- Reslen PPH10 T40 NT 1A0000 – zawierający 40% napełniacza mineralnego.

Każdy z badanych kompozytów zawiera przeciwutleniacze. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości badanych materiałów, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości, wydłużenie przy zerwaniu, gęstość, a także masowy wskaźnik szybkości płynięcia zbadany w temperaturze 230°C.

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów (opracowanie własne)

Table 1. Selected materials properties (own study)

Właściwości	RESLEN PPH10 T40 NT 1A0000	RESLEN PPH10 GF30 V0HF NT 1A0000EX	RESLEN PPC1 V0HF NT 1A0000EX
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	23	75	20
Wydłużenie przy zerwaniu	35%	2%	–
Moduł sprężystości [MPa]	2500	7500	1400
Temperatura ugięcia pod obciążeniem [°C]	73	130	57
Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	160	165	147
Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,25	1,34	1,05
Masowy współczynnik szybkości płynięcia (MFR) [g/10 min]	10	6	1
Skurcz wzłużny [%]	1,10-1,25	0,55-0,65	-
Skurcz poprzeczny [%]	1,20-1,40	1,25-1,40	-

3. METODYKA BADAŃ

Badania zostały przeprowadzone za pomocą plastometru firmy Zwick/Roell oraz wagi laboratoryjnej. Plastometr wyposażony jest w tłokowy przetwornik przemieszczania, dzięki czemu stop polimeru wytłaczany jest w określonych odstępach. Informacje o postępach w badaniach wyświetlane są w oprogramowaniu firmy Zwick/Roell, w związku z tym można na bieżąco kontrolować przebieg testów.

W czasie topienia badanego materiału przy jednakowym rozkładzie gęstości można skorzystać z gęstości w stanie stopu do wyznaczenia wartości masowego współczynnika szybkości płynięcia (MFR) na podstawie przekształcenia objętościowego współczynnika szybkości płynięcia (MVR). Aby wyznaczyć MFR, wyznaczono masę poszczególnych odcinków stopu tworzywa polimerowego za pomocą wagi laboratoryjnej i obliczono jego wartość. Badania przeprowadzono za pomocą plastometru dla następujących wartości parametrów:

- obciążenie na poziomie 2,16 kg,
- temperatura początkowa 200°C.

Badania przeprowadzono w czterech różnych temperaturach: 200, 220, 240 i 260°C dla trzech tworzyw polimerowych. Kompozyty polipropylenu użyte do badania były przechowywane w miejscu suchym i zacienionym. Materiał dzielony był na 7 odcinków w odstępach 10-sekundowych.

4. WYNIKI BADAŃ

Każda z próbek została poddana badaniu masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia w czterech różnych temperaturach przy tym samym obciążeniu. Ze względu na bardzo niski masowy wskaźnik szybkości płynięcia w pierwszej próbce, tj. Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX, w temperaturze 200°C nie udało się go zbadać. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

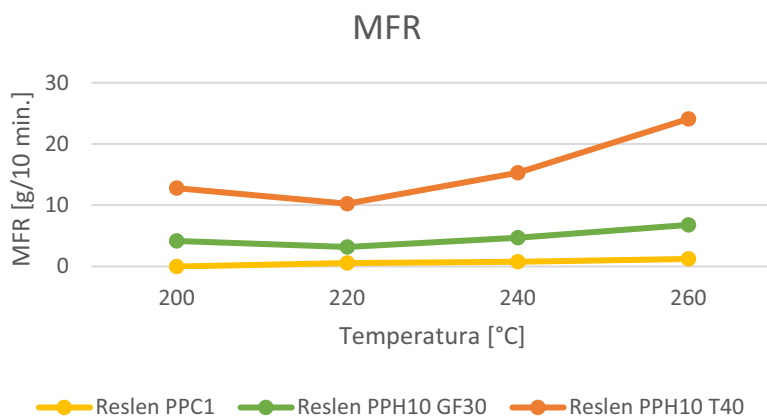
pierwszej próbki zgodnie z kartą charakterystyki tworzywa polimerowego w temperaturze 230°C wynosi 1 cm³/10 min. Badanie wykazało, że w temperaturze 240°C wyniósł 0,79 cm³/10 min, a w temperaturze 260°C – 1,23 cm³/10 min.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia drugiej próbki, tj. Reslen PPH10 GF30 V0HF NT 1A000, w temperaturze 230°C wynosi 6 g/10 min. Badanie w laboratorium wykazało, że w temperaturze 240°C wyniósł 4,72 g/10 min, a w temperaturze 260°C – 6,79 g/10 min.

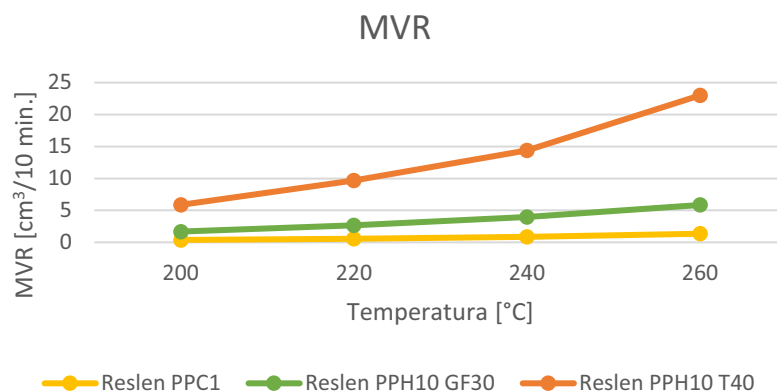
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia trzeciej próbki, tj. Reslen PPH10 T40 NT 1A0000, w temperaturze 230°C wynosi 10 g/10 min. Badanie w laboratorium wykazało, że w temperaturze 200°C wyniósł 12,81 g/10 min, w temperaturze 220°C – 10,26 g/10 min, w temperaturze 240°C – 15,31 g/10 min, a w temperaturze 260°C – 24,11 g/10 min.

W przypadku objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia wszystkich badanych tworzyw polimerowych można zauważyć zależność liniową MVR w stosunku do temperatury.

Analizując poniższe wykresy (rys. 1 i 2), zauważa się, że tworzywo Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX charakteryzuje się najniższym masowym i objętościowym wskaźnikiem szybkości płynięcia, natomiast najwyższym – Reslen PPH10 T40 NT 1A0000. Połączenie tworzywa polimerowego z włóknem szklanym powoduje wzrost obu wskaźników, jednak napelnacz w formie talku generuje najwyższe wskaźniki spośród badanych. Dodatek 30% włókna szklanego skutkuje nawet czterokrotnym wzrostem objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia przy temperaturze 260°C i ponad pięciokrotnym dla masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Z kolei 40% talku w tworzywie sprawia, że wskaźniki te gwałtownie rosną, osiągając masowy wskaźnik szybkości płynięcia o wartości 24,11 g/10 min.



Rys. 1. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia wszystkich tworzyw (opracowanie własne)
Fig. 1. Melt mass-Flow Rate of all materials (own study)



Rys. 2. Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia wszystkich tworzyw (opracowanie własne)
Fig. 2. Melt Volume-flow Rate of all materials (own study)

Analiza masowego wskaźnika szybkości płynięcia pierwszego tworzywa, Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX, wskazuje, że następuje liniowy wzrost w przypadku zwiększania temperatury badania. Natomiast pozostałe dwa tworzywa polimerowe wykazują niewielki spadek w temperaturze 220°C.

Dodatkowo porównując wartości zawarte w kartach charakterystyki tworzyw polimerowych, dotyczące masowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 230°C, z wartościami otrzymanymi na podstawie przeprowadzonych badań, można zauważyć, że w przypadku badania dwóch pierwszych tworzyw otrzymane wyniki charakteryzują się niższymi wartościami, z kolei tworzywo Reslen PPH10 T40 NT 1A0000 wykazuje wyższe wartości rozpatrywanych wskaźników.

5. PODSUMOWANIE

Wartości masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia decydują o przetwarzalności tworzywa. W przypadku przetwarzania tworzyw polimerowych metodą wytłaczania stosuje się materiały o niższej wartości tych wskaźników, przy wtryskiwaniu tworzyw wskaźniki te powinny mieć natomiast wyższą wartość.

Przeprowadzenie badań miało na celu ocenę zmiany właściwości reologicznych tworzyw polimerowych w odniesieniu do rodzaju środka modyfikującego. Badania przeprowadzone w laboratorium polegały na wyznaczeniu wartości objętościowego oraz masowego wskaźnika szybkości płynięcia za pomocą maszyny Zwick/Roell oraz wagi laboratoryjnej. Dwie z badanych próbek zostały uniepalnione bezhalogenowo do klasy UL94 V0, dodatkowo jedna z nich została wzmocniona włóknem szklanym w udziale 30%, w trzeciej próbce zastosowano do jej modyfikacji dodatek w ilości 40% talku.

Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że zastosowanie dodatków powoduje zwiększenie wartości obu badanych wskaźników szybkości płynięcia w odniesieniu do próbki bez tych dodatków (powodując nawet pięciokrotny wzrost ich wartości). Wszystkie trzy próbki najwyższe wartości badanych wskaźników osiągają w temperaturze 260°C, z kolei najniższe wartości objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 200°C, a masowego wskaźnika szybkości płynięcia w temperaturze 200°C dla tworzywa Reslen PPC1 V0HF NT 1A0000EX i 220°C dla dwóch pozostałych materiałów. Największe wartości rozpatrywanych wskaźników, niezależnie od temperatury badania, wykazuje tworzywo wzbogacone o 40% talku.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stosując napelniacze można poprawić właściwości reologiczne tworzyw polimerowych. Wśród badanych próbek najlepszym materiałem okazał się polimer z dodatkiem talku. Próbka ta zawierała aż 40% środka napelniającego, co spowodowało kilkukrotny wzrost objętościowego, jak i masowego wskaźnika płynięcia w odniesieniu do próbki bez tego dodatku.

LITERATURA

- [1] GRUIN I.: Materiały polimerowe. Wydawnictwa Naukowe PWN Warszawa, 2003.
- [2] Karta charakterystyki produktów, PoliMarky, 2018.
- [3] KONTOPOULOU M.: Applied polymer rheology polymeric fluids with industrial applicationse. A John Wiley & Sons, INC. Publication, 2012.
- [4] KWIECIEŃ A.: Wpływ miary odkształcenia rozciąganego polimeru na parametry modelu reologicznego. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska 58(3/4), 2011, 381–388.
- [5] OZIMINA D., MADEJ M.: Tworzywa sztuczne i materiały kompozytowe. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej Kielce, 2014.
- [6] PACANA A., RADWAŃSKI R., WOŹNY A., ŚMIECHOWSKI M.: Koncepcja oceny jakości modyfikowanych tworzyw sztucznych o kontrolowanej reologii. Przemysł Chemiczny 96(2), 2017, 415–417.
- [7] RABEK J.F.: Współczesna wiedza o polimerach. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 2008.
- [8] STABIK J.: Wybrane problem reologii uplastycznionych polimerów napelnionych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice, 2004.
- [9] WILCZYŃSKI K.: Wyznaczanie krzywych lepkości na podstawie ograniczonej liczby pomiarów reometrycznych. Polimery 62(6), 2017.
- [10] ŻUCHOWSKA D.: Polimery Konstrukcyjne. Wprowadzenie do technologii i stosowania. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1995.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FILLED MATERIALS

Summary: Technological development means that the demand for innovative polymeric materials is growing. For the production of plastic elements, auxiliary measures are introduced, by means of which mechanical properties are improved, such as and rheological. The materials obtained in this way are included in the group of composites. The aim of this work is to evaluate changes in rheological properties of plastics in relation to the type and amount of the modifying agent used. The above-mentioned goal will be realized by means of analysis of mass changes and volumetric melt flow rate for a polypropylene composite depending on the temperature.

Key words: polypropylene composites, MVR, MFR, fillers, rheology, polymeric materials

Julia HERNET¹, Magda CZYŻEWSKA², Agnieszka SOŁTYSIAK³

**WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE ADSORBENTÓW
NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU ORAZ DWUTLENKU
TYTANU Z DWUTLENKIEM MANGANU**

Streszczenie: Adsorpcja to jeden z najistotniejszych procesów międzyfazowych zachodzących na powierzchniach substancji. Na podstawie pomiaru adsorpcji można określić właściwości sorpcyjne materiałów. Dokładne zbadanie właściwości sorpcyjnych pozwala na sprecyzowanie dalszego zastosowania danego materiału. Substancje o właściwościach sorpcyjnych znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i elektroenergetycznym, w budowie maszyn i pojazdów, są także stosowane w ochronie środowiska naturalnego. W pracy przedstawiono badania właściwości sorpcyjnych materiałów na bazie TiO₂, które można wykorzystać w procesach oczyszczania wody. Pomiary przeprowadzono metodą spektrofotometryczną; wykorzystano: spektroskopię w podczerwieni (IR), termogravimetrię (TGA), badania adsorpcyjne oraz metodę mikroskopową.

Słowa kluczowe: adsorpcja, spektroskopia, właściwości sorpcyjne, dwutlenek tytanu, dwutlenek manganu

1. WPROWADZENIE

Sorpcja to zjawisko, w którym sorbat jest pochłaniany przez sorbent. W procesie sorpcji następuje obniżanie energii powierzchniowej przez pochłanianie cząsteczek jednej fazy przez drugą. Pojęcie sorpcja obejmuje: adsorpcję oraz absorpcję. Sorpcją określa się jednoczesne zachodzenie obu procesów. Główną różnicą pomiędzy tymi zjawiskami jest miejsce zachodzenia procesu. Adsorpcja zachodzi powierzchniowo, natomiast absorpcja dotyczy pochłaniania wewnątrz masy substancji [4–6, 8].

Sorbenty to substancje stosowane głównie w procesach zatrzymywania zanieczyszczeń, a także ich neutralizacji – zarówno wewnątrz substancji, np. cieczy (absorpcja), oraz działając powierzchniowo (adsorpcja) [10]. Sorbenty ze względu na pochodzenie można podzielić na: organiczne, nieorganiczne oraz chemiczne [4–6, 8, 10]. Adsorpcja to powierzchniowe gromadzenie się adsorbatu na granicach faz: ciecz – gaz, ciecz – ciecz, ciało stałe – gaz, ciało stałe – ciecz. Procesy adsorpcyjne można podzielić na: fizyczne – występują, gdy pomiędzy cząsteczkami adsorbatu a powierzchnią adsorbentu są obecne siły Van der Waalsa – oraz chemiczne (inaczej nazywana chemisorpcją) – w tym procesie najczęściej występują wiązania kowalencyjne [4–6, 8].

¹ mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

² inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

³ mgr inż. Agnieszka SOŁTYSIAK, UTP Bydgoszcz, e-mail: agnieszka.soltysiak@utp.edu.pl

Istotnym pojęciem z zakresu tribologii jest istnienie na powierzchni materiału warstwy granicznej. Jest to uporządkowana, kilkucząsteczkowa, bardzo cienka warstwa cieczy smarującej, znajdująca się w zasięgu niewysyconych sił powierzchni elementu smarowanego (np. powierzchni elementów łożysk ślizgowych: czopa i panewki). Ważną rolę w połączeniu cząsteczek warstwy granicznej z powierzchnią ciała stałego odgrywa proces adsorpcji zarówno fizycznej, jak i chemicznej. Zachodzenie reakcji chemicznych pomiędzy cząsteczkami czynnika smarującego a powierzchnią elementu smarowanego powoduje tworzenie znacznie trwalszej i odporniejszej na przerwanie warstwy smaru (oleju lub smaru plastycznego).

Innym bardzo ważnym pojęciem stosowanym do opisu strukturalnej budowy materiałów, z których wytwarzane są elementy maszyn i urządzeń, jest warstwa wierzchnia. Jest to zewnętrzna warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią elementu oraz częścią materiału w głąb od jego powierzchni. Wykazuje ona odmienne cechy fizyczne oraz chemiczne w stosunku do cech rdzenia materiału. Zjawisko adsorpcji w istotny sposób może wpływać na trwałość elementów maszyn w trakcie ich eksploatacji, przyczyniając się do zwiększenia intensywności procesów zużycia warstwy wierzchniej metalowych elementów maszyn. Na powierzchni elementów maszyn tworzą się tlenki w wyniku procesu adsorpcji, które następnie są usuwane pod wpływem działania sił tarcia. Ten proces powoduje powstawanie powierzchniowych ubytków materiału. Następuje to w przypadku, gdy intensywność tworzenia warstewek tlenu jest większa od intensywności niszczenia powierzchni materiału przez proces ścierania.

W pracy przedmiotem badań są właściwości sorpcyjne takich substancji, jak dwutlenek tytanu oraz dwutlenek tytanu z dwutlenkiem manganu. Substancje te mają szerokie zastosowanie w technice. Są to składniki sensorów kontrolujących parametry pracy silników spalinowych – sonda lambda, sensory wilgoci, niskotemperaturowe sensory zawartości tlenu. Stosowane są także do wytwarzania światłowodów oraz ogniw słonecznych. Adsorbenty tego typu znajdują również zastosowanie w procesie neutralizacji substancji ropopochodnych, które dostają się do środowiska naturalnego w wyniku wycieków z urządzeń przeznaczonych do ich transportu i magazynowania. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych materiałów na bazie TiO_2 , które można wykozystać w procesach oczyszczania wody.

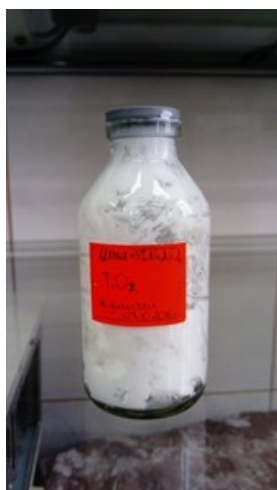
2. ADSORBENTY NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU

Adsorbenty można podzielić ze względu na różne ich cechy. Jedną z najistotniejszych jest ich porowatość. Adsorbenty dzieli się zatem na: mikroporowate – rozmiary porów poniżej 2,0 nm, mezoporowate – rozmiary porów od 2,0 nm do 50 nm, makroporowate – rozmiary porów powyżej 50 nm. Pory w adsorbentach mają wpływ na ilość zaadsorbowanej substancji. Kluczowe znaczenie ma także ich kształt, stąd wyróżnia się adsorbenty o porach [9]: rurkowych, butelkowych, kałamarzowych. W procesach rozdzielania mieszanin najczęściej stosowanymi adsorbentami są węgiel aktywny oraz żele krzemionkowe. Ich charakterystyczną cechą, tak jak wszystkich adsorbentów porowatych, jest duża powierzchnia właściwa, w przeciwieństwie do adsorbentów nieporowatych [6].

Współcześnie poszukuje się adsorbentów o jak najlepszej wydajności, a także nieszkodliwych dla środowiska. Dwutlenek tytanu to związek o bardzo dobrych właściwościach półprzewodnikowych. Jest to fotokatalizator często wykorzystywany w procesach oczyszczania wody ze związków zarówno pochodzenia organicznego, jak i nieorganicznego. Jednym z przykładów zastosowania dwutlenku tytanu jest użycie tego związku do usunięcia jonów kadmu w procesie fotoredukcji i adsorpcji w roztworze. Zastosowanie tego typu rozwiązań zyskało sporą popularność w metodach ochrony środowiska. Dwutlenek tytanu okazał się świetnym związkiem także w procesach usuwania innych metali ciężkich. W wyniku badań kinetycznych i równowagowych określono właściwości substancji zawierających cząsteczki zarówno dwutlenku tytanu, jak i dwutlenku krzemu. Stwierdzono wysoką pojemność adsorpcyjną względem barwników, która związana jest z dużą powierzchnią właściwą. Zdecydowanie cząsteczki zawierające wymienione wyżej nanostruktury charakteryzowały się największą skutecznością usuwania kationów cząsteczek barwników występujących w ściekach [2, 9].

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH SUBSTANCJI

Celem badań była charakterystyka oraz określenie właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu, a także ich ocena. Zakres badań obejmował charakterystykę sorbentów metodami termograwimetrycznymi oraz spektroskopii w podczerwieni oraz mikroskopową. Do badań zastosowano materiały pochodzące z Przykarpackiego Uniwersytetu Narodowego im. Wasyla Stefanyka w Iwano-Frankiwsku, przedstawione na rysunkach 1 oraz 2.



Rys. 1. Związek TiO_2 (opracowanie własne)
Fig. 1. TiO_2 compound (own study)



Rys. 2. Związek $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)
Fig. 2. $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ compound (own study)

4. WYNIKI BADAŃ

Oznaczenie ilości wody w sorbentach prowadzono przez 2 tygodnie. Wyjściowo próbki TiO_2 i $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ miały postać pasty. Próbkę osuszano na szalkach Petriego pod wpływem powietrza atmosferycznego w temperaturze około 22°C . Obliczenia ubytku procentowego wody w próbkach wykonano według wzoru:

$$M = (M_p - M_k) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- M – ubytek procentowy wody w próbkach,
- M_p – masa początkowa próbki,
- M_k – masa końcowa próbki.

Masa pustych szalek wynosiła odpowiednio: 45,9361 g dla TiO_2 oraz 45,9598 g dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$. Zmiany mas próbek podczas badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Rozkład mas w próbkach w czasie dwóch tygodni (opracowanie własne)
Table 1. Mass distribution in tests over two weeks (own study)

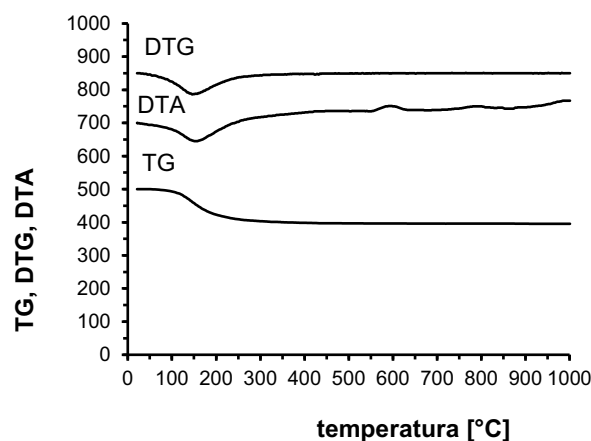
	Masa mokrej próbki [g]	Masa próbki po tygodniu [g]	Masa próbki po 2 tygodniach [g]
TiO_2	3,4582	0,3997	0,3698
$\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$	4,9514	0,5122	0,4764

Na podstawie pomiarów zmiany masy próbek obliczono ich wilgotność. Dane dotyczące ubytku procentowego masy wody w próbkach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Ubytek procentowy masy wody w próbkach (opracowanie własne)
Table 2. Percentage loss of water mass in the samples (own study)

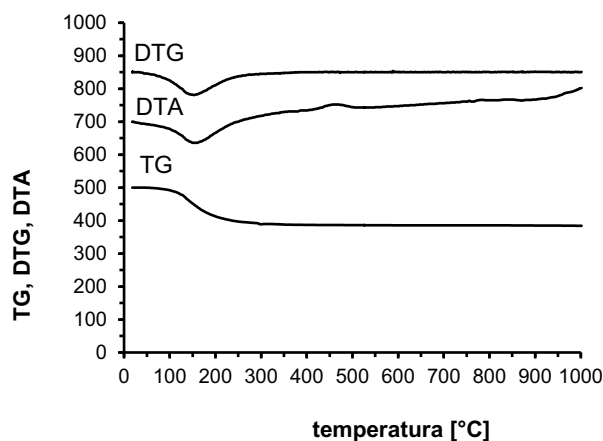
Czas badania [tygodnie]	Wilgotność TiO_2 [%]	Wilgotność $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ [%]
1	88,44	89,31
2	89,66	90,38

Kolejnym etapem było zbadanie ubytku masy dwutlenku tytanu pod wpływem działania temperatury. Pomiary wykonano w Wydziałowym Laboratorium Doświadczalnym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Badania wysuszonych próbek dwutlenku tytanu oraz mieszaniny dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu przeprowadzono w termogravimetrze Derivatograph Q-1500 D MDM BUDAPEST – względem tlenku glinu – próbka odniesienia. Wykonano zdjęcia mikroskopowe próbek wysuszonych na powietrzu do stałej masy, a następnie roztartych. Na rysunkach 3 oraz 4 przedstawiono zależność ubytku masy próbki od wzrostu temperatury.



Rys. 3. Zależność krzywej TG, DTG, DTA od temperatury dla TiO_2 (opracowanie własne)
Fig. 3. The dependence of the TG, DTG, DTA, curve on the temperature for TiO_2 (own study)

Na podstawie analizy wyników przedstawionych na rysunku 3 można określić zakres temperatur, w których zachodzi ubytek masy próbki: temperatura początkowa 80°C , temperatura maksymalna 150°C , temperatura końcowa 245°C . Linia TG, czyli linia zmiany masy próbki, określa jej ubytek względem temperatury. Do badania użyto 500 mg dwutlenku tytanu, którego masa podczas ogrzewania zmalała do około 410 mg. Proces prowadzono do temperatury 1000°C , powyżej której nie zaobserwowano dalszych ubytków masy i krzywa TG była stała.



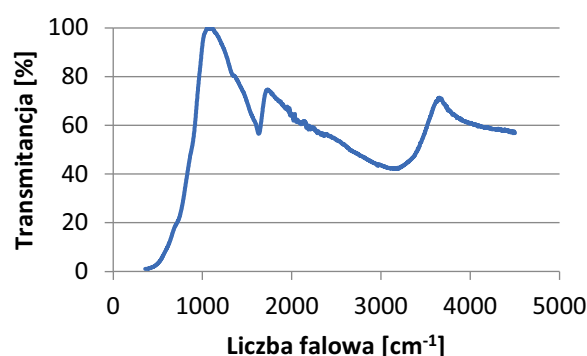
Rys. 4. Zależność krzywej TG, DTG, DTA od temperatury dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)
Fig. 4. The dependence of the TG, DTG, DTA, curve on the temperature for $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

Na podstawie analizy krzywej TG przedstawionej na rysunku 4 wyznaczono zakres temperatur, w których zachodzi ubytek masy w badanej próbce: temperatura początkowa 100°C, temperatura maksymalna 160°C, temperatura końcowa 250°C. W przypadku badanego materiału, podobnie jak dla próbki dwutlenku tytanu, linia DTA spada w pewnym momencie w dół, co świadczy o tym, że jest to proces endotermiczny. Badania prowadzono do temperatury 1000°C, powyżej której linia TG przyjmuje wartość stałą. Badanie termogravimetryczne wykazało, że badane próbki mają podobny charakter. Temperatury maksymalne, przy których zachodzi największy ubytek masy badanych substancji, są do siebie podobne i różnią się tylko o 10°C. Oba procesy mają charakter endotermiczny, czyli próby „wchłaniają” wodę, jednak w mieszaninie dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wartość wydzielanego ciepła jest nieco większa.

Kolejnym bardzo istotnym badaniem adsorbentów są badania metodami spektrofotometrycznymi. Są bardzo powszechnie stosowane do analizy budowy związku i jego grup funkcyjnych. Spektroskopia pozwala na określenie struktury cząsteczek i ich oddziaływania z otoczeniem. Wykorzystuje się fale promieniowania elektromagnetycznego: promieniowanie rentgenowskie, nadfiolet, podczerwień, mikrofałe, fale radiowe. Do badań próbki dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wykorzystano fale podczerwieni i zbadano wiązania wodorowe związków. Otrzymanymi wynikami są widma z charakterystycznymi pikami [3].

TiO₂ suche – na wykresie widma IR dla suchego dwutlenku tytanu (rys. 5) widoczne są charakterystyczne dla tego związku piki:

- 1629,66 cm⁻¹ – dotyczy drgań zginających wiązania δ-H₂O, są to drgania zmieniające kąty płaskie między wiązaniami (kąty walencyjne),
- 2188,17 cm⁻¹ – odpowiada drganiom rozciągającym C-H, czyli drgania zmieniające długości wiązań,
- 3148,11 cm⁻¹ – odpowiada drganiom rozciągającym wiązania O-H [7].



Rys. 5. Widmo IR dla suchego TiO₂ (opracowanie własne)

Fig. 5. IR spectrum for dry TiO₂ (own study)

Analogicznie w kolejnym etapie badań wykonano pomiar spektroskopii w podczerwieni dla mokrego dwutlenku tytanu.

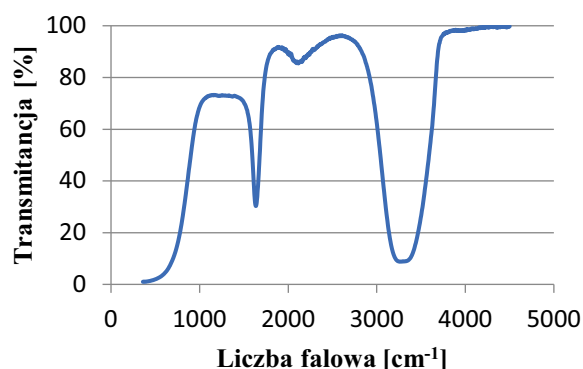
TiO₂ mokre – na wykresie (rys. 6) widoczne są charakterystyczne piki dla związku:

- 1635,49 cm⁻¹,
- 2115,26 cm⁻¹,
- 3262,37 cm⁻¹.

Podobnie jak w przypadku próbki suchej, piki 1635,49 cm⁻¹ oraz 2115,26 cm⁻¹ widoczne na widmie dla próbki mokrej, mogą odpowiadać drganiom rozciągającym wiązania C–H, co oznacza usunięcie wszystkich związków organicznych podczas kalcynacji, natomiast pik 1635,49 cm⁻¹ odpowiada drganiom zginającym w wiązaniu δ–H₂O [7]. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi [7]. Analizując przedstawione w literaturze informacje, można spotkać się z opisem pików widocznych podczas analizy FTIR dla dwutlenku tytanu, które są bardzo podobne do otrzymanych podczas analizy IR dla związku dwutlenku tytanu pochodzącego z Uniwersytetu Przykarpackiego. Na tej podstawie można sformułować następujące wnioski:

- wartości pików około 3200 cm⁻¹ dla TiO₂ odnoszą się do drgań rozciągających wiązania O–H,
- piki od 2500 cm⁻¹ do około 2900 cm⁻¹ dotyczą drgań rozciągających wiązania C–H,
- szczytowe wartości dla próby osiągnięto przy około 1635 cm⁻¹ i odpowiadały ona wiązaniu C=O,
- piki od 1300 cm⁻¹ do około 1100 cm⁻¹ dotyczą drgań wiązań C–O [1].

Odnosząc się do danych literaturowych [7], można zauważyć podobne piki otrzymane podczas badania spektroskopowego w podczerwieni dla mokrego dwutlenku tytanu. Wykres widma IR dla mokrej próbki anatazu (odmiana polimorficzna dwutlenku tytanu), przedstawionej na rysunku 6, mocno różni się od widma dla próbki suchej. Można zauważyć zwiększenie intensywności pasm absorpcji.



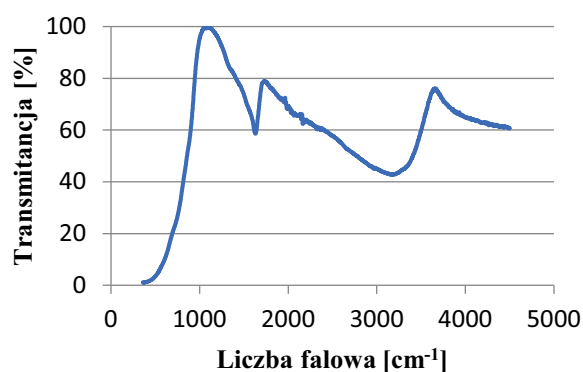
Rys. 6. Widmo IR dla mokrego TiO₂ (opracowanie własne)

Fig. 6. IR spectrum for wet TiO₂ (own study)

Dla drugiej próbki – dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wykonano takie same badania jak dla samego dwutlenku tytanu. Poddano badaniom spektroskopii w podczerwieni zarówno próbkę wysuszoną, jak i mokrą. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7 oraz 8.

TiO₂ + MnO₂ suche – z wykresu można odczytać piki:

- 375,66 cm⁻¹,
- 1631,73 cm⁻¹,
- 3158,44 cm⁻¹.

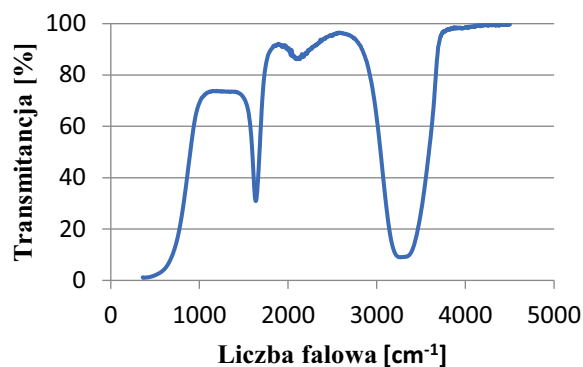


Rys. 7. Widmo IR dla suchego TiO₂+MnO₂ (opracowanie własne)

Fig. 7. IR spectrum for dry TiO₂ + MnO₂ (own study)

TiO₂ + MnO₂ mokre – Z wykresu można odczytać charakterystyczne piki:

- 408,60 cm⁻¹,
- 2093,37 cm⁻¹,
- 3264,87 cm⁻¹.



Rys. 8. Widmo IR dla mokrego TiO₂ + MnO₂ (opracowanie własne)

Fig. 8. IR spectrum for wet TiO₂ + MnO₂ (own study)

Podobnie jak dla próbki samego anatazu widma IR dla próbki mokrej wskazują wzrost intensywności pasm absorpcji w stosunku do próbki suchej.

Uzyskane wyniki dla próbki z dwutlenkiem manganu różnią się od tych dla samego anatazu. Podczas analizy widma IR dla TiO_2 z MnO_2 , zarówno dla próbki suchej, jak i mokrej stwierdzono piki w zakresie poniżej 500 cm^{-1} (odpowiednio $375,66\text{ cm}^{-1}$ oraz $408,60\text{ cm}^{-1}$), co nazywane jest „zakresem daktyloskopowym”, gdzie występują drgania rozciągające pasm pojedynczych, charakterystycznych dla danej cząsteczki. Tego obszaru nie zaobserwowano w przypadku samego anatazu. Pozostałe piki – analogicznie jak w przypadku dwutlenku tytanu – świadczą o występowaniu drgań rozciągających wiązań podwójnych ($1631,73\text{ cm}^{-1}$ oraz $2093,37\text{ cm}^{-1}$) oraz drgań rozciągających O–H ($3158,44\text{ cm}^{-1}$ oraz $3264,87\text{ cm}^{-1}$) [2].

5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu (TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$). Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- zarówno TiO_2 jak i $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ mają postać mocno uwodnionej pasty. Ich wilgotność wynosi około 90%;
- badane materiały zawierają także wodę krystalizacyjną w ilości około 18% dla TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$;
- powierzchnia kryształów $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ charakteryzują się większą chropowatością niż powierzchnia kryształów TiO_2 . Mieszanina dwutlenku tytanu oraz dwutlenku manganu tworzy ziarna o chropowatej powierzchni, co może wpływać na jej właściwości sorpcyjne;
- na podstawie wyznaczonych właściwości można określić możliwości dalszego zastosowania badanych materiałów, np. w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym czy też elektronicznym.

LITERATURA

- [1] CASTRO GOMES DA SILVA C.S.: Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants. University of Porto, 2008.
- [2] JAMWA H. S., KUMARI S., CHAUHAN G.S., AHN J.H., REDDY N.S.: New silica–titania based polymeric hybrid materials for the removal of Cu(II) ions from their aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 2017.
- [3] KAZICYNA L.A., KUPLITSKA N.B.: Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974.
- [4] KIELCEW N.W.: Inżynieria Chemiczna. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1980.
- [5] OŚCIK J.: Adsorpcja. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa, 1979.
- [6] PADEREWSKI M.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1999.
- [7] PAL U., SANDOVAL A., MADRID S.I.U., CORRO G., SHARMA V., MOHANTY P.: Mixed titanium, silicon, and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 2017.

- [8] SARBAK Z.: Adsorpcja i adsorbenty, Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań, 2000.
- [9] SARBAK Z.: Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów. UAM Poznań, 2010.
- [10] WILCZYŃSKI T.: Sorbenty, podział i kryteria doboru. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2006.

SORPTION PROPERTIES OF ADSORBENTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND TITANIUM DIOXIDE WITH MANGANESE DIOXIDE

Summary: Adsorption is one of the most important interfacial processes occurring on the surfaces of substances. Based on the adsorption measurement the sorption properties of the materials can be determined. A thorough examination of sorption properties allows to specify further use of a given material. Substances possessing sorption properties have found wide application in the chemical and power industry in the construction of machines and vehicles, and are also used in environmental protection. As part of this work, the sorption properties of TiO_2 – based materials that could be used in water purification processes were investigated. The measurements were carried out by the spectrophotometric method, where infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TGA), adsorption studies and microscopic method were used.

Key words: adsorption, spectroscopy, sorption properties, titanium dioxide, manganese dioxide

Julia HERNET¹, Sebastian KILIMNIK², Klaudiusz MIGAWA³

WYZNACZENIE IZOTERM ADSORPCJI DLA ADSORBENTÓW NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU

Streszczenie: Adsorpcja to jeden z ważniejszych procesów zachodzących na powierzchniach adsorbentów. Dokładne zbadanie właściwości sorpcyjnych pozwala także na sprecyzowanie dalszego zastosowania danego materiału. W badaniach – w celu określenia właściwości badanych próbek dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu – wyznaczano izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na badanych materiałach: TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$. Substancje te znajdują zastosowanie w procesie oczyszczania środowiska naturalnego z zanieczyszczeń spowodowanych produktami ropopochodnymi, które stanowią poważne zagrożenie dla całego ekosystemu. Badania laboratoryjne pozwalają na dokładniejsze poznanie właściwości sorbentów i określanie coraz nowocześniejszych i bardziej skutecznych sposobów utylizacji wycieków ropy naftowej i jej pochodnych zarówno podczas przerobu, transportu, jak i eksploatacji.

Słowa kluczowe: adsorpcja, sorpcja, izotermy

1. WPROWADZENIE

Sorbenty to grupa związków chemicznych szeroko wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki i praktyki: zarówno w przemyśle chemicznym (przetwórstwo ropy naftowej), maszynowym (zastosowanie materiałów smarnych), jak i w transporcie paliw i olejów. Związki te stosowane są przede wszystkim do neutralizacji różnego rodzaju zanieczyszczeń spowodowanych substancjami ropopochodnymi, w szczególności wycieków ropy naftowej, olejów napędowych, benzyn oraz olejów silnikowych i pozostałych płynnych środków smarnych. Określone rodzaje sorbentów charakteryzują się wysoką absorpcją oraz brakiem chłonności wody, dlatego mogą być wykorzystywane do usuwania substancji ropopochodnych oraz wchłaniania węglowodorów ze zbiorników wodnych, gdy dojdzie do wycieku z rurociągów, zbiorników magazynowych, cystern samochodowych i kolejowych oraz tankowców.

Teoria adsorpcyjna Langmuira powstała w latach 1916–1918. Opiera się na założeniu, że na powierzchni adsorbentu są obecne miejsca aktywne, na których tworzy się warstwa adsorpcyjna. W tym przypadku mamy do czynienia z adsorpcją zlokalizowaną, czyli cząsteczki nie przemieszczają się po powierzchni, tylko tworzą w miejscach aktywnych wiązania o charakterze chemicznym bądź fizycznym z adsorbentem [1–6]. W tym modelu adsorpcja wyraża się równaniem:

¹ mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

² mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

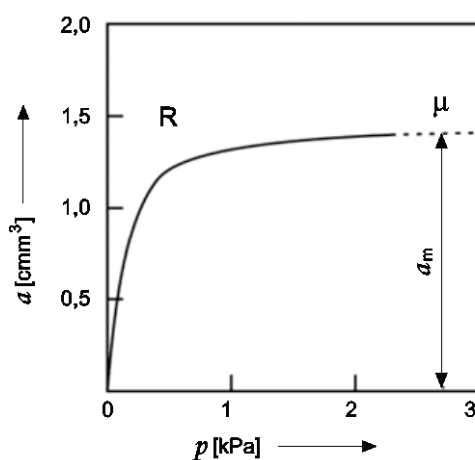
³ dr hab. inż. Klaudiusz MIGAWA, prof. UTP, UTP Bydgoszcz, e-mail: klaudm@utp.edu.pl

$$a = a_m \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (1)$$

gdzie:

- a – adsorpcja,
- a_m – pojemność monowarstwy,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- p – ciśnienie adsorbentu.

Na rysunku 1 przedstawiono w sposób graficzny izotermę Langmuira.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie izotermę Langmuira (opracowanie własne)

Fig. 1. Graphic representation of Langmuir isotherms (own study)

W praktyce często stosuje się równanie Langmuira w postaci zlinearyzowanej:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} (1 + Kp) = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p \quad (2)$$

gdzie:

- $\frac{p}{a}$ – powierzchnia właściwa, czyli parametr skalarny wyrażający wielkość powierzchni substancji przypadającej na jego ilość (w dalszej części artykułu oznaczono jako S).

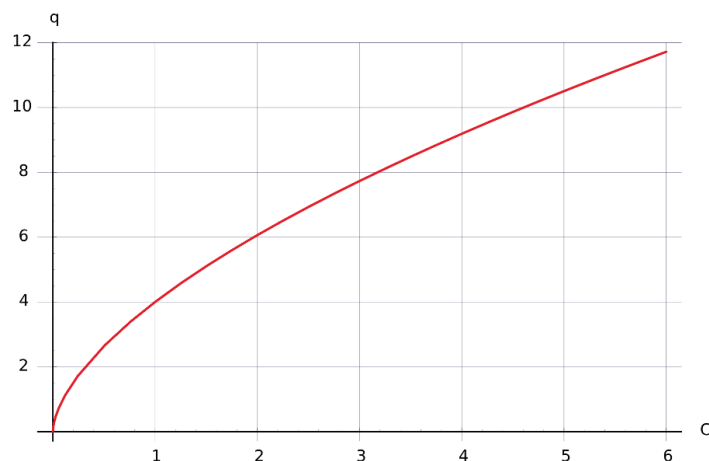
Kolejną istotną izotermą jest izoterma Freundlicha. W 1985 roku Boedecker opracował równanie, które ma charakter empiryczny:

$$a = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

gdzie:

- a – adsorpcja,
- k – stała równania Boedeckera,
- n – empirycznie określony tzw. parametr heterogeniczności.

Na rysunku 2 przedstawiono w sposób graficzny izotermę Freundlicha.



Rys. 2. Graficzna interpretacja izotermi Freundlicha (opracowanie własne)

Fig. 2. Graphic interpretation of Freundlich isotherms (own study)

W praktycznych zastosowaniach przydatną formą izotermi Freundlicha jest jej zlinearyzowana postać:

$$\ln q_r = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_r \quad (4)$$

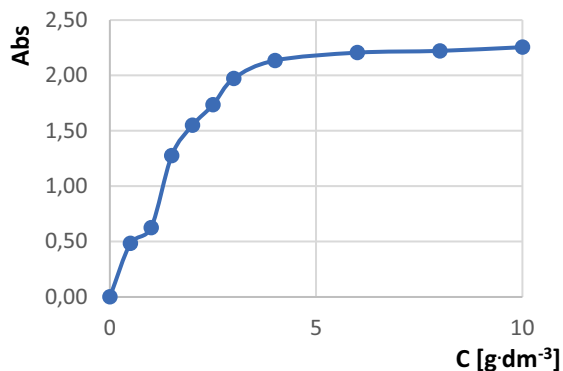
gdzie:

- q_r – ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- $\frac{1}{n}$ – stała związana z powinowactwem adsorbentu do adsorbentu,
- c_r – stężenie równowagowego roztworu.

Zarówno równanie Freundlicha, jak i równanie Langmuira mogą być stosowane do opisu adsorpcji z fazy gazowej, a także z roztworów – wówczas ciśnienie p w równaniach we wzorach od (1) do (4) należy zastąpić stężeniem adsorbentu c [2–3].

2. WYZNACZENIE KRZYWEJ WZORCOWEJ DLA BADAŃ SORPCYJNYCH

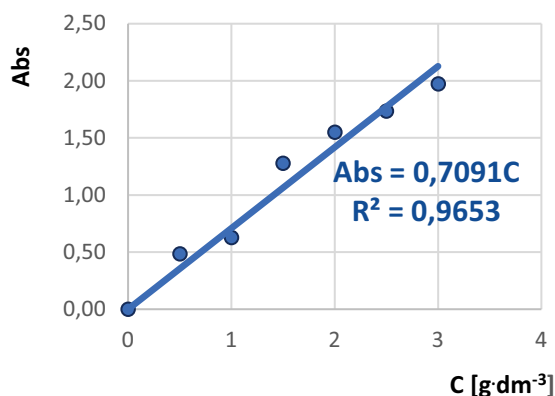
Roztwór podstawowy BM został sporządzony w stężeniu 0,0261 g błękitu metylenowego na 500 cm³ wody destylowanej. Roztwory wzorcowe do oznaczenia krzywej wzorcowej zostały wykonane przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego błękitu metylenowego wodą destylowaną, a następnie zbadane metodą spektrofotometryczną przy długości fali wynoszącej 640 nm. Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 oraz 4.



Rys. 3. Zależność absorbancji od stężenia roztworu BM w zakresie 0–10 g·dm⁻³ (opracowanie własne)

Fig. 3. Absorbance dependence on the concentration of BM solution in the range of 0-10 g·dm⁻³ (own study)

Na wykresie widoczny jest wzrost wartości absorbancji wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Po zanalizowaniu wyglądu krzywej stwierdzono, że mierzona absorbancja dla roztworu błękitu metylenowego istnieje tylko do stężenia 3,5 mg·dm⁻³.



Rys. 4. Krzywa wzorcowa dla BM (opracowanie własne)

Fig. 4. Calibration curve for BM (own study)

Uzyskaną zależność można z dużą dokładnością opisać równaniem linii prostej.

Do wyznaczenia izoterm adsorpcji zostały sporządzone mieszaniny roztworu błękitu metylenowego z kaolinem w następujących proporcjach:

- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,0123 g kaolinu,
- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,0505 g kaolinu,

- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,1012 g kaolinu,
- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026%, rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,1533 g kaolinu.

Próbki zostały wymieszane na mieszadłe magnetycznym w kolbie stożkowej przez 1 godzinę. Następnie odwirowano je na wirówce przez 15 minut i wyznaczono absorbancję na spektrofotometrze przy wcześniej ustalonej długości fali. W kolejnych próbach do wyznaczenia izoterm adsorpcji sporządzono roztwory poprzez pobranie odpowiednio ilości roztworu podstawowego BM o stężeniu 0,026%, do kolby miarowej na 100 cm³:

- 1) 19 cm³ roztworu BM,
- 2) 27 cm³ roztworu BM,
- 3) 35 cm³ roztworu BM,
- 4) 42 cm³ roztworu BM,
- 5) 70 cm³ roztworu BM,
- 6) 100 cm³ roztworu BM.

Roztwory rozcieńczono wodą destylowaną i do każdego dodano 0,08 g kaolinu. Układy wymieszano na mieszadłe magnetycznym w kolbach miarowych przez godzinę i odwirowano przez 15 minut na wirówce. Próbki (1–4) rozcieńczono odpowiednio wodą destylowaną w kolbie o pojemności 10 cm³:

- 1) 5 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 2) 3 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 3) 1,5 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 4) 0,5 cm³ roztworu BM + kaolin

natomiast próbki (5–6) rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 50 cm³:

- 1) 1 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 2) 1 cm³ roztworu BM + kaolin.

Następnie oznaczono stężenia metodą spektrofotometryczną przy długości fali 640 nm. W celu przeprowadzenia badań przygotowano roztwory, pobierając z BM odpowiednie ilości roztworu do badań, które rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³ i dodano odważone na wadze analitycznej próby adsorbentów:

TiO₂

- 20 cm³ roztworu + 0,088 g adsorbentu,
- 30 cm³ roztworu + 0,0868 g adsorbentu,
- 45 cm³ roztworu + 0,0810 g adsorbentu,
- 50 cm³ roztworu + 0,0813 g adsorbentu;

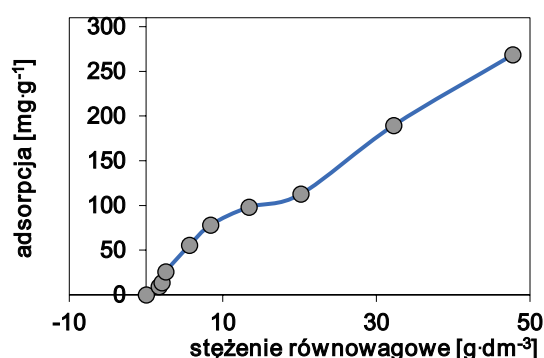
TiO₂ + MnO₂

- 20 cm³ roztworu + 0,0803 g adsorbentu,
- 30 cm³ roztworu + 0,0871 g adsorbentu,
- 45 cm³ roztworu + 0,0844 g adsorbentu,
- 50 cm³ roztworu + 0,0879 g adsorbentu.

Po godzinny mieszaniu na mieszadle magnetycznym pobrane próbki odwirowano na wirówce i przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne przy długości fali 640 nm. Próbki przed pomiarem rozcieńczono w kolbie miarowej na 50 cm³ przy proporcji 1 cm³ roztworu i 49 cm³ wody destylowanej.

3. WYZNACZENIE IZOTERM ADSORPCJI BM NA KAOLINIE

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie krzywej adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie. Izoterma adsorpcji to zależność ilości zaadsorbowanej substancji od stężenia absorbentu. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zależność adsorpcji od stężenia równowagowego BM dla kaolinu (opracowanie własne)

Fig. 5. Adsorption dependence on equilibrium concentration BM for kaolin (own study)

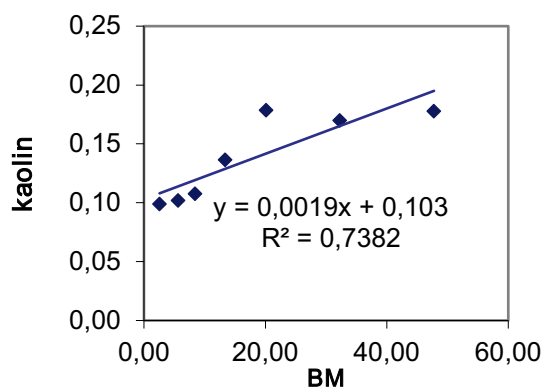
Wraz ze wzrostem stężenia równowagowego wzrasta wartość adsorpcji. Po porównaniu otrzymanej krzywej z izotermą Langmuira można zauważyć, że występuje podobieństwo do izoterm w zakresie 0–25 mg·dm⁻³. Poniżej przedstawiono wzór do wyznaczania wartości adsorpcji rzeczywistej:

$$a = a_m \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (5)$$

gdzie:

- a – adsorpcja rzeczywista,
- a_m – pojemność monowarstwy,
- b – stała równowagi adsorpcji,
- c – stężenie równowagowe.

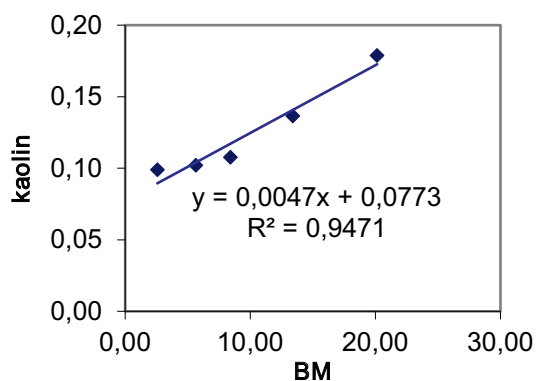
Na kolejnych wykresach przedstawiono wyznaczone wartości współczynników równania Langmuira dla całego zakresu stężeń, tj. 0–50 mg·dm⁻³ (rys. 6) i dla zakresu 0–25 mg·dm⁻³ (rys. 7) oraz wyznaczono pojemność monowarstwy a oraz powierzchnię właściwą absorbentu S .



Rys. 6. Wartości współczynników równania Langmuira dla układu kaolin-BM w zakresie 0–50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 6. Calculation of Langmuir equation coefficients for the kaolin-BM system in the range 0–50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = 526,32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0184$, $S = 1336,84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

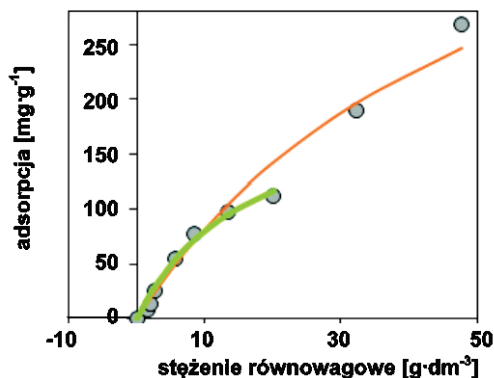


Rys. 7. Wartości współczynników równania Langmuira dla układu kaolin-BM w zakresie 0–25 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 7. Calculation of Langmuir equation coefficients for the kaolin-BM system in the range 0–25 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = 212,77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0608$, $S = 540,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Wykres przedstawiający zależność absorbancji od stężenia równowagowego dla próby błękitu metylenowego z kaolinem po naniesieniu teoretycznego równania Langmuira przyjmuje postać jak na rysunku 8.

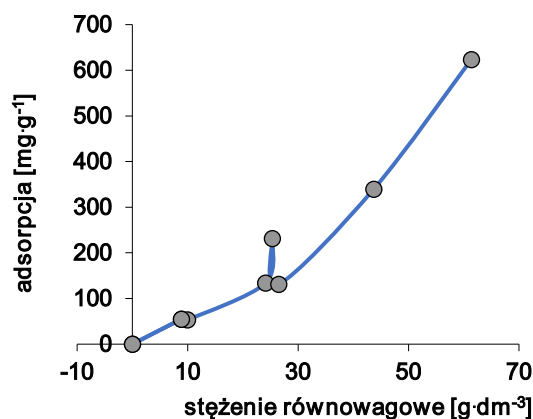


Rys. 8. Teoretyczne izotermy adsorpcji BM na kaolinie (opracowanie własne)
Fig. 8. Theoretical BM adsorption isotherms on kaolin (own study)

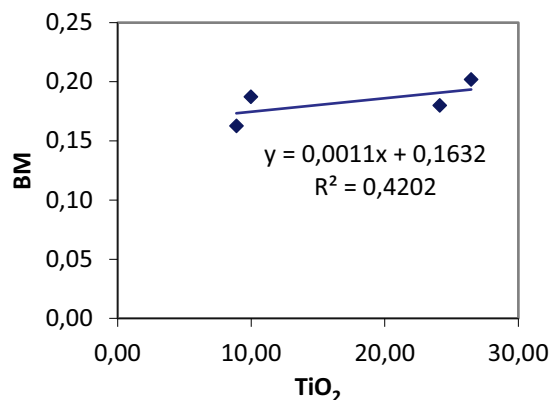
Krzywa teoretycznej izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie przyjmuje początkowo wygląd zbliżony do krzywej Langmuira, lecz wraz ze wzrostem stężenia równowagowego można zauważyć znaczny wzrost adsorpcji.

4. ADSORPCJA NA TLENKACH TYTANU

Wyniki badania adsorpcji błękitu metylenowego na tlenkach tytanu przedstawiono na rysunkach 9 oraz 10, a następnie zostały wyznaczone współczynniki równania Langmuira (rys. 11).



Rys. 9. Zależność adsorpcji stężenia równowagowego BM dla TiO₂ (opracowanie własne)
Fig. 9. The dependence of absorption of the equilibrium concentration BM for TiO₂ (own study)



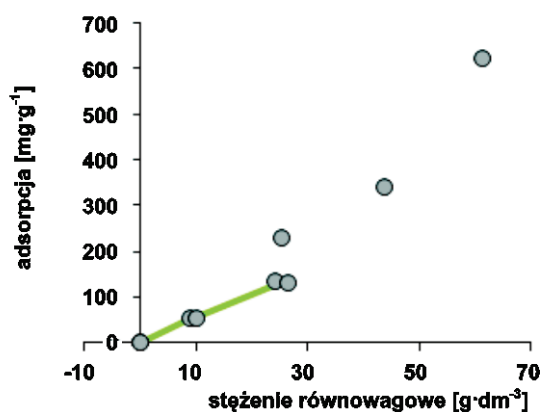
Rys. 10. Wartości współczynników równania Langmuira dla BM-TiO₂ w zakresie 0–30 mg·dm⁻³ (opracowanie własne)

Fig. 10. Calculation of Langmuir equation coefficients for BM-TiO₂ in the range of 0–30 mg·dm⁻³ (own study)

Podobnie jak dla adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie wyznaczono wartości współczynników równania Langmuira, a następnie wykonano wykresy teoretyczne.

Otrzymano: $a_m = 909,09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0067$, $S = 2309,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

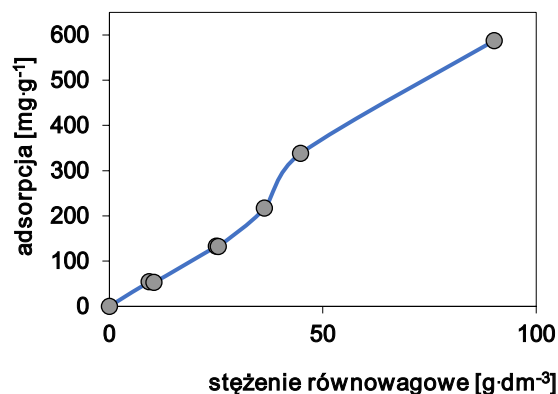
Po wyliczeniu współczynników równania Langmuira wyznaczono izotermę teoretyczną, przedstawioną na rysunku 11.



Rys. 11. Teoretyczne izotermę adsorpcji BM na TiO₂ (opracowanie własne)

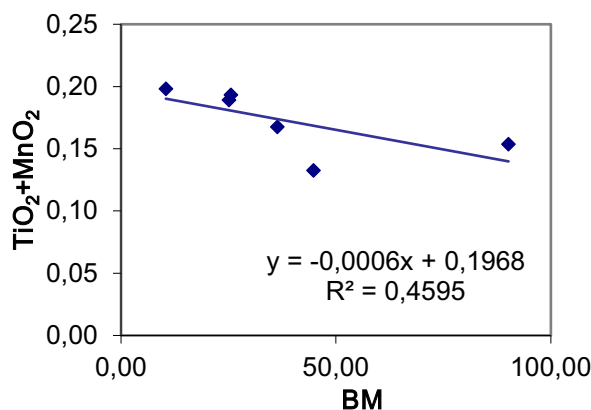
Fig. 11. Theoretical BM adsorption isotherms on TiO₂ (own study)

Następnie obliczono wartości współczynnika Langmuira dla próby dwutlenku tytanu oraz dwutlenku manganu. Wyniki przedstawiono na rysunkach 12 oraz 13.



Rys. 12. Zależność adsorpcji stężenia równowagowego BM dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)

Fig. 12. Absorption dependence of the BM equilibrium concentration for $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

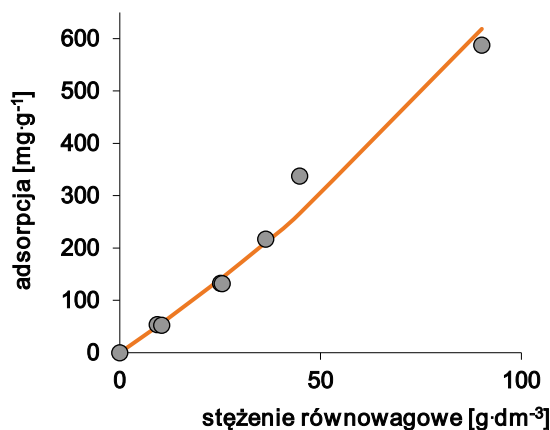


Rys. 13. Wartości współczynników równania Langmuira dla BM- $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ w zakresie 0–30 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 13. Calculation of Langmuir equation coefficients for BM- $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ in the range of 0–30 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = -2000,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = -0,0026$, $S = -5080,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

W tym przypadku ujemne wartości współczynników świadczą o tym, że równanie Langmuira nie jest odpowiednie do opisu adsorbentów. Po wyliczeniu współczynnika Langmuira wyznaczono izotermy teoretyczne i przedstawiono je na rysunku 14.



Rys. 14. Teoretyczne izotermy adsorpcji BM na $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)

Fig. 14. Theoretical BM adsorption isotherms on $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

Wygląd krzywej teoretycznej izotermy adsorpcji znacznie odbiega od izotermy Langmuira; wraz ze wzrostem stężenia równowagowego następuje duży wzrost wartości adsorpcji (inaczej niż w przypadku izotermy Langmuira).

5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu (TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$). Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane substancje (TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$) adsorbują znacznie więcej błękitu metylenowego niż kaolin. Mogą zatem być efektywnymi adsorbentami dla substancji o charakterze kationowym. Można przypuszczać, że TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ posiadają na powierzchni więcej centrów aktywnych o charakterze anionowym niż kaolin.

LITERATURA

- [1] KIELCEW N.W.: Inżynieria chemiczna. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1980.
- [2] OŚCIK J.: Adsorpcja. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa, 1979.
- [3] PADEREWSKI M., Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1999.
- [4] SARBAK Z.: Adsorpcja i Adsorbenty. Teoria i Zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań, 2000.
- [5] SARBAK Z.: Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów. UAM Poznań, 2010.
- [6] WILCZYŃSKI T.: Sorbenty. podział i kryteria doboru. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2006.

DETERMINATION OF ADSORPTION ISOTHERM FOR ADSORBENTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE

Summary: Adsorption is one of the most important processes occurring on the surfaces of adsorbents. A thorough examination of sorption properties also allows the specification of further use of a given material. In order to determine the properties of the tested titanium dioxide and titanium dioxide with manganese dioxide samples, isotherms of methylene blue adsorption on the tested materials: TiO_2 and $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ were determined. These substances are used in the process of cleaning the environment of pollution caused by petroleum products, which pose a serious threat to the entire ecosystem. Laboratory tests allow for a more accurate understanding of the properties of sorbent and determination of increasingly modern and more effective ways of utilizing oil spills and its derivatives during processing, transport and operation.

Key words: adsorption, sorption, isotherms

Anna DZIOBA¹, Sebastian KILIMNIK²,
Łukasz MUŚLEWSKI³, Marietta MARKIEWICZ⁴

INFRASTRUKTURALNE UWARUNKOWANIA WDROŻENIA ZESTAWÓW MODUŁOWYCH EMS W SAMOCHODOWYM TRANSPORCIE DROGOWYM

Streszczenie: Celem pracy jest analiza możliwości i celowości wdrożenia pojazdów modułowych do transportu towarowego. Przedstawiono regulacje prawne, scharakteryzowano pojazdy modułowe stosowane w niektórych krajach europejskich oraz na innych kontynentach, a także wymieniono zalety i wady związane z użytkowaniem tego typu pojazdów. Przedstawiono również kwestie związane z warunkami infrastruktury technicznej dla EMS (*European Modular Systems*), omówiono aspekty bezpieczeństwa ruchu drogowego, emisji spalin oraz efektywności paliwowej związanej z wdrażaniem tego typu pojazdów. W końcowej części opracowania przedstawiono przykład zastosowania EMS w rzeczywistym przedsiębiorstwie transportowym wraz z wynikającymi z tego korzyściami.

Słowa kluczowe: systemy modułowe, efektywność, pociągi drogowe, infrastruktura, bezpieczeństwo

1. WPROWADZENIE

Lata 30. XX wieku uważane są za początek użytkowania pociągów ciężarowych na świecie. Australia jest pierwszym krajem, w którym spotykać można się z tego typu pojazdami. W Australii towary musiały być przewożone pomiędzy miastami, na długie odległości. Kolej nie była w tym czasie dobrze rozwinięta, więc pojawił się pomysł, aby wprowadzić pociągi drogowe. Obecnie wykorzystywane są one także na drogach Ameryki Północnej i Południowej (w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Meksyku) oraz w niektórych krajach Europy (Finlandii, Szwecji, Danii, Holandii, Czechach).

Pierwszym krajem europejskim, który zaczął wykorzystywać ciągniki modułowe, była Szwecja. W roku 1993, wprowadzono tam do eksploatacji pojazdy o masie całkowitej 60 ton, a trzy lata później dopuszczono do ruchu pojazdy o długości 25,25 m. W tym samym czasie dość szybko rozwijała się infrastruktura drogowa i magazynowa, centra logistyczne i terminale, dlatego też blisko 90% dróg publicznych w Szwecji daje możliwość przewozu ładunków z wykorzystaniem pojazdów ponadgabarytowych [1, 2]. Od roku 1988 inwestowano w infrastrukturę drogową, po to, aby podnieść dopuszczalną nośność powierzchni.

¹ mgr inż. Anna DZIOBA, Kujawska Szkoła Wyższa we Włocławku, e-mail: annadzioba1@gmail.com

² mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

³ dr hab. inż. Łukasz MUŚLEWSKI, prof. UTP Bydgoszcz, e-mail: l.muslewski@wp.pl

⁴ dr inż. Marietta MARKIEWICZ, UTP Bydgoszcz, e-mail: marietta.markiewicz@utp.edu.pl

Udział pociągów drogowych w Szwecji przekroczył 50%. Wykorzystywane są one przede wszystkim do przewozu ładunków charakteryzujących się dużą objętością względem masy [12].

2. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE EUROPEJSKICH SYSTEMÓW MODUŁOWYCH (EMS)

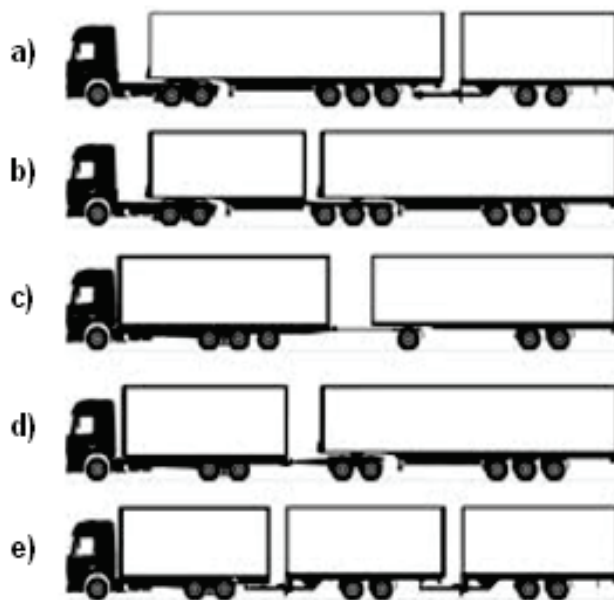
Europejski System Modułowy (EMS) jest to koncepcja, która pozwala na zastosowanie kombinacji istniejących jednostek ładunkowych, tzw. modułów w dłuższych i większych zestawach pojazdów, na niektórych częściach sieci drogowej. EMS nazywany jest również „koncepcją modułową”, zdefiniowaną w *Dyrektywie Rady 96/53/WE z dnia 25 lipca 1996 r. ustanawiającej dla niektórych pojazdów drogowych poruszających się na terytorium Wspólnoty maksymalne dopuszczalne wymiary w ruchu krajowym i międzynarodowym oraz maksymalne dopuszczalne obciążenia w ruchu międzynarodowym* [15].

EMS opiera się przede wszystkim na pojazdach transportowych aktualnie eksploatowanych w Europie. Składa się z ciągnika siodłowego lub samochodu ciężarowego, przegubowej przyczepy siodłowej o długości 13,7 m oraz przyczepy o długości 7,82 m. Oprócz pojazdów standardowych pojazd EMS wyposażony jest w dodatkowe elementy niestandardowe:

- a) wózek 2-osiowy (zwany wózkiem),
- b) specjalną, 3-osiową przyczepę przegubową o długości 7,82 m z wyjmowalnym kontenerem/nadwoziem z przodu, wyposażoną w siodło do zaczepienia innej przyczepy przegubowej.

Biorąc pod uwagę ww. pojazdy transportowe, utworzyć można 5 konfiguracji układów modułowych o łącznej maksymalnej dopuszczalnej masie całkowitej równej 60 ton i długości 25,25 m, co zobrazowano na rysunku 1:

- a) konfiguracja A – 2/3-osiowy siodłowy ciągnik siodłowy sprzężony z 3-osiową przyczepą przegubową 13,6 m, zaczepianą z przyczepą z osią centralną o długości do 7,82 m,
- b) konfiguracja B – 2/3-osiowy ciągnik siodłowy połączony ze specjalną przyczepą przegubową do zaczepienia na standardowej przyczepie przegubowej 13,6 m,
- c) konfiguracja C – podwozie 4-osiowe 8×2/8×4, zaczepiane na przyczepie 3-osiowej,
- d) konfiguracja D – 3-osiowe podwozie 6×2/6×4 zaczepiane wózkiem widłowym z 3-osiową przyczepą przegubową 13,6 m,
- e) konfiguracja E – 2-osiowe podwozie zaczepiane z dwoma przyczepami tandemowymi z centralną osią, długość 7,82 m [11].



Rys. 1. Możliwe konfiguracje systemów modułowych [11]

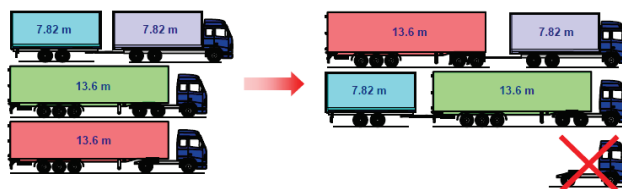
Fig. 1. Modular system configurations [11]

Dyrektywa reguluje warunki ruchu pojazdów drogowych na terenie Unii Europejskiej w zakresie dopuszczanych, największych wymiarów pojazdów oraz ich masy, jednocześnie pozwalając państwom członkowskim na dopuszczenie na swoim terytorium do ruchu pojazdów odbiegających od parametrów wymienionych w tej dyrektywie. Regulowane to może być wewnętrznie na podstawie specjalnych zezwoleń wydanych przez właściwe organy państw członkowskich [3].

Wiele krajów europejskich korzysta z tych odstępstw i wewnętrznie reguluje przewozy na swoim terytorium; są to: Finlandia, Belgia, Szwecja, Niemcy, Dania, niektóre części Norwegii, od niedawna również Czechy. Na podstawie koncepcji modułowej długość systemów modułowych może wynosić 25,25 m, a ich masa całkowita nie może przekraczać 60 t, aczkolwiek w niektórych krajach eksperymentuje się również z dłuższymi i cięższymi zestawami [4, 8].

3. ANALIZA I KONCEPCJA WDROŻENIA MODUŁOWYCH SYSTEMÓW TRANSPORTOWYCH

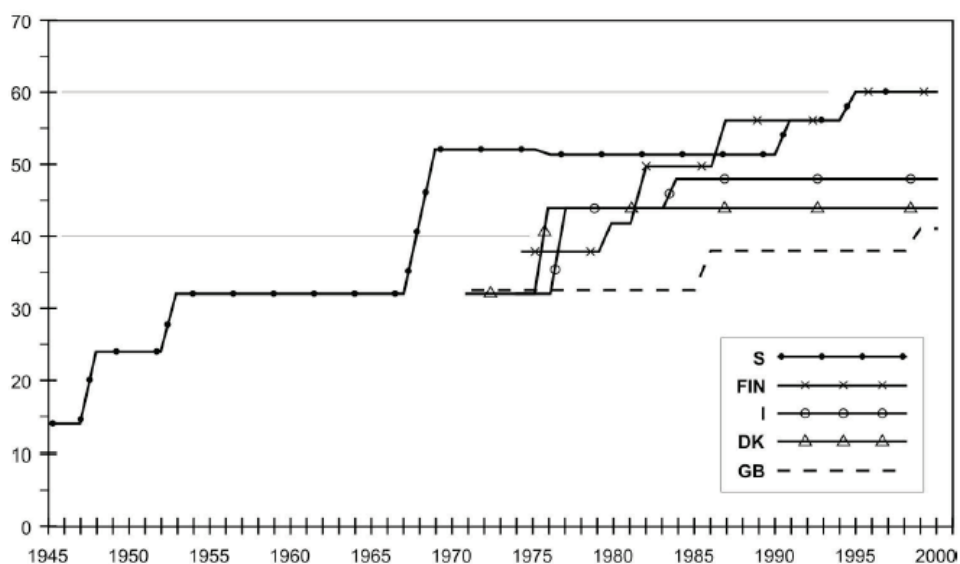
Obecnie w Europie taka sama ilość ładunku przewożona jest przez trzy „krótsze” standardowe zespoły pojazdów, dopuszczone do ruchu na drogach Unii Europejskiej zgodnie z ww. dyrektywą. System EMS umożliwia przewiezienie tej samej ilości ładunku dwóm zespołom pojazdów modułowych. Koncepcja ta zilustrowana została na rysunku 2 [6].



Rys. 2. Koncepcja systemu EMS składającego się z dwóch pojazdów w porównaniu ze standardowym układem pojazdu [6]

Fig. 2. The concept of an EMS system consisting of two vehicles compared to a standard vehicle system [6]

W ciągu ostatnich 55 lat dopuszczalna masa pojazdów w Unii Europejskiej wzrosła z 15 do 60 ton (rys. 3). Zwiększanie dopuszczalnych technicznych parametrów w Unii Europejskiej jest wspierane przez państwa członkowskie, które wcześniej zezwoliły na poruszanie się pojazdów ponadgabarytowych na terenie swojego kraju, na co – jak wcześniej wspomniano – zezwala prawo [9].



Rys. 3. Zmiana dopuszczalnej maksymalnej masy pojazdu w wybranych krajach europejskich od 1945 roku (w tonach) [9]

Fig. 3. Change of the permissible vehicle weight in selected European Union countries since 1945 (in tonnes) [9]

W krajach europejskich jest wielu zwolenników „pociągów drogowych”, w tym producenci samochodów ciężarowych i organizacje sektora ruchu drogowego. Następstwem tego będzie zmniejszenie liczby samochodów ciężarowych, a tym samym zapewnienie większej ładowności, co z kolei przyczyni się do poprawy drożności głównych dróg i autostrad oraz zmniejszenia emisji spalin.

Kolejną zaletą wprowadzenia modułowych systemów transportowych jest redukcja kosztów transportu o blisko 20-25% na jedną jednostkę ładunkową [15].

W Europie eksploatacja pociągów drogowych systematycznie wzrasta. Jako przykład testowania koncepcji modułowej wymienić można Holandię, gdzie od roku 2001 podjęto próby eksploatacji takich zestawów. Początkowo były tylko 4 firmy, jednakże po uzyskaniu pozytywnych wyników testów coraz więcej firm transportowych przyłączało się do badań. Ostateczna faza testów miała na celu ustalenie, jaki wpływ na bezpieczeństwo ruchu mają pociągi drogowo. Stwierdzono, że wprowadzenie w Holandii modułowych systemów pozwala na zmniejszenie liczby kilometrów, przy jednoczesnym wzroście przewozów. Na przykładzie Holandii zaobserwowano, że wprowadzenie EMS ograniczyło emisję CO_2 i NO_x : z 63 do 56 g na tonokilometr CO_2 – co stanowi 11% redukcji CO_2 oraz z 0,4 do 0,37 g na tonę NO_x – co stanowi 14% redukcji NO_x . Badanie przeprowadzone na 11000 ciężarówek EMS wykazało, że redukcja emisji spalin dla NO_x wynosiła 4% i 6% dla CO_2 . Oszacowano, że europejski system modułowy może przejechać o 41% więcej tonokilometrów na jeden litr paliwa. Ruch pociągów drogowych w Holandii odbywa się pomiędzy dużymi centrami logistycznymi oraz portami, a dowóz i dystrybucja końcowa wykonywana jest przez mniejsze środki transportowe. Takie rozwiązanie przyczynia się do wzrostu efektywności transportu drogowego. Również w Niemczech wprowadzenie EMS pozytywnie wpłynęło na środowisko. Redukcja emisji CO_2 i NO_x wyniosła 33% [7, 13]. Na podstawie tych danych oszacowano efektywność energetyczną wybranych tras komunikacyjnych. Założono, że EMS będzie poruszał się po drogach ekspresowych i autostradach, dla których ustalono następujące dane: średnie 24-godzinne natężenie ruchu na tych drogach wynosi 18763 pojazdy w ciągu 24 godzin, natomiast ruch roczny – 54566; udział ruchu samochodów ciężarowych wynosi 15%; udział półgodzinnego ruchu drogowego – 54566; udział półgodzinnego ruchu drogowego samochodów półprzyczepowych w ogólnej liczbie pojazdów wynosi 8%, średni dystans w transporcie drogowym – 230 km [16].

Porównano wielkości przewozów dla poszczególnych konfiguracji pojazdów oraz ich ładowność. Jako punkt odniesienia dla EMS przyjęto wielkość przewozów realizowanych standardowymi samochodami ciężarowymi oraz zwiększone zużycie paliwa dla niektórych wariantów. Dla przykładu, dla pojazdu EMS o długości 25,25 m przyjęto, że zużycie paliwa jest o 15% większe niż dla standardowego samochodu ciężarowego. Emisja CO_2 została obliczona poprzez pomnożenie zużycia paliwa przez wskaźnik $13 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ paliwa. W przypadku niektórych wariantów przyjęto punkt odniesienia dla EMS. Niemal we wszystkich przypadkach emisja CO_2 przez samochód ciężarowy EMS była niższa niż dla standardowych samochodów ciężarowych. Wyjątkiem był tylko EMS 40 t, którego zużycie paliwa jest wyższe w przypadku transportu cięższych ładunków.

W krajach skandynawskich pociągi drogowo mogą poruszać się tylko po autostradach i drogach szybkiego ruchu, a firmy logistyczne muszą być zlokalizowane w pobliżu dróg dojazdowych. Takie rozwiązanie jest korzystne, ponie-

waż zapewnia redukcję zużycia paliwa o prawie 30%, a także wzrost efektywności operacyjnej. Co więcej, zastosowanie zestawów modułowych na terenie Europy powoduje wzrost efektywności transportu i ogranicza liczbę pojazdów na drogach dla danej ilości ładunku. Globalny i lokalny negatywny wpływ na środowisko naturalne jest mniejszy. Dodatkowo proponowane rozwiązanie zmniejsza obciążenie dróg, odciąża pasy ruchu, poprawiając tym samym bezpieczeństwo ruchu drogowego [6].

Biorąc pod uwagę powyższą analizę i koncepcję wdrożenia europejskich systemów modułowych należy zauważyć, że EMS może znaleźć zastosowanie przede wszystkim na głównych drogach, takich jak autostrady, drogi ekspresowe i drogi łączące główne centra logistyczne, porty. Niemcy i Szwecja planują utworzenie oddzielnego kanału transportowego od Norrköping do Herne. Zgodnie z przewidywaną prognozą, inwestycja wpłynie na wzrost efektywności transportu drogowego towarów, minimalizację emisji szkodliwych substancji oraz wzrost ogólnego poziomu bezpieczeństwa. Ankieta przeprowadzona wśród użytkowników dróg we Francji wykazała, że 81% respondentów było przeciwnych pomysłowi wdrożenia takich rozwiązań transportowych na terytorium swojego kraju. Podobne wyniki uzyskano w Niemczech (73%), Szwajcarii (80%), Austrii (94%) i Wielkiej Brytanii (75%). Wyniki badania przeprowadzonego przez Radę Europejską wskazują, że obawy związane z wdrażaniem transportu tak dużymi pojazdami wiążą się ze słabymi możliwościami manewrowania nimi. Może to stanowić zagrożenie podczas zmiany pasa ruchu na terenie zabudowanym, gdy kierowca musi pokonywać zakręty, wydłuża to również drogę hamowania, stwarza problemy przy cofaniu i ogranicza możliwości ruchu innych użytkowników dróg [15].

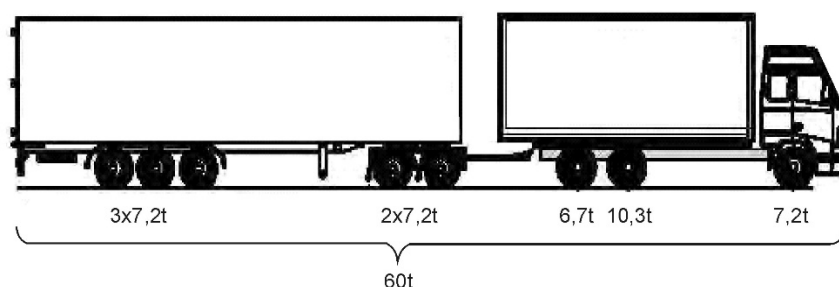
Kolejnym problemem infrastruktury drogowej, który teoretycznie może stanowić przeszkodę we wdrażaniu EMS, jest przejazd przez mosty i wiadukty. Zwiększenie maksymalnej dopuszczalnej masy pojazdów nie miałoby jednak negatywnego wpływu na własności wytrzymałościowe tych obiektów, ponieważ głównym wskaźnikiem jest maksymalny dopuszczalny nacisk na oś. Pojazd z prawidłowo rozłożonym obciążeniem na każdą z osi nie stanowiłby zagrożenia dla wyżej wymienionych obiektów. Warto zauważyć, że obiekty te są często użytkowane przez ponadgabarytowe środki transportu, których masa całkowita znacznie przekracza 40 t, a mimo to nie niszczą ich konstrukcji [11]. Wydaje się jednak, że największą przeszkodą infrastrukturalną do pokonania w celu umożliwienia wdrożenia EMS są skrzyżowania i ronda.

Autorzy niniejszej pracy zakładają, że wdrożenie tych systemów dla samochodów ciężarowych może mieć pozytywny wpływ na rozwój tzw. obszaru trzech mórz, do których należy 12 państw: Austria, Bułgaria, Chorwacja, Czechy, Estonia, Łotwa, Litwa, Polska, Rumunia, Słowacja, Słowenia i Węgry, położonych między trzema morzami: Bałtyckim, Czarnym i Adriatykiem, w ramach koncepcji inicjatywy gospodarczo-politycznej dla tego regionu. Celem grupy Trójmorze jest głównie współpraca na płaszczyznach: energetycznej, logi-

styczno-transportowej i informatyczno-telekomunikacyjnej w Europie Środkowej. Najważniejszymi dokumentami, które przedstawiają cele Inicjatywy Trójkąt, są deklaracje z Dubrownika (2016 r.), Warszawy (2017 r.), Bukaresztu (2018 r.) i Lublany (2019 r.). W deklaracji z Bukaresztu w 2018 roku za trzy główne cele uznano: zdynamizowanie rozwoju gospodarczego, wzmocnienie spójności UE, wzbogacenie więzi transatlantyckich [5]. Zakłada się, że zastosowanie pojazdów modułowych na omawianym obszarze może przyczynić się do zwiększenia konkurencyjności transportu towarowego w stosunku do innych sektorów transportu, zwiększenia wymiany handlowej między krajami tego obszaru oraz skrócenia czasu transportu i zmniejszenia kosztów jednostkowych transportu.

Od wielu lat EMS są testowane w różnych konfiguracjach, a także wykorzystywane w różnych krajach europejskich [2, 10, 11, 14].

Mając na uwadze wyżej opisane czynniki infrastrukturalne, wydaje się, że dobrym rozwiązaniem byłoby wdrożenie na obszarze Trójkąta zestawów EMS składających się z trzyosiowego podwozia 8×2 lub 8×3 z wózkiem siodłowym o długości 7,82 m i naczepą o długości 13,6 m. Przykład takiego systemu ciężarówek, którego dodatkową zaletą jest możliwość jego rozkładu, przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Kombinacja wybranej ciężarówki EMS [13]

Fig. 4. Example of an EMS truck [13]

4. ANALIZA CELOWOŚCI WDROŻENIA EMS NA PRZYKŁADZIE WYBRANEJ FIRMY TRANSPORTOWEJ

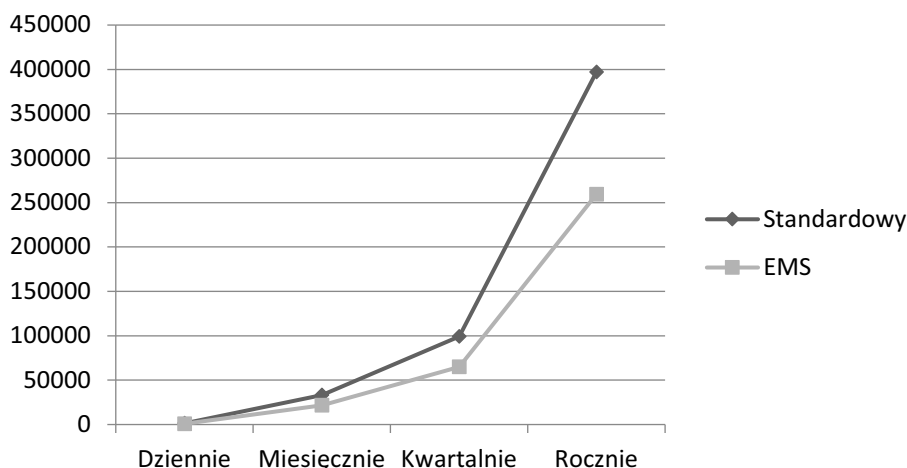
Obiekt badań w niniejszych rozważaniach stanowi firma transportowa zlokalizowana w centralnej części Polski. Świadczy ona usługi transportowe dla 17 oddziałów w całej Polsce. Obecnie dostawa przesyłek odbywa się za pomocą ciągnika siodłowego, który może pomieścić 33 europalety. Stawka akceptowana za każdy transport wynosi 0,7 euro za każdy przejechany kilometr pojazdu. Obecnie ponad 33 europalety dostarczane są do 5 z 17 oddziałów, co powoduje wzrost zapotrzebowania na ilość pojazdów. Proponowane zmiany mają zastąpić obecnie używane standardowe pojazdy na tych 5 trasach ciężarówkami EMS składającymi się z pojazdu na 19 palet i półciężarówki na 33 palety. Zakłada się, że pojazdy te będą poruszać się (zgodnie z obecną infrastrukturą) głównie po autostradach i drogach szybkiego ruchu. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podsumowanie kosztów związanych z użytkowaniem EMS i standardowych zestawów ciężarowych (ciągnik siodłowy z naczepą) (opracowanie własne)

Table 1. Summary of costs associated with the use of EMS and truck with semitrailer (own study)

Rodzaj środka transportu		Trasa [km]	Liczba palet	Koszty [PLN]					
				paleta km	1 paleta	dziennie	miesięczne	kwartalne	roczne
I	Standardowy	38	49	0,12	4,61	225,84	5646,23	16935,98	67752,30
	EMS	38		0,08	3,02	147,82	3695,58	11086,74	44346,96
II	Standardowy	205	44	0,15	30,08	1323,70	33092,62	99277,86	397111,44
	EMS	213		0,09	19,65	864,65	21616,21	64848,63	259394,52
III	Standardowy	381	51	0,12	46,30	2361,27	59028,72	177094,54	708382,35
	EMS	433		0,08	34,48	1758,67	43965,67	131,897,01	527600,61
IV	Standardowy	224	52	0,11	24,38	1268,06	31701,54	95104,62	380418,48
	EMS	252		0,08	19,02	989,18	24729,38	74188,14	296752,56
V	Standardowy	339	45	0,14	48,31	2173,98	54348,49	163045,47	652194,45
	EMS	339		0,09	31,26	1406,58	35164,58	105491,63	421974,90

Przykładowy wykres porównawczy kosztów transportu standardowego oraz modułowego (EMS) dla realizowanego procesu transportowego II przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Porównanie kosztów transportu standardowego oraz modułowego (EMS) dla wybranego procesu transportowego (tabela 1 poz. II) (opracowanie własne)

Fig. 5. Comparison of costs of standard and modular transport (EMS) for a selected transport process (Table 1 poz. II) (own study)

Za jeden przejechany pojazdokilometr przyjęto stawkę 4,19 [PLN]. W celu oszacowania kosztów transportu dla obecnie użytkowanych pojazdów oraz dla proponowanych systemów modułowych uwzględniono odległość (w km) pomiędzy poszczególnymi działami. Obliczono średnią wartość przejechanych „kilometrów paletowych”. Analizując powyższe wyniki można zauważyć, że wdrożenie pojazdów modułowych w analizowanej firmie pozwala na obniżenie kosztów transportu (ok. 655000 PLN na rok), czyli prawie 30% całkowitych kosztów ponoszonych rocznie przez analizowane przedsiębiorstwo.

5. PODSUMOWANIE

Wykorzystanie europejskich systemów modułowych w UE ma wpływ na wzrost efektywności transportu w ogóle, a w szczególności transportu drogowego. Zastosowanie standardowych modułów pozwala na dostosowywanie pojazdów do różnych sytuacji, umożliwia także kombinacje zestawów w zależności od potrzeb transportowych. Ponieważ niniejsze rozwiązania bazują na istniejącym wyposażeniu (pojazdach i jednostkach ładunkowych), są łatwe do wdrożenia i bardzo łatwe do przestawienia na krótsze kombinacje i dostosowania ich do warunków lokalnych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować, że:

- szacunkowa analiza ekonomiczna aplikacji EMS dla samochodów ciężarowych umożliwia 25-30% korzyści finansowych w porównaniu z obecnie stosowanymi zestawami standardowymi,
- wprowadzenie zestawów modułowych spowoduje zmniejszenie liczby standardowych ciężarówek, co z kolei spowoduje zmniejszenie natężenia ruchu drogowego,
- eksploatacja i konserwacja pojazdów EMS nie będzie miała negatywnego wpływu na jakość nawierzchni drogi, ponieważ wydłużony pojazd ciężarowy, o np. ośmiu osiach, powoduje takie same uszkodzenia drogi jak standardowe kombinacje pojazdów,
- wzrost nośności o 10% rekompensuje większe zużycie paliwa,
- rozbudowane systemy samochodów ciężarowych pozwalają na świadczenie usług transportowych przy użyciu mniejszej liczby pojazdów, co prowadzi do obniżenia kosztów spowodowanych wyeliminowaniem 30% pojazdów i stanowisk kierowców potrzebnych do wykonywania pracy przy użyciu pojazdów standardowych,
- wprowadzenie pojazdów EMS do polskiego ruchu drogowego spowoduje całkowite obniżenie kosztów transportu o co najmniej 15%,
- wdrożenie ciężarówek modułowych nie wymaga istotnych zmian w istniejącej infrastrukturze drogowej, z uwzględnieniem dopuszczenia ich do ruchu na określonych kategoriach dróg,
- korzystanie z pojazdów z systemem EMS może wiązać się z problemami z manewrami, spowodowanymi jego wydłużoną długością i ograniczoną widocznością kierowcy, zwłaszcza podczas skręcania w prawo, wyprzedzania lub cofania,
- wdrożenie EMS na obszarze Trójmorza może mieć pozytywny wpływ na rozwój transportu na tym obszarze, a tym samym przyczynić się do zwiększenia konkurencyjności transportu towarowego w stosunku do innych środków transportu,
- wprowadzenie koncepcji modułowej pozwoli na zwiększenie wymiany handlowej między krajami Trójmorza oraz skrócenie czasu transportu i zmniejszenie kosztów transportowych.

Biorąc pod uwagę wszystkie omówione powyżej aspekty, można stwierdzić, że wdrożenie systemów modułowych w ruchu drogowym na terytorium kraju oraz obszaru Trójmorza jest pożądanym rozwiązaniem, ponieważ zapewni możliwość zwiększenia zdolności transportowych pomiędzy krajami uczestniczącymi, przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów wymiany handlowej.

Ponadto korzystanie z „pociągów drogowych” zniweluje negatywny wpływ transportu na środowisko naturalne, co w porównaniu z ilością wykonywanych przewozów ma istotne znaczenie. W państwach Unii Europejskiej, które wdrożyły tę koncepcję, stwierdza się jej pozytywny wpływ na środowisko naturalne, jak również na bezpieczeństwo drogowe.

Zakłada się, że dalszy rozwój stosowania koncepcji modułowej w Europie będzie miał globalny wpływ na efektywność transportu oraz przyczyni się do wymiernych korzyści dla środowiska naturalnego.

LITERATURA

- [1] AKERMAN I., JONSSON R.: European Modular System for roadfreight transport – experiences and possibilities. Rapport 2007:2E, Sztokholm 2007.
- [2] BRACH J.: Sposoby podniesienia efektywności europejskiego transportu drogowego. Logistyka 3, 2007.
- [3] KOPYŁOWSKA A.: Analysis and proposal of changes to be introduced into laws and regulations on implementation of modular transportation systems in Poland. APDUTP Bydgoszcz, 2017.
- [4] http://www.modularsystem.eu/en/what_is_ems/ [dostęp: 13.04.2020].
- [5] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Tr%C3%B3jmorze> [dostęp: 14.04.2020].
- [6] LINČÁK Ľ., OLEJNIK K., WOŹNIAK G.: Propozycje i ocena możliwości zwiększenia rzeczywistej pracy przewozowej środków transportu drogowego. Motor Transport Institute Warszawa, 2012.
- [7] Longer and Heavier Vehicles in the Netherlands. Facts, figures and experiences in the period 1995-2010, Ministry of Transport, 2010 [dostęp: 14.04.2020].
- [8] Longer Semi-trailer Feasibility Study and Impact Assessment, Transport Research Laboratory (TRL), Report commissioned by Department for Transport, United Kingdom, 2010 [dostęp: 13.04.2020].
- [9] LUMSDEN K.: Truck Masses and Dimensions – Impact on Transport Efficiency, Department of Logistics and Transportation, Chalmers University of Technology Gothenburg, 2004.
- [10] MUŚLEWSKI Ł., LANDOWSKI B., WOROPAY M., MIGAWA K.: Implementation of Modular Trucks into Road Transport, Journal of KONBiN 44, 2017.
- [11] MUŚLEWSKI Ł., LEWALSKI M., WOROPAY M.: Analysis and evaluation of application of car modular systems in polish road transport, Journal of Kones 22(4), 2015.
- [12] OLEJNIK K., NOWACKI G., WOŹNIAK G.: Ocena wybranych projektów zwiększenia pracy przewozowej w transporcie drogowym. Logistyka 6, 2015.
- [13] POLINSKI J.: Konkurencja pociągów drogowych dla transportu kolejowego w Europie, Przegląd Komunikacyjny 5, 2014.
- [14] WIŚNICKI B., GALOR W.: Uwarunkowania przewozu ładunków pojazdami niestandardowymi w Europie, Logistyka, 2/2010.
- [15] WOJCIESZAK M.: European mega-truck concept. Colossus with the terror of roads. <http://www.log24.pl/>, 2013.
- [16] ZAŁOGA E., MILEWSKI D., KWARCINŃSKI T.: Wpływ planowanej przez Komisję Europejską zmiany dyrektywy rady 96/53/we z dnia 25 lipca 1996 r. ustanawiająca dla niektórych pojazdów drogowych poruszających się na terytorium wspólnoty maksymalne dopuszczalne wymiary w ruchu krajowym i międzynarodowym oraz maksymalne dopuszczalne obciążenia w ruchu międzynarodowym na sektor transportu w Polsce. Ekspertyza, Szczecin, 2012.

INFRASTRUCTURAL CONDITIONS FOR THE IMPLEMENTATION OF EMS MODULAR SYSTEMS IN MOTOR ROAD

Abstract: The purpose of the analyze is the possibility and legitimacy of implementing modular vehicles for freight transport. The article presents legal regulations and types of modular vehicles used in some European countries and on other continents. The publication includes the advantages and disadvantages associated with the use of this type of vehicle. Issues related to the conditions of technical infrastructure for EMS (European Modular Systems) were also presented, aspects of road safety, exhaust emissions and fuel efficiency related to the implementation of modular vehicles. The final part of the study presents an example of the use of EMS in a real transport company and the benefits resulting from them.

Key words: modular systems, efficiency, road train, infrastructure, safety

Zbigniew LIS

**BADANIA NISKOCYKLOWE STALI
W WARUNKACH ZMĘCZENIA CIEPLNO-MECHANICZNEGO:
PROJEKT I WERYFIKACJA STANOWISKA BADAWCZEGO**

Streszczenie: W pracy przedstawiono projekt oraz opis stanowiska do badań próbek ze stali w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego. Zakres pracy obejmuje analizę stanu techniki, projekt oraz przedstawienie wyników prób weryfikacyjnych stanowiska w zróżnicowanych warunkach obciążenia.

Słowa kluczowe: zmęczenie cieplno-mechaniczne, stanowisko badawcze, badania stali w podwyższonej temperaturze, nagrzewanie indukcyjne

1. WPROWADZENIE

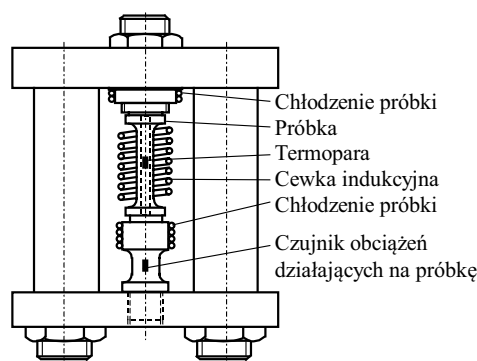
Rozwój przemysłu energetycznego stawia wykorzystywanym obecnie materiałom konstrukcyjnym, pracującym w podwyższonych temperaturach, coraz wyższe wymagania co do wytrzymałości, niezawodności, masy, odporności na działanie czynników zewnętrznych. Trwają intensywne prace nad poszukiwaniem nowych materiałów oraz nad metodami badań tych materiałów. Osobną kwestią jest stały trend wzrostu wymagań technicznych i eksploatacyjnych stawianych urządzeniom przemysłu energetycznemu. Dotyczy on między innymi poprawy sprawności bloków energetycznych poprzez podwyższenie temperatury pary wykorzystywanej do napędu turbin. Wzrost temperatury eksploatacji obiektów energetycznych powoduje zwiększenie wyężenia materiałów zastosowanych na te obiekty, a tym samym konieczność określania parametrów wytrzymałościowych materiałów w zakresie zmęczenia cieplnego lub cieplno-mechanicznego.

2. APARATURA DO BADAŃ ZMĘCZENIA W TEMPERATURZE PODWYŻSZONEJ

2.1. Urządzenia do badań zmęczenia cieplnego i cieplno-mechanicznego

Pierwsze badania w zakresie niskocyklowego zmęczenia w temperaturach podwyższonych przeprowadzono w latach 60. ubiegłego wieku. Rozpoczęły je badania zmęczenia cieplnego próbek obciążanych naprężeniami termicznymi wywołanymi zmieniającą się temperaturą. Przyczyniła się do tego prostota stanowiska niezbędnego do realizacji takich badań. W utwierdzonym elemencie poddanym działaniu zmiennej temperatury w wyniku rozszerzalności cieplnej materiału pojawiają się zmienne naprężenia. Mogą one wywołać takie samo zniszczenie zmęczeniowe, jakie ma miejsce w warunkach zmiennego obciążenia

mechanicznego. Z tego też względu niektóre z danych materiałowych uzyskanych w warunkach zmęczenia mechanicznego mogą być odpowiednikami danych uzyskanych podczas zmęczenia cieplnego. Schemat prostego stanowiska do badań w warunkach zmęczenia cieplnego pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań w warunkach zmęczenia cieplnego [6]
Fig. 1. Diagram of the test stand in thermal fatigue conditions [6]

Stanowiska do badań w warunkach zmęczenia cieplnego – pomimo swojej prostoty – są obecnie urządzeniami zaawansowanymi technicznie. Są w pełni skomputeryzowane, pozwalają na sterowanie przebiegiem zmian temperatury próbki, jej chłodzeniem i monitorowaniem stanu. Takie urządzenie zostało m.in. zaprojektowane i wykonane w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie [6].

Badania w zakresie zmęczenia cieplno-mechanicznego mogą być również prowadzone na standardowych maszynach wytrzymałościowych. Współczesne maszyny wytrzymałościowe to najczęściej urządzenia uniwersalne, pozwalające na realizację szerokiego spektrum badań. Charakteryzują się bardzo wysoką dokładnością pomiarów sił, przemieszczeń, jak i odkształceń lokalnych. Urządzenia do badań – w zależności od potrzeb – mogą być wyposażone w pakiety programów do badań statycznych, dynamicznych, badań w zakresie mechaniki kruchego pękania, badań w obszarze niskocyklowego zmęczenia metali i obliczenia parametrów wytrzymałościowych. Pozwalają nie tylko na sterowanie pracą maszyny, ale również służą do rejestracji, a następnie opracowywania wyników badań. Hydrauliczne maszyny wytrzymałościowe umożliwiają realizację zarówno prostych stanów obciążenia (np. rozciągania/ściskania, zginania, skręcania), jak i złożonych stanów obciążenia (np. jednoczesne rozciąganie/ściskanie i skręcanie). Można na nich przeprowadzać badania procesów pełzania, zmęczenia, relaksacji naprężeń itp. Współczesne maszyny wytrzymałościowe mogą być wyposażone w dodatkowy osprzęt przeznaczony do badań w obszarze zmęczenia cieplno-mechanicznego: ekstensometry, specjalne piece, diuary, interferometry, pirometry, kamery termowizyjne itp.

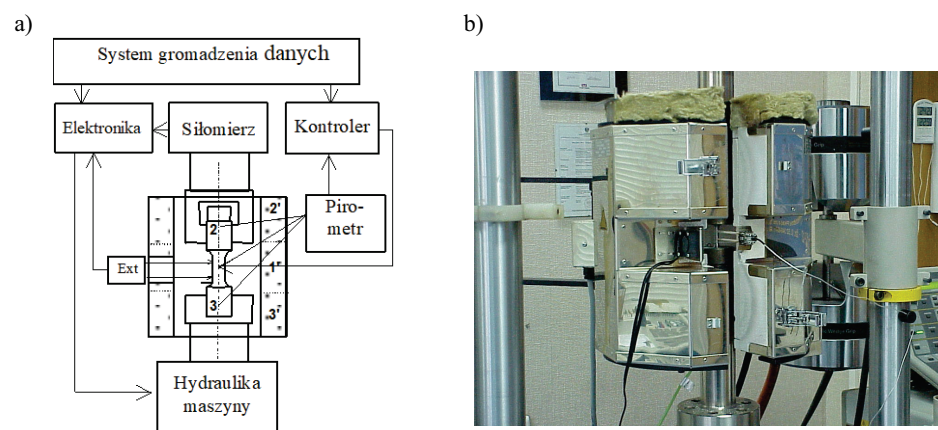
2.2. Nagrzewanie próbek

Urządzenia do nagrzewania próbki zamocowanej na stanowisku badawczym (np. z rys. 1) lub na maszynie wytrzymałościowej mają istotne znaczenie i wpływ na uzyskiwane wyniki. W większości istniejących rozwiązań możliwych jest kilka metod nagrzewania badanych próbek. Najważniejsze z nich to:

- nagrzewanie w komorze (piecu mocowanym na maszynie),
- nagrzewanie oporowe,
- nagrzewanie indukcyjne.

Nagrzewanie w komorze

Badania polegają na grzaniu próbki zamontowanej w specjalnej komorze (piecu). Widok przykładowego stanowiska do badań z wykorzystaniem komory grzewczej przedstawiono na rysunku 2. Obciążenie zadawane na maszynie jest przenoszone na próbkę za pomocą specjalnych chłodzonych cięgien.



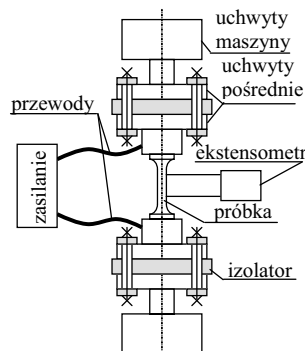
Rys. 2. Nagrzewanie próbek w piecu grzewczym: a) schemat komory, b) widok [2]
Fig. 2. Specimen heating in a heating furnace: a) chamber diagram, b) view [2]

Zasadniczą wadą grzania próbek w komorze jest bardzo duża bezwładność cieplna, co wyklucza realizację szybkich zmian temperatury i zastosowanie do badań w warunkach zmęczenia cieplnego. Duża bezwładność cieplna jest natomiast zaletą w długotrwałych badaniach izotermicznych, gdzie istnieje potrzeba utrzymania stałej temperatury w długim czasie na niezmiennym poziomie. Nie ma w tym przypadku praktycznego znaczenia długi czas potrzebny na nagrzanie, a następnie ustabilizowanie temperatury.

Nagrzewanie oporowe

Nagrzewanie oporowe polega na przepływie przez próbkę prądu o dużym natężeniu. Schemat stanowiska do nagrzewania oporowego pokazano na rysunku 3. Przepływ prądu powoduje nagrzewanie próbki w całej objętości, co jest olbrzymią zaletą metody. Problemem jest natomiast konieczność izolowania

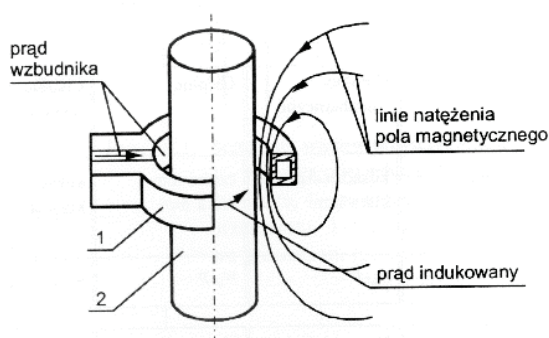
elektrycznego układu obciążania od próbki. Przepływ prądu zmiennego o dużym natężeniu powoduje również powstanie silnego pola magnetycznego wzdłuż przewodnika, które może zakłócić pracę przyrządów pomiarowych znajdujących się w pobliżu próbki. Zastosowanie prądu stałego eliminuje ten problem, ale przy niskich napięciach powoduje duże straty elektryczne w zasilaczu.



Rys. 3. Nagrzewanie oporowe próbek na maszynie wytrzymałościowej [2]
Fig. 3. Resistance heating of samples on a testing machine [2]

Nagrzewanie indukcyjne próbek

Podstawowym zjawiskiem fizycznym wykorzystywanym w nagrzewnicach indukcyjnych jest indukcja magnetyczna. Polega ona na powstaniu prądów wirowych w metalach poddanych zmiennemu polu magnetycznemu, wytwarzanemu przez wzbudnik nagrzewnicy. Efekt cieplny uzyskuje się w wyniku zmiany energii pola elektromagnetycznego w energię cieplną wydzielaną wewnątrz nagrzewanego materiału. Umożliwia to nagrzewanie części pomiarowej badanej próbki bez nagrzewania elementów mocujących. Główną zaletą metody jest szybkość nagrzewania, nieporównywalna z nagrzewaniem w komorze grzewczej. Cecha ta jest szczególnie pożądana podczas badań próbek stalowych w warunkach zmiennej temperatury. Schemat nagrzewnicy indukcyjnej przedstawiono na rysunku 4.

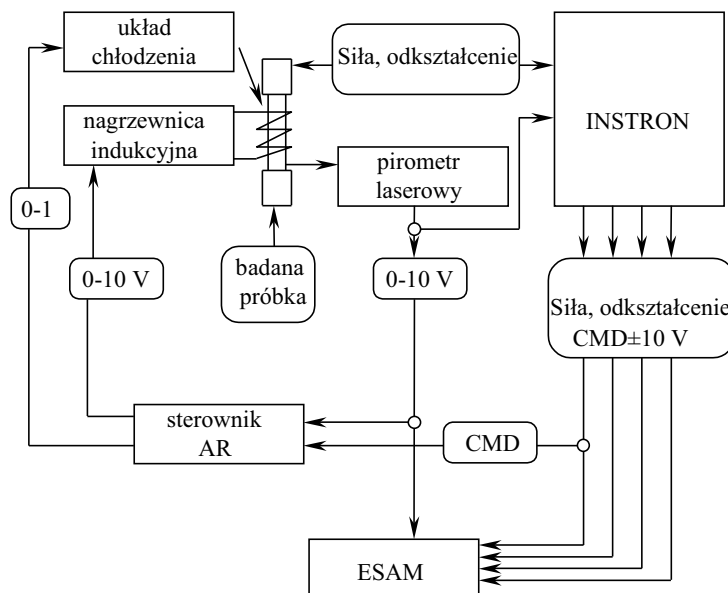


Rys. 4. Schemat nagrzewania indukcyjnego: 1 – wzbudnik, 2 – materiał nagrzewany [6]
Fig. 4. Scheme of induction heating: 1 – inductor, 2 – heated material [6]

Nagrzewanie indukcyjne nie wymaga również izolacji elektrycznej pomiędzy próbką a maszyną wytrzymałościową, co znacznie upraszcza sposób montażu. Metoda nagrzewania ma jednak szereg wad. Pewne ograniczenia stwarza cewka generatora, która ogranicza dostęp do powierzchni próbki i mocowanie na niej przyrządów pomiarowych, takich jak: ekstensometr czy pirometr. Z uwagi na duży prąd płynący przez cewkę roboczą generatora niezbędne jest jej chłodzenie. Realizuje się to poprzez przepływ przez rurkę generatora odpowiedniego chłodziwa (powietrza lub wody). Do wad metody należy również zaliczyć silne, szybkozmienne pole elektromagnetyczne w pobliżu cewki indukcyjnej. W polach magnetycznych o dużej częstotliwości, prąd indukowany płynie w warstwie powierzchniowej próbki (powstaje zjawisko naskórkowości). Przy nagrzewaniu próbek o większej objętości powoduje to dłuższy czas nagrzewania. W takim przypadku wskazane jest zmniejszenie częstotliwości wzbudzenia. Innym rozwiązaniem – bardzo często wykorzystywanym w praktyce – jest stosowanie do badań próbek drażonych. Ich zastosowanie pozwala zapewniać niewielki gradient temperatury a jednocześnie umożliwia zastosowanie chłodzenia wewnętrznego próbki. Chłodziwem jest najczęściej powietrze przepływające poprzez drażoną próbkę oraz dodatkowo strumień zewnętrzny powietrza podawany z symetrycznie położonych dysz. Rozwiązanie takie zaproponowano między innymi w pracy [1].

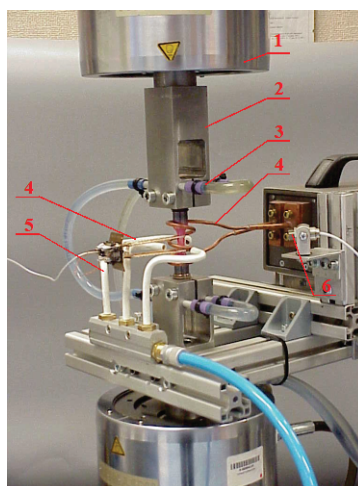
2.3. Opis stanowiska badawczego

Realizacja prób zmęczeniowych wymaga opracowania układu sterowania nagrzewnicą i jego synchronizacji z programem obciążenia maszyny wytrzymałościowej. Na rysunku 5 przedstawiono schemat układu nagrzewania indukcyjnego.



Rys. 5. Schemat układu nagrzewania indukcyjnego (opracowanie własne)
Fig. 5. Diagram of an induction heating system (own study)

Badana próbka zamocowana w maszynie do badań wytrzymałościowych jest nagrzewana nagrzewnicą indukcyjną. Efektywność nagrzewania metodą indukcyjną zależy od mocy generatora. Do standardowych prób zmęczeniowych z wykorzystaniem próbek o średnicy pomiarowej około 10 mm wystarczające są generatory o mocy od 2 do 5 kW. Temperatura badanej próbki mierzona jest za pomocą pirometru laserowego. Sygnał z pirometru jest przekazywany do trzech urządzeń: komputera sterująco-pomiarowego maszyny wytrzymałościowej, wielokanałowego mostka pomiarowego, oraz do sterownika AR. Program sterownika w zależności od zmiennej sterującej dostosowuje moc nagrzewnicy do zadanej temperatury i kontroluje układ chłodzenia. Chwilowe wartości przemieszczenia tłoka, siły, odkształcenia, oraz sygnał sterujący COMND rejestrowane są w wielokanałowym mostku pomiarowym ESAM równocześnie z sygnałem temperatury. W celu uniknięcia rozgrzewania uchwytów hydraulicznych maszyny wytrzymałościowej, a także łatwiejszego montażu nagrzewnicy zaprojektowano specjalny, chłodzony uchwyt pośredni, na którym zamocowano nagrzewnicę i pirometr. Na rysunku 6 przedstawiono widok próbki podczas badania.



Rys. 6. Stanowisko do badań w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego: 1 – uchwyty maszyny, 2 – uchwyt pośredni, 3 – chłodzenie uchwytów pośrednich, 4 – cewka nagrzewnicy indukcyjnej, 5 – chłodzenie próbki, 6 – pirometr (opracowanie własne)

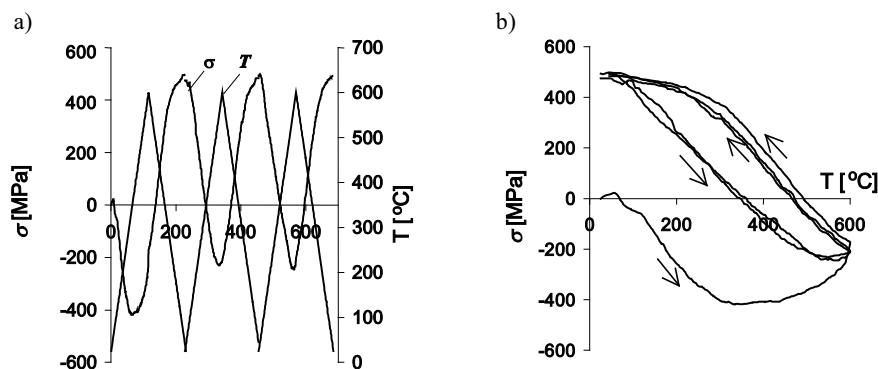
Fig. 6. Stand for tests in thermal and mechanical fatigue: 1 – machine holders, 2 – intermediate handle, 3 – cooling of intermediate holders, 4 – induction heater coil, 5 – sample cooling, 6 – pyrometer (own study)

3. WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA STANOWISKA

3.1. Badania w warunkach zmęczenia cieplnego

Badania zmęczenia cieplnego przeprowadzono na standardowej maszynie wytrzymałościowej, na której zamontowano urządzenie nagrzewania indukcyjnego, pokazane na rysunku 6. Zmiany temperatury utwardzonej próbki (rys. 7a)

powodują powstanie w próbce naprężeń ściskających lub rozciągających. Na rysunku 7b pokazano wynik badań próbek wykonanych w warunkach zmęczenia cieplnego w postaci zarejestrowanych wykresów odkształcania w funkcji zmian temperatury [4]. Na podstawie wykonanych przebiegów zmian naprężenia w funkcji czasu można stwierdzić, że do około 400°C zmiany naprężenia wywołane zmianą temperatury mają charakter liniowy. Powyżej tego poziomu następuje uplastycznienie próbki i zależność pomiędzy naprężeniem a temperaturą przestaje być liniowa. Na rysunku 7b – w celu zilustrowania postaci wyników badań – pokazano zmiany naprężeń podczas tylko kilku cykli zmian temperatury. Podczas badań wykorzystywano próbki wykonane ze staliwa GX12CrMoVNbN9-1 (GP91). Realizacja kolejnych cykli zmian temperatury może doprowadzić do wystąpienia pęknięcia, podobnie jak w warunkach obciążenia mechanicznego. Czas trwania takiej próby może być jednak istotnie większy.

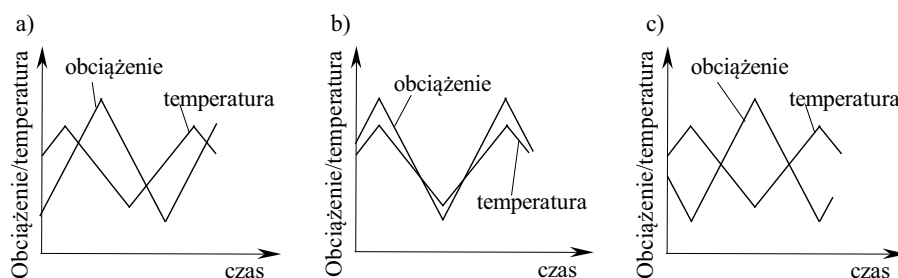


Rys. 7. Wyniki badań w warunkach zmęczenia cieplnego: a) zmiany temperatury oraz naprężeń w czasie, b) zmiany naprężenia w funkcji temperatury [4]

Fig. 7. Test results under thermal fatigue: a) changes in temperature and stress over time, b) changes in stress as a function of temperature [4]

3.2. Badania w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego

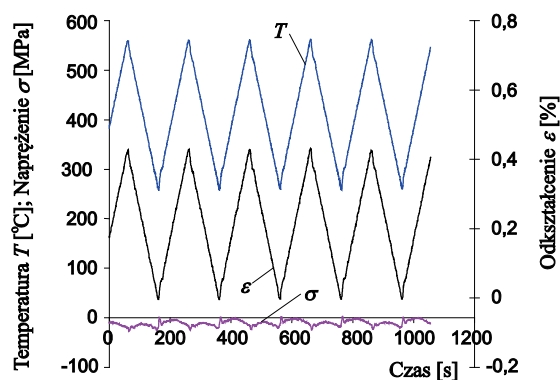
Zmęczenie cieplno-mechaniczne polega na równoczesnym oddziaływaniu na próbkę obciążeń będących skutkiem zmian temperatury oraz obciążeń mechanicznych. Niezależność zmian temperatury oraz cykli mechanicznych powoduje, że teoretycznie istnieje bardzo wiele możliwych kombinacji wzajemnego położenia przebiegów zmian temperatury oraz zmian obciążenia. W praktyce do wyznaczenia właściwości w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego realizowane dwa rodzaje testów: dla przebiegów zgodnych w fazie ($\varphi = 0^\circ$), kiedy maksymalne odkształcenie mechaniczne występuje w maksymalnej temperaturze oraz dla przebiegów o fazach przeciwnych ($\varphi = 180^\circ$), kiedy maksymalne odkształcenie mechaniczne występuje w minimalnej temperaturze. W ocenie przesunięcia fazowego przyjęto, że kąt 360° odpowiada pełnemu okresowi cyklu. Warianty zmian temperatury i obciążenia w czasie oraz przyjęte oznaczenia pokazano w sposób schematyczny na rysunku 8.



Rys. 8. Zmiany temperatury i obciążenia: a) dowolne przesunięcie fazowe – $0 < \varphi < 180^\circ$, b) w fazie $IP - \varphi = 0^\circ$, c) w przeciwfazie $OP - \varphi = 180^\circ$ (opracowanie własne)

Fig. 8. Changes of temperature and load: a) any phase shift – $0 < \varphi < 180^\circ$, b) in phase – $IP - \varphi = 0^\circ$, c) counterphase – $OP - \varphi = 180^\circ$ (own study)

Realizacja przebiegów zmian temperatury i obciążenia wymaga od układów sterowania temperaturą próbki (chłodzenie, nagrzewanie) oraz układu obciążenia pracy w układzie sprzężenia zwrotnego. Przed przystąpieniem do badań przeprowadzono doświadczalną weryfikację układów sterowania stanowiskiem badawczym. Badanie takie nazywane jest testem zerowym naprężenia [5]. Test polega na takim sterowaniu przebiegami odkształcenia i temperatury utwardzonej próbki (przebieg w fazie), aby uzyskać w próbce naprężenia zbliżone do zera (brak obciążenia próbki). Na rysunku 9 przedstawiono wyniki testu zerowego naprężenia. Podczas testu zerowego oraz dalszych badań weryfikacyjnych wykorzystywano standardowe próbki do badań w podwyższonej temperaturze wykonane ze stali X10CRMOVNB9-1(P91). Okres zmian temperatury i obciążenia wynosił 200 s.



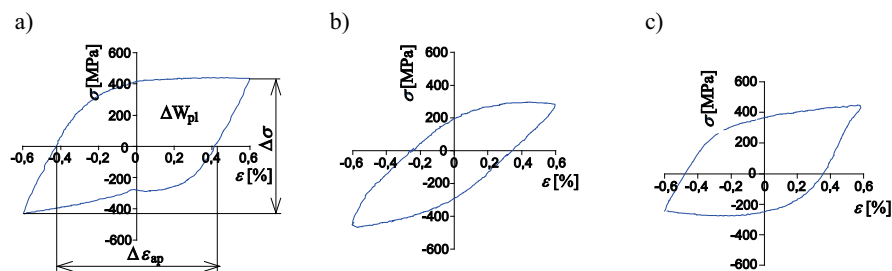
Rys. 9. Wyniki testu zerowego naprężenia (opracowanie własne)

Fig. 9. Zero stress test results (own study)

Analizując wykonany wykres naprężenia (σ), można stwierdzić, że pomimo istotnych zmian temperatury próbki (T) i związanego z tym jej odkształcenia termicznego (ε) na skutek rozszerzalności cieplnej w próbce zarejestrowano niewielkie naprężenia. Mogą one być efektem niedokładnego określenia współczynnika rozszerzalności cieplnej oraz bezwładności układu sterowania. Naj-

większe różnice (ok. 20 MPa) zaobserwowano w momentach zmiany temperatury. Związane jest to z przyjętym sposobem sterowania, który powoduje, że temperatura zmienia się zgodnie ze zmianą odkształcenia. Występująca bezwładność cieplna próbki i bezwładność układu grzewczego powoduje powstanie niewielkich przesunięć w czasie siły względem temperatury, a w konsekwencji powstania niewielkich naprężeń w próbce.

Próby stałoamplitudowe nieizotermiczne prowadzono w warunkach kontrolowanego odkształcenia ($\varepsilon_{ac} = \text{const}$). Na rysunku 10 zaprezentowano przykładowe pętle histerezy uzyskane na jednym poziomie odkształcenia ($\varepsilon_{ac} = 0,6\%$) dla trzech wariantów obciążenia pokazanych na rysunku 8.



Rys. 10. Przykładowe pętle histerezy dla $\varepsilon_{ac} = 0,6\%$ i $T_{min} = 260^\circ\text{C}$, $T_{max} = 600^\circ\text{C}$: a) przebiegi dowolne, b) w fazie – IP, c) przeciwfazie – OP (opracowanie własne)

Fig. 10. Sample hysteresis loops for $\varepsilon_{ac} = 0,6\%$ and $T_{min} = 260^\circ\text{C}$, $T_{max} = 600^\circ\text{C}$: a) arbitrary waveforms b) in phase – IP, c) counterphase – OP (own study)

Charakteryzuje je zróżnicowanie kilku podstawowych parametrów ($\Delta\varepsilon_{ap}$, $\Delta\sigma$, ΔW_{pl}). W celu zilustrowania wpływu wariantu obciążenia na wymienione parametry w tabeli 1 zestawiono ich wartości na tym poziomie odkształcenia ($\varepsilon_{ac} = 0,6\%$).

Tabela 1. Parametry pętli na poziomie $\varepsilon_{ac} = 0,6\%$ dla różnych wariantów obciążenia (opracowanie własne)

Table 1. Loop parameters at $\varepsilon_{ac} = 0,6\%$ for different load variants (own study)

Parametr	Obciążenie i odkształcenie przebiegi dowolne (rys. 10a)	Obciążenie i odkształcenie w fazie (rys. 10b)	Obciążenie i odkształcenie w przeciwfazie (rys. 10c)
$\Delta\varepsilon_{ap}, \%$	0,8362	0,5876	0,8321
$\Delta\sigma, \text{MPa}$	871,5	763,6	724,6
$\Delta W_{pl}, \text{MJ/m}^3$	6,159	3,875	5,084

Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 1 można stwierdzić, że przebieg obciążenia ma wpływ na podstawowe parametry pętli histerezy ($\Delta\varepsilon_{ap}$, $\Delta\sigma$, ΔW_{pl}). Wartości tych parametrów mają bezpośredni wpływ na trwałość zmęczeniową na danym poziomie odkształcenia. Mogą być również wykorzystane podczas kumulacji uszkodzeń prowadzonej podczas obliczeń trwałości zmęczeniowej. W analizowanym przypadku, bez względu na przyjęty opis zmęczenia (naprężeniowy, odkształceniowy, energetyczny), najbardziej niekorzystnym prze-

biegiem obciążenia ze względu na trwałość zmęczeniową jest przebieg dowolny (rys. 10a). Wartości takich parametrów pętli, jak: $\Delta\epsilon_{ap}$, $\Delta\sigma$, ΔW_{pl} , są podczas tego przebiegu największe. Najmniejsze wartości parametrów pętli $\Delta\epsilon_{ap}$, ΔW_{pl} występują podczas przebiegu zgodnego w fazie (rys. 10b).

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono projekt stanowiska do badań niskocyklowych próbek stalowych w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego. Podstawę stanowiska stanowi hydrauliczna maszyna wytrzymałościowa, na której zamocowano zaprojektowany i wykonany innowacyjny system nagrzewania i chłodzenia próbek. Indukcyjny system nagrzewania próbek zapewnia realizację prób zmęczeniowych w warunkach zmęczenia mechanicznego, jak również cieplno-mechanicznego. Przeprowadzona doświadczalna weryfikacja stanowiska wykazała poprawność przyjętych założeń konstrukcyjnych oraz możliwość realizacji badań dla różnych wariantów obciążenia mechanicznego i cieplno-mechanicznego próbek. Jego zaletą jest możliwość wykorzystywania podczas badań klasycznych próbek o kształcie cylindrycznym, stosowanych w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze otoczenia.

LITERATURA

- [1] EVANS W.J., SCREECH J.E., WILLIAMS S.J.: Thermo-mechanical fatigue and fracture of INCO718. *International Journal of Fatigue* 30, 2008, 257–267.
- [2] MROZIŃSKI S.: Badania i obliczenia niskocyklowej trwałości zmęczeniowej stali konstrukcyjnych w temperaturze podwyższonej. Wydawnictwa Uczelniane UTP Bydgoszcz, 2019.
- [3] MROZIŃSKI S., MARCINIAK B.: Test stand for the examination of steel cyclic properties under the condition of temperature changes. *Problemy Eksploatacji* 3, 2014, 5–16.
- [4] MROZIŃSKI S., WŁODARCZYK S.: Badania staliwa w warunkach zmęczenia cieplno-mechanicznego. XXIV Sympozjum Zmęczenie i Mechanika Pękania, Bydgoszcz, Pieczyska, 2012, 321.
- [5] OKRAJNI J.: Zmęczenie cieplno-mechaniczne oraz wytrzymałość i trwałość instalacji energetycznych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice, 2011.
- [6] PYTEL A.: Nowoczesne tworzywa odporne na zmęczenie cieplne. Cz. 1. Zagadnienia ogólne. Wydawnictwa Instytutu odlewnictwa Kraków, 2012.

Publikacja finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr 2017/25/B/ST8/02256

LOW-CYCLE TESTS OF STEEL UNDER THERMO MECHANICAL FATIGUE CONDITIONS: DESIGN AND VERIFICATION OF THE TEST STAND

Summary: The paper presents the design of the test stand for testing steel specimens under thermo-mechanical fatigue. The aim of the work includes the analysis of the design and verification tests under various load conditions.

Key words: thermo-mechanical fatigue, test stand, steel tests at elevated temperature, induction heating

Magda CZYŻEWSKA¹, Julia HERNET², Sebastian KILIMNIK³

**METODA WYZNACZANIA WYMAGANEJ LICZBY
STANOWISK OBSŁUGOWO-NAPRAWCZYCH
W PODSYSTEMIE ZAPEWNIANIA ZDATNOŚCI**

Streszczenie: W złożonych systemach eksploatacji procesy uzdatniania obiektów technicznych realizowane są na specjalnie przeznaczonych do tego celu stanowiskach zaplecza technicznego. Możliwość realizacji przydzielonych zadań obsługowo-naprawczych zależy od gotowości i liczby stanowisk. W artykule przedstawiono metodę wyznaczania liczby stanowisk zaplecza technicznego, wymaganych do prawidłowej realizacji przydzielonego zadania obsługowo-naprawczego. Następnie zaprezentowano przykładowe wyniki obliczeń wykonanych na podstawie danych uzyskanych z badań rzeczywistego systemu eksploatacji środków transportu.

Słowa kluczowe: stanowiska obsługowo-naprawcze, liczba stanowisk, gotowość

1. WPROWADZENIE

Złożone systemy eksploatacji środków transportu dysponują często własnym zapleczem technicznym wyposażonym w odpowiednią liczbę stacjonarnych stanowisk obsługowo-naprawczych. W systemach tego typu realizowane są zarówno procesy odnowy, które dotyczą środków transportu uszkodzonych w trakcie realizacji zadań przewozowych, jak i procesy obsługi i zaopatrzenia (np. w paliwo). W celu zapewnienia prawidłowej realizacji przydzielonych zadań przewozowych konieczne jest utrzymywanie wymaganej liczby środków transportu w stanie gotowości (zdatnych i zaopatrzonych). Ze względu na efektywność działania systemu transportowego niegotowe pojazdy powinny zostać uzdatnione i zaopatrzone w paliwo w możliwie najkrótszym czasie. W analizowanym systemie eksploatacji środków transportu procesy te realizowane są w wydzielonym podsystemie, który może funkcjonować prawidłowo jedynie wówczas, gdy zapewniona jest odpowiednia liczba stanowisk obsługowo-naprawczych.

Spośród wielu metod wspomagających proces analizy i oceny jakości funkcjonowania podsystemów obsługowo-naprawczych zastosowanie znalazły przede wszystkim metody dotyczące modelowania procesów stochastycznych oraz modele teorii obsługi masowej i niezawodności obiektów technicznych [10]. Problematyka sterowania procesami realizowanymi w podsystemach zapewniania zdatności z punktu widzenia kryteriów oceny, takich jak niezawodność oraz gotowość, prezentowana jest w wielu publikacjach naukowych. Dotyczy to zagadnień związanych z wyborem optymalnej strategii (polityki) obsługiwanego

¹ inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

² mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

³ mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

i napraw, a także oceny działania podsystemów zapewniania zdatności [1, 3, 6]. Autorzy prac [4, 9] zaproponowali metody kształtowania gotowości stanowisk zaplecza technicznego, natomiast w pracach [7, 8] przedstawiono metody oceny skuteczności i wydajności procesów realizowanych na stanowiskach obsługowo-naprawczych. W pracy [2] przedstawiono metodę określania struktury, jaką mogą być sprzężone stanowiska w systemach obsługi pojazdów, natomiast sposób wyznaczania technicznie uzasadnionej liczby stanowisk obsługowo-naprawczych w systemach transportowych opisano w pracy [5]. W niniejszym artykule przedstawiono metodę wyznaczania liczby stanowisk w podsystemie zapewniania zdatności w sposób, który zapewnia prawidłową realizację zadań obsługowo-naprawczych przydzielonych do realizacji tym stanowiskom.

2. GOTOWOŚĆ POJEDYNCZEGO STANOWISKA W PODSYSTEMIE ZAPEWNIENIA ZDATNOŚCI

W celu wyznaczenia charakterystyk opisujących gotowość pojedynczego stanowiska podsystemu zapewnienia zdatności przyjęto następujące założenia:

1) jeżeli:

X_{ij} oznacza czas zdatności pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności,

Y_{ij} oznacza czas odnowy pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności,

gdzie:

i – numer zespołu stanowisk,

j – numer stanowiska w i -tym zespole,

2) to:

$$V_{ij}(t) = P(X_{ij} < t), i = 1, 2, \dots, p, j = 1, 2, \dots, q_i \quad (1)$$

oznacza dystrybuantę czasu zdatności X_{ij} pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności,

$$W_{ij}(t) = P(Y_{ij} < t), i = 1, 2, \dots, p, j = 1, 2, \dots, q_i \quad (2)$$

oznacza dystrybuantę czasu odnowy Y_{ij} pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności,

3) wówczas:

gotowość pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności, wyznaczana w chwili t , określona jako prawdopodobieństwo tego, że w chwili t stanowisko jest zdadne i zaopatrzone, przedstawiona jest wzorem:

$$G_{ij}(t) = R_{ij}(t) + \int_0^t R_{ij}(t-x) dH_{ij}(x) \quad (3)$$

natomiast gotowość pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewnienia zdatności, wyznaczana w przedziale czasu τ , określona jako prawdopo-

bieństwo tego, że w przedziale czasu τ stanowisko jest zdadne i zaopatrzone, przedstawiona jest wzorem:

$$G_{ij}(t, \tau) = R_{ij}(t + \tau) + \int_0^t R_{ij}(t + \tau - x) dH_{ij}(x) \quad (4)$$

gdzie:

$R_{ij}(t)$ – oznacza funkcję niezawodności pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewniania zdadności,

$H_{ij}(t)$ – oznacza funkcję odnowy pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewniania zdadności.

W przypadku, gdy $t \rightarrow \infty$, funkcje opisane wzorami (3) oraz (4) przyjmują wartości graniczne, nazywane granicznymi współczynnikami gotowości:

$$G_{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{ij}(t) = \frac{E(X_{ij})}{E(X_{ij}) + E(Y_{ij})} \quad (5)$$

$$G_{ij}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{ij}(t, \tau) = \frac{1}{E(X_{ij}) + E(Y_{ij})} \cdot \int_{\tau}^{\infty} R_{ij}(x) dx \quad (6)$$

gdzie:

$E(X_{ij})$ – oznacza wartość oczekiwaną czasu zdadności pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewniania zdadności,

$E(Y_{ij})$ – oznacza wartość oczekiwaną czasu odnowy pojedynczego stanowiska w podsystemie zapewniania zdadności.

3. GOTOWOŚĆ ZESPOŁU STANOWISK W PODSYSTEMIE ZAPEWNIENIA ZDATNOŚCI

Gotowość pojedynczego zespołu stanowisk w podsystemie zapewniania zdadności zależy w istotny sposób od struktury, jaką sprzężone są poszczególne stanowiska w danym zespole. W artykule przedstawiono wzory opisujące gotowość pojedynczego zespołu stanowisk podsystemu zapewniania zdadności w przypadku, gdy stanowiska rozpatrywanego zespołu sprzężone są strukturą równoległą lub progową.

Gotowość pojedynczego zespołu stanowisk podsystemu zapewniania zdadności sprzężonych strukturą równoległą:

– wyznaczana w chwili t określona jest wzorem:

$$G_i(t) = 1 - \prod_{j=1}^{q_i} [1 - G_{ij}(t)] \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (7)$$

– wyznaczana w przedziale czasu τ określona jest wzorem:

$$G_i(t, \tau) = 1 - \prod_{j=1}^{q_i} [1 - G_{ij}(t, \tau)] \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (8)$$

W przypadku, gdy $t \rightarrow \infty$, funkcje opisane wzorami (7) oraz (8) osiągają wartości graniczne:

$$G_i = 1 - \prod_{j=1}^{q_i} \left[\frac{E(Y_{ij})}{E(X_{ij}) + E(Y_{ij})} \right] \quad (9)$$

$$G_i(\tau) = 1 - \prod_{j=1}^{q_i} \left[1 - \frac{1}{[E(X_{ij}) + E(Y_{ij})]} \cdot \int_{\tau}^{\infty} R_{ij}(x) dx \right] \quad (10)$$

Gotowość zespołu jednorodnych stanowisk podsystemu zapewniania zdatności sprzężonych strukturą progową „ p_i z q_i ”:

– wyznaczana w chwili t określona jest wzorem:

$$G_i(t) = \sum_{c=p_i}^{q_i} \binom{q_i}{c} \cdot [\overline{G_{ij}(t)}]^c \cdot [1 - \overline{G_{ij}(t)}]^{q_i - c} \quad (11)$$

– wyznaczana w przedziale czasu τ określona jest wzorem:

$$G_i(t, \tau) = \sum_{c=p_i}^{q_i} \binom{q_i}{c} \cdot [\overline{G_{ij}(t, \tau)}]^c \cdot [1 - \overline{G_{ij}(t, \tau)}]^{q_i - c} \quad (12)$$

W przypadku, gdy $t \rightarrow \infty$, funkcje opisane wzorami (11) oraz (12) osiągają wartości graniczne:

$$G_i = \sum_{c=p_i}^{q_i} \binom{q_i}{c} \cdot \left[\frac{E(\overline{X_{ij}})}{E(\overline{X_{ij}}) + E(\overline{Y_{ij}})} \right]^c \cdot \left[\frac{E(\overline{Y_{ij}})}{E(\overline{X_{ij}}) + E(\overline{Y_{ij}})} \right]^{q_i - c} \quad (13)$$

$$G_i(\tau) = \sum_{c=p_i}^{q_i} \binom{q_i}{c} \cdot \left[\frac{1}{[E(\overline{X_{ij}}) + E(\overline{Y_{ij}})]} \cdot \int_{\tau}^{\infty} \overline{R_{ij}(x)} dx \right]^c \cdot \left[1 - \frac{1}{[E(\overline{X_{ij}}) + E(\overline{Y_{ij}})]} \cdot \int_{\tau}^{\infty} \overline{R_{ij}(x)} dx \right]^{q_i - c} \quad (14)$$

4. WYMAGANA GOTOWOŚĆ OPERACYJNA ZESPOŁU STANOWISK PODSYSTEMU ZAPEWNIANIA ZDATNOŚCI

Wymagana gotowość operacyjna i -tego zespołu stanowisk podsystemu zapewniania zdatności do realizacji przydzielonego zadania (uzdatnienia liczby k obiektów technicznych) określona jest jako iloczyn wymaganej gotowości $G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ oraz wymaganej wartości wskaźnika wydajności $Z_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ stanowisk analizowanego zespołu w przedziale czasu τ :

$$G_{O_{wym}}^{(k)}(\tau) = G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) \cdot Z_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) \quad (15)$$

gdzie:

$G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ – wymagana gotowość i -tego zespołu stanowisk podsystemu zapewniania zdatności w przedziale czasu τ , wyznaczana jako prawdopodobieństwo tego, że w dowolnej chwili t stanowiska tego zespołu będą w stanie gotowości (zdatne i zaopatrzone) i przetrwają w tym stanie przez wymagany przedział czasu τ ,

$Z_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ – wskaźnik wydajności i -tego zespołu stanowisk podsystemu zapewniania zdatności, wyznaczany jako prawdopodobieństwo tego, że liczba obiektów technicznych uzdatnionych na stanowiskach rozpatrywanego zespołu w przedziale czasu τ wynosi co najmniej k . Sposób wyznaczania $Z_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ przedstawiono w pracy [9].

Jeżeli zadanie przydzielone stanowiskom i -tego zespołu w podsystemie zapewniania zdatności określone jest wymaganą liczbą k obiektów technicznych, które powinny być uzdatnione w przedziale czasu τ , wówczas wymagana gotowość $G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ i -tego zespołu stanowisk opisana jest wzorem poniżej:

$$G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) = \frac{T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)}{T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) + U_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)} \quad (16)$$

gdzie:

$T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ – wymagany czas gotowości i -tego zespołu stanowisk, dla k i τ ,

$U_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ – wymagany czas niegotowości i -tego zespołu stanowisk, dla k i τ .

Przyjmując założenie, że dla dowolnego przedziału czasu o długości τ suma wymaganych czasów gotowości i niegotowości i -tego zespołu stanowisk w podsystemie zapewniania zdatności jest równa przedziałowi czasu o długości τ , tzn. $T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) + U_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) = \tau$, wówczas wzór (16) można zapisać następująco:

$$G_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) = \frac{T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)}{\tau} \quad (17)$$

W powyższym wzorze wymagany czas gotowości $T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau)$ i -tego zespołu stanowisk zależy od przewidywanego sumarycznego czasu uzdatniania liczby k obiektów technicznych w przedziale czasu o długości τ oraz od liczby q_i stanowisk rozpatrywanego zespołu, wówczas:

$$T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) = \frac{k \cdot \overline{U_i^{OT}}(\tau)}{q_i} \leq \tau \quad (18)$$

gdzie:

$\overline{U_i^{OT}}(\tau)$ – średni czas przebywania obiektu technicznego na stanowiskach i -tego zespołu w podsystemie zapewniania zdatności (średni czas uzdatniania obiektu technicznego).

W przypadku, gdy $T_{i_{wym}}^{(k)}(\tau) > \tau$, oznacza to, że w przedziale czasu o długości τ , na stanowiskach i -tego zespołu nie jest możliwe uzdatnienie wymaganej liczby k obiektów technicznych.

Ocena gotowości i -tego zespołu stanowisk do realizacji przydzielonego zadania polega na wyznaczeniu gotowości $G_i(\tau)$ tego zespołu, a następnie porównaniu jej z wymaganą gotowością operacyjną $G_{O_{wym}}^{(k)}(\tau)$, jaką rozpatrywany zespół stanowisk powinien mieć, aby przydzielone zadanie zostało prawidłowo zrealizowane, zgodnie z:

$$G_i(\tau) \geq G_{O_{wym}}^{(k)}(\tau), \text{ dla } k = k_{wym}(\tau) \quad (19)$$

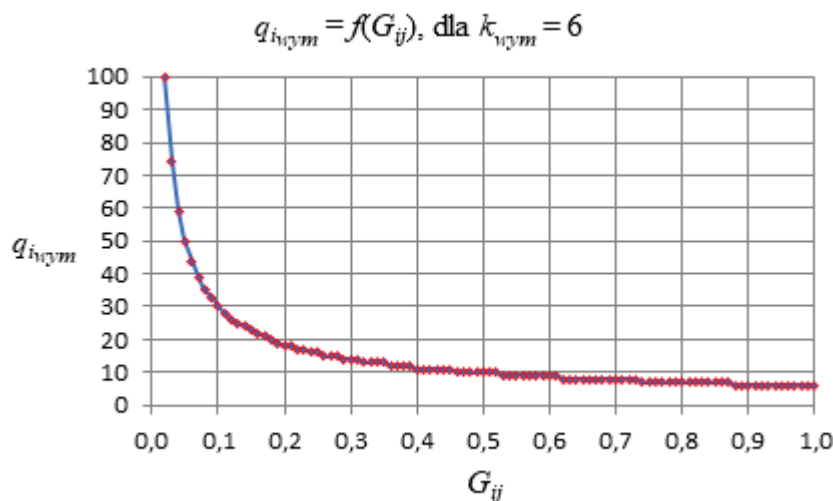
W przypadku gdy gotowość rozpatrywanego zespołu stanowisk jest mniejsza od wymaganej gotowości operacyjnej, tzn. $G_i(\tau) < G_{O_{wym}}^{(k)}(\tau)$, oznacza to, że przydzielone zadanie nie może zostać prawidłowo zrealizowane (w przedziale czasu τ nie jest możliwe uzdatnienie wymaganej liczby $k_{wym}(\tau)$ obiektów technicznych).

5. WYZNACZENIE WYMAGANEJ LICZBY STANOWISK i -TEGO ZESPOŁU

Przy założeniu, że i -ty zespół złożony jest z jednorodnych stanowisk sprzężonych strukturą progową, wówczas wymagana liczba stanowisk do realizacji przydzielonego zadania (uzdatnienia w przedziale czasu τ wymaganej liczby obiektów technicznych k) wyznaczana jest na podstawie następującego warunku:

$$q_i = q_{i_{wym}} \Leftrightarrow G_i(\tau) = \sum_{c=p_i}^{q_i} \binom{q_i}{c} \cdot [G_{ij}]^c \cdot [1 - G_{ij}]^{q_i - c} \geq G_{O_{wym}}^{(k)}(\tau) \quad (20)$$

Na rysunku 1 przedstawiono wartości wymaganej liczby stanowisk w i -tym zespole podsystemu zapewniania zdatności, wyznaczone w zależności od wartości gotowości pojedynczego stanowiska i -tego zespołu oraz wartości parametrów opisujących przydzielone zadanie obsługowo-naprawcze (liczby obiektów uzdatnianych oraz czasu uzdatniania).



Rys. 1. Wymagana liczba stanowisk i -tego zespołu w funkcji gotowości pojedynczego stanowiska, dla $k_{wym} = 6$ oraz $\tau = 3,8$ [h] (opracowanie własne)

Fig. 1. Required number of posts of the i -th group in the functions of availability of individual posts, for $k_{wym} = 6$ and $\tau = 3,8$ [h] (own study)

6. PODSUMOWANIE

Przedstawiona metoda może być zastosowana do oceny gotowości zarówno pojedynczego stanowiska, zespołu stanowisk danego typu sprzężonych określoną strukturą, jak również podsystemu zapewniania zdatności złożonego z różnych rodzajów zespołów stanowisk. Na podstawie przedstawionej metody możliwy jest dobór (wyznaczenie) minimalnej wymaganej liczby stanowisk w zespołach stanowisk podsystemu zapewniania zdatności, w taki sposób, aby zapewnić prawidłową realizację przydzielonych zadań obsługowo-naprawczych. Realizowane jest to na podstawie przyjętego kryterium oceny, gdy gotowość (rzeczywista) zespołu stanowisk jest co najmniej równa wymaganej gotowości operacyjnej tego zespołu, np. dla liczby obiektów uzdatnianych $q_{wym} = 6$, czasu uzdatniania $\tau = 3,8$ [h] i gotowości pojedynczego stanowiska $G_{ij} = 0,6$, wymagana liczba stanowisk i -tego zespołu wynosi $q_{i_{wym}} = 9$ (rys. 1).

LITERATURA

- [1] CHEN D-Y., TRIVEDI K.S.: Closed-form analytical results for condition-based maintenance. Reliability Engineering and System Safety Elsevier, 2002.
- [2] GOŁĄBEK A.: Metoda określania struktury systemu obsługi pojazdu samochodowego. Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 1984.
- [3] KNOPIK L., MIGAWA K.: Optimal age-replacement policy for non-repairable technical objects with warranty. Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability, 2017.
- [4] MIGAWA K.: The evaluation of availability of the serviceability assurance subsystem posts. Journal of KONBiN 1(21), 2012.

- [5] OKULEWICZ J., SMALKO Z.: Wyznaczanie technicznie uzasadnionej liczby stanowisk obsługowo-naprawczych. Instytut Transportu Politechniki Warszawskiej, z. 28, 1988.
- [6] PIASECKI S.: Zagadnienia organizacji obsługi technicznej maszyn i środków transportowych. Lubelskie Towarzystwo Naukowe Warszawa – Lublin, 1996.
- [7] SZUBARTOWSKI M.: Efficiency of repairs performed within the emergency repair subsystem of municipal bus transportation system. Journal of KONES Powertrain and Transport 19(3), 2012.
- [8] WOROPAY M., MIGAWA K., BOJAR P.: The model of defining the efficiency of logistics subsystem posts in the transport system. Journal of KONES Powertrain and Transport 17(4), 2010.
- [9] WOROPAY M., ŻUREK J., MIGAWA K.: Model oceny i kształtowania gotowości operacyjnej podsystemu utrzymania ruchu w systemie transportowym. Instytut Technologii Eksploatacji Radom, 2003.
- [10] VAURIO J.K.: On time-dependent availability and maintenance optimization of standby units under various maintenance policies. Reliability Engineering and System Safety Elsevier, 1997.

METHOD OF DETERMINING THE REQUIRED NUMBER OF TECHNICAL BACKUP AREA POSTS

Summary: In complex operation systems, the processes of rendering technical objects roadworthy are carried out at specifically designed technical backup area posts. The possibility of carrying out the assigned service and repair tasks depends on the number of such posts. The article presents the method of defining the number of technical backup area posts required for appropriate functioning of assigned service and repair task. Then typical calculation results are presented in charts prepared on the basis of data obtained from tests at existing transport means operation system.

Key words: service and repair posts, number of posts, availability

Julia HERNET¹, Magda CZYŻEWSKA², Sebastian KILIMNIK³

ZASTOSOWANIE SPEKTOMETRII UV-Vis DO OZNACZANIA SURFAKTANTÓW ANIONOWYCH

Streszczenie: W dzisiejszych czasach dążenia do życia bardziej ekologicznego bardzo ważnym aspektem jest kontrolowanie szkodliwego wpływu związków chemicznych na nasz ekosystem. Surfaktanty to grupa związków, która jest stosowana bardzo powszechnie w wielu gałęziach przemysłu, dziedzinach życia codziennego, a także w badaniach laboratoryjnych. Mają jednak negatywny wpływ na środowisko naturalne, dlatego nadal trwają badania nad tymi związkami. W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące zastosowania metod spektroskopii do oznaczania surfaktantów anionowych, wykorzystywanych zarówno w przemyśle maszynowym, samochodowym i elektronicznym, jak i przy produkcji artykułów spożywczych, kosmetycznych i włókienniczych.

Słowa kluczowe: surfaktanty, surfaktanty anionowe, spektrofotometria UV-Vis

1. WPROWADZENIE

Surfaktanty to powszechnie stosowana grupa związków chemicznych, przydatnych w bardzo wielu dziedzinach życia. Można je znaleźć w składzie produktów zaliczanych do chemii gospodarczej (głównie w środkach czystości), kosmetykach czy produktach spożywczych, są także stosowane w procesach wytwarzania i eksploatacji maszyn i pojazdów. Ze względu na szkodliwy wpływ surfaktantów na środowisko przyrodnicze oraz zdrowie człowieka bardzo ważnym zagadnieniem jest kontrola ich stężeń w roztworach technologicznych oraz produktach handlowych. Rutynowa kontrola środków powierzchniowo czynnych wymaga niezawodnej metody, szczególnie do oznaczania anionowego środka powierzchniowo czynnego w zakresie stężeń kilku gramów na decymetr sześcienny [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]. Do ilościowego oznaczania surfaktantów stosuje się różne metody analityczne. Wśród nich znajdują się metody spektrofotometryczne w zakresie UV-Vis, które pozwalają na oznaczenie niewielkiej ilości substancji w roztworze analitu, a przy tym są nieskomplikowane i stosunkowo tanie. Ze względu na te cechy metody spektrofotometrii UV-Vis są powszechnie stosowane w laboratoriach do analizy ilościowej.

2. CHARAKTERYSTYKA SURFAKTANTÓW

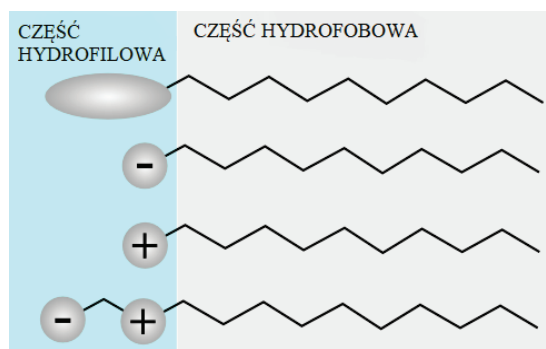
Surfaktant to słowo pochodzące od angielskiego określenia *surface active agent*, oznaczające związek powierzchniowo czynny. Jak przedstawiono na rysunku 1, cza-

¹ mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

² inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

³ mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

steuczka surfaktantu składa się z dwóch części o przeciwstawnych właściwościach: hydrofilowej – głowa cząsteczki oraz hydrofobowej – ogon cząsteczki [8].



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu (opracowanie własne)

Fig. 1. Diagram of surfactant molecule structure (own study)

Taki typ budowy cząsteczki nazywa się amfifilowym. W przypadku surfaktantów jednocześnie występowanie części hydrofobowej i hydrofilowej umożliwia się ich gromadzenie na granicy faz substancji niemieszających się [6]. Grupa hydrofilowa wykazuje powinowactwo do wody oraz cieczy polarnych, co pozwala na rozpuszczanie związków w tych cieczach. Natomiast grupa hydrofobowa nadaje duże powinowactwo do cieczy polarnych [8]. Można zatem stwierdzić, że surfaktanty dzięki charakterystycznej budowie cząsteczki wykazują aktywność powierzchniową, tzn. mają zdolność znacznego obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego oraz tworzenia trwałej błonki adsorpcyjnej.

3. SURFAKTANTY ANIONOWE

Surfaktanty anionowe to substancje powierzchniowo czynne, których charakterystyczną cechą jest bezpośrednie połączenie anionu z łańcuchem hydrofobowym. Częścią uzupełniającą jest przeciwjon – kation, dzięki któremu zostaje zachowana eklektyczna neutralność [7]. Surfaktanty anionowe mają kwasowy charakter, co powoduje, że łatwo tworzą sole [4]. Anionowe środki powierzchniowo czynne odpowiadają za około 50% wykorzystania środków powierzchniowo czynnych w Europie i około 60% w Stanach Zjednoczonych. Większość z nich ma wysoką zdolność pienienia, ale jest wrażliwa na twardą wodę i dlatego wymaga dodawania złożonych jonów wapnia i magnezu (tzn. wypełniaczy detergentowych). Są one bardziej skuteczne niż inne środki powierzchniowo czynne, szczególnie w usuwaniu cząstek stałych z naturalnych tkanin [7].

4. ZASTOSOWANIE SURFAKTANTÓW

Surfaktanty dzięki swoim właściwościom znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach:

- mechanice – proces wytwarzania i eksploatacji maszyn i pojazdów; środki pianotwórcze oraz detergenty wykorzystywane w produktach kosmetycznych i środ-

kach czyszczących do pojazdów; środki stosowane w procesie formulacji do natryskowego czyszczenia metali; środki emulgujące wykorzystywane do produkcji farb i olejów – stosowane w przemyśle maszynowym i samochodowym,

- przemyśle spożywczym – środki pianotwórcze i stabilizujące oraz emulgatory,
- kosmetologii – składniki kosmetyków, głównie stosowanych do pielęgnacji włosów, emulgatory, środki pianotwórcze,
- chemii gospodarczej – środki piorące, myjące, czyszczące, zmiękczające, czynniki zabezpieczające przed drobnoustrojami,
- elektronice – materiały półprzewodnikowe,
- włókiennictwie – głównie stosowane w procesie wytwarzania tkanin oraz ich farbowania, jako środki zwilżające, piorące, dyspergujące,
- wytwarzaniu materiałów mezoporowatych i półprzewodnikowych [11].

5. SZKODLIWOŚĆ SURFAKTANTÓW

Surfaktanty stosuje się podczas codziennych czynności domowych, takich jak pranie czy sprzątanie. Niestety mają one negatywny wpływ na środowisko naturalne. Toksyczne jony z surfaktantów kationowych szkodliwie oddziałują na zwierzęta wodne, zakłócając podstawowe funkcje oddechowe skrzel. Obserwuje się także wpływ surfaktantów na wody powierzchniowe. Spowodowane jest to adsorpcją, która utrudnia wnikanie tlenu w głąb wód naturalnych, co powoduje obniżony rozwój organizmów, a także negatywnie oddziałuje na samooczyszczanie się zbiorników. Emulgacja detergentów powoduje wnikanie toksycznych związków, które są nierozpuszczalne w środowisku wodnym. Oprócz tego surfaktanty w postaci zemulgowanej są zdecydowanie łatwiej wchłaniane przez organizmy wodne [2]. Z powodu tak wielu negatywnych oddziaływań surfaktantów na środowisko przyrodnicze uważa się, że będą one zastępowane biosurfaktantami [6]. Można je podzielić na niskocząsteczkowe, tj. glikolipidy i lipopetydy oraz wielkocząsteczkowe takie jak cykliczne peptydy czy kompleksy biopolimerowych lipoprotein. Niskocząsteczkowe biopolimery obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz, natomiast wielkocząsteczkowe wyróżniają się dużo lepszymi właściwościami emulgującymi [4].

6. METODY OZNACZANIA SURFAKTANTÓW

Do oznaczania surfaktantów stosuje się szereg instrumentalnych metod chemii analitycznej. Najczęściej stosowanymi metodami w ilościowym oznaczaniu surfaktantów anionowych i kationowych są:

- metody miareczkowe,
- metody spektroskopowe,
- konduktometria,
- potencjometria,
- polarografia i woltamperometria,
- metody tensometryczne,
- metody chromatograficzne [8].

Powszechnie stosuje się wiele metod analizy surfaktantów. W zależności od rodzaju surfaktantu dobiera się odpowiednią metodę oznaczenia jego stężenia. Wśród nich wyróżnia się:

- metody miareczkowe – miareczkowanie mocną zasadą lub mocnym kwasem, miareczkowanie pH-metryczne,
- konduktometria – wykorzystuje przewodność elektrolitów,
- wysokosprawna chromatografia cieczowa – wyższy koszt badań, potrzeba specjalnie wyszkolonego personelu,
- chromatografia gazowa – wykorzystanie fazy ruchomej (np. helu) i fazy stacjonarnej (tj. adsorbentu) umożliwia określenie składu substancji,
- spektrofotometria – najbardziej powszechna metoda ze względu na niski koszt badań i odczynników; opiera się na promieniowaniu elektromagnetycznym i jego oddziaływaniu na badaną próbkę [1, 10].

7. PODSTAWY METOD SPEKTROSKOPOWYCH

Podstawą spektroskopii jest oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego na próbkę w określonych jego zakresach. Metoda pozwala na oznaczenie nawet bardzo małej ilości związków. Metody spektroskopowe opierają się na podstawowych prawach absorpcji [1]:

- I prawo absorpcji

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości b ulega osłabieniu, co można wyrazić równaniem:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = ab \quad (1)$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- I_0 – natężenie promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek,
- I – natężenie promieniowania po przejściu przez jednorodny ośrodek,
- a – współczynnik absorpcji,
- b – grubość jednorodnego ośrodka.

Pierwsze prawo absorpcji definiuje absorbancję, czyli zdolność do pochłaniania promieniowania przez próbkę [1].

- II prawo absorpcji – prawo Lamberta Beera

Absorbancję można wyrazić w postaci iloczynu stężenia roztworu, przez który przechodzi promieniowanie i grubości warstwy absorbującej:

$$A = kcl \quad (2)$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- k – stała proporcjonalności – współczynnik absorpcji,
- c – stężenie roztworu,
- l – grubość warstwy absorbującej.

- III prawo absorpcji

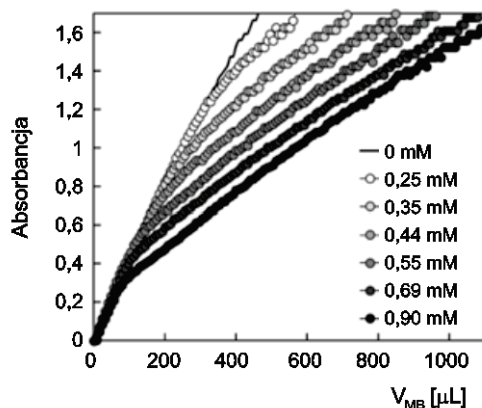
Absorbancja jest wielkością addytywną, czyli sumą absorbancji poszczególnych składników roztworu:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (3)$$

Podstawą oznaczeń ilościowych metodą spektroskopii jest krzywa wzorcowa w postaci zależności absorbancji od stężenia próbki. W celu jej wyznaczenia przygotowuje się roztwory wzorcowe o różnych stężeniach, które następnie mierzy się pod względem natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę [1, 3].

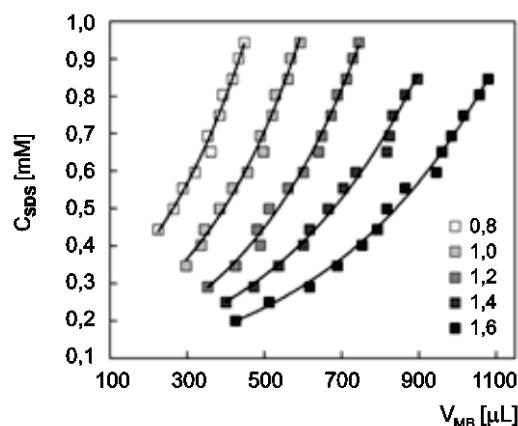
8. METODYKA I WYNIKI PRZYKŁADOWYCH BADAŃ

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania stężenia anionowego surfaktantów jest MBAS, czyli metoda indeksu błękitu metylenowego (BM). Jest bardzo pracochłonna oraz toksyczna dla środowiska (wymaga użycia chloroformu lub dichlorometanu), dlatego ciągle poszukuje się metod znacznie prostszych i bezpieczniejszych. Jedną z metod dużo szybszych niż MBAS jest metoda miareczkowa, czyli ilościowe oznaczanie środków powierzchniowo czynnych za pomocą barwnika tiazynowego. Polega to na miareczkowaniu roztworu analitu standaryzowanym roztworem barwnika przy jednoczesnym pomiarze absorbancji [9]. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań miareczkowania roztworów surfaktantu anionowego o różnych stężeniach roztworem błękitu metylenowego.



Rys. 2. Krzywe miareczkowania roztworów surfaktantu anionowego o różnych stężeniach roztworem błękitu metylenowego [9]

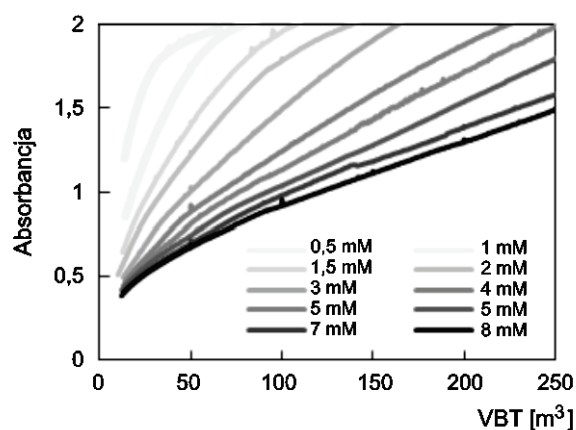
Fig. 2. Titration curves of anionic surfactant solutions at various concentrations with methylene blue solution [9]



Rys. 3. Krzywe kalibracyjne do oznaczania stężeń surfaktantu anionowego, wyznaczone dla zadanych wartości absorbancji na podstawie wyników miareczkowania wzorców o różnych stężeniach [9]

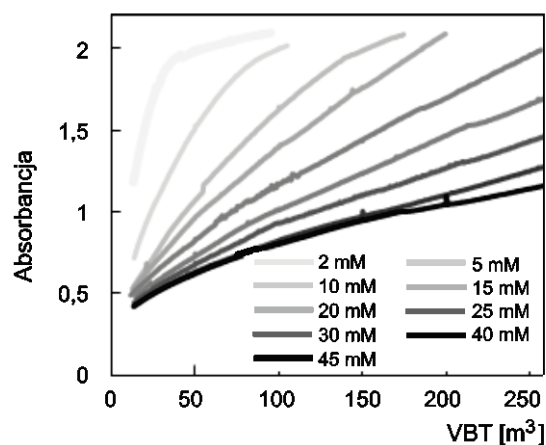
Fig. 3. Calibration curves for determining the concentration of anionic surfactant, determined for the given absorbance values on the basis of titration results of standards with different concentrations [9]

Wyznaczone krzywe wzorcowe wykorzystuje się do ilościowego oznaczenia surfaktantu. W tym celu wykonuje się powolne miareczkowanie roztworu roztworem barwnika. Przykładowo do oznaczenia dodecylosiarczanu sodu miareczkuje się błękitem toluidynowym do momentu osiągnięcia zdefiniowanej wartości absorbancji. Poniżej przedstawiono przykładowe zestawy krzywych wzorcowych, które w kolejnych etapach badań poddano dalszej analizie (rys. 4–6).



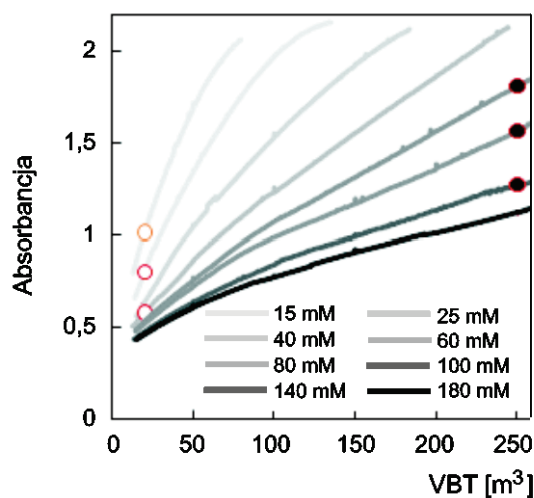
Rys. 4. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (opracowanie własne)

Fig. 4. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (own study)



Rys. 5. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (opracowanie własne)

Fig. 5. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (own study)



Rys. 6. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (opracowanie własne)

Fig. 6. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (own study)

Przedstawione na rysunkach 2–6 krzywe miareczkowania różnią się kształtem w zależności od stężenia analitu. W obszarze małych stężeń SDS punkt przegięcia znajduje się pomiędzy odcinkami wypukłym i wklęsłym. Wraz ze wzrostem stężeń SDS krzywe miareczkowania w całym zakresie są krzywymi wypukłymi. Na wszystkich przedstawionych powyżej wykresach można zaob-

serwować, że wraz ze wzrostem objętości błękitu toluidynowego następuje wzrost absorbancji. Jednocześnie im większe stężenie środka powierzchniowo czynnego, tym większy jest kąt nachylenia krzywych miareczkowania. Na podstawie krzywych miareczkowania można prowadzić dalszą analizę i w następnym etapie wykreślić krzywe stężenia analitu w zależności od objętości titranta.

9. PODSUMOWANIE

Surfaktanty to znacząco rozbudowana grupa związków chemicznych stosowanych w różnych gałęziach przemysłu oraz życiu codziennym. Ze względu na ich negatywny wpływ na środowisko naturalne substancje te muszą być poddawane badaniom laboratoryjnym. W celu znalezienia bezpiecznej, szybkiej i skutecznej metody analizy środków powierzchniowo czynnych trzeba dokładnie poznać charakterystykę tych związków, a także metod ich oznaczania. Standardowa metoda ilościowego oznaczania surfaktantów jest co prawda pracochłonna, pozwala jednak na większy zakres stężeń krzywych kalibracyjnych. Omówiona w artykule metoda spektrofotometryczna umożliwia oznaczenie niewielkiej ilości badanej substancji w roztworze analitu, a przy tym jest nieskomplikowana i stosunkowo tania.

LITERATURA

- [1] HERNET J.: Ilościowe oznaczanie dodecylosiarczanu sodu zmodyfikowaną metodą miareczkowania fotometrycznego. Praca magisterska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy Bydgoszcz, 2019.
- [2] JAKUBOWSKA A.: Surfaktanty – ich zastosowanie i tworzenie układów micelarnych. Wiadomości Chemiczne 66, 2012.
- [3] KOZAK L., NIEDZIELSKI P.: Podstawy teoretyczne absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wydział Chemii, Zakład Analizy Wody i Gruntów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza Poznań, 2008.
- [4] MICHOCKA K.: Otrzymywanie i właściwości użytkowe nowych surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym. Praca doktorska, Wydział Towaroznawstwa, Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej, Uniwersytet Ekonomiczny Poznań, 2012.
- [5] OLKOWSKA E.: Materiały do ćwiczeń – Oznaczanie wybranych związków powierzchniowo- czynnych w różnych elementach środowiska (wykorzystanie chromatografii jonowej). Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Gdańska Gdańsk, 2011.
- [6] PASZKIEWICZ K., DŁUGOŃSKI J.: Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby. Katedra Mikrobiologii Przemysłowej I Biotechnologii, Instytut Mikrobiologii i Immunologii, Uniwersytet Łódzki Łódź, 2007.
- [7] SCHMIDT T.M.: Analysis of Surfactants. New York, 2001.
- [8] ZIELIŃSKI R.: Surfaktanty Budowa, właściwości zastosowania. Wydawnictwo UE w Poznaniu Poznań, 2013.
- [9] ZIÓŁKOWSKA D., LAMKIEWICZ J., SHYICHUK A.: Determination of Sodium Dodecyl Sulphate by Means of Photometric Titration with o-Toluidine Blue Dye. Journal of Surfactants and Detergents, 2018.
- [10] ŻUKOWSKA B.: Oznaczanie ilościowe pozostałości niejonowych surfaktantów z powierzchni zbiorników i w wodach odpadowych po ostatnim płukaniu urządzeń. Świat przemysłu farmaceutycznego 3, 2012.
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3423265#section=Solubility>.

APPLICATION OF UV-Vis SPECTROMETRY FOR DETERMINATION OF ANIONAL SURFACTANTS

Summary: Nowadays striving for a greener life is a very important aspect of controlling the harmful effects of chemical compounds on our ecosystem. Surfactants are a group of compounds that is widely used in many areas of daily life and laboratory tests. In contrast to their wide spectrum of applications, their negative impact on the environment stands, which is why research on these compounds is still ongoing. The article presents issues related to the use of spectroscopy methods for the determination of anionic surfactants, which are widely used both in the machinery, automotive and electronics industries, as well as in the production of food, cosmetics and textile.

Key words: surfactants, anionic surfactants, UV-Vis spectrophotometry

Lista recenzentów prac opublikowanych w numerach 13(7)/2019 oraz 14(7)/2019
Reviewers list publication published in issues 13(7)/2019 oraz 14(7)/2019

prof. dr hab. inż. Andrzej Bochat	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
prof. dr hab. inż. Dariusz Boroński	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Janusz Danek, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Piotr Domanowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Grzegorz Golański, prof. uczelni	Politechnika Częstochowska
dr inż. Jerzy Kaszkowiak	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Adam Lipski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Zdzisław Ławrynowicz, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Marek Macko, prof. uczelni	Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
dr hab. inż. Maciej Matuszewski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Klaudiusz Migawa, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Janusz Musiał, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Łukasz Muślewski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Łukasz Pejkowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Dariusz Skibicki, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Andrzej Skibicki	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Michał Stopel	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Mariusz Sulewski	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Grzegorz Szala, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Mirosław Szubartowski	Karor – spółka jawna
dr inż. Daniel Perczyński	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Robert Polasik	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Marcin Zastempowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy