

N O W E T R E N D Y I P E R S P E K T Y W Y

W ROZWOJU NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

T O M 1



Redakcja:
Izabela Mołdoch-Mendoń
Monika Maciąg

Lublin 2023

**Nowe trendy i perspektywy
w rozwoju nauk
inżynieryjno-technicznych. Tom 1**

**Nowe trendy i perspektywy
w rozwoju nauk
inżynieryjno-technicznych. Tom 1**

Redakcja:
Izabela Mołdoch-Mendoń
Monika Maciąg

Lublin 2023

**Wydawnictwo Naukowe TYGIEL składa serdeczne podziękowania
zespółowi Recenzentów za zaangażowanie w dokonane recenzje
oraz merytoryczne wskazówki dla Autorów.**

Recenzentami niniejszej monografii byli:

- prof. dr hab. inż. Olgierd Unold
- dr hab. inż. Marek Karkula, prof. AGH
- dr hab. inż. Ewa Stodolak-Zych, prof. AGH
- dr hab. inż. Agnieszka Włodyka-Bergier
- dr hab. inż. Sławomir Zalewski
- dr Ewa Chrzumnicka
- dr inż. Dorota Dardas
- dr inż. Anna Krupa
- dr inż. Daniel Lichoń
- dr inż. Marcin Lijewski
- dr inż. Marta Sybis

Wszystkie opublikowane rozdziały otrzymały pozytywne recenzje.

Skład i łamanie:
Monika Maciąg

Projekt okładki:
Marcin Szklarczyk

Korekta:
Ewelina Chodźko

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ISBN 978-83-67881-29-6

Wydawca:
Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.
ul. Głowackiego 35/341, 20-060 Lublin
www.wydawnictwo-tygiel.pl

Spis treści

Stanisław A. Różański Zastosowanie funkcjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii.....	7
Borys Syta, Stanisław Kachel, Robert Rogólski Perspektywy optymalnego projektowania samolotów lekkich w aspekcie doskonalenia własności aerodynamicznych, masowych i osiągowych dla wybranego profilu misji	26
Krzysztof Wróbel, Michał Bugaj, Katarzyna Szumielewicz Analiza porównawcza skuteczności architektur Deep Q-Learning oraz Double Q-Learning w środowisku z systemem nagród.....	47
Waldemar Łasica Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych.....	66
Waldemar Łasica Wpływ domieszki mikrowłókien celulozowych na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego badanego metodą Cube-test	100
Marta Chodyka, Tomasz Grudniewski, Piotr Lichograj, Vladimir Golovko Zastosowanie sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne	133
Monika Zdeb, Dorota Papciak, Andżelika Domoń Uzdatnianie wód deszczowych na cele gospodarstwa domowego jako alternatywa dla wody wodociągowej.....	142
Anna Kucaba-Piętal Perspektywy rozwoju nanofluidyki i systemów nanofluidycznych	154
Jan Senatorski, Paweł Mączyński Aktualny stan i perspektywy badań właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych	167
Anna Filipowska, Aleksandra Marzec-Przyszlak, Julia Mieszczanin, Marcin Pieniążek, Julia Bodak, Katarzyna Bryzik, Piotr Ferst, Kamil Pilarski, Anna Taratuta, Emilia Skwarek, Wojciech Filipowski Kompozyty na bazie grafitu ekspandowanego i krzemionki do zastosowań jako nośnik enzymu.....	178
Krzysztof Holak, Hubert Adamczyk, Daria Kawka, Piotr Paruch Projektowanie nowoczesnych obiektywów filmowych – ujęcie mechatroniczne	194
Indeks Autorów	212

Zastosowanie funkcjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii

1. Wprowadzenie

Ciekłe kryształy (CK) ze względu na własności pośrednie między cieczami i kryształami oraz zdolnością molekuł do samoorganizacji w różnorodnie uporządkowane mezo-fazy znajdują coraz większe zastosowanie nie tylko w urządzeniach do obrazowania informacji [1-4]. Szczególnie ich unikalne własności optyczne i elektrooptyczne, łatwość do odkształcania i reorientacji za pomocą pól elektrycznych, magnetycznych, mechanicznych i innych pól zewnętrznych wzbudzają ciągle zainteresowanie tymi materiałami. W ostatnich kilkunastu latach burzliwie rozwija się dziedzina nanotechnologii polegająca na modyfikacji własności CK poprzez ich domieszkowanie nanomateriałami, takimi jak nanopręty i nanorurki węglowe, tlenek grafenu, fulereny, nanopręty nieorganiczne, nanocząstki ferroelektryczne, dielektryczne czy nanocząstki złota i kropki kwantowe [5, 6]. W ten sposób uzyskuje się innowacyjne materiały o nowych funkcjonalnościach lub wykorzystuje się samoorganizację CK jako szablonu do przeniesienia porządku mezo-fazy na rozproszony nanomateriał. Otrzymane tą drogą nanokompozyty charakteryzują się zmodyfikowanymi własnościami dielektrycznymi, optycznymi, elektrooptycznymi, przewodzenia czy reologicznymi [7, 8]. Wykorzystuje się je w optyce, medycynie, biologii, itp. Inną możliwością jest umieszczanie CK w ograniczeniach geometrycznych typu membrany porowate, szkła porowate, aerożel, itp., co prowadzi do modyfikacji własności fizycznych i dynamicznych tych materiałów [9]. Przykładem zastosowania tego typu układów są folie PDLC (ang. *Polymer Dispersed Liquid Crystals*) [10].

Występujące w kalamitycznych CK nanostruktury nematyczne, smektyczne, kolumnowe czy kubiczne stanowią bazę do projektowania nowych materiałów funkcjonalnych obdarzonych zdolnością fotoreagowania poprzez zawarte w nich grupy fotochromowe [11]. Te struktury zapewniają wydajny transport jonów w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii [12], umożliwiających filtrację wody w membranach otrzymanych w wyniku fotopolimeryzacji monomerów ciekłokrystalicznych [13], aktuatorów na bazie ciekłokrystalicznych elastomerów [14], czujników chemicznych i biologicznych [15], chromizmu podlegającego np. na mechanicznym stymulowaniu zmiany kolorów [16], zastosowania biologicznego ciekłokrystalicznych elastomerów, np. tworzenie sztucznej tkanki [17], itp. Okazuje się, że niekonwencjonalne kształty molekuł oraz oddziaływanie międzymolekularne inne niż kowalencyjne, np. takie jak wiązania wodorowe czy oddziaływanie jonowe, odgrywają również istotną rolę w funkcjonalizacji materiałów CK.

W wielu nowoczesnych urządzeniach stosowanych do przetwarzania lub przechowywania energii elektrycznej, takich jak barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (DSSC,

¹ srozansk@asta-net.com.pl, Katedra Elektrotechniki, Akademia Nauk Stosowanych im. Stanisława Staszica w Pile, www.ans.pila.pl.

ang. *Dye-Sensitized Solar Cell*), ogniwa paliwowe (FC, ang. *Fuel Cell*), baterie litowo-jonowe (LIB, ang. *Li-ion Battery*) czy superkondensatory (SC, ang. *Supercapacitor*), jednym z niewrażliwych elementów, jest organiczny elektrolit, którego stabilność i własności fizykochemiczne wpływają znacząco na wydajność procesów przetwarzania lub gromadzenia energii elektrycznej [18-25]. Wspomniane powyżej własności CK wykorzystuje się do projektowania i syntezy nowych funkcjonalnych materiałów, które przyczyniają się do zapewnienia wysokiej przewodności jonowej elektrolitów, doskonałego bezpieczeństwa, odporności chemicznej i stabilności elektrochemicznej, jak również polepszenia stabilności mechanicznej i obniżenia kosztów produkcji omawianych urządzeń [26]. Obiecującą klasą związków są jonowe ciekłe kryształy (JCK) łączące własności cieczy jonowych i CK. JCK składają się ze sztywnych aromatycznych rdzeni molekularnych wpływających na uporządkowanie dalekiego zasięgu oraz centrów jonowych i łańcuchów alkilowych umożliwiających modulację ruchliwości ładunków [20, 21, 24, 27-29].

Celem niniejszej pracy jest przegląd najnowszych tendencji i osiągnięć w zastosowaniu funkcjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych w technologiach służących do wytwarzania i przechowywania energii elektrycznej.

2. Ciekłe kryształy

Ciekłe kryształy są materiałami anizotropowymi wykazującymi cechy pośrednie między cieczami izotropowymi i kryształami stałymi. Substancje te charakteryzuje długozasięgowe orientacyjne uporządkowanie molekuł oraz takie właściwości fizyczne, jak ciekłość, dwójłomność optyczna czy zdolność do samoorganizacji molekuł w określone mezofazy [30, 31], co znalazło szerokie zastosowanie w nowoczesnych technologiach obrazowania informacji oraz innych dziedzinach nauki i przemysłu [32]. Porządek orientacyjny w danej mezofazie definiuje się za pomocą parametru porządku S wzorem [33]:

$$S = \langle P_2 \cos(\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (1)$$

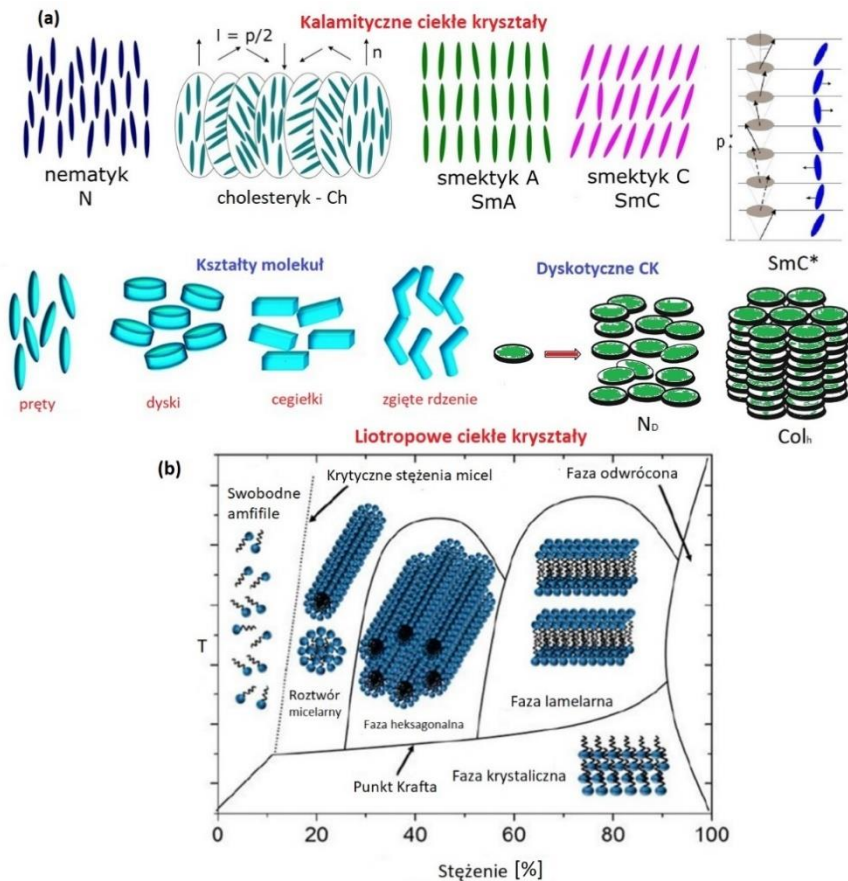
gdzie: P_2 – oznacza wielomian Legendre’a drugiego rzędu, θ – oznacza kąt pochylenia długiej osi molekuły w stosunku do kierunku direktora. Ostre nawiasy oznaczają uśrednienie po wszystkich kierunkach molekuł.

Przykładowo w fazie nematycznej $0,5 < S < 0,7$ [30].

Poszczególne mezofazy różniące się strukturą i uporządkowaniem molekuł otrzymuje się albo poprzez zmianę temperatury, albo przez odpowiednie dobranie koncentracji molekuł amfifilowych w rozpuszczalniku. Pierwsze z nich nazywamy termotropowymi CK (TCK), a drugie liotropowymi CK (LCK). CK mogą być zbudowane z molekuł różniących się strukturą molekularną, własnościami chemicznymi i kształtem. Ze względu na kształt molekuł, które tworzą określone mezofazy, CK dzielimy na kalamityczne (molekuły prętopodobne), sanidyczne (molekuły o kształcie deseczek), dyskotyczne (molekuły w kształcie dysków) i typu zgiętego rdzenia [34]. Molekuły kalamityczne mogą tworzyć następujące fazy ciekłokrystaliczne (rys. 1a):

1. Faza nematyczna (N) – molekuły uporządkowane długimi osiami średnio w jednym kierunku zwanym direktorem. Brak uporządkowania długozasięgowego środków mas molekuł. Faz ta jest jednoosiowa optyczne.

- Faza cholesteryczna (Ch) – uporządkowanie podobne jak w fazie N, jednak teraz molekuly tworzą strukturę helikoidalną. Materiał wykazuje selektywne odbicie światła i aktywność optyczną.
- Faza smektyczna – molekuly w tej fazie uporządkowane są w warstwach i tworzą, w zależności od ustawienia molekuł, fazę smektyczną A (SmA) – długie osie molekuł uporządkowane średnio w kierunku prostopadłym do warstw, fazę smektyczną C – molekuly ustawione pod pewnym kątem do warstw, fazę smektyczną B (SmB) – środki mas molekuł uporządkowane heksagonalnie w warstwie, fazę smektyczną C* (SmC*) – molekuly chiralne tworzą strukturę helikoidalną, zmieniając położenie od warstwy do warstwy. Faza SmC* charakteryzuje się własnościami ferroelektrycznymi. Występują również inne bardziej egzotyczne mezofazy, takie jak SmF, SmG, czy wykazujące właściwości antyferroelektryczne i ferrielektryczne.



Rysunek 1. (a) Kalamityczne ciekłe kryształy, (b) Liotropowe ciekłe kryształy, opracowanie własne na podstawie [35-37]

Natomiast molekuly dyskopodobne, zbudowane z aromatycznego rdzenia otoczonego łańcuchami alkilowymi, tworzą klasę CK bardzo istotnych z punktu widzenia zastosowań w urządzeniach do gromadzenia i przetwarzania energii. Zmieniając temperaturę,

obserwuje się przejście z fazy izotropowej do dyskotypycznej fazy nematycznej (N_D), nematycznej fazy kolumnowej (N_{Col}), kolumnowej fazy heksagonalnej (Col_h) czy kolumnowej fazy prostokątnej (Col_r) [38]. W fazie kolumnowej możliwe jest przenoszenie ładunków wzdłuż kolumn dzięki sprzężeniu π , co prowadzi do własności półprzewodnikowych tych układów wykorzystywanych np. w fotowoltaice [35, 39].

LCK tworzone są najczęściej w układach dwuskładnikowych, gdzie jednym z nich jest molekula amfifilowa, a drugim odpowiedni rozpuszczalnik [36, 40]. W zależności od stężenia rozpuszczalnika oraz temperatury amfifile tworzą takie struktury, jak roztwór micelarny, fazę kubiczną, heksagonalną fazę walcową czy fazę lamelarną (rys. 1b). LCK pełnią ważną funkcję w układach biologicznych.

2.1. Funkcjonalizacja ciekłych kryształów

Jak już wspomniano we wstępie, nowe możliwości zastosowania CK uzyskuje się na drodze projektowania i syntetyzowania materiałów o określonych własnościach funkcjonalnych lub włączenia jednego lub więcej fragmentów funkcjonalnych do istniejących już związków ciekłokrystalicznych [41]. Dzięki tym nanostrukturalnym modyfikacjom uzyskane materiały można wykorzystać między innymi w układach do przetwarzania energii, filtracji, elektrooptyce, szablonowania, itp. Przykładowo światłoczułe CK tworzy się poprzez włączenie grupy fotochromowej (np. na bazie azobenzenu) do cząsteczek, uzyskując przełączniki molekularne [42]. Otrzymany w ten sposób CK reaguje nie tylko na sygnały elektryczne, ale również sygnały optyczne (zjawisko fotoizomerizacji), pozwalając na manipulację własnościami mechanicznymi i elektrooptycznymi. Inną możliwością są mezogeny reaktywne [43], które ze względu na posiadanie odpowiedniej grupy funkcyjnej zdolne są do polimeryzacji dzięki czemu można uzyskać polimery ciekłokrystaliczne, np. o własnościach światłoczułych [44]. Kolejnym przykładem są materiały ciekłokrystaliczne sfunkcjonalizowane ligandami, które wykorzystywane są jako surfaktanty stabilizujące dyspersje nanocząstek, a jednocześnie wpływają na samoorganizację w układach hybrydowych [45]. Stymulacja mechaniczna wykorzystywana jest do makroskopowego porządkowania molekuł CK. Dzięki tej metodzie można uzyskać uporządkowane fazy kolumnowe, czego wynikiem jest polepszenie własności transportu elektronów i jonów oraz zjawisko fotoluminescencji [46]. Wywarcie oddziaływania mechanicznego na mezofazy prowadzi także do określonych przejść fazowych. Natomiast przyłożenie pola elektrycznego powoduje reorientację molekuł, co jest powszechnie stosowane w displejach [47].

Ważną klasę materiałów, z punktu widzenia zastosowań w modyfikacji i projektowaniu wydajnych elektrolitów, stanowią jonowe CK (JCK) [29]. Są to sole organiczne o niskiej temperaturze topnienia, w których kation lub anion (lub oba) są połączone wiązaniami niekowalencyjnymi. Łączą one w sobie własności cieczy jonowych, takie jak duża polarność i szerokość okna elektrochemicznego, rozpuszczalność oraz lepkość z jednej strony i własności termotropowych CK z ich anizotropią i zdolnością do samoorganizacji z drugiej strony. Najprostsze JCK zawierają jonową grupę hydrofilową i jeden (lub więcej) łańcuchów hydrofobowych. Do tej klasy związków zalicza się np. sole N-alkilimidazoliowe [2, 27]. JCK znajdują zastosowanie w strukturach gospodarza do rozpoznawania gościa, membranach separacyjnych, membranach przewodzących jony/protony oraz materiałach optoelektronicznych.

W dalszej części pracy zostaną przedstawione wybrane wyniki badań pokazujące zasadność wykorzystania nanostrukturizowanych materiałów CK do polepszenia własności elektrolitów w urządzeniach do wytwarzania i przechowywania energii, takich jak DSSC, LIB, FC czy SC [48]. Istota koncepcji zastosowania CK polega na tym, że odpowiednio uporządkowane struktury w skali nanometrycznej zawierają część jonofilową i jonofobową prowadzącą do dwóch funkcji, a mianowicie do powstania kanałów przewodzących i ugrupowań izolujących. Co więcej, części izolujące spełniają rolę stabilizującą układ mechanicznie i termicznie. Inne zalety stosowania CK, to ich zdolność do samoorganizacji w układy o własnościach anizotropowych, co prowadzi do zwiększenia przewodnictwa jonowego w określonym kierunku. Ponadto temperaturowe indukowanie przejść fazowych umożliwia przełączanie funkcji w danej strukturze elektrolitycznej [2].

3. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne

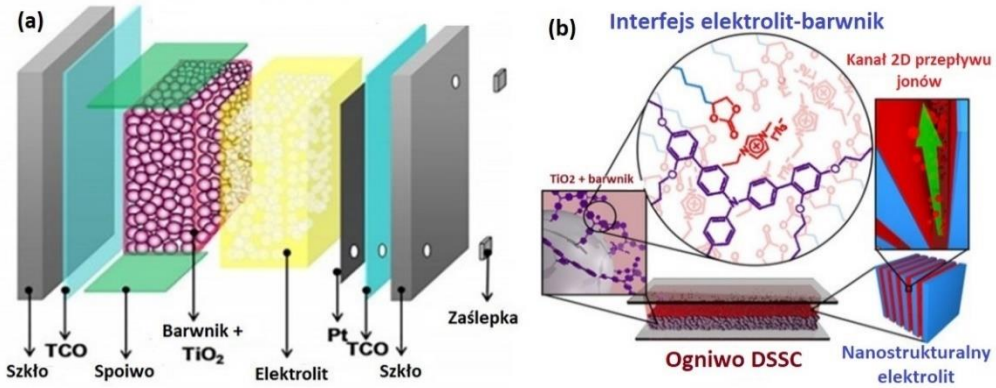
Ekonomiczną alternatywą dla konwencjonalnych krzemowych ogniw fotowoltaicznych (PV) są ogniwa DSSC, których technologia oparta na przetwarzaniu energii fotonów w odpowiednich barwnikach rozwija się bardzo intensywnie [49-53]. Podstawowym parametrem ogniwa PV jest jego sprawność konwersji, która dla ogniw DSSC w ostatnich latach wzrosła do poziomu powyżej 15% [54]. Sprawność konwersji η ogniwa PV wyraża się wzorem:

$$\eta = \frac{I_{sc}U_{oc}FF}{LS}, \quad (2)$$

gdzie: I_{sc} – oznacza natężenie prądu zwarcia, U_{oc} – napięcie obwodu otwartego, FF – współczynnik wypełnienia, L – moc promieniowania przypadająca na jednostkę powierzchni, S – powierzchnia ogniwa.

Sprawność ogniw DSSC zależy od udoskonalenia elementów jego struktury, takich jak fotoanoda, barwnik, elektrolit i katoda. Aby technologia ta była komercyjnie opłacalna zbadano i zastosowano różnorodne materiały organiczne w celu poprawy sprawności ogniw oraz zwiększenia ich trwałości i opłacalności produkcji na skalę przemysłową. Należy przypomnieć, że ogniwo DSSC jest strukturą wielowarstwową zbudowaną z (rys. 2a):

1. Elektrody roboczej (anody), na którą składa się szkło z napyłoną półprzezroczystą warstwą przewodzącą TCO (ang. *Transparent Conductive Oxide*) oraz osadzoną na niej porowatą warstwą nanokrystalicznego tlenku tytanu TiO_2 uczulonego barwnikiem, np. rutenem(II) zwykle oznaczanym jako N3 lub solą tetrabutylamoniową oznaczaną jako N719 [55].
2. Elektrolitu zawierającego parę redoksową jodek/trójjodek (I/I_3^-) rozpuszczoną w bezwodnym rozpuszczalniku, np. acetonitrylu [56].
3. Przeciwelektrody (katody), którą stanowi płytka szklana z napyłoną warstwą TCO oraz warstwy katalizującej reakcję redoksową – zwykle jest to warstwa platyny, grafitu lub grafenu. Całość jest uszczelniona specjalnym spoiwem w celu zapewnienia stabilności ogniwa i zapobieżenia wylewania się oraz parowania elektrolitu.



Rysunek 2. (a) Schemat ogniwa DSSC, (b) Nanostrukturalny elektrolit, opracowanie własne na podstawie [57, 58]

3.1. Ciekłe kryształy a ogniwa DSSC

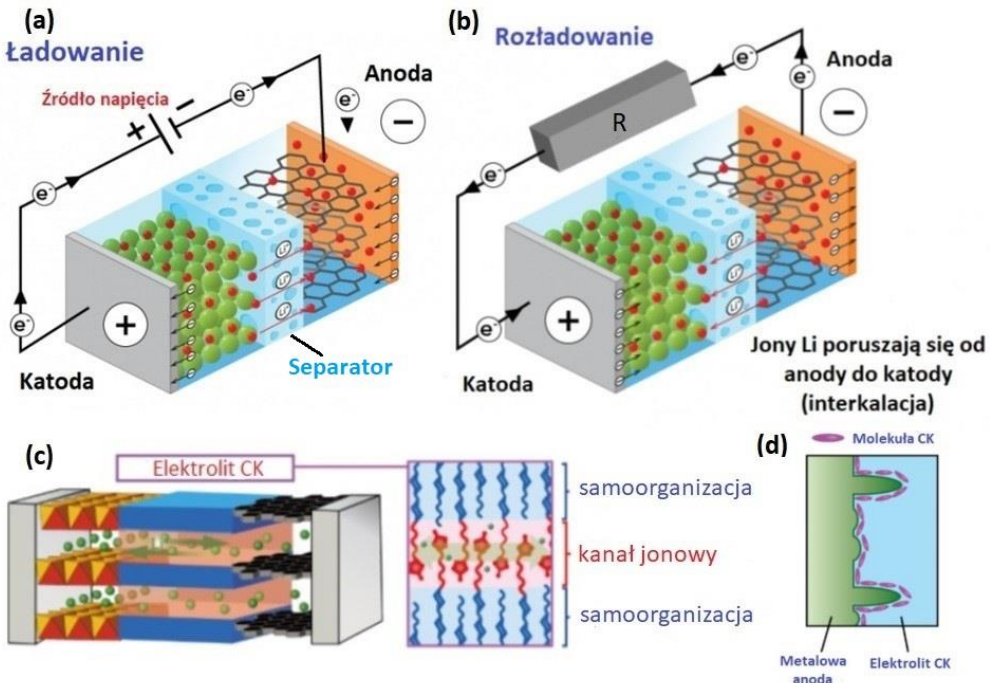
Stosowanie elektrolitów na bazie lotnych rozpuszczalników organicznych w ogniwach DSSC budzi duże obawy związane z ich komercjalizacją, ze względu na łatwo palność, niestabilność, parowanie czy tendencję do wyciekania. Coraz większą uwagę przyciągają rozwiązania alternatywne oparte na materiałach stałych czy kwazistałych, takich jak kompozyty, polimery, materiały o przewodnictwie dziurowym i CK. Szczególnie te ostatnie stanowią obiecujące rozwiązanie jako warstwa transportująca ładunki w DSSC. W pracy [59] pokazano, że zastosowanie sfunkcjonalizowanego węglanem mezogenu i bazującej na jodku cieczy jonowej prowadzi do nanosegregacji struktury elektrolitu w warstwy (faza SmA), gdzie przewodnictwo jest czterokrotnie wyższe równolegle niż prostopadle do warstw smektycznych. DSSC wykorzystujące tego typu elektrolit i barwniki organiczne (np. D205 – barwnik indolinowy, D35 – barwnik pomarańczowy i N719) mają sprawność konwersji energii znacznie wyższą w porównaniu do DSSC opartych na rutenowych barwnikach metaloorganicznych. Innym przykładem są nanostrukturalne elektrolity ciekłokrystaliczne oparte na niekowalencyjnych układach mieszanin dwuskładnikowych składających się z domieszkowanych jodem I₂ imidazolowych cieczy jonowych i związków mezogennych zakończonych węglanami oraz jednoskładnikowymi związkami mezogennymi kowalencyjnie wiążących grupę imidazolową domieszkowaną również I₂ [57]. Struktura molekularna wykorzystanego mezogenu oparta jest na bazie grupy oligooksyetylenowej, co powoduje hamowanie krystalizacji i prowadzi do zwiększonego transportu jonów w porównaniu z analogami połączonymi grupami alkilowymi ze względu na większą elastyczność wiązania oligooksyetylenowego (rys. 2b). Dzięki temu mieszaniny typu niekowalencyjnego wykazują ponad 10 razy wyższy współczynnik dyfuzji jonów I₃⁻ w porównaniu z grupami typu kowalencyjnego. Ponadto DSSC zawierające elektrolity typu kowalencyjnego wykazują znaczny wzrost współczynnika konwersji do 2,4 ± 0,1% w temperaturze 393 K i lepszą wydajność niż urządzenia typu niekowalencyjnego w temperaturze powyżej 363 K. W kolejnej pracy tej grupy [60] badano nowy elektrolit dwuskładnikowy bazujący na CK z grupą węglanową oraz cieczy jonowej, który nanosegreguje się w dwuwymiarową strukturę tworzącą dobrze przewodzące ścieżki dla transportu pary redoksowej I[•]/I₃⁻. Proponowany elektrolit wykazuje szeroki zakres występowania fazy

CK, wysokie napięcie U_{OC} oraz znacznie większy współczynnik η . Przyczynę poprawy parametrów DSSC można upatrywać w samoorganizacji elektrolitu na powierzchni TiO_2 , co prowadzi do ograniczenia reakcji rekombinacji z elektrody roboczej do elektrolitu. Możliwe jest również uzyskanie elektrolitów o dużej wydajności poprzez zastosowanie LCK składających się ze związku alkilimidazoliowego oraz odpowiedniej ilości ciekłych elektrolitów organicznych. Nanosegregacja w struktury warstwowe w elektrolitach LCK prowadzi do wytworzenia obszarów o bardzo dobrym przewodnictwie jonowym oraz poprawia stabilność elektrolitu [61]. Kierunkiem, który wzbudza duże zainteresowanie, są elektrolity stałe ze względu na ich większą stabilność pracy. Jednak ich wadą jest mała przewodność oraz problem z kontaktami międzyfazowymi. W pracy [62] zaproponowano rozwiązanie bazujące na zastosowaniu JCK. Jako prekursor przygotowano lamelarny nanostrukturalny elektrolit typu redoks na bazie tiolanu winyloimidazoliowego, wykazujący mezofazę smektyczną, do którego wprowadzono tlenek polietylenu w celu umożliwienia żelowania domen smektycznych prekursora. Tak przygotowany ciekłokrystaliczny żel wprowadzono do ogniwa DSSC w celu zapewnienia dobrego kontaktu międzyfazowego, a następnie poddano go polimeryzacji. Dzięki temu otrzymano elektrolit stały z zachowaną strukturą warstwową o bardzo dobrych własnościach przewodzenia, zapewniający znacznie wyższą stabilność i sprawność ogniwa DSSC.

4. Baterie litowo-jonowe

Elektroniczne urządzenia przenośne, takie jak telefony komórkowe, laptopy, słuchawki bezprzewodowe, klawiatury komputerów, itp. wymagają wydajnych i odwracalnych akumulatorów energii, które zapewniają wielogodzinną pracę tych urządzeń. W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój technologii związanych z produkcją LIB w celu zapewnienia maksymalnej wydajności i bezpieczeństwa użytkowania tych źródeł energii elektrycznej. Wypierają one coraz bardziej akumulatory oparte na technologii NiCd (ang. *Nickel-Cadmium*) i NiMH (ang. *Nickel-Metal Hydride*) oraz znajdują zastosowanie w akumulatorach zasilających samochody elektryczne [63]. Za rozwój badań nad udoskonaleniem LIB została przyznana nagroda Nobla z chemii za rok 2019 dla Goodenougha, Whittinghama i Yoshino [64]. Współczesne LIB są układami wielowarstwowymi o następującej budowie (rys. 3):

1. Anodę stanowi elektroda miedziana, na której osadzony jest grafit C_6 . Natomiast katodę stanowi elektroda aluminiowa, do której przylega litowy tlenek metalu $LiMO_2$, gdzie $M = Mn, Ni, Co$.
2. Elektrolit to zwykle roztwór soli heksafluorofosforanu(V) litu ($LiPF_6$) zapewniający wydajną dyfuzję jonów litu między anodą i katodą.
3. Ważną rolę w LIB pełni separator, którym jest półprzepuszczalna membrana polietylenowa (PE, ang. *Polyethylene*) lub polipropylenowa (PP, ang. *Polypropylene*) umieszczona między anodą i katodą baterii. Przepuszcza on jony litu, natomiast nie przepuszcza elektronów.



Rysunek 3. (a) Ładowanie baterii litowo-jonowej, (b) Rozładowanie baterii litowo-jonowej, (c) Elektrolit ciekłokrystaliczny, (d) Dendryty w baterii litowo-jonowej, opracowanie własne na podstawie [1, 18, 65]

4.1. Proces ładowania baterii litowo-jonowych

Podczas ładowania LIB podłącza się do źródła napięcia, co powoduje zainicjowanie następujących procesów (rys. 3a):

1. Jony litu Li^+ uwalniane są z katody i płyną poprzez separator oraz elektrolit do anody, lokując się dzięki procesowi interkalacji w strukturze grafitu. Na katodzie zachodzi następująca reakcja: $\text{LiMO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{MO}_2 + \text{e}^-$.
2. Prąd elektryczny płynie umownie od elektrody dodatniej do ujemnej, natomiast elektrony wpływają ze źródła do anody. Na anodzie zachodzi proces interkalacji grafitu jonami litu: $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$. Proces ten trwa, aż do naładowania baterii.
3. Ogólnie proces elektrochemiczny zachodzący w ogniwie podczas ładowania zapisujemy następująco: $\text{LiMO}_2 + \text{C}_6 \rightarrow \text{MO}_2 + \text{LiC}_6$.

4.2. Proces rozładowania baterii litowo-jonowych

Energię elektryczną zgromadzoną w LIB wykorzystuje się poprzez podłączenie do niej odbiornika energii. Podłączenie obciążenia powoduje następujące reakcje w ogniwie (rys. 3b):

1. Jony litu Li^+ uwalniane są z anody i płyną poprzez separator oraz elektrolit do katody, tworząc jodkowy tlenek metalu. Na anodzie zachodzi następująca reakcja: $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$.
2. Prąd elektryczny płynie umownie przez obciążenie od elektrody dodatniej do ujemnej, natomiast elektrony faktycznie poruszają się w kierunku przeciwnym. Jony litu uwalniane są z anody i po dotarciu do katody tworzą ponownie LiMO_2 .

Na katodzie zachodzi następująca reakcja: $\text{Li}^+ + \text{MO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMO}_2$. Proces ten trwa, aż do rozładowania baterii.

3. Ogólnie proces elektrochemiczny zachodzący w ogniwie podczas rozładowania zapisujemy następująco: $\text{MO}_2 + \text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiMO}_2 + \text{C}_6$.

4.3. Ciekłe kryształy w bateriach litowo-jonowych

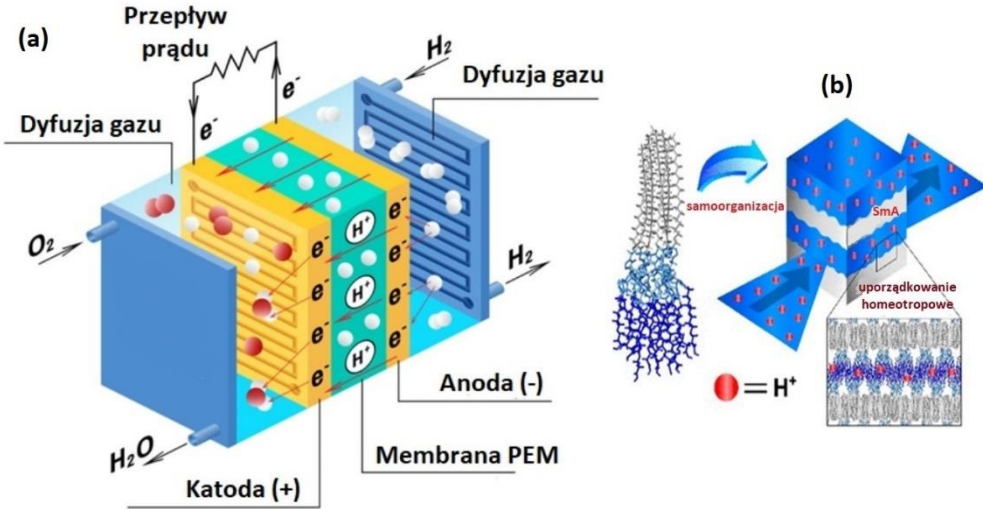
Aby wykorzystać materiały CK w LIB zastosowany elektrolit powinien spełniać jednocześnie wiele warunków, a mianowicie: powinien mieć odpowiednią stabilność elektrochemiczną i termiczną, wysokie przewodnictwo jonowe, niskie przewodnictwo elektronowe oraz zapewniać dobre zwilżanie powierzchni [18, 66]. Ponadto, wykorzystanie zmodyfikowanej kinetyki przewodzenia w baterii uzależnione jest od zachowania uporządkowania danej mezofazy. W przypadku projektowania elektrolitów CK parametry danej molekuly można dopasować poprzez zmianę długości łańcucha głównego, funkcjonalnej grupy końcowej oraz molarności użytej soli. Ponieważ większość CK jest izolatorami zwiększenie ich przewodnictwa jonowego jest możliwe jedynie poprzez domieszkowanie, np. solami typu AlCl_3 . Należy zwrócić również uwagę na temperaturę przejść fazowych w wykorzystywanych CK i dopasować ją tak, aby podczas procesu ładowania/rozładowania LIB temperatura układu nie rosła powyżej przejścia fazowego.

Okazuje się, że idealnym materiałem anodowym w LIB jest metaliczny lit, którego pojemność własna jest dziesięciokrotnie większa niż aktualnie stosowanych anod grafitowych [67]. Jednakże występuje tutaj problem związany z nierównomiernym osadzaniem litu podczas procesu ładowania prowadzący do wzrostu dendrytów. Rozrost struktur dendrytowych zagraża bezpieczeństwu i żywotności LIB, prowadząc nawet do jej zwarcia. W pracy [18] przeanalizowano możliwość zastosowania elektrolitów ciekłokrystalicznych, np. na bazie *n*-cyanobifenyli, w celu ograniczenia wzrostu dendrytów (rys. 3d). Pokazano, że biorąc pod uwagę energię związaną z deformacją struktury CK oraz kotwiczeniem molekuł na powierzchni anody, można doprowadzić do tłumienia wzrostu dendrytów i równomiernego osadzania się litu na anodzie. W pracy przeprowadzono odpowiednie obliczenia teoretyczne, które zwizualizowano animacjami procesów zachodzących na anodzie litowej.

W pracy [68] z powodzeniem zastosowano mieszaninę pochodnej węglanowej i bis(trifluorometylosulfonylo)imidu litu (LiTFSI) w celu utworzenia samoorganizujących się dwuwymiarowych (2D) ścieżek przewodzących jony jako termotropowy elektrolit ciekłokrystaliczny. Dzięki zastosowaniu CK uzyskano dużą stabilność elektrochemiczną i termiczną elektrolitu oraz wydajne przewodnictwo jonowe. Ponadto, aby osiągnąć zwiększenie wydajności LIB w pracy [69] wykorzystano trójskładnikowy nanostrukturalny elektrolit składający się ze związku CK zawierającego ugrupowanie mezogeniczne z przyłączonym cyklicznym ugrupowaniem węglanowym, LiTFSI oraz węglanu etylenu (EC, ang. *Ethylene Carbonate*) lub węglanu propylenu (PC, ang. *Propylene Carbonate*) w układzie z katodą litową i anodą typu LiFePO_4 . Włączenie węglanów o niskiej masie cząsteczkowej do dwuwymiarowej nanostruktury CK poprzez słabe oddziaływania niekowalencyjne zwiększa znacząco przewodnictwo elektrolitu poprzez tworzenie wysoce przewodzących, dwuwymiarowych ścieżek litowo-jonowych.

5. Ogniwa paliwowe

Intensywnie rozwijającą się dziedziną odnawialnych źródeł energii jest energetyka oparta na wykorzystaniu wodoru [70]. Wodór jest najprostszym atomem składającym się z jednego protonu oraz jednego elektronu. Energia zawarta w atomach wodoru przetwarzana jest na energię elektryczną z wykorzystaniem FC, w których bardzo istotną funkcję pełni elektrolit separujący przewodnictwo protonowe od przewodnictwa elektronowego. FC znalazły zastosowanie w budowie lokalnych elektrowni, przenośnych źródeł energii, samochodach elektrycznych, itp.



Rysunek 4. (a) Schemat ogniwa paliwowego, (b) Przewodnictwo protonowe w strukturze smektycznej, opracowanie własne na podstawie [71, 72]

FC jest układem wielowarstwowym składającym się z następujących elementów (rys. 4a):

1. Anody z katalizatorem platynowym, gdzie następuje rozbitcie atomów wodoru na protony i elektrony. Na anodzie zachodzi następująca reakcja: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$.
2. Membrany, której rolę pełni np. elektrolit polimerowy (PEM, ang. *Polymer Electrolyte Membrane*). Membrana spełnia bardzo ważną funkcję, przepuszczając protony, a blokując elektrony, które muszą płynąć przez obwód zewnętrzny, wykonując pracę.
3. Katody, gdzie następuje redukcja protonów z wykorzystaniem np. tlenu atmosferycznego i elektronów, które przepłynęły obwodem zewnętrznym. Produktem odpadowym jest ekologiczna woda. Rekcja zachodząca na katodzie jest następująca: $1/2 O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$.

5.1. Przewodnictwo protonowe a ciekłe kryształy

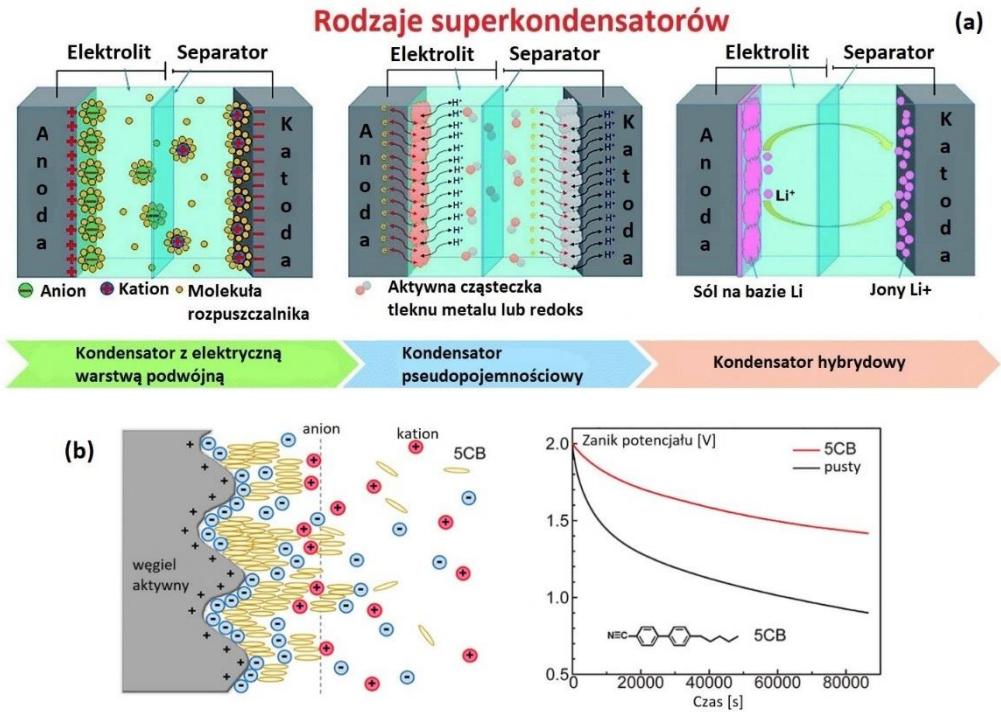
Reprezentatywnym przykładem materiałów wykorzystywanych w FC jako elektrolity przewodzące protony są polimery sfunkcjonalizowane kwasem sulfonowym posiadające pamięć kształtu znane pod nazwą Nafion [73]. Wykazują one wysokie przewodnictwo protonowe w obecności ruchliwych cząsteczek wody. Jednak z upływem czasu przewodnictwo stopniowo zmniejsza się w wyniku jej parowania. Istotne jest zatem zaprojektowanie elektrolitów odpowiednio zmodyfikowanych lub bezwodnych,

które powinny zapewnić długotrwałe przewodzenie jonów. Jedną z możliwości jest modyfikacja membrany protonowej w ogniwach paliwowych poprzez wykorzystanie właściwości samoorganizacji faz ciekłokrystalicznych. Przykładem mogą być amfifilowe poli(kwasy karboksylowe) na bazie cyklodekstryny, które samoorganizują się w wysoce uporządkowane mezofazy smektyczne, ułatwiając przewodnictwo protonowe w membranie (rys. 4b). Okazuje się, że te nowe materiały wykazują bardzo duże przewodnictwo protonowe w stanie stałym rzędu $1,4 \cdot 10^{-2}$ S/cm w temperaturze 343 K i wilgotności 95% [72]. Ponadto, współorganizacja amfifilowych jonów obojnaczych i bis(trifluorometanosulfonyl)imidu prowadzi do powstania dwufazowych kubicznych struktur ciekłokrystalicznych o trójwymiarowej ciągłej hydrofilowej minimalnej powierzchni gyroidalnej. Makroskopowo ciągła i niezwykle cienka nanowarstwa wody o grubości 5 angstromów zawarta na powierzchni gyroidalnej zapewnia ścieżkę przewodzenia dla protonów [74]. Kolejnym ciekawym przykładem przewodników protonowych są układy kompleksowe zwitterjon/HTf2N o ciekłokrystalicznym uporządkowaniu kolumnowym, gdzie kolumnowy CK wykazuje wydajne i anizotropowe przewodnictwo protonowe w stanie zorientowanym makroskopowo [75].

Dąży się również do uporządkowania przestrzennego materiałów wykazujących przewodnictwo protonowe, czego przykładem może być bezwodny transport protonów przez połączone ze sobą kanały 3D, utworzone przez samoorganizujące się kompleksy molekularne [76]. Termotropową dwuciągłą fazę CK o symetrii kubicznej (Cub_{bi}) otrzymano przez zmieszanie sulfobetainy z kwasem benzenosulfonowym w różnych proporcjach. Uzyskano bezwodne przewodnictwo protonowe rzędu 10^{-4} S/cm, co może być przydatne w nowych elektrolitach dla ogniw paliwowych. Inny przykład, to kwasy fenylofosfonowe w kształcie klina ze zmienną liczbą zewnętrznych łańcuchów alkoksylowych. Pochodne te po obróbce termicznej zachowują się jak kolumnowe CK o strukturze heksagonalnej. Materiały te mogą zostać również wykorzystane jako wydajne anizotropowe przewodniki protonowe [77].

6. Superkondensatory

Jak już wspomniano powyżej, magazynowanie energii elektrycznej w celu jej późniejszego wykorzystania w różnego rodzaju urządzeniach elektronicznych jest ważnym wyzwaniem technologicznym mającym na celu zwiększenie wydajności i sprawności tych urządzeń [78, 79]. LIB lub zawierające parę metal/wodorek metalu, jak również kondensatory elektrolityczne zapewniają pobór energii z dużą gęstością mocy. Natomiast SC posiadające własności pośrednie między bateriami i kondensatorami elektrolitycznymi charakteryzują się bardzo dużą pojemnością (nawet rzędu tysięcy faradów) przy niskich napięciach pracy (od 1,2 V do 3,8 V), szybkimi czasami ładowania i rozładowania, dużą żywotnością (rzędu 10 lat) oraz prostą budową, co jest szczególnie ważne w urządzeniach wymagających wielu szybkich cykli ładowania/rozładowania, np. dźwigach, windach, hybrydowych systemach transportowych, gdzie są wykorzystywane w systemach hamowania regeneracyjnego, krótkotrwałego gromadzenia energii lub zasilania w trybie impulsowym (ang. *burst mode*) [21]. Zwiększenie wydajności SC można uzyskać, wykorzystując nowe materiały elektrod, zmodyfikowane elektrolity oraz zastosowanie nowych schematów reakcji elektrochemicznych.



Rysunek 5. (a) Rodzaje superkondensatorów, (b) CK 5CB w kondensatorze EDLC, opracowanie własne na podstawie [80, 81]

W SC nie stosuje się dielektryków stałych, tak jak w kondensatorach klasycznych, lecz wykorzystuje się pojemność związaną z elektrostatyczną warstwą podwójną Helmholtza oraz elektrochemiczną pseudopojemność (rys. 5a). Ze względu na powyższe efekty SC można podzielić na trzy grupy [82]:

1. Kondensatory z elektryczną warstwą podwójną EDLC (ang. *Electrostatic Double-Layer Capacitors*), gdzie wykorzystuje się porowate elektrody węglowe lub pochodne zapewniające separację ładunków w podwójnej warstwie Helmholtza na granicy między powierzchnią przewodzącej elektrody i elektrolitu.
2. Elektrochemiczne kondensatory pseudopojemnościowe wykorzystujące jako elektrody tlenki metali lub przewodzące polimery. Pseudopojemność uzyskuje się poprzez faradajowskie przenoszenie elektronów w reakcjach redoks, interkalację lub elektrosorpcję.
3. Kondensatory hybrydowe z asymetrycznymi elektrodami, gdzie jedna z nich wykazuje pojemność elektrostatyczną, a druga pojemność elektrochemiczną. Przykładem mogą być kondensatory litowo-jonowe.

6.1. Struktury ciekłokrystaliczne w superkondensatorach

Jednym z ograniczeń wykorzystania SC EDLC jest dość wysoki współczynnik samorozładowania oraz duże prądy upływu. Wpływają na to takie procesy, jak: (i) redystrybucja i dyfuzja ładunków, (ii) reakcje faradajowskie oraz (iii) omowe prądy upływu. W celu zmniejszenia tych niepożądanych zjawisk zastosowano NCK E7 jako dodatek do elektrolitu w SC o elektrodach na bazie węgla aktywowanego poprzez

dopasowanie takich parametrów, jak napięcie początkowe, gęstość prądu, temperatura i grubość elektrod. E7 jest mieszaniną 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenylu (5CB) (51%), 4-cyano-4'-heptylbiphenylu (7CB) (21%), 4-cyano-4'-octanoylbiphenylu (8OCB) (16%) i 4-cyano-4'-pentyloparaterfenylu (5CT) (12%), natomiast elektrolitem zasadowym był jednomolowy roztwór trietylometyloamoniowy tetrafluoroboran (TEMABF₄) w acetonitrylu. Zaobserwowano polepszenie parametrów SC w wyniku obecności E7, o czym świadczy mniejszy spadek potencjału obwodu otwartego (OCP, ang. *Open Circuit Potential*) z 3 V do 1,4 V z E7, w porównaniu do 24-godzinnego spadku OCP do 1,1 V w sytuacji bez E7. Prąd upływu był również zmniejszony z 10 μA do 2,2 μA [83]. Podobną metodę zastosowano w pracy [80], gdzie dodanie 2% 5CB do elektrolitu TEMABF₄/acetonitryl spowodowało zmniejszenie szybkości zaniku OCP i prądu upływu o ponad 80% (rys. 5b). Problem ten był także analizowany w pracy [84], gdzie porównano wyniki badań elektrochemicznych wodnego elektrolitu zawierającego 1 mol Li₂SO₄ oraz elektrolitu z dodatkiem 2% 5CB. Okazało się, że również w tym przypadku dodanie 5CB powoduje zmniejszenie samorozładowania oraz prądów upływu bez pogorszenia efektywności pracy SC. Gdy EDLC są naładowane, pole elektryczne w warstwach podwójnych w pobliżu powierzchni elektrody indukuje reorientację i uporządkowanie molekuł 5CB, powodując znaczne zwiększenie lepkości roztworu poprzez tak zwany efekt elektreologiczny. W wyniku tego dyfuzja jonów i form redoks w elektrolicie może być utrudniona, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia szybkości samorozładowania SC [80].

W pracy [19] jako elektrolit wykorzystano nowo zsyntetyzowany jonowy ciekły kryształ (PMIMP) przygotowany na bazie imidazolu otrzymanego z kardanolu (3-pentadecenylofenolu), w którym zaobserwowano występowanie ciekłokrystalicznej fazy kolumnowej oraz fazy smektycznej F (SmF). Co ciekawe kardanol otrzymano z ekstraktu z łupin orzechów nerkowca, który jest bogatym źródłem alkilowanych fenoli. W roztworze PMIMP w acetonitrylu stwierdzono dobre przewodnictwo jonowe oraz istnienie w zależności od stężenia rozpuszczalnika różnych mezofaz liotropowych od fazy nematycznej po różne fazy smektyczne. Symetryczny SC wykonany z mezoporowatych elektrod węglowych, napełniony elektrolitem PMIMP, wykazywał pojemność właściwą 131,43 F/g przy gęstości prądu 0,37 A/g i 80% retencję pojemności po 2000 cykli. Stwierdzono, że formowanie mezofazy kolumnowej poprawia przewodnictwo oraz własności elektrochemiczne badanego układu. Ponadto, w fazie ciekłokrystalicznej samoorganizacja molekuł jonowych wpływa na formowanie kanałów przewodnictwa jonowego o wysokiej przewodności, co jest istotne dla elektrolitu stosowanego w SC, wpływając na lepszy transport i gromadzenie ładunków.

Innym przykładem budowy wydajnych SC jest wykorzystanie fazy ciekłokrystalicznej formowanej przez nanocząstki tlenku grafenu (GO, ang. *Graphene Oxide*) w roztworze wodnym. W pracy [85] porównano warstwy nanoszone na folię metodą powlekania ostrzowego lepkiem roztworem CK-GO i ultradźwiękowe powlekanie natryskowe rozcieńczoną wodną dyspersją GO. W przypadku folii powlekaną metodą ostrzową (gęstość powierzchniowa masy 0,115 mg/cm²) pojemność właściwa osiąga wartość odpowiednio 286 F/g w elektrolicie wodnym i 263 F/g w elektrolicie żelowym.

Należy również wspomnieć o metodzie szablonowania z wykorzystaniem LCK, którą zastosowano do otrzymania mezoporowatych nanoarkuszy fosforanu wanadu (VOPO₄) w celu wykorzystania ich jako elektrod w SC [86]. Stosując kopolimer trój-

blokowy (P123) jako środek powierzchniowo czynny, można otrzymać prekursor VOPO₄ o dobrze wykształconej dwuwymiarowej mezostrukturze heksagonalnej. Po całkowitym usunięciu matrycy przez kalcynację uzyskuje się skryształowane szkielety VOPO₄, które wykazują doskonałą wydajność pseudopojemnościową (767 F/g przy 0,5 A/g), dzięki korzystnej mezostrukturze, która powoduje obfitość łatwo dostępnych miejsc aktywnych redoks, a także wzmocnione właściwości przenoszenia ładunku i dyfuzji jonów.

7. Wnioski

Zwiększenie wydajności i sprawności urządzeń przeznaczonych do przetwarzania i gromadzenia energii, takich jak ogniwa słoneczne, ogniwa paliwowe, akumulatory czy superkondensatory, jest istotnym zadaniem, którego rozwiązanie może zapewnić rosnące zapotrzebowania na nowoczesne i ekologiczne źródła taniej energii wykorzystywanej zarówno w urządzeniach przenośnych, jak i w skali gospodarstw domowych czy całego kraju. Osiągnięcia inżynierii materiałowej sprawiają, że modyfikacja na poziomie molekularnym oraz funkcjonalizacja znanych uprzednio materiałów otwiera nowe możliwości ich zastosowania. Szczególnie obiecujące jest zastosowanie ciekłych kryształów w technologiach przetwarzania i gromadzenia energii, gdzie ich zdolność do samoorganizacji oraz własności pośrednie między cieczami i kryształami stałymi jest istotnym parametrem w modyfikacji struktury omawianych urządzeń. Można powiedzieć w uproszczeniu, że urządzenia przeznaczone do gromadzenia i przetwarzania energii zbudowane są z dwóch elektrod oraz elektrolitu. Dla ich sprawności i wysokiej konwersji energii istotne są własności zarówno materiałów anody, katody, jak i elektrolitu, który zapewnia transport jonów i efektywność reakcji redoks. Okazuje się, że poprzez odpowiednie projektowanie i modyfikację struktury molekularnej molekuł mezogenicznych, dodanie odpowiednich grup funkcyjnych, modyfikację wiązań molekularnych czy wprowadzenie molekuł jonowych uzyskuje się elektrolity przenoszące jony w układach jedno-, dwu- i trójwymiarowych. Dzięki samoorganizacji molekuł CK w elektrolicie tworzą się nanostruktury warstwowe odpowiadające uporządkowaniu smektycznemu, czy struktury kolumnowe dla kryształów dyskotycznych, które charakteryzują się wydajnymi anizotropowymi kanałami o dużym przewodnictwie jonowym. Obecność CK w ogniwie DSSC wpływa na stabilizację elektrolitu, np. poprzez tworzenie struktury żelowej w fazie nematycznej, co poprawia trwałość ogniwa PV oraz polepsza proces konwersji energii słonecznej. Przyczynia się do tego zwiększona ruchliwość jonów oraz optymalizacja morfologii warstwy aktywnej po odpowiednim uporządkowaniu fazy ciekłokrystalicznej. Ponadto, zastosowanie jonowych CK zapewnia niską lotność i niepalność elektrolitu, wielowymiarowość kanałów przewodzenia jonów oraz kompatybilność międzyfazową.

Zastosowanie CK w układach przetwarzania i gromadzenia energii zapewnia oprócz wysokiego przewodnictwa jonowego, zmniejszenie liczby ubocznych reakcji międzyfazowych, niski opór przenoszenia ładunków w superkondensatorach oraz tłumienie przenikania gazów w ogniwach paliwowych. Oprócz tego wykazano, że obecności CK w elektrolicie baterii litowo-jonowych wpływa na hamowanie wzrostu dendrytów metali, co przyczynia się do poprawienia stabilności, bezpieczeństwa i wydłużenia ich czasu pracy.

Literatura

1. Uchida J., Soberats B., Gupta M., Kato T., *Advanced functional liquid crystals*, *Advanced Materials*, 34, 2022, 2109063.
2. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Sakamoto T., *Functional liquid crystals towards next generation of materials*, *Angewandte Chemie*, 57, 2018, s. 4355-4371.
3. Lagerwall J.P.F., Scalia G., *A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter*, *Current Applied Physics*, 12, 2012, s. 1387-1412.
4. Singh S., *Liquid crystals: Fundamentals*, World Scientific, 2002.
5. Bisoyi H.K., Kumar S., *Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly*, *Chemical Society Review*, 40, 2011, s. 306-319.
6. Dierking I., *Nanomaterials in liquid crystals*, *Nanomaterials*, 8, 2018, 453.
7. Lagerwall J.P.F., Scalia G. (red.), *Liquid crystals with nano and micro-particles*, World Scientific, Singapore 2016.
8. Crawford G.P., Žumer S. (red.), *Liquid crystals in complex geometries*, Taylor and Francis, London 1996.
9. Różański S.A., *Ciekle kryształy domieszkowane nanocząstkami i ograniczone geometrycznie – nowe zjawiska fizyczne i możliwości technologiczne*, [w:] *Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o.o., Lublin 2023, T. 3, s. 7-25.
10. Jain A.K., Deshmukh R.R., *An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite, Films and their applications* [Internet]. *Liquid Crystals and Display Technology*, IntechOpen, 2020.
11. Bisoyi H.K., Li Q., *Light-driven liquid crystalline materials: from photo-induced phase transitions and property modulations to applications*, *Chemical Reviews*, 2016, 116, s. 15089-15166.
12. Kato T., Yoshio M., Ichikawa T., Soberats B., Ohno H., Funahashi M., *Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals*, *Nature Reviews Materials*, 2, 2017, 17001.
13. Henmi M., Nakatsuji K., Ichikawa T., Tomioka H., Sakamoto T., Yoshio M., Kato T., *Self-organized liquid-crystalline nanostructured membranes for water treatment: selective permeation of ions*, *Advanced Materials*, 24, 2012, s. 2238-2242.
14. McCracken J.M., Donovan B.R., White T.J., *Materials as machines*, *Advanced Materials*, 32, 2020, 1906564.
15. Nayani K., Yang Y., Yu H., Jani P., Mavrikakis M., Abbott N., *Areas of opportunity related to design of chemical and biological sensors based on liquid crystals*, *Liquid Crystals Today*, 29, 2020, s. 24-35.
16. Sagara Y., Yamane S., Mitani M., Weder Ch., Kato T., *Mechanoresponsive luminescent molecular assemblies: an emerging class of materials*, *Advanced Materials*, 28, 2016, s. 1073-1095.
17. Hussain M., Jull W.I.L., Mandle R.J., Raistrick T., Hine P.J., Gleeson H.L., *Liquid crystal elastomers for biological applications*, *Nanomaterials*, 11, 2021, 813.
18. Ahmada Z., Honga Z., Viswanathana V., *Design rules for liquid crystalline electrolytes for enabling dendrite-free lithium metal batteries*, *PNAS*, 117, 2020, s. 26672-26680.
19. Sasi R., Sarojam S., Devaki S.J., *High performing biobased ionic liquid crystal electrolytes for supercapacitors*, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 2016, s. 3535-3543.
20. Ruana Q., Yaoa M., Yuanc D., Donga H., Liua J., Yuana X., Fanga W., Zhaoa G., Zhanga H., *Ionic liquid crystal electrolytes: Fundamental, applications and prospects*, *Nano Energy*, 106, 2023, 108087.
21. Devaki S.J., Sasi R., *Ionic liquids/ionic liquid crystals for safe and sustainable energy storage systems*, [w:] Handy S. (red.), *Ionic Liquids*, InTechOpen, 2017, s. 313-336.

22. Moisés I.A., Innocenti A., Somville M., Notredame B., Passerini S., Gohy J.-F., *Liquid crystals as additives in solid polymer electrolytes for lithium metal batteries*, MRS Advances (2023), <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00592-4> [data dostępu: 24.07.2023].
23. Ghosh S., Ramos L., Remita H., *Swollen hexagonal liquid crystals as smart nanoreactors: Implementation in material chemistry for energy applications*, Nanoscale, 10, 2018, s. 5793-5819.
24. BinSabt M.H., Atta N.F., Ahmed Y.M., Galal A., *Nanostructured Pt-Ru /ionic liquid crystal composite for electrocatalytic oxidation of methanol*, International Journal of Electrochemical Science, 12, 2017, s. 11271-11286.
25. Ana Y., Hana X., Liua Y., Azharb A., Nac J., Nanjundan A.K., Wanga S., Yud J., Yamauchi Y., *Progress in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries and beyond*, Nano-Micro Small, 18, 2022, 2103617.
26. Ruan Q., Yao M., Yuan D., Dong H., Liu J., Yuan X., Fang W., *Ionic liquid crystal electrolytes: Fundamental, applications and prospects*, Nano Energy, 106, 2023, 108087.
27. Kapernaum N., Alyna Lange A., Ebert M., Grunwald M.A., Haege Ch., Marino S., Zens A., Taubert A., Giesselmann F., Laschat S., *Current topics in ionic liquid crystals*, ChemPlusChem, 86, 2022, e202100397.
28. Lu F., Gao X., Dong B., Sun P., Sun N., Xie S., *Nanostructured proton conductors formed via in situ polymerization of ionic liquid crystals*, ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 2014, s. 21970-21977.
29. Salikolimi K., Sudhakar A.A., Ishida Y., *Functional ionic liquid crystals*, Langmuir, 36, 2020, s. 11702-11731.
30. Stegemeyer H. (red.), *Liquid crystals*, Springer Science & Business Media, 2013.
31. Figueiredo Neto A.M., Salinas S.R.A., *The physics of lyotropic liquid crystals: Phase transitions and structural properties*, Oxford University Press, 2005.
32. Chen H.-W., Lee J.-H., Lin B.-Y., Chen S., Wu S.-T., *Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives*, Light: Science and Applications, 7, 2018, 17168.
33. Chandrasekhar S., Hull M.D., *Liquid crystals*, Cambridge University Press, 1992.
34. Dierking I., *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
35. Bushby R.J., Kelly S.M., O'Neill M. (red.), *Liquid crystalline semiconductors*, Springer, Dordrecht 2013.
36. Dierking I., Figueiredo Neto A.M., *Novel trends in lyotropic liquid crystals*, Crystals, 10, 2020, s. 604-628.
37. Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V., *Physical properties of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim 2009.
38. Oswald P., Pierański P., *Smectic and columnar liquid crystals*, CRC Press, 2005.
39. Bisoyi H.K., Kumar S., *Disclotic nematic liquid crystals: Science and technology*, Chemical Society Review, 39, 2010, s. 264-285.
40. Kato T. (red.), *Liquid crystalline functional assemblies and their supramolecular structures*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2008.
41. Kato T., Gupta M., Yamaguchi D., Gan K.P., Nakayama M., *Supramolecular association and nanostructure formation of liquid crystals and polymers for new functional materials*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 94, 2021, s. 357-376.
42. Schenning A.P.H.J., Yang H., Fredrich S., Liu L., *Molecular switches in light-responsive liquid-crystalline polymer actuators*, [w:] *Molecular Photoswitches: Chemistry, Properties, and Applications*, Pianowski Z.L. (red.), WILEY-VCH GmbH, 2022, s. 566-578.
43. Lin X., Gablier A., Terentjev E.M., *Imine-based reactive mesogen and its corresponding exchangeable liquid crystal elastomer*, Macromolecules, 55, 2022, s. 821-830.
44. Mehta K., Peeketi A.R., Liu L., Broer D., Onck P., Annabattula R.K., *Design and applications of light responsive liquid crystal polymer thin films*, Applied Physics Review, 7, 2020, 041306.

45. Rodarte A.L., Nuno Z.S., Cao B.H., Pandolfi R.J., Quint M.T., Ghosh S, Hein J.E., Hirst L.S., *Tuning quantum-dot organization in liquid crystals for robust photonic applications*, ChemPhysChem, 15, 2014, 1413-1421.
46. Seki A., Yoshio M., *Multi-color photoluminescence based on mechanically and thermally induced liquid-crystalline phase transitions of a hydrogen-bonded benzodithiophene derivative*, ChemPhysChem, 21, 2020, s. 328-334.
47. Kim K.-H., Song J.-K., *Technical evolution of liquid crystal displays*, NPG Asia Materials, 1, 2009, s. 29-36.
48. Smaisim G.F., Mohammed K.J., Hadrawi S.K., Koten H., Kianfar E., *Properties and application of nanostructure in liquid crystals: Review*, BioNanoScience, 13, 2023, s. 819-839.
49. Pandey A.K., Shahabuddin S., Ahmad M.S. (red.), *Dye-sensitized solar cells*, Elsevier Academic Press, London 2022.
50. Rawal N., Vaishaly A.G., Sharma H., Mathew B.B., *Dye sensitized solar cells: The emerging technology*, Energy and Power Engineering Science, 2, 2015, s. 46-52.
51. Hoppe H., Sariciftci N.S., *Organic solar cells: An overview*, Journal of Materials Research, 19, 2004, s. 1924-1945.
52. Andualem A., Demiss S., *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs)*, Journal of Heterocyclics, 1, 2018, s. 29-34.
53. Bera S., Sengupt D., Roy S., Mukherjee K., *Research into dye-sensitized solar cells: A review highlighting progress in India*, Journal of Physical Energy, 3, 2021, 032013.
54. Ren Y., Zhang D., Suo J., Cao Y., Eickemeyer F.T., Vlachopoulos N., Zakeeruddin S.M., Hagfeldt A., Grätze M., *Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells*, Nature, 613, 2023, s. 60-65.
55. Shalini S., Balasundaraprabhu R., Kumar T.S., Prabavathy N., Senthilarasu S., Prasanna S., *Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): A review*, International Journal of Energy Research, 40, 2016, s. 1303-1320.
56. Leea K.-M., Suryanarayananb V., Ho K.-Ch., *Influences of different TiO₂ morphologies and solvents on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells*, Journal of Power Sources, 188, 2009, s. 635-641.
57. Högberg D., Soberats B., Yatagai R., Uchida S., Yoshio M., Kloo L., Segawa H., Kato T., *Liquid-crystalline dye-sensitized solar cells: Design of two-dimensional molecular assemblies for efficient ion transport and thermal stability*, Chemistry of Materials, 28, 2016, s. 6493-6500.
58. Ikpesu J.E., Iyuke S.E., Daramola M., Oyetunde O.A., *Synthesis of improved dye-sensitized solar cell for renewable energy power generation*, Solar Energy, 206, 2020, s. 918-934.
59. Högberg D., Soberats B., Yoshio M., Mizumura Y., Uchida S., Kloo L., Segawa H., Kato T., *Self-assembled liquid-crystalline ion conductors in Dye-Sensitized Solar Cells: Effects of molecular sensitizers on their performance*, ChemPlusChem, 82, 2017, s. 834-840.
60. Högberg D., Soberats B., Uchida S., Moshio M., Kloo L., Segawa H., Kato T., *Nanostructured two-component liquid-crystalline electrolytes for high-temperature dye-sensitized solar cells*, Chemistry of Materials, 26, 2014, s. 6496-6502.
61. Wang C., Zhou J., Luo J., Lu K., Ruan H., Zhao Q., Ji J., Wu Y., Tan S., *Lyotropic liquid crystals inducing liquid-fluid lamellar conducting highways as superior electrolytes toward electrochemical energy devices*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 61, 2022, s. 17930-17936.
62. Zhou J., Wang C., Zhang X., Luo J., Ji J., Wu Y., Shuai Tan S., *All-solid-state polymer electrolyte with efficiency and stability superior to its smectic precursor for photoelectrochemical devices*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 60, 2021, s. 17083-17090.
63. Bresser D., Leclere M., Bernard L., Rannou P., Mendil-jakani H., Kim G., Zinkevich T., Indris S., Gebel G., Lyonard S., *Organic liquid crystals as single-ion Li⁺ conductors*, ChemSusChem, 14, 2021, s. 655-661.

64. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/> [data dostępu: 24.07.2023].
65. <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-explained/how-does-a-lithium-ion-battery-work> [data dostępu: 24.07.2023].
66. Yao M., Zhang H., Dong K., Li B., Xing Ch., Dangc M., Zhang S., *Ultralong cycling and wide temperature range of lithium metal batteries enabled by solid polymer electrolytes interpenetrated with a poly(liquid crystal) network*, Journal of Materials Chemistry A, 9, 2021, s. 6232-6241.
67. Cheng X.B., Zhang R., Zhao C.Z., Zhang Q., *Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review*, Chemical Reviews, 117, 2017, s. 10403-10473.
68. Sakuda J., Hosono E., Yoshio M., Ichikawa T., Matsumoto T., Ohno H., Zhou H., Kato T., *Liquid-crystalline electrolytes for lithium-ion batteries: Ordered assemblies of a mesogen-containing carbonate and a lithium salt*, Advanced Functional Materials, 25, 2015, s. 1206-1212.
69. Onuma T., Hosono E., Takenouchi M., Sakuda J., Kajiyama S., Yoshio M., Kato T., *Noncovalent approach to liquid-crystalline ion conductors: High-rate performances and room-temperature operation for Li-ion batteries*, ACS Omega, 3, 2018, s. 159-166.
70. Chmielniak T., Chmielniak T., *Energetyka wodorowa*, PWN, Warszawa 2020.
71. <https://ch.mathworks.com/discovery/fuel-cell-model.html> [data dostępu: 24.07.2023].
72. Champagne P.-L., Ester D., Polan D., Williams V.E., Thangadurai V., Ling Ch.-Ch., *Amphiphilic cyclodextrin-based liquid crystals for proton conduction*, Journal of the American Chemical Society, 141, 2019, s. 9217-9224.
73. Yamashita A., Yoshio M., Soberats B., Ohnoc H., Takashi Kato T., *Use of a protic salt for the formation of liquid-crystalline proton-conductive complexes with mesomorphic diols*, Journal of Materials Chemistry A, 3, 2015, s. 22656-22662.
74. Ichikawa T., Kato T., Ohno H., *3D continuous water nanosheet as a gyroid minimal surface formed by bicontinuous cubic liquid-crystalline zwitterions*, Journal of the American Chemical Society, 134, 2012, s. 11354-11357.
75. Ueda S., Kagimoto J., Ichikawa T., Kato T., Ohno H., *Anisotropic proton-conductive materials formed by the self-organization of phosphonium-type zwitterions*, Advanced Materials, 23, 2011, 3071-3074.
76. Soberats B., Yoshio M., Ichikawa T., Taguchi S., Ohno H., Kato T., *3D Anhydrous proton-transporting nanochannels formed by self-assembly of liquid crystals composed of a sulfobetaine and a sulfonic acid*, Journal of the American Chemical Society, 135, 2013, s. 15286-15289.
77. Kumar K.R.S., Gupta M., Sakamoto T., Kato T., *Thermotropic columnar liquid crystals based on wedge-shaped phenylphosphonic acids*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 92, 2019, s. 1450-1452.
78. Gulzar U., Goriparti S., Miele E., Li T., Maidecchi G., Toma A., De Angelis F., Capiglia C., *Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries*, Journal of Materials Chemistry A, 4, 2016, s. 16771-16800.
79. Aneke M., Wang M., *Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review*, Applied Energy, 179, 2016, 350-377.
80. Xia M., Nie J., Zhang Z., Lu X., Wanga Z.L., *Suppressing self-discharge of supercapacitors via electrorheological effect of liquid crystals*, Nano Energy, 47, 2018, s. 43-50.
81. Lee J.-H., Yang G., Kim Ch.-H., Mahajan R.L., Lee S.-L., Park S.-J., *Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE)*, Energy and Environmental Science, 15, 2022, s. 2233-2258.
82. Sharma P., Kumar V., *Current technology of supercapacitors: A review*, Journal of Electronic Materials, 49, 2020, s. 3529-3532.

83. Su X., Jia W., Ji H., Zhu Y., *Mitigating self-discharge of activated carbon-based supercapacitors with hybrid liquid crystal as an electrolyte additive*, Journal of Energy Storage, 41, 2021, 102830.
84. Haque M., Li Q., Smith A.D., Kuzmenko V., Rudquist P., Lundgren P., Enoksson P., *Self-discharge and leakage current mitigation of neutral aqueous-based supercapacitor by means of liquid crystal additive*, Journal of Power Sources, 453, 2020, 227897.
85. Wang B., Liu J., Zhao Y., Li Y., Xian W., Amjadipour M., Macleod J.M., Motta N., *The role of graphene oxide liquid crystals in hydrothermal reduction and supercapacitor performance*, ACS Applied Materials and Interfaces, 8, 2016, s. 22316-22323.
86. Meia P., Kanetia Y.V., Pramanika M., Takeia T., Dage Ö., Sugaharad Y., Yamauchi Y., *Two-dimensional mesoporous vanadium phosphate nanosheets through liquid crystal templating method toward supercapacitor application*, Nano Energy, 52, 2018, s. 336-344.

Zastosowanie funkcjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii

Streszczenie

Funkcjonalizacja ciekłych kryształów umożliwia syntezę i projektowanie nowych materiałów o niespotykanych dotychczas i innowacyjnych właściwościach, które mogą być wykorzystane między innymi w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii. Uzyskane nowe funkcjonalności oraz zdolność do samoorganizacji w różne nanostruktury różniące się uporządkowaniem przestrzennym molekuł, wykorzystuje się w celu modyfikacji elektrolitów jonowych lub protonowych. Elektrolit stanowi istotną część w takich urządzeniach, jak barwnikowe ogniwa słoneczne, baterie litowo-jonowe, ogniwa wodorowe czy superkondensatory. Okazuje się, że zastosowanie różnych mezofaz w połączeniu z innymi substancjami budującymi elektrolit umożliwia wytworzenie jedno-, dwu- i trójwymiarowych kanałów przewodnictwa jonowego, co wpływa na zwiększenie sprawności tych urządzeń. Oprócz znacznego zwiększenia przewodnictwa jonowego, w ogniwach DSSC występuje polepszenie kontaktów międzyfazowych, w ogniwach wodorowych zwiększenie tłumienia przenikania gazów, w bateriach litowo-jonowych zmniejszenie osadzania jonów alkaicznych, zmniejszenie ubocznych reakcji międzyfazowych oraz zapobieganie tworzenia dendrytów na metalowej anodzie, a w superkondensatorach niski opór przenoszenia ładunków i wydłużony czas rozładowania. Poza tym obecność CK w elektrolicie polepsza jego stabilność i odporność elektrochemiczną, zapewnia jego niską lotność, niepalność oraz większe bezpieczeństwo użytkowania. Zastosowanie ciekłych kryształów w urządzeniach do przetwarzania i gromadzenia energii stanowi bardzo obiecujący kierunek udoskonalania i rozwoju zielonych technologii.

Słowa kluczowe: sfunkcjonalizowane ciekłe kryształy, ogniwa DSSC, baterie litowo-jonowe, ogniwa paliwowe, superkondensatory

The use of functional liquid crystal materials in energy processing and storage devices

Abstract

The functionalization of liquid crystals enables the synthesis and design of new materials with unprecedented and innovative properties that can be used, among others, in devices for converting and storing energy. The obtained new functionalities and the ability to self-organize into various nanostructures differing in the spatial arrangement of molecules are used to modify ionic or proton electrolytes. The electrolyte is an important part of devices such as dye solar cells, lithium-ion batteries, hydrogen cells and supercapacitors. It turns out that the use of different mesophases in combination with other substances building the electrolyte makes it possible to create one-, two- and three-dimensional ion conduction channels, which increases the efficiency of these devices. In addition to a significant increase in ion conductivity, in DSSC cells improve interfacial contacts, in hydrogen cells increase gas permeation suppression, in lithium-ion batteries reduce the deposition of alkaline ions, reduce interfacial side reactions and prevent the formation of dendrites on the metal anode, and in supercapacitors ensure low charge transfer resistance and extended discharge time. In addition, the presence of LC in the electrolyte improves its stability and electrochemical resistance, ensures its low volatility, non-flammability and greater safety of use. The use of liquid crystals in energy processing and storage devices is a very promising direction for the improvement and development of green technologies.

Keywords: functionalized liquid crystals, DSSC cells, lithium-ion batteries, fuel cells, supercapacitors

Perspektywy optymalnego projektowania samolotów lekkich w aspekcie doskonalenia własności aerodynamicznych, masowych i osiągowych dla wybranego profilu misji

1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój nauki oraz technik informatycznych (IT), który można było zaobserwować w ostatnich dziesięcioleciach, zdecydowanie sprzyjał rozwojowi komputerowych narzędzi wspomagających proces projektowania konstrukcji. Progres poczyniony w sposobie matematycznego opisu zagadnień fizycznych w połączeniu z gwałtownie rosnącą mocą obliczeniową współczesnych komputerów stworzył możliwość rozwiązywania problemów inżynierskich na etapie projektowania, jednocześnie zmniejszając potrzebę tworzenia pracochłonnych i kosztownych modeli do badań wstępnych. Współczesne kierunki projektowania maszyn i konstrukcji są efektem wielu różnych, a często wzajemnie sprzecznych czynników. Aktualna sytuacja geopolityczna wymusza nieustanną ewaluację stosowanej technologii, w szczególności tej, która jest aplikowana w technice wojskowej. Państwo nie może dopuścić do sytuacji, w której odstaje technologicznie od potencjału uzbrojeniowego i logistycznego państw ościennych. Jednocześnie wzrost świadomości związanej z koniecznością ochrony środowiska spowodował, że konstruktorom i inżynierom eksploatującym sprzęt wyznacza się dodatkowe ograniczenia. Te nowe wymagania wpisujące się we współczesne trendy prośrodowiskowe, które projektant musi wziąć pod uwagę to między innymi zalecenie obniżenia ilości wytwarzanych odpadów czy minimalizacja emitowanego hałasu [1, 2]. Innym istotnym elementem wyznaczającym konkretne założenia projektowe są aspekty ekonomiczne. Na każdym etapie prognozowanego cyklu życia konstrukcji obejmującego stadia projektowania, wytworzenia, eksploatacji oraz wycofania i utylizacji, projektant musi brać pod uwagę ponoszone koszty utrzymania.

Niniejsza praca poświęcona jest problematyce projektowania samolotów, w aspekcie doskonalenia ich własności aerodynamicznych i osiągowych. Przedstawiona została idea klasycznego projektowania konstrukcji, opisana w licznych pozycjach literaturowych, takich jak [3-8]. Pełen cykl projektowy obejmuje następujące fazy procesowe:

- etap analizy koncepcyjnej;
- etap wstępnego projektowania i badań modelowych;
- etap projektowania technicznego realizowany na rzecz wypracowania dokumentacji wykonawczej.

¹ borys.syta@wat.edu.pl, Wydział Mechatroniki, Uzbrojenia i Lotnictwa, Szkoła Doktorska, Wojskowa Akademia Techniczna.

² stanislaw.kachel@wat.edu.pl, Wydział Mechatroniki, Uzbrojenia i Lotnictwa, Wojskowa Akademia Techniczna.

³ robert.rogolski@wat.edu.pl, Wydział Mechatroniki, Uzbrojenia i Lotnictwa, Wojskowa Akademia Techniczna.

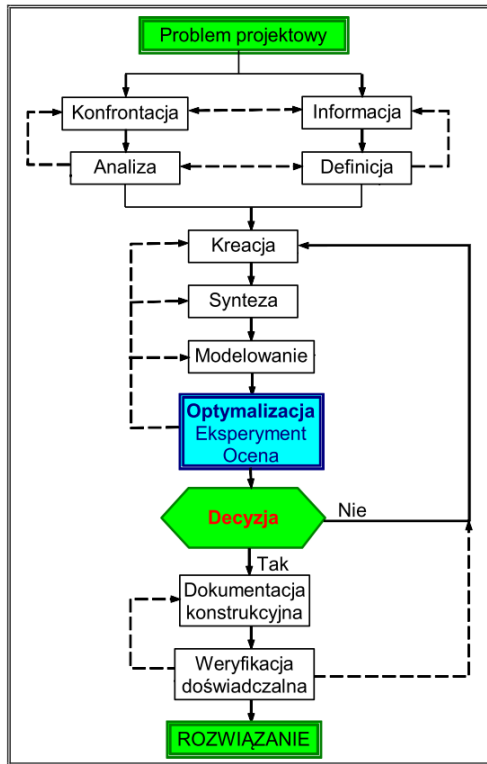
Pokrótkie zaprezentowano metodykę realizacji wstępnych zadań projektowych, zwracając uwagę na zagadnienia związane z aerodynamiką, analizą masową i wyznaczaniem parametrów osiągowych. Przedstawiono efekt pracy przeglądowo-literaturowej z uwzględnieniem publikacji o tematyce projektowej z ostatnich kilkunastu lat. Wyszczególnione zostały systemy komputerowego wspomaganie projektowania. Wyjaśniono znaczenie procesów optymalizacji ze szczególnym naciskiem na konieczność doskonalenia własności bryły aerodynamicznej. W przeprowadzonej analizie przeglądowej uwzględniono zarówno samoloty lekkie, należące do segmentu lotnictwa ogólnego, określanego jako *General Aviation* (GA), jak i statki powietrzne bezzałogowe (UAV, BSP). W ostatniej części przedstawiono propozycje dalszych prac autorów w tematyce aerodynamicznego projektowania nowych konstrukcji. Aspekt, na który zostanie zwrócona szczególna uwaga, dotyczy wykorzystania optymalizacji numerycznej na etapie projektowania. Zaproponowana zostanie metodyka oceny poprawności wykonanej optymalizacji na przykładach konstrukcji rozwijanych w Instytucie Techniki Lotniczej Wydziału Mechatroniki, Uzbrojenia i Lotnictwa WAT.

2. Projektowanie jako proces wieloetapowy

Poszukując definicji projektowania, można znaleźć wiele różnych interpretacji tego terminu. Według encyklopedii PWN [9] „projektowanie” pojmuje się w szerokim znaczeniu jako: *konceptyjne przygotowanie działań praktycznych, zwłaszcza systemowych i technologicznych*. Słownik Oxford Learner's Dictionaries [10] w odniesieniu do hasła „design” podaje definicję następującej treści: *sztuka lub proces decydowania, jak coś będzie wyglądać, funkcjonować itp., poprzez rysowanie planów, tworzenie modeli komputerowych itp.* Z kolei w pozycji lit. [11] można znaleźć następującą definicję:

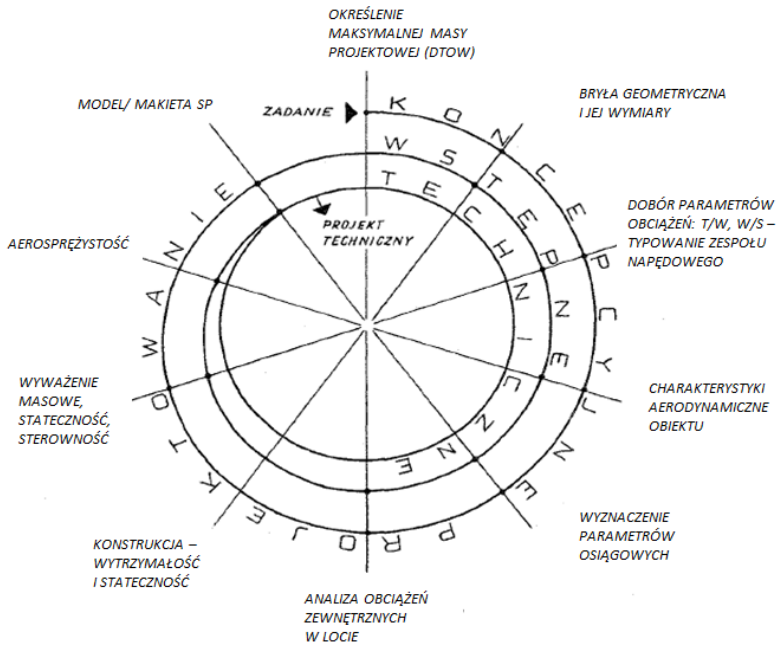
Projektowanie jest twórczą działalnością inżynierską, wymagającą ugruntowanej wiedzy ogólnej i specjalistycznej oraz doświadczenia praktycznego. Proces ten odpowiada kryterium procesu optymalizacyjnego, gdyż potrzeba jest realizowana przy założonych celach i przy sprzecznych warunkach.

W interpretacji ogólnej można projektowanie pojmować jako złożoną działalność twórczą nakierowaną na wypracowanie pożądanego rozwiązania, w której przenikają się takie aspekty intelektualne, jak: analiza problemu, doświadczenie, wiedza, logika, zmysł organizacyjny, prognoza kosztów, decyzyjność. Rozwiązywane zagadnienie ze względu na aspekt zaspokajanej potrzeby może być natury ekonomicznej, technicznej, prawnej, społecznej, organizacyjnej lub innej. Celem ostatecznym jest opracowanie opisu (charakterystyki) nowego obiektu w postaci odpowiedniej dokumentacji. W kontekście technicznym powszechnie stosowany jest termin „konstruowanie”, czyli projektowanie konstrukcji, maszyn i mechanizmów. W tym znaczeniu oba terminy są używane zamiennie. Proces projektowania w ujęciu klasycznym, według Ostwalda [11], można przedstawić za pomocą struktury blokowej pokazanej na rysunku 1.

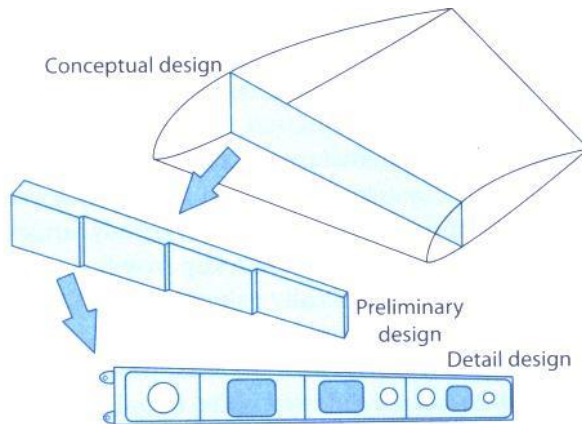


Rysunek 1. Struktura blokowa procesu projektowania w ujęciu klasycznym [11]

W obszarze projektowania konstrukcji i maszyn, schemat realizacji procesu często przyjmuje postać tzw. spirali projektowej, prezentowanej m.in. w pozycjach [3-5]. Rysunek 2 przedstawia zbieżną spiralę projektową, uszczegółowioną w odniesieniu do projektowania samolotów. Schemat spiralny odzwierciedla iteracyjność procesu, ponieważ należy podkreślić, że niemożliwe jest zaprojektowanie samolotu za pierwszym podejściem [3]. Zauważalna jest cykliczna powtarzalność czynności projektowych w następujących po sobie etapach: koncepcyjnym, wstępnym oraz technicznym (szczegółowym). W etapie koncepcyjnym rozważane są zagadnienia na poziomie ogólnej idei systemu. W etapie wstępnym przeprowadzane są analizy modelowo-obliczeniowe w zakresie kolejno rozwiązywanych problemów. Natomiast na etapie technicznym projektowany system (konstrukcja) jest uszczegóławiany w kontekście ostatecznie akceptowalnej struktury, powiązań systemowych i technologii wykonania. Rysunek 3 prezentuje poglądowo poziom szczegółowości rozwiązywanego zadania technicznego w kolejnych stadiach projektowania na przykładzie konstrukcji dźwigara skrzydła wolnonośnego.



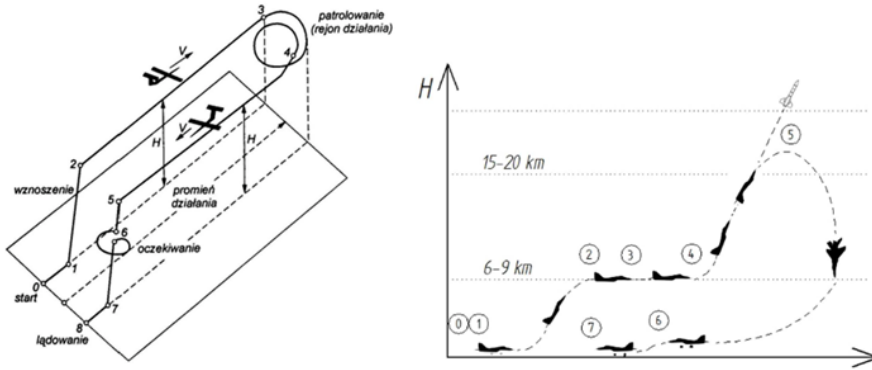
Rysunek 2. Zbieżna spirala projektowania obejmująca powtarzalnie realizowane zadania w ramach cyklicznie następujących etapów: koncepcyjnego, wstępnego i technicznego (szczegółowego) [opracowanie własne na podstawie [3]]



Rysunek 3. Zróżnicowanie poziomu rozwoju konstrukcji dźwigara w kolejnych etapach projektowania [5]

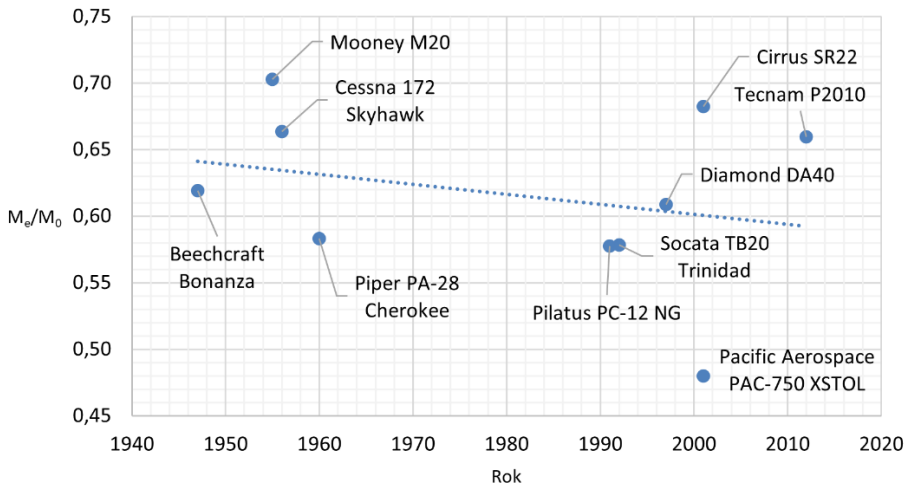
3. Ogólna metodyka wstępnego projektowania samolotu

Odnosząc się zaprezentowanego schematu postępowania, proces projektowania samolotu, należy rozpocząć od sprecyzowania celu i zakresu misji. Zdefiniowanie misji jest pierwszym, a zarazem wyjściowym zadaniem wstępnie determinującym wymagania w zakresie konfiguracji geometrycznej, wariantów masowych, aerodynamiki i osiągowych statku powietrznego. Rysunek 4 przedstawia przykładowe profile misyjne: patrolowanie wydzielonego rejonu [6] i wyniesienie rakiety transportowej z ładunkiem satelitarnym [12].



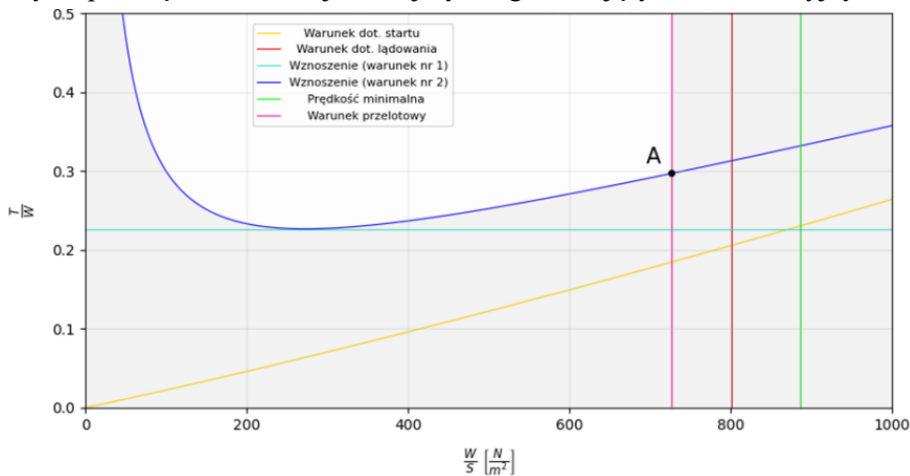
Rysunek 4. Misje statku powietrznego, z lewej patrolowanie [6], z prawej wyniesienie mikrosatelity [6, 12]

W literaturze można znaleźć różne koncepcje i podejścia metodyczne w odniesieniu do kolejności realizacji poszczególnych zadań projektowych. J.D. Anderson w Aircraft Performance and Design [7] podaje, aby po wyborze profilu misji przeprowadzić analizę koncepcyjno-statystyczną. Tego typu analiza polega na prześledzeniu panujących trendów konstrukcyjnych w wybranym segmencie rynku lotniczego, dokonaniu analiz statystycznych opartych o parametry wymiarowe i bezwymiarowe, oraz na wstępnym wyznaczeniu wartości najistotniejszych parametrów projektowych. Przed przystąpieniem do analizy zagadnień masowych i konstrukcyjnych, dobrą praktyką jest określenie własności potencjalnych materiałów konstrukcyjnych. Przez kolejne dekady rozwoju lotnictwa najpopularniejszymi materiałami stosowanymi w budowie samolotów były stopy aluminium, stopy tytanu i stale lotnicze. Jednak na przestrzeni ostatnich 20 lat zauważa się stale narastający udział materiałów kompozytowych stosowanych w budowie konstrukcji płatowcowych zarówno lekkich samolotów użytkowych (*General Aviation*, GA), jak i liniowych samolotów transportowych [13].



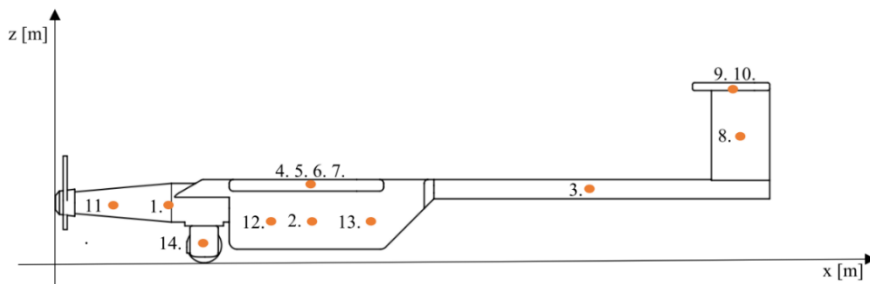
Rysunek 5. Trend czasowy zależności wskaźnika bezwymiarowej masy własnej (M_e/M_0) na przestrzeni lat powojennych dla samolotów użytkowych o maksymalnej masie startowej do 4500 kg [opracowanie własne]

Po dokonaniu wstępnych analiz i wyborze materiałów konstrukcyjnych przeprowadza się tzw. studium wykonalności. Kluczowymi parametrami brany pod uwagę w dalszej analizie są obciążenie powierzchni nośnej (W/S) i obciążenie ciągu (T/W). Uwzględniając wymagania związane z ograniczeniami osiągowymi, otrzymuje się charakterystyczne wykresy wskaźnika obciążenia ciągu w funkcji obciążenia powierzchni nośnej. Strefa akceptowalnych wartości parametrów T/W i W/S obejmuje podobszar, w którym jednocześnie spełnione są wszystkie wymagania osiągowie. Na krzywej obwiedniowej strefy dopuszczalnych parametrów typuje się punkt obliczeniowy najkorzystniejszy ze względu na oczekiwania osiągowie, użytkowe i ekonomiczne nowo projektowanego samolotu. Na wykresie pokazanym jako rysunek 6 jest to punkt A zlokalizowany na przecięciu dwóch najważniejszych ograniczających linii funkcyjnych.



Rysunek 6. Przykładowy wykres obwiedniowy dopuszczalnych wartości parametrów obciążenia ciągu i obciążenia powierzchni nośnej [opracowanie własne]

Kolejnym zadaniem projektowym może być wstępna analiza masowa samolotu. Na etapie projektowania wstępnego masy poszczególnych komponentów określa się w sposób przybliżony na podstawie literaturowych tabel statystycznych lub szacunkowych wzorów empirycznych. W ten sposób określa się przybliżone wartości masowe elementów i podzespołów oraz ich przybliżoną lokalizację na tle geometrycznej sylwetki samolotu [4-8].

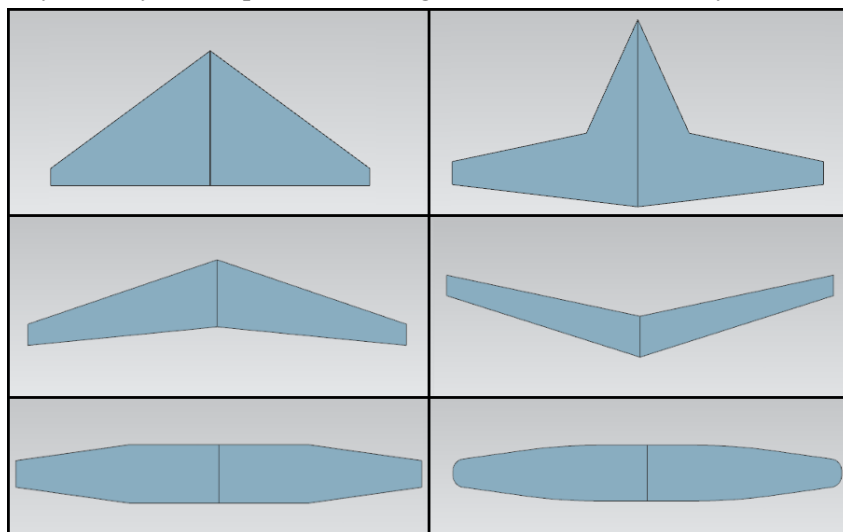


Rysunek 7. Przykładowa dystrybucja mas lekkiego samolotu bezzałogowego (BSP): 1 – wrgęca wzmocniona, 2 – pakiet akumulatorowy, 3 – belka ogonowa, 4-7 – płat nośny podzielony na cztery sekcje, 8 – statecznik pionowy, 9-10 – usterzenie poziome, 11 – zespół napędowy, 12 – ładunek, 13 – systemy awioniki, 14 – podwozie [opracowanie własne]

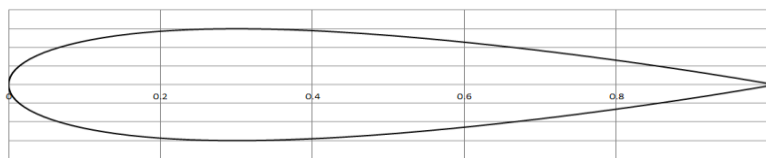
Kolejnym krokiem jest określenie bryły geometrycznej statku powietrznego oraz jej wymiarów. Należy ustalić kształt, wielkość oraz wzajemne położenie względem siebie poszczególnych komponentów płatowcowych i urządzeń przewidywanych do zabudowy zewnętrznej. Ustala się zatem postać geometryczną i wymiary takich elementów, jak:

- kadłub;
- skrzydła (płat nośny);
- usterzenie (poziome, pionowe, dodatkowe);
- zespół napędowy (silniki, śmigła, łoża mocujące);
- podwozie (główne i pomocnicze);
- podwieszane zbiorniki i zasobniki (w tym elementy uzbrojenia lotniczego);
- urządzenia dodatkowe konieczne ze względu na charakter zadań misyjnych.

Dobór każdego z wymienionych podzespołów konstrukcyjnych wiąże się z koniecznością przeprowadzenia tematycznych analiz w zakresie takich obszarów zadaniowych, jak: dystrybucja masy, aerodynamika (wydzielonych komponentów i całości konstrukcji), wytrzymałość struktury, technologia wytworzenia i montażu, analiza własności eksploatacyjnych. Dobór konfiguracji płata nośnego będzie miał bezpośredni wpływ na układ wewnętrznej struktury wytrzymałościowej oraz na jakość osiąganych własności lotnych. Przykładowe warianty konstrukcyjne płata zademonstrowano na rysunku 8. Cechy lotne będą sumarycznym efektem doboru pola powierzchni płata nośnego, jego obrysu i kształtu przekroju poprzecznego, nazywanego profilem lotniczym. Przykładowy kształt profilu lotniczego zademonstrowano na rysunku 9.



Rysunek 8. Przykładowe typy płatów nośnych stosowanych w lotnictwie [opracowanie własne]



Rysunek 9. Symetryczny profil lotniczy NACA0012 stosowany w geometrii płyt usterzenia ogonowego [opracowanie własne]

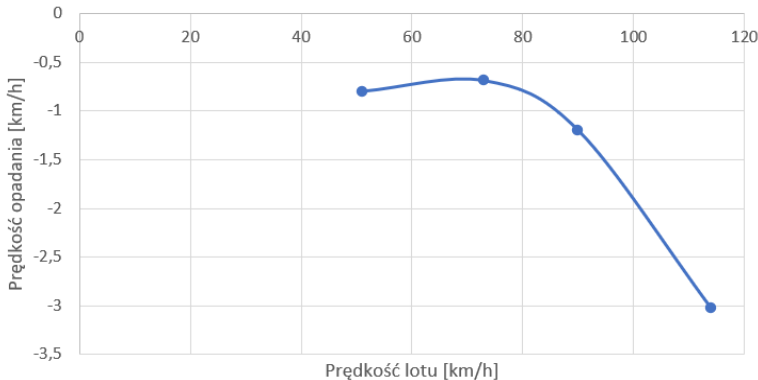
Obrys skrzydła wpływa na takie zagadnienia, jak generacja oporu indukowanego czy właściwości lotne przy prędkościach około- i naddźwiękowych. Kształt płata nośnego i geometria zastosowanego profilu determinują możliwości aerodynamiczne samolotu. Własności lotne profili lotniczych przedstawia się w sposób znormalizowany pod postacią ilościowych parametrów bezwymiarowych nazywanych współczynnikami aerodynamicznymi: C_z – siły nośnej, C_x – siły oporu i C_m – momentu pochylającego.

Wskazane wyżej efekty aerodynamiczne wraz z właściwościami zespołu napędowego odgrywają zasadniczy wpływ na osiągi samolotu. Według metod opisywanych w poz. lit. [14-17] szacowanie osiągow przeprowadza się w oparciu o równania analityczne ustalone dla określonego typu samolotów. Otrzymane na podstawie obliczeń wyniki prezentowane są potem na charakterystycznych wykresach obrazujących specyficzne zależności osiągow. Przykładowo, równania (4, 5) wyznaczające prędkość postępową ekonomiczną V_{ek} i ekonomiczną prędkość opadania u_{ek} są wykorzystywane do wyznaczenia wykresu krzywej opadania zwanej również krzywą lotu ślizgowego (rys. 10).

$$V_{ek} = \sqrt{\frac{2Mg}{\rho(h)S\sqrt{3\pi\Lambda_e C_x}}} \quad (4)$$

$$u_{ek} = \sqrt{\frac{32Mg\sqrt{C_x}}{\rho(h)S(\sqrt{\pi\Lambda_e})^3}} \quad (5)$$

gdzie: V – prędkość postępową, u – prędkość opadania, M – masa, g – przyspieszenie ziemskie, $\rho(h)$ – gęstość w funkcji wysokości lotu, S – powierzchnia nośna, Λ_e – wydłużenie efektywne.

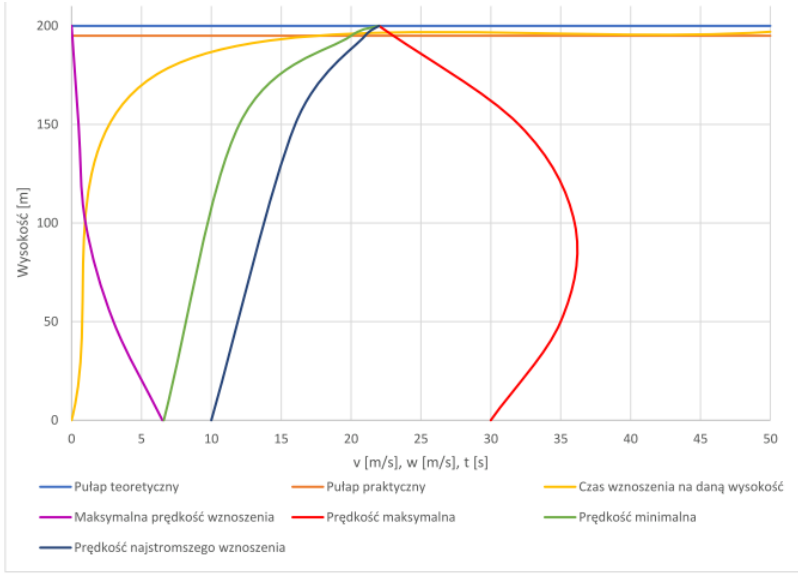


Rysunek 10. Przykładowa krzywa opadania lekkiego BSP – prędkość opadania w funkcji prędkości poziomej $W(V)$ [opracowanie własne]

Przykładem bardziej skomplikowanego aparatu matematycznego stosowanego do szacowania własności osiągowych jest równanie określające długotrwałość lotu (6). Efektem bardziej szczegółowych analiz jest tzw. wykres ofertowy prezentujący wszystkie podstawowe osiągi samolotu jako funkcje wysokości lotu (rys. 11). Krzywe tworzące wykres ofertowy przedstawiają pułapy teoretyczny i praktyczny, czas potrzebny na wzniesienie się na daną wysokość oraz prędkości charakterystyczne na danej wysokości lotu.

$$E = \frac{1000\eta\sqrt{\pi\Lambda_e}}{gVq_e\sqrt{C_x}} \left(\tan^{-1} \left(\frac{2M_{początkowa}g}{\rho(h)SV^2\sqrt{C_x}\pi\Lambda_e} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{2M_{końcowa}g}{\rho(h)SV^2\sqrt{C_x}\pi\Lambda_e} \right) \right) \quad (6)$$

gdzie: E – długość trwania lotu, V – prędkość postępową, M – masa, g – przyspieszenie ziemskie, $\rho(h)$ – gęstość w funkcji wysokości lotu, S – powierzchnia nośna, Λ_e – wydłużenie efektywne, η – sprawność śmigła, q_e – wydatek paliwa.



Rysunek 11. Przykładowy wykres oferty lekkiego BSP [opracowanie własne]

Opracowanie zagadnień związanych z estymacją mas, aerodynamiką i osiąganiami pozwala na przeanalizowanie stateczności projektowanego statku powietrznego. Analiza stateczności podłużnej sprowadza się do obliczeniowego modelu powiązanych sił i momentów, które według T.P. Raymera [5] opisane są równaniem (7):

$$M_{cg} = L(X_{cg} - X_{acw}) + M_w + M_w\delta_f\delta_f + M_{fus} - L_h(X_{ach} - X_{cg}) - T_{zt} + F_p(X_{cg} - X_p) \quad (7)$$

gdzie: M_{cg} – wypadkowy moment sił w środku ciężkości, L – siła nośna, X_{cg} – położenie środka ciężkości w osi symetrii samolotu, X_{acw} – położenie środka sił poprzecznych w osi symetrii samolotu, M_w – moment sił aerodynamicznych płata, $M_w\delta_f$ – moment pochodzący od wychylenia mechanizacji płata, δ_f – kąt wychylenia mechanizacji płata, M_{fus} – moment pochodzący od kadłuba, L_h – siła nośna usterzenia poziomego, X_{ach} – środek parcia usterzenia poziomego, T_{zt} – moment od zespołu napędowego, F_p – pionowa składowa ciągu, X_p – położenie gondoli silnika w osi symetrii samolotu.

Zgodnie z zasadami spirali projektowej zwykle na etapie analiz stateczności następuje wprowadzenie istotnych zmian w projekcie. Analizując statykę projektowanego samolotu, można określić, czy wcześniejsze etapy prac pozwalają na skonstruowanie konstrukcji w pełni użytecznej w eksploatacji. Uwikłane w równanie (7) parametry wyznaczone we wcześniejszych etapach projektowania (dystrybucja mas – X_{cg} , wybrany profil lotniczy skrzydła – X_{acw} i usterzenia poziomego – X_{ach} , położenie zespołu napędowego – X_p , kształty skrzydeł – L , M_w , kadłuba – M_{fus} i usterzenia poziomego – L_h)

powodują, że analiza stateczności podłużnej staje się zagadnieniem bardzo złożonym, które zwykle wymaga naniesienia zmian we wcześniejszych etapach projektu.

Proces projektowania statków powietrznych jest bardzo długi, a co za tym idzie, bardzo kosztowny. Od zaprojektowania do produkcji mija przeważnie wiele lat, podczas których należy wykonać wiele badań i testów, co generuje znaczące koszty. Analizując pod względem ekonomicznym projektowany statek powietrzny, można zauważyć, że koszt procesu projektowania jest bardzo wrażliwy na najmniejsze zmiany projektowe [3].

4. Kierunki doskonalenia metod projektowania w aspekcie aerodynamiki i osiągow

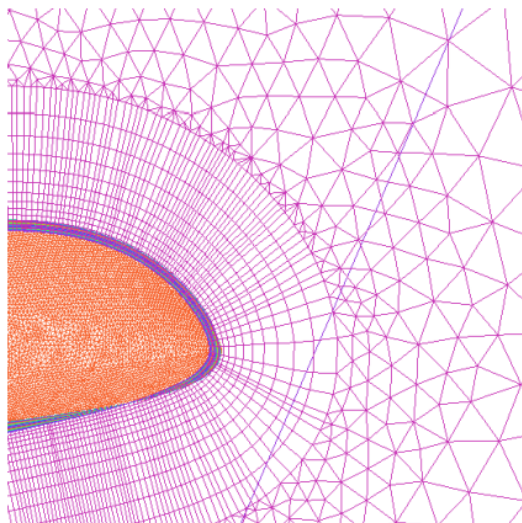
Istotnymi narzędziami ułatwiającymi i przyspieszającymi proces projektowania statków powietrznych są programy realizujące obliczenia komputerowej mechaniki płynów (CFD, ang. *Computational Fluid Dynamics*). Obecnie najpopularniejszymi metodami analiz CFD są metody objętości skończonych (MOS) i metody panelowe. Reprezentatywnymi przykładami popularnych programów wykorzystujących wymienione metody są: oparty o MOS komercyjny program ANSYS Fluent [18], a dla metod panelowych programy XFLR5 [19], PANUKL [20] i FlightStream [21]. Współcześnie niemożliwe jest uzyskanie konkretnego rozwiązania równania Navier-Stokes'a (8), które opisuje zasadę zachowania pędu dla poruszającego się płynu. Tym samym wyznaczenie własności lotnych za pomocą obliczeniowej mechaniki płynów sprowadza się do poszukiwań rozwiązań przybliżonych w sposób iteracyjny, czego konsekwencją jest długi czas potrzebny na przeprowadzenie analiz. Analiza porównawcza obu metod przedstawiona w publikacji [22] wskazuje, że zastosowanie MOS daje dokładniejsze wyniki względem metody panelowej, jednak obliczenia trwają znacząco więcej czasu. Obie metody opierają się na dyskretyzacji, w metodzie MOS objętości wokół badanego obiektu (nazywaną *domeną*) – rysunek 12, a dla metod panelowych samego obiektu. Metoda objętości skończonych rozwiązuje równia Navier-Stokes'a (8), ciągłości (9) i wybranego modelu turbulencji dla każdego elementu dyskretnego, natomiast metody panelowe rozwiązują równania ciągłości i równanie Eulera (10).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\nabla \vec{v}) \vec{v} = \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (10)$$

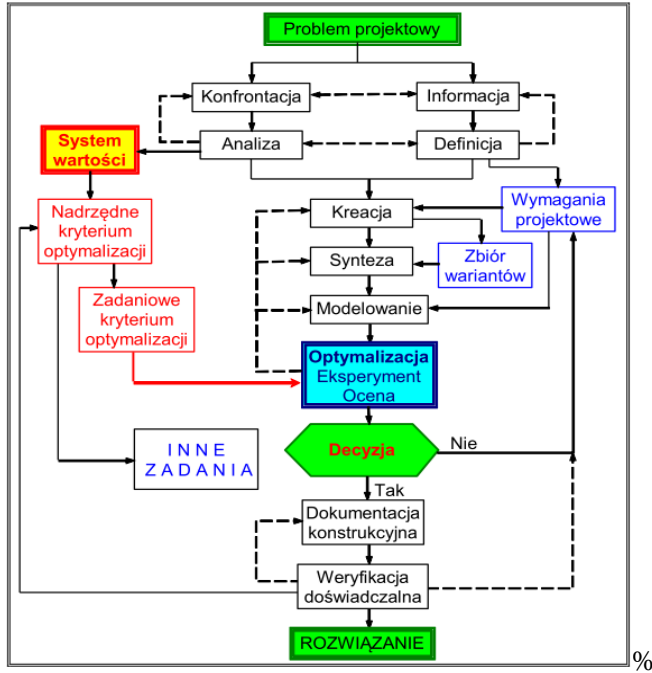
gdzie: t – czas, ρ – gęstość, \vec{v} – prędkość, ∇ – operator nabla, $\bar{\tau}$ – tensor naprężeń stycznych, \vec{g} – przyspieszenia ziemskiego, \vec{F} – siła zewnętrzna.



Rysunek 12. Przykład dyskretyzacji domeny wokół skrzydła [opracowanie własne]

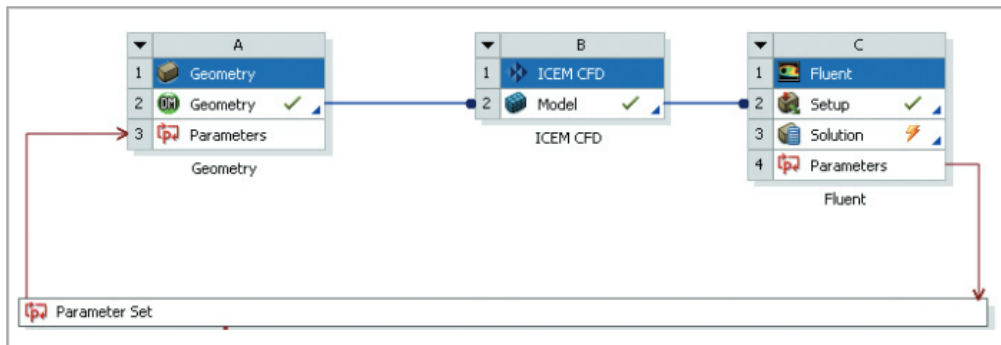
Przyglądając się publikowanym treściom z ostatnich dwóch dekad z zakresu projektowania statków powietrznych, można zauważyć trend związany z rozwijaniem programowych metod optymalizacji w zakresie analizy strukturalnej, aerodynamicznej i osięgowej. W pozycji lit. [23] autorzy dokonali analizy publikacji naukowych z ostatnich 40 lat w obszarze związanym z pojęciem optymalizacji komputerowej. Wskazują wyraźny i dynamiczny trend wzrostowy dotyczący publikacyjności artykułów naukowych związanych z pojęciami, takimi jak: *Response Surface* (dotyczy stosowania metamodeli), *Neural Network* (dotyczy stosowania sieci neuronowych), *Kriking* (dotyczy wykorzystania algorytmów ewolucyjnych), *Support Vector* (dotyczy uczenia maszynowego).

Według [11]: *Optymalizacja jest dziedziną wiedzy zajmującą się metodami wyboru optymalnych działań związanych z aktywnością człowieka w sferze techniki, gospodarki itp. oraz Optymalizacja konstrukcji zajmuje się zagadnieniami związanymi z wyborem parametrów kształtu i cech fizycznych szeroko rozumianych konstrukcji.* Konstruowanie z uwzględnieniem zagadnień optymalizacji dobrze opisują poz. lit. [11, 24, 25]. Schemat z rysunku 1 przedstawiający algorytm projektowania w ujęciu klasycznym rozbudowany o pętlę kontrolną nadrzędnego kryterium optymalizacji prezentuje inne podejście do problemu. W nowym ujęciu proces zostaje podporządkowany narzuconej systemowej funkcji celu, której optymalizacja gwarantuje uzyskanie najlepszego wariantu konstrukcyjnego spośród wszystkich przypadków akceptowalnych. Algorytm metodyczny projektowania optymalnego zademonstrowano na rysunku 13. Optymalizacja numeryczna polega oczywiście na znalezieniu optimum projektowego przy pomocy komputerowych narzędzi wspomagających. Poszczególne zadania projektowe mogą być rozwiązywane w osobnych programach, czy nawet różnych środowiskach programowych. Natomiast kluczowym czynnikiem w schemacie realizacyjnym optymalizacji systemowej jest włączenie zadaniowych (lokalnych) funkcji celu w ostateczną formułę wielokryterialnego funkcyjonału określającego jakość projektu w ujęciu kompleksowym. Aby taki funkcyjonał i mógł być jednoznacznie rozwiązany, najczęściej konieczne jest uwzględnienie dodatkowych warunków kompromisowych.



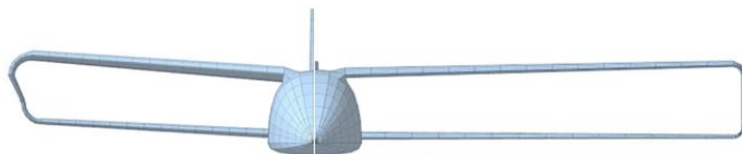
Rysunek 13. Uproszczona metodyka projektowania optymalnego [11]

W pozycjach lit. [26-28] zaprezentowano przykłady obliczeniowe, w których przeprowadzono optymalizację numeryczną w zakresie projektowania aerodynamicznego. W pierwszej z nich wykorzystano pakiet ANSYS. Rysunek 14 przedstawia schemat przepływu danych w systemie ANSYS Workbench z widoczną pętlą zwrotną dedykowaną regulacji wybranych zmiennych projektowych. W publikacji wykorzystano narzędzie DesignXplorer, dzięki któremu możliwe było przeliczenie aerodynamiki badanego obiektu dla różnych wariantów parametrów zawartych w bloku *Parameter Set* i uzyskanie powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface*). Uzyskana powierzchnia odpowiedzi posłużyła do optymalizacji za pomocą algorytmów genetycznych. Efektem przeprowadzonych badań było uzyskanie optymalnej geometrii łopaty śmigła w zabudowie tunelowej pod względem maksymalizacji ciągu statycznego.



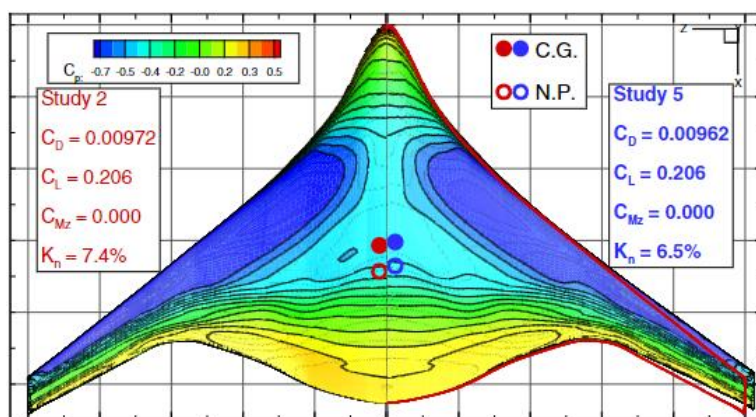
Rysunek 14. Przepływ danych modelowych w środowisku ANSYS Workbench z pętlą sprzężenia zwrotnego do regulacji wybranych zmiennych parametrycznych [26]

Pozycja [27] opisuje wykonaną wielodyscyplinarną optymalizację numeryczną, której celem było uzyskanie optymalnej bryły aerodynamicznej statku powietrznego o skrzydłach pasmowych pod względem wymaganych kryteriów stateczności dynamicznej. Analizy aerodynamiczne zostały wykonane w programie PANUKL, natomiast w procesie obliczeniowym wykorzystano algorytm roju cząstek (ang. *particle swarm optimization*). Rysunek 15 przedstawia zmianę optymalizowanej geometrii skrzydła dwupowierzchniowego zespolonego: prawe skrzydło w konfiguracji pierwotnej, natomiast skrzydło lewe w ostatecznej postaci po optymalizacji.



Rysunek 15. Porównanie geometrii skrzydeł przed i po optymalizacji: skrzydło prawe w wariancie pierwotnym, skrzydło lewe wyraźnie zmodyfikowane po optymalizacji [27]

Pozycja [28] opisuje przebieg i efekty uzyskane w toku prac nad optymalizacją latającego skrzydła. Funkcją celu była minimalizacja oporu aerodynamicznego przy założonym warunku koniecznym utrzymania stałej wartości generowanej siły nośnej. Autorzy opracowali parametryczny model latającego skrzydła. Do obliczeń CFD wykorzystano solver Stanford University multiblock (SUmb), a zastosowaną metodą programową był algorytm gradientowy. Efektem prac jest korekta geometrii modelu. Na rysunku 16 pokazano w widoku porównawczym kształt skrzydła lewego po dwóch iteracjach oraz kształt skrzydła prawego w ostatecznej postaci po pięciu iteracjach. Zauważalna jest lekka zmiana obrysu w stosunku do czerwonych linii wyznaczających pierwotne ślady krawędzi natarcia, krawędzi spływu i cięciwy końcowej.



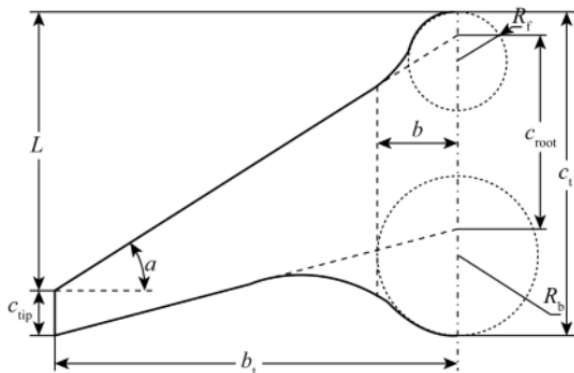
Rysunek 16. Porównanie geometrii latającego skrzydła: z lewej przed optymalizacją, z prawej po optymalizacji [28]

Obecnie najpopularniejszymi metodami stosowanymi w optymalizacji statków powietrznych pod kątem doskonalenia ich własności lotnych są metody gradientowe oraz algorytmy genetyczne. Przykłady zastosowania tychże metod można znaleźć

w poz. lit. [28-31], jak również w [26, 27, 32-36]. Pozycja lit. [24] opisuje te metody w sposób następujący:

metody gradientowe wykorzystują nie tylko znajomość aktualnych wartości funkcji celu, ale również jej gradientu lub wielkości z nimi związanych. (...) W algorytmach genetycznych kolejne losowe punkty są istotnie zależne od punktów otrzymanych wcześniej w tym sensie, że punkty w kolejnych iteracjach są losową modyfikacją punktów otrzymanych w poprzedniej iteracji.

Należy podkreślić, że w każdej z wymienionych publikacji stosowane były modele parametryczne. Zastosowanie parametryzacji w definiowaniu modelu umożliwia zastosowanie algorytmicznego podejścia do procesu projektowania, co zademonstrowano na rysunku 17 w odniesieniu do geometrii skrzydła. Oznacza to, że tworzona geometria jest zbiorem parametrów i zasad, które konstruktor zapisuje w sposób skryptowy w liniach autorskiego kodu programowego. Taki sposób projektowania geometrii umożliwia szybką korektę kształtu i wymiarów w przypadku konieczności zmian wynikających z iteracyjności obliczeń, symulacji lub badań doświadczalnych. Zastosowanie metody dostosowania bryły aerodynamicznej w oparciu o parametrycznie zdefiniowany model opisano w poz. lit. [37].



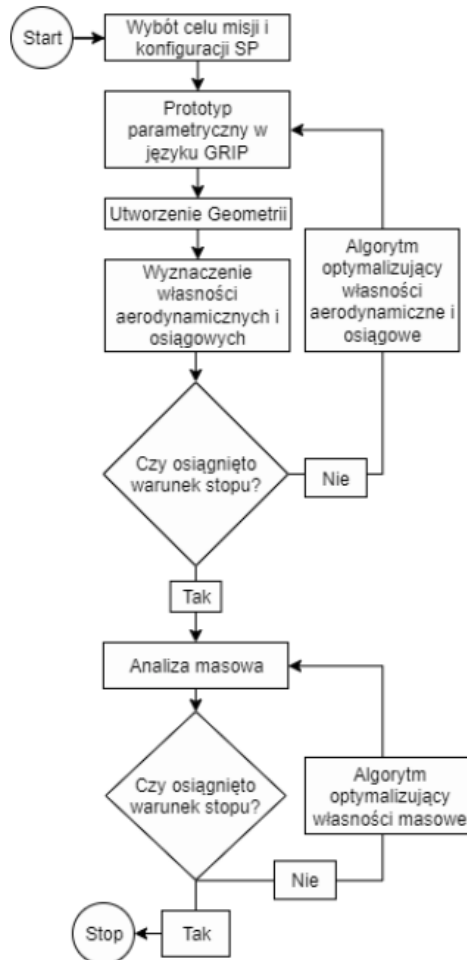
Rysunek 17. Parametryzacja geometrii obrysu skrzydła w zastosowaniu do jego modyfikacji na potrzeby modelowych analiz aerodynamicznych [37]

5. Proponowana metodyka projektowania optymalnego w aspekcie aerodynamiki i osiągow

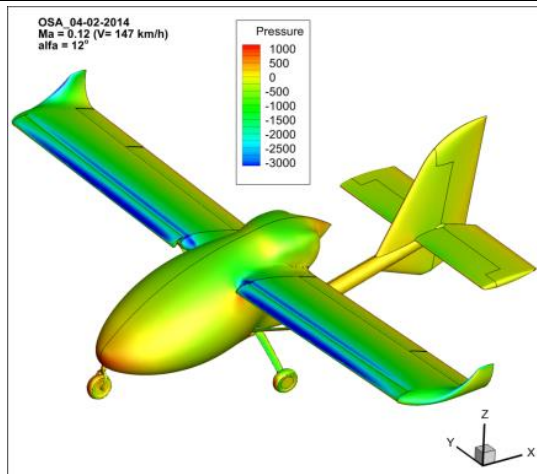
Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że współcześnie w procesie projektowania statków powietrznych zastosowanie oprogramowania wykorzystującego metody komputerowej mechaniki płynów jest absolutnie niezbędne. W efekcie poprawnie przeprowadzonych analiz numerycznych otrzymuje się wyniki o zadowalającej dokładności, co sprawia, że wykorzystanie analiz komputerowych niweluje potrzebę tworzenia czasochłonnych modeli rzeczywistych i ich badań tunelowych na etapie wstępnego projektowania. Funkcjonalności zaawansowanego oprogramowania CAD uwzględniające parametryzację geometrii umożliwiają zautomatyzowanie procesu jej tworzenia. Nieustannie rozwijane techniki numerycznej optymalizacji w połączeniu z metodami CFD i parametrycznym modelowaniem umożliwiają zmianę podejścia w projektowaniu statków powietrznych. Podejście optymalizacyjne jest coraz częściej

stosowane i z biegiem czasu stanie się najprawdopodobniej priorytetowym sposobem realizacji wszelkich analiz projektowych.

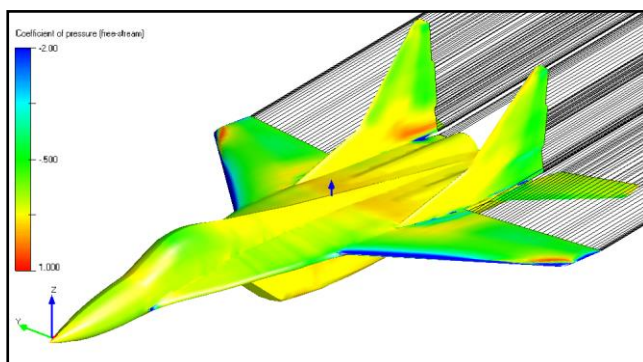
Stawiając za cel możliwość optymalnego projektowania samolotów lekkich pod kątem wymagań wynikających z narzuconego profilu misyjnego, opracowano własną koncepcję algorytmu realizacji procesu. Przewidywany cykl działań pokazano na rysunku 18 w formie schematu blokowego. Zaproponowany algorytm numerycznej optymalizacji zostanie zaimplementowany w oparciu o interfejs programowy integrujący zewnętrzne (niezależne) środowiska programowe CAD i CFD. Na tę chwilę trwają prace związane z rozpoznaniem możliwości programowych w aspekcie wyboru najbardziej użytecznych i funkcjonalnie rozbudowanych środowisk CAD i CFD. Przeprowadzane są analizy porównawcze programów Ansys Fluent, XFLR5, FlightStream pod względem dokładności, czasu obliczeń i możliwości powiązania ich z zewnętrznym skrypcem sterującym. Na rysunkach 19, 20, 21 zademonstrowano przykładowe modele aerodynamiczne samolotów rozwinięte w wymienionych programach.



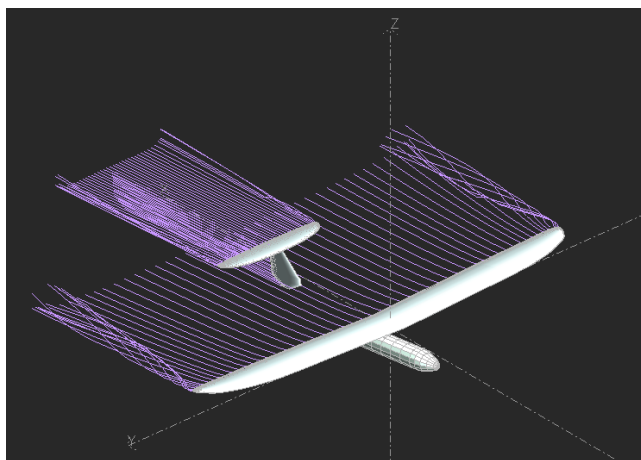
Rysunek 18. Proponowany algorytm optymalizacji wielokryterialnej z uwzględnieniem funkcji celu określających jakość wybranych własności aerodynamicznych, osiągowych i masowych [opracowanie własne]



Rysunek 19. Symulacja rozkładu ciśnienia na powierzchni samolotu OSA wygenerowana z zastosowaniem modelu rozwiniętego w środowisku Ansys Fluent [opracowanie własne]



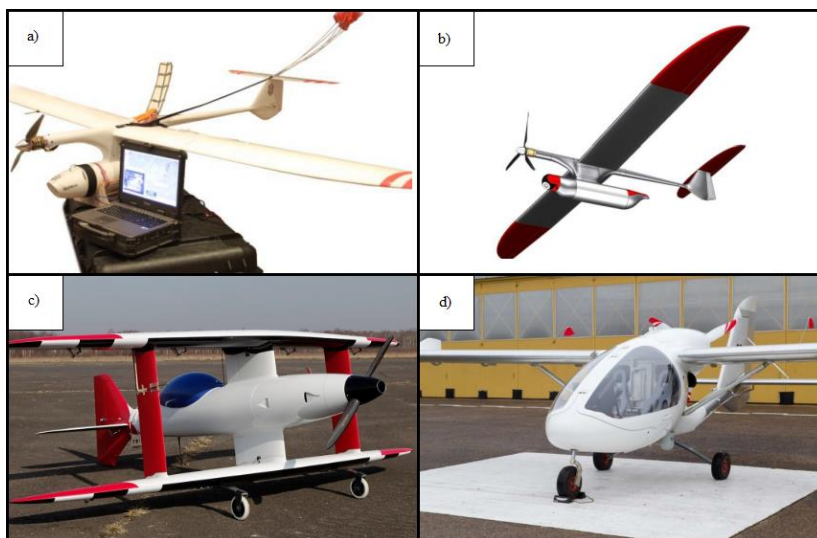
Rysunek 20. Symulacja rozkładu bezwymiarowego współczynnika ciśnienia na powierzchni samolotu MIG-29 w oparciu o model z programu FlightStream [opracowanie własne]



Rysunek 21. Symulacja układu strug sphywowych w strefie zakrzydłowej dla minisamolotu Rybitwa wygenerowana w programie XFLR5 [opracowanie własne]

Programy z rodziny CAD umożliwiające projektowanie parametryczne: NX-GRIP [38], SpaceClaim [39], SharkCAD są badane pod względem złożoności procesu parametrycznego projektowania i powiązania ich z zewnętrznym interfejsem w celu automatyzacji procesu. Na podstawie wykonanego przeglądu literatury dotyczącej metodyk numerycznej optymalizacji do dalszych analiz wybrano metody gradientowe i roju cząstek [27]. Wybrane algorytmy są badane na funkcjach testowych i modelach rzeczywistych konstrukcji. Zagadania osiągowie zostaną przeanalizowane przy wykorzystaniu jednego z istniejących solverów lub specjalnie napisanego w tym celu dodatkowego modułu programowego. Przykładami programów komercyjnych dedykowanych do analizy osiąkowej są: Advanced Aircraft Analysis firmy DARcorporation [40], Piano 5 firmy Lissys Limited [41], ADS firmy OAD SPRL [42]. W przypadku potrzeby utworzenia skryptu programowego zostanie on oparty na analitycznych równaniach opisanych w literaturze specjalistycznej, jak np. [14-17]. Analizy masowe zostaną wykonane w oparciu o aktualne metodyki estymacji mas, których analizę porównawczą przeprowadzono w poz. lit. [43]. Skrypt sterujący – interfejs zostanie napisany w środowisku Matlab lub w języku Python. Wybór będzie zależał od możliwości powiązania skryptu z zewnętrznymi programami oraz od szybkości działania. Widoczne w grafie zaproponowanego algorytmu warunki stopu uwzględniają dwa czynniki: ilość iteracji lub osiągniętą różnicę dla optymalizowanej cechy między modelem bazowym a zoptymalizowanym. Rozpatrywanie dwóch warunków stopu wynika z braku pewności, że wymagana różnica zostanie osiągnięta. Ilość zadanych iteracji zostanie wybrana na podstawie badań prowadzonych podczas prac nad algorytmem optymalizującym.

Ocena poprawności zaproponowanego algorytmu powinna zostać potwierdzona na podstawie porównania otrzymanych wyników numerycznych z wynikami uzyskanymi z ewentualnych badań doświadczalnych. Instytut Techniki Lotniczej (ITL) WML WAT posiada przebadane i wstępnie sprawdzone w locie samoloty lekkie i bezzałogowe. Przykłady zaprojektowanych, wykonanych i przebadanych konstrukcji pokazano na rysunku 22.



Rysunek 22. Reprezentatywne statki powietrzne Instytutu Techniki Lotniczej WML WAT: a) Rybitwa [44], b) Rybitwa model CAD [44], c) Harnaś [45], d) OSA 2 [46]

Zgodnie z rysunkiem 22 wymienione samoloty mają wyraźne różnice konstrukcyjne: Rybitwa to bardzo lekki samolot bezzałogowy, Harnaś jest dwupłatem, a samolot OSA jest wyposażony w śmigło pchające. Duża różnorodność statków powietrznych posiadanych przez ITL WML WAT pozwoli na szeroki zakres testów poprawności opracowanego algorytmu optymalizującego. Bryły geometryczne przedstawionych konstrukcji zostaną odwzorowane w sposób parametryczny, następnie utworzone modele CAD zostaną poddane procesowi optymalizacji pod względem polepszenia wybranej cechy. W celu sprawdzenia poprawności algorytmu planowane jest wytworzenie fizycznych modeli skalowanych wzorowanych na zoptymalizowanej geometrii za pomocą metod przyrostowych. Modele poddane zostaną badaniom w tunelu aerodynamicznym w ITL, celem dokonania walidacji finalnej postaci modelowej uzyskanej po zakończeniu procesu projektowania.

6. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę opisany schemat projektowania obiektów latających, można stwierdzić, że jest to proces skomplikowany i czasochłonny. Konstruktor musi określić dużą liczbę parametrów, takich jak wymiary geometryczne, dystrybucja masy, wybór oprzyrządowania, a następnie przeanalizować ich wzajemny wpływ. Iteracyjność procesu projektowania statku powietrznego z uwzględnieniem wykorzystywanych skomplikowanych równań matematycznych i metod numerycznych sprawia, że jest to proces bardzo czasochłonny. Wykorzystanie narzędzi wspomagania komputerowego pozwala znacznie ograniczyć koszty związane z projektowaniem samolotów. Wykorzystanie metod optymalizacji numerycznej stwarza możliwość przeanalizowania szeregu rozwiązań, na sprawdzenie których konstruktorzy musieliby poświęcić dużo czasu i środków.

W świetle przytoczonych przykładów publikacyjnych potrzeba opracowania uniwersalnego narzędzia wspomagającego optymalne projektowanie pod względem własności aerodynamicznych, osiągowych i masowych wydaje się być jak najbardziej zasadna. Stworzenie procedury parametrycznego modelowania bryły statku powietrznego w układzie dowolnym znacząco ograniczy czas potrzebny na modelowanie w środowisku CAD. Zaproponowany algorytm, w zależności od wybranego celu misji, pozwoli na zmniejszenie oporu aerodynamicznego, zwiększenie doskonałości aerodynamicznej, czy polepszenie wybranych osiągowych projektowanego samolotu. Opracowanie zaproponowanego algorytmu będzie wiązało się z przeprowadzeniem wielu badań na potrzebę znalezienia rozwiązań wypunktowanych w treści niniejszej publikacji. Ostatecznym efektem końcowym będzie w pełni funkcjonalny algorytm optymalnego projektowania lekkich samolotów załogowych i bezzałogowych w aspekcie osiągnięcia jak najlepszych własności aerodynamicznych i osiągowych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana przez Wojskową Akademię Techniczną w ramach uczelnianych grantów badawczych realizowanych w latach 2022-2023:

1. UGB nr 782/2022 pn. Metody optymalnego projektowania statków powietrznych w zastosowaniu do poprawy ich własności konstrukcyjnych i aerodynamicznych;
2. UGB 819/2023 pn. Metody optymalnego projektowania statków powietrznych w aspekcie doskonalenia ich własności konstrukcyjnych, aerodynamicznych i osiągowych.

Literatura

1. European Commission, Flightpath 2050: Europe's Vision for Aviation, 2011
2. Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe: Strategic Research and Innovation Agenda, 2012.
3. Galiński C., *Wybrane zagadnienia projektowania samolotów*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Lotnictwa, Warszawa 2016, s. 45-46, 352.
4. Fielding J.P., *Introduction to Aircraft Design*, Cambridge University Press, Cambridge 2010, s. 4.
5. Raymer D.P., *Aircraft Design: A Conceptual Approach*, AIAA, wyd. 6, California 2013, s. 4.
6. Danilecki S., *Projektowanie samolotów*, Wydawnictwo Wojskowej Akademii Technicznej, Warszawa 2018, s. 24.
7. Anderson J.D., *Aircraft Performance and Design*, New Delhi 2012, s. 382-399.
8. Corke T.C., *Design of Aircraft*, Pearson Education, Inc. USA, 2003, s. 20-32.
9. <https://encyklopedia.pwn.pl/szukaj/projektowanie.html> [data dostępu: 05.01.2022].
10. https://www.oxfordlearnersdictionaries.com/definition/english/design_1?q=design [data dostępu: 05.01.2022].
11. Ostwald M., *Podstawy optymalizacji konstrukcji*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003, s. 29-30, 33, 39.
12. Olejnik A., Rogólski R., Bartnicki P., *Wstępne projektowanie profilu misyjnego dla lotniczo-rakietowego systemu wynoszenia miniaturowych ładunków orbitalnych*, *Mechanika w lotnictwie*, ML-XIX, 2020, s. 201-225.
13. Bielawski R., Rządkowski W., Augustyn S., Pyrzanowski P., *Nowoczesne materiały stosowane w konstrukcjach lotniczych – wybrane problemy oraz kierunki rozwoju*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, 291, 2015, s. 203-216.
14. Kundu A.K., *Aircraft design*, Cambridge University Press, Cambridge 2010, s. 417-463.
15. Fiszdon W., *Mechanika lotu*, tom 1, PWN, Warszawa 1960, s. 129-147.
16. Krzyżanowski A., *Mechanika Lotu*, WAT, Warszawa 1984, s. 49-81.
17. Lewandowski R., *Osiągi samolotów z napędem śmigłowym i odrzutowym*, *Prace Instytutu Lotnictwa*, 148, 1997, s. 7-9, 36-37.
18. ANSYS, *Fluent Theory Guide*, https://ansyshelp.ansys.com/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v212/en/flu_th/flu_th.html [data dostępu: 06.01.2023].
19. Deperrois A., *Overview of the theoretical background in xflr5*, <http://www.xflr5.tech/docs/Part%20I:%20Theoretical%20overview.pdf> [data dostępu: 06.01.2023].
20. *Instrukcja obsługi programu PANUKL*, http://itlims-zsis.meil.pw.edu.pl/software/PANUKL/2012/PanuklMan_pol.pdf [data dostępu: 06.01.2023].
21. Fei X., *Evaluation of a commercial surface vorticity flow solver for the modeling of propeller-wing interaction*, AIAA Scitech, 2019, Forum p. 1046.
22. Morgenthal G., McRobie A., *A comparative study of numerical methods for fluid structure interaction analysis in long-span bridge design*, *Wind & Structures*, 5(2), 2002, s.101-114.
23. Simpson T.W., Toropov V., Balabanov V., Viana F.A.C., *Special section on multidisciplinary design optimization: metamodeling in multidisciplinary design optimization: how far have we really come?*, *AIAA Journal*, 52.4, 2014, s. 670-690.
24. Kusiak J., Danielewska-Tulecka A., Oprochowa P., *Optymalizacja*, PWN, Warszawa 2009, s. 228-242.
25. Brusow W., *Optymalne projektowanie wielozadaniowych statków latających*, BNIL, 1996.
26. Pawłucki M., *Optymalizacja numeryczna otunelowanego napędu śmigłowego*, *Mechanik*, 89.7, 2016, s. 622-624.
27. Mieloszyk J., Goetzendorf-Grabowski T., *Introduction of full flight dynamic stability constraints in aircraft multidisciplinary optimization*, *Aerospace Science and Technology*, 68, 2017, s. 252-260.

28. Lyu Z., Martins J.R.R.A., *Aerodynamic Design Optimization Studies of a Blended-Wing-Body Aircraft*, *Journal of Aircraft*, 51.5, 2014, s. 1604-1617.
29. Li M., Bai J., Li L., Meng X., Liu Q., Chen B., *A gradient-based aero-stealth optimization design method for flying wing aircraft*, *Aerospace Science and Technology*, 92, 2019, s. 156-169.
30. Dababneh O., Kipouros T., Whidborne J.F., *Application of an efficient gradient-based optimization strategy for aircraft wing structures*, *Aerospace*, 5.1, 2018, s. 3.
31. Lupp C., *Inclusion of Geometrically Nonlinear Aeroelastic Effects into Gradient-Based Aircraft Optimization*, Doctoral dissertation, 2020.
32. Perez R., Chung J., Behdinan K., *Aircraft conceptual design using genetic algorithm*, In 8th Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization, 4938, 2000.
33. Yondo R., Esther A., Eusebio V., *A review on design of experiments and surrogate models in aircraft real-time and many-query aerodynamic analyses*, *Progress in aerospace sciences*, 96, 2018, s. 23-61.
34. Goetzendorf-Grabowski T., Mieloszyk J., Mieszalski D., *MADO—software package for high order multidisciplinary aircraft design and optimization*, *Proceedings of 28th international congress of the aeronautical sciences*, 2012.
35. Singh V., Sharma S.K., Vaibhav S., *Transport aircraft conceptual design optimization using real coded genetic algorithm*, *International Journal of Aerospace Engineering*, 2016.
36. Ahuja V., Hartfield R.J., Shelton A., *Optimization of hypersonic aircraft using genetic algorithms*, *Applied Mathematics and Computation*, 242, 2014, s. 423-434.
37. Wang Z.Y., Yu J.C., Zhang A.Q., Wang Y.X., Zhao W.T., *Parametric geometric model and hydrodynamic shape optimization of a flying-wing structure underwater glider*, *China Ocean Engineering*, 31, 2017, s. 709-715.
38. Mazur D., Rudy M., *Modelowanie w systemie NX CAD*, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2016, s. 48-51.
39. ANSYS, *SpaceClaim Documentation 2021 R2*, <https://ansyshelp.ansys.com/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v212/pl/spaceclaim/index.html> [data dostępu: 06.01.2023].
40. <https://www.darcorp.com/advanced-aircraft-analysis-software/> [data dostępu: 05.06.2023].
41. <https://www.lissys.uk/> [data dostępu: 05.06.2023].
42. <https://www.pca2000.com/en/ads-fonctionnalites.html> [data dostępu: 05.06.2023].
43. Mieloszyk J., Tarnowski A., Goetzendorf-Grabowski T., Kowalski M., Goliszek B., *Comparison of different fidelity mass analyses*, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 93(7), 2021, s. 1229-1235.
44. Olejnik A., Rogólski R., Kiskowskiak Ł., Szcześniak M., *Integration and Investigation of Selected On-Board Devices for Development of the Newly Designed Miniature UAV*, *Sensors*, 2020, 20(6), 1752.
45. Mroczek A., *Samolot akrobacyjny Harnaś, czyli długa droga przez mękę od koncepcji, do ...*, <https://aamroczek.wordpress.com/2014/02/28/samolot-akrobacyjny-harnas-czyli-dluga-droga-przez-meke-od-koncepcji-do/> [data dostępu: 06.01.2021].
46. Olejnik A., Dziubiński A., Kiskowskiak Ł., *Reliable method of aerodynamic analysis using computational fluid dynamics and scaled models in the development process of a Very Light Airplane*, In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1024(1), 2021, s. 012048.

Perspektywy optymalnego projektowania samolotów lekkich w aspekcie doskonalenia własności aerodynamicznych, masowych i osiągowych dla wybranego profilu misji

Streszczenie

Postępujący rozwój nauk technicznych w połączeniu ze wzrostem mocy obliczeniowej dzisiejszych systemów komputerowych stwarza możliwość efektywniejszego przeprowadzenia procesu projektowania obiektów latających. Numeryczne metody optymalizacji zastosowane do analiz matematycznych modeli statków powietrznych umożliwiają przebadanie wielu wariantów konstrukcyjnych modelowanego obiektu w stosunkowo krótkim czasie. Efektem takich analiz jest znalezienie optymalnej konfiguracji projektowanego statku powietrznego pod zadane wymogi misyjne.

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd współczesnych możliwości projektowych oraz propozycje dalszego rozwoju metodyki optymalnego projektowania cech statków powietrznych pod względem uzyskania najlepszych pod zadany cel własności lotnych i osiągowych. Przedstawiono zagadnienie projektowania w ujęciu klasycznym i optymalnym. Następnie zaprezentowano stosowane współcześnie metodyki projektowania statków powietrznych znajdujące się w literaturze specjalistycznej. Przedstawione zostały współczesne kierunki rozwoju badań nad projektowaniem optymalnych konstrukcji na przykładach wybranych publikacji z obszaru optymalnego doboru własności geometrycznych statków powietrznych. W analizie obszaru badawczego zwrócono szczególną uwagę na zagadnienia związane z optymalizacją własności aerodynamicznych, osiągowych i masowych statków powietrznych. Przedstawione zostały używane metodyki tworzenia parametrycznych modeli geometrii w popularnych systemach CAD, co stanowi podstawę procesu numerycznej optymalizacji konstrukcji. Przedstawiono proponowaną metodykę projektowania w aspekcie optymalizacji wielokryterialnej, co stanowić będzie obiekt dalszych prac badawczych autorów.

Słowa kluczowe: optymalizacja, inżynieria lotnicza, projektowanie statków powietrznych

Perspectives on the optimal design of light aircraft in terms of improving aerodynamic, mass and performance properties for a selected mission profile

Abstract

The progressive development of technical sciences, combined with an increase in the computing power of today's computer systems, provides the opportunity to carry out the design process of flying objects more efficiently. Numerical optimisation methods applied to mathematical analyses of aircraft models make it possible to examine many design variants of the modelled object in a relatively short time. The result of such analyses is to find the optimum configuration of the designed aircraft for the given mission requirements.

This paper presents a review of contemporary design possibilities and proposals for further development of the methodology of optimal design of aircraft characteristics in terms of obtaining the best flight and performance properties for a given purpose. The issue of classical and optimal design is presented. Then, contemporary aircraft design methodologies found in the specialist literature are presented. Contemporary directions of research development on the design of optimal structures are presented, using examples of selected publications in the area of optimal selection of aircraft geometric properties. In the analysis of the research area, particular attention has been paid to issues related to optimisation of aerodynamic, performance and mass properties of aircraft. The methodologies used to create parametric geometry models in popular CAD systems, which forms the basis of the numerical design optimisation process, are presented. The proposed design methodology in the aspect of multi-criteria optimisation is presented, which will be the object of further research work by the authors.

Keywords: optimization, aircraft engineering, aircraft design

Analiza porównawcza skuteczności architektur *Deep Q-Learning* oraz *Double Q-Learning* w środowisku z systemem nagród

1. Wprowadzenie

Uczenie maszynowe jest jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi prac badawczych nad sztuczną inteligencją [1]. Jednym z podzbiorów tej dziedziny nauki jest uczenie ze wzmocnieniem (ang. *Reinforcement Learning*) opierające się na nagradzaniu agentów operujących w danym środowisku za wykonywanie preferowanych zestawów zachowań [2]. W uczeniu głębokim ze wzmocnieniem (ang. *Deep Reinforcement Learning*) każdy z agentów jest wyposażony w sztuczną sieć neuronową, której zadaniem jest maksymalizowanie łącznej nagrody uzyskanej przez agentów w trakcie poszczególnego symulowanego epizodu [3, 4]. Dzięki użyciu symulowanych środowisk z precyzyjnie zdefiniowanymi funkcjami nagrody, możliwe są analizy porównawcze pozwalające na ewaluację architektur głębokiego uczenia maszynowego ze wzmocnieniem. Powszechnie używanym zestawem środowisk do tego typu testów są emulatory gier komputerowych, na przykład Atari 2600, posiadające zaimplementowane interfejsy API z przestrzeniami obserwacyjnymi i decyzyjnymi [5-7].

Celem badawczym niniejszej publikacji jest porównanie zdolności rozwiązania (maksymalizacji funkcji nagrody) dwóch popularnych metod opartych o wartości Q (ang. *Value-based methods*), *Deep Q-learning* [8] i *Double Q-learning* [9] z wykorzystaniem wybranych środowisk OpenAI Gym/Farma-Foundation Gymnasium [10]. Niniejsza praca wprowadza unikalny wkład badawczy poprzez szczegółową analizę przebiegu uczenia się architektury DQN i DDQN, nie ograniczając się jedynie do zaprezentowania najlepszych wyników agentów w wybranych środowiskach. Badania przeprowadzone na potrzeby tej pracy pozwalają na głębsze zrozumienie omawianych metod oraz ich ograniczeń co pozwala przyczynić się do ich dalszego doskonalenia i optymalizacji.

2. *State-of-art* porównanie metod DQN i Double DQN

W opracowaniu „Deep Reinforcement Learning with Double Q-learning” [9], możemy znaleźć przykłady tego, jak algorytm *Q-learning* znany jest z przeszacowywania wartości akcji w nieokreślonych warunkach. W tej pracy, autorzy zwracają szczególną uwagę na fakt, iż nie potwierdzono czy wyżej wspomniane przeszacowania wartości akcji są powszechną praktyką i czy mogą prowadzić do przeszacowywania wyników końcowych. Ponadto, zaproponowano metody zapobiegania przeszacowania wyników.

¹ krwrobel@agh.edu.pl, Katedra Robotyki i Mechatroniki, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, <http://krim.agh.edu.pl/pl/>.

² meyk@agh.edu.pl, Katedra Robotyki i Mechatroniki, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, <http://krim.agh.edu.pl/pl/>.

³ szumielewiczkatarzyna@gmail.com.

W publikacji zaproponowano modyfikację algorytmu DQN w taki sposób, by wynikowy algorytm zmniejszał przeszacowania akcji, a także zwiększał szansę na uzyskanie znacznie wyższych wyników w grach. Według autorów, przeszacowania akcji mogą występować jednakowo, gdy wartości akcji nie są ściśle dokładne, niezależnie od źródła błędu aproksymacji. Ponadto, szczególną uwagę zwraca fakt, iż niedokładnie oszacowane wartości są zjawiskiem powszechnym, co pozwala wnioskować, iż mogą one cieszyć się większą popularnością niż większość badań dotychczas to potwierdzało. Autorzy, odnosząc się do literatury [8], stwierdzają, że weryfikacja zjawiska przeszacowywania akcji w praktyce wymaga dalszych badań wydajności algorytmu DQN. Algorytm DQN łączy *Q-learning* z głęboką siecią neuronową. Na podstawie testów w różnorodnych środowiskach i zestawach deterministycznych gier Atari 2600, osiąga wydajność na poziomie wydajności ludzkiej w wielu grach. Niemniej, autorzy starają się udowodnić w publikacji, iż nawet w sprzyjającym środowisku, architektura DQN, potrafi znacznie przeszacowywać wartości akcji. Wychodząc naprzeciw niesprzyjającym, dostępnym wynikom badań, autorzy skonstruowali nowy algorytm – *Double DQN* (DDQN), który charakteryzuje się dokładniejszymi oszacowaniami wartości, jak i lepszymi wynikami w grach. Poprawa jakości architektury DQN pozwala na osiąganie wyników na najwyższym poziomie w domenie tj. Atari. Wdrożenie algorytmu *Double DQN* (DDQN) pozwala na osiąganie nowatorskich wyników bez konieczności poszerzenia algorytmu o dodatkowe sieci neuronowe czy też dodatkowe parametry.

Publikacja „Balancing a CartPole System with Reinforcement Learning” [11] jest innym przykładem opisującym analizę porównawczą dotyczącą wydajności oraz skuteczności algorytmów bazujących na architekturze DQN oraz *Double DQN* (DDQN). Opisuje ona porównanie obu algorytmów dla środowiska opartego na OpenAI Gym, w którym zadaniem agenta jest balansowanie drążka umiejscowionego na ruchomym wózku poruszającym się w poziomie – system CartPole. To środowisko uczenia ze wzmocnieniem, składające się z wózka (reprezentowanego jako czarny prostokąt), do którego przymocowane jest wahadło, obracające się wokół jednej osi. Głównym celem eksperymentu jest utrzymanie równowagi wahadła w jak najdłuższym czasie. Dwie główne akcje możliwe do wykonania przez wózek to zastosowanie siły o wartości -1 oraz $+1$, pozwalając tym samym na sterowanie wózkiem w prawą lub lewą stronę. Analiza porównawcza w pracy skupia się na sprawdzeniu i zweryfikowaniu wyników architektur. Autor podkreśla, że dla przedstawionego przykładu, algorytm DQN osiąga zamierzone wyniki znacznie szybciej od *Double DQN* (DDQN), jednakże podkreśla, iż architektura *Double DQN* (DDQN) jest znacznie bardziej złożona i stosowanie jej do tak prostego problemu jest nieefektywne czasowo.

W publikacji „A novel multi-step Q-learning method to improve data efficiency for deep reinforcement learning” [12], na podstawie połączenia sieci DQN oraz DQNN, na podstawie replikacji doświadczeń zaproponowano dwie nowatorskie metody, mające na celu poprawę efektywności uczenia. Autorzy zweryfikowali wydajność powyższych algorytmów na podstawie dwóch środowisk symulacyjnych, tj. CartPole (*classic RL environment*) – omówione poprzednio – oraz DeepTraffic (*self-driving car environment*).

DeepTraffic to z kolei środowisko składające się z siedmiu pasów ruchu, po których poruszają się auta. Jedno z aut, oznaczone na czerwono to tak zwany „gracz”. Pozostałe auta symbolizują przeszkody. Głównym założeniem eksperymentu jest nauczenia gracza, by poruszał się z jak najszybszą prędkością, bez kolizji w gęstym ruchu

drogowym. Za każdą kolizję (stan końcowy danego epizodu uczącego) gracz otrzymuje negatywną nagrodę. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, wywnioskowano, iż metody wieloetapowe przyczyniają się do poprawy efektywności danych dla agentów DQN przy jednoczesnym ciągłym zwiększaniu wydajności klasycznych algorytmów uczenia głębokiego ze wzmacnianiem. Autorzy nadmienią, iż klasyczne algorytmy uczenia głębokiego zbyt mocno skupiają się na replikacji doświadczeń, biorąc pod uwagę wyłącznie pojedynczy sygnał nagrody. Taki schemat rodzi problem związany z brakiem wydajności danych. Wychodząc naprzeciw problemowi autorzy zaproponowali nową metodę uczenia wieloetapowego, bazującej na zastosowaniu funkcji zwrotu, poprawiając tym samym wydajność uczenia na podstawie replikacji doświadczeń. Zaproponowano dwie nowatorskie metody z wykorzystaniem algorytmów, tj. EnDQN oraz EnDDQN. Algorytmy te również testowano na podstawie dwóch środowisk symulacyjnych, tj. CartPole oraz DeepTraffic. Zaproponowane metody – według autorów oraz przeprowadzonych eksperymentów – znacznie przewyższają podejścia z wykorzystaniem architektur DQN oraz DDQN.

W pracy „Comparison of Q-Learning based Traffic Light Control Methods and Objective Functions” [13] autorzy przedstawiają porównanie metod optymalizacji ruchu drogowego opierających się na uczeniu głębokim ze wzmocnieniem. Autorzy skupiają uwagę na problemie kontroli ruchu drogowego w obszarach miejskich, gdzie ciągły wzrost liczby pojazdów niejako zaburza optymalne rozwiązania tradycyjnych metod sygnalizacji świetlnej o stałej długości cyklu. Metoda alternatywna, oparta na głębokim uczeniu ze wzmocnieniem, umożliwia kontrolerom naukę, na podstawie dynamiki ruchu oraz dostosowywania się do niej. Autorzy skupili swoją uwagę w niniejszej pracy na zbadaniu wydajności zaawansowanych wariantów DQN w środowisku „pojedynczego skrzyżowania”. Autorzy przeanalizowali cztery podejścia tj. DQN, *Double DQN*, *Dueling DQN* oraz *Double Dueling DQN* z sześcioma zróżnicowanymi funkcjami celu w środowisku z dowolnie dostosowywalnym cyklem sygnalizacji świetlnej. Autorzy zauważyli w wynikach pracy, iż agent bazujący na *Double Dueling DQN* góruje nad innymi modelami w wielu aspektach, co umożliwia potencjalną integrację zaproponowanego podejścia w zarządzaniu ruchem drogowym w życiu codziennym. Autorzy wywnioskowali, iż dynamika uczenia modelu D3QN stanowi ogromny postęp względem prostszych wariantów architektury DQN. Model ten umożliwia skuteczne „szkolenie” dodatkowych agentów kierowania ruchem.

W publikacji „Double Deep Q-Learning With Prioritized Experience Replay for Anomaly Detection in Smart Environments” [14] autorzy proponują podejście do stosowania algorytmu głębokiego uczenia ze wzmocnieniem (DDQN), do wykrywania anomalii. Aby głębiej zrozumieć pojęcie wykrywania anomalii w inteligentnych środowiskach, autorzy wyjaśniają, iż pojęcie to odnosi się do wszelkich anomalii tak zwanych „zdarzeń rzadkich”, które mogą stanowić zagrożenie bezpieczeństwa danej jednostki bądź infrastruktury. Zaproponowany przez autorów detektor anomalii uczy się funkcji podejmowania decyzji, które może zaklasyfikować jako anomalie, na podstawie wielowymiarowych, sekwencyjnych danych czasowych. Ponadto, autorzy zaproponowali w niniejszej publikacji rozszerzenie algorytmu o strategię priorytetowego powtarzania doświadczeń (strategia próbkowania PER), wykazując, iż rozszerzenie to przyczynia się do zwiększenia wydajności wykrywania anomalii. Głównym założeniem pracy przedstawionej przez autorów jest dostosowanie „ulepszonej” wersji

algorytmu uczenia ze wzmocnieniem (DDQN) w inteligentnych środowiskach. Badania empiryczne udowadniają, iż zaproponowane przez autorów rozwiązanie – DDQN-PER, prowadzi do wzrostu wydajności wykrywania anomalii, co potwierdza skuteczność zaproponowanego przez autorów rozwiązania.

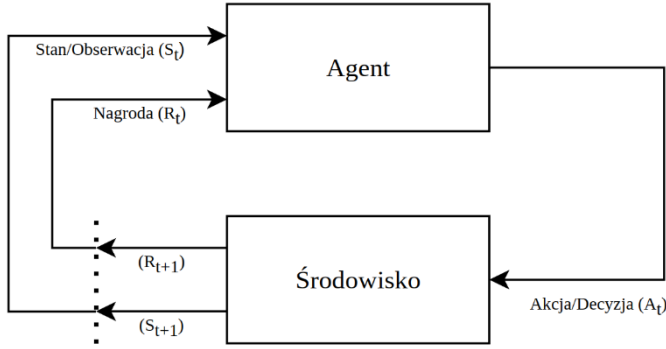
W pracy „Deep Q-learning from demonstrations, Learning from Demonstrations for Real World Reinforcement Learning” [15] autorzy odwołują się do ograniczonej możliwości zastosowania uczenia głębokiego ze wzmocnieniem w zadaniach, w których agent musi uczyć się w tak zwanym „środowisku rzeczywistym”. Autorzy przedstawili nowatorski algorytm *Deep Q-learning from Demonstration* (DQfD) [20], którego zadaniem jest wykorzystanie małych zbiorów danych z demonstracji, by znacząco przyspieszyć proces uczenia się, nawet w przypadku posiadania stosunkowo małej ilości danych demonstracyjnych.

Algorytm ten ocenia proporcje danych z demonstracji w trakcie uczenia się, dzięki mechanizmowi priorytetowego odtwarzania. Działanie algorytmu *Deep Q-learning from Demonstration* (DQfD) polega na połączeniu aktualizacji różnic czasowych z nadzorowaną klasyfikacją działań demonstratora. Autorzy starają się udowodnić, iż algorytm (DQfD) charakteryzuje się lepszą początkową wydajnością w zestawieniu z architekturą *Prioritized Dueling Double Q-Networks* (PDD DQN). Autorzy udowadniają, iż architektura (DQfD) otrzymuje duży wzrost wydajności od samego początku w zestawieniu z algorytmem (PDD DQN). Algorytm (DQfD) charakteryzuje się lepszą wydajnością w pierwszym milionie kroków aniżeli algorytm (PDD DQN) w 41 z 42 gier Atari. Autorzy podkreślają, iż algorytm (DQN) potrzebuje 82 milionów kroków, by dorównać wydajności algorytmowi (DQfD). Ponadto, algorytm ten przewyższa także inne algorytmy wykorzystujące dane demonstracyjne w *Reinforcement Learning*. Autorzy wnioskują, iż wybór algorytmu (DQfD) dla wielu zastosowań RL w świecie rzeczywistym, z dostępnością do danych demonstracyjnych, jest najlepszym możliwym wyborem.

3. Opis teorii

3.1. Procesy decyzyjne Markowa

W problemach badawczych wykorzystujących uczenie ze wzmocnieniem wymagany jest sekwencyjny sposób modelowania z użyciem procesów decyzyjnych Markowa, które oznaczono literą M [16]. Jest to model matematyczny składający się z pięciu podstawowych elementów. T jest liczbą naturalną określającą dyskretyzowany przyrost czasowy symulacji. Przestrzeń stanu/obserwacji $S_t = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ to zbiór skończonych stanów, w których może znajdować się proces decyzyjny. Przestrzeń akcji/decyzji A to zbiór skończonych akcji, które agent może podjąć w danym stanie. Funkcja przejścia $P_{t,a}$ to funkcja opisująca prawdopodobieństwo tranzycji z jednego stanu do kolejnego po wykonaniu akcji. Funkcja nagrody R_t jest funkcją określającą nagrodę po wykonaniu danej akcji w danym stanie. Tak zdefiniowany proces można wyrazić w postaci graficznej (rys. 1).



Rysunek 1. Podstawowy schemat interakcji między Agentem i Środowiskiem [opracowanie własne]

A także sformułować za pomocą równania:

$$M = (S_t, A_t, P_{A \rightarrow a}, R_{A \rightarrow a}) \quad (1)$$

3.2. Uczenie bezmodelowe

Uczenie bezmodelowe (ang. *model-free learning*) to dziedzina uczenia ze wzmocnieniem, w której agenci uczący nie posiadają wiedzy *a priori* o mechanice środowiska, a także o mechanizmach przejścia między stanami prowadzącymi do nagrody. W tym podejściu agent powinien na podstawie swoich doświadczeń i wyczerpującej eksploracji, znaleźć strategię interakcji z otoczeniem maksymalizującą jego nagrodę. Uczenie bezmodelowe staje się niezwykle użyteczne dla środowisk, w których odtworzenie mechaniki środowiska i nagrody jest niemożliwe lub niezwykle skomplikowane.

Istnieją dwa główne podejścia oparte na uczeniu bezmodelowym – metody oparte na polityce (ang. *Policy-based methods*) i metody oparte na wartościach (ang. *Value-based methods*), do których należą *Deep Q-learning* i *Double Q-learning* omówione w tej publikacji.

3.3. Q-learning

Aby wyselekcjonować akcję z przestrzeni decyzyjnej, agent musi posiadać instrument matematyczny ewaluujący oczekiwaną wartość danej pary stanu-akcji $Q(s, a)$ dla danej inkrementacji czasowej, zwaną dalej wartością Q (ang. *Q-value*) [17] przedstawioną w równaniu 2. Szacując optymalną wartość $Q(s, a)$, należy zsumować wartości aktualnej nagrody dla wyselekcjonowanej akcji i kolejnych oczekiwanych nagród pomniejszonych o wartość dyskontowaną $\gamma \in [0, 1]$. Dzięki temu hiperparametrowi, agent będzie przywiązywał większą wagę do optymalizowania nagrody w bliskich dla niego odstępach czasowych niż dalszych.

$$Q(s, a) \equiv E [R_1 + \gamma R_2 + \dots | S = s, A = a, \pi] \quad (2)$$

3.4. Deep Q-learning

Architektura *Deep Q-learningu* jest zastąpieniem tabelarycznego przechowywania informacji dla par stan-akcja jak w bazowym *Q-learningu* [18, 19] z wykorzystaniem sztucznej sieci neuronowej do aproksymacji wartości Q . Proces uczenia się algorytmu

Deep Q-learningu można zdefiniować jako iteracyjny proces aktualizacji wartości Q . Ważnym rozgraniczeniem dla tej architektury jest sieć online oraz sieć celu. Sieć celu i sieć online mają analogiczną budowę oraz warstwy, natomiast wagi sieci online są okresowo kopiowane, co t kroków, nadpisując parametry sieci celu θ_t^- . Sieć celu Y_t^{DeepQN} została zdefiniowana w równaniu 4. Ta technika służy do minimalizacji problemu „ruchomego celu” przy obliczaniu błędu aproksymacji wartości Q sieci neuronowej.

$$Y_t^{DeepQN} \equiv R_{t+1} + \gamma \max_a Q(S_{t+1}, a; \theta_t^-) \quad (4)$$

3.5. Double Q-learning

Architektura *Double Q-learning* usiłuje wyjść naprzeciw problemowi zbyt optymistycznych lub wysokich estymacji wartości Q . Techniką użytą do rozwiązania tego problemu jest rozłączenie selekcji i oceny tych wartości. Algorytm *Double Q-learningu* polega na użyciu dwóch oddzielnych sieci neuronowych z parametrami θ_t i θ'_t do estymacji wartości Q . Pierwsza z nich wybiera najkorzystniejszą akcję, natomiast druga estymuje wartość funkcji Q dla tej akcji. Zmodyfikowaną sieć celu $Y_t^{DoubleQ}$ przedstawiono w równaniu 5:

$$Y_t^{DoubleQ} \equiv R_{t+1} + \gamma Q(S_{t+1}, \operatorname{argmax} Q(S_{t+1}, a; \theta_t); \theta'_t) \quad (5)$$

3.6. Kompromis eksploatacyjno-eksploracyjny

Technika kompromisu eksploatacyjno-eksploracyjnego (ang. *Exploration-exploitation trade-off*) jest jednym z fundamentalnych sposobów realizujących balans pomiędzy wykorzystywaniem najskuteczniejszej strategii maksymalizującej nagrodę znaną na dany moment agentowi i odkrywanie losowych niesprawdzonych przez agenta zachowań. W praktyce metoda jest realizowana z użyciem instrukcji warunkowej (*if-else*) i zmiennej eksploatacyjnej $\varepsilon > 0$. Przy inicjalizacji treningu ε jest zwyczajowo inicjalizowany wartością 1 i z każdym krokiem symulacji następuje zadany sposób dekrementacji – na przykład dekrementacja liniowa, logarytmiczna lub wykładnicza. Przy wyborze akcji agent wybiera akcję maksymalizującą jego oczekiwaną finalną nagrodę, jeśli losowa zmienna $x \in [0, 1]$ jest większa niż aktualna wartość ε . W odwrotnym wypadku agent wybiera akcję losową. Oznacza to, że w początkowych etapach uczenia, agent będzie głównie eksplorował środowisko, wybierając randomową akcję, natomiast w końcowych stadiach będzie używał głównie polityki eksploatacyjnej.

3.7. Pamięć buforowa i odtwarzanie doświadczeń

Pamięć buforowa (ang. *Replay buffer*) to pamięć przechowująca czteroelementowe krotki/*tuple* (S_t, A_t, R_t, S_{t+1}) , które składają się z obserwacji danego stanu, akcji, jaką wyselekcjonował agent, nagrody, jaką otrzymał dla tego stanu oraz obserwacji przyszłego stanu. Dzięki przechowywaniu znaczących ilości wyżej wymienionych tupli możliwa jest implementacja techniki odtwarzania doświadczeń (ang. *Experience replay*) [20, 21]. Jest to technika, w której agent-gracz uczy się na podstawie odtwarzania szerokiej gamy zróżnicowanych doświadczeń próbkowanych z pamięci buforowej, a nie tylko ostatnich stanów i nagród, jakie napotkał w danej sekwencji kroków uczących. Ta

metoda ma na celu poprawę stabilności uczenia, zdolność i unikanie przeuczenia dla konkretnej strategii uczącej eksplorowanej jedynie w ostatnich krokach.

3.8. Warstwy w pełni połączone i konwolucyjne – przegląd

Tworzenie sztucznych sieci neuronowych dla problemu uczenia maszynowego ze wzmacnianiem, aproksymujących optymalne wartości $Q(S_t, A_t)$ neuronowych nie wymaga żadnych dodatkowych warstw nieużywanych w klasycznych problemach nadzorowanego i nienadzorowanego uczenia maszynowego. W poniższej publikacji użyto dwa typy warstw sieci neuronowych – warstwy w pełni połączone i konwolucyjne.

Każda z warstw w pełni połączonych jest implementacją klasycznego perceptronu (ang. *Single layer perceptron*) definiowanego jako:

$$y = f(W \cdot x \cdot T + b) \quad (6)$$

gdzie: $f()$ – funkcja aktywacyjna dla jednowymiarowego wektora wag informacji wchodzącej oznaczonego jako „ W ”, x – wektor wartości danych wejściowych, b – wektor odchylenia/biasu.

Warstwy konwolucyjne to typ warstw umożliwiający efektywną ekstrakcję cech z danych graficznych, przestrzennych lub innych charakteryzujących się wysoką wymiarowością. Warstwy konwolucyjne wykonują operację splotu, będącą procesem przemieszczania się filtru przez dane wejściowe w celu obliczenia lokalnych iloczynów punktowych, tak aby w procesie ich sumowania została utworzona wynikowa mapa cech między danymi wejściowymi, na przykład wartościami pikseli a filtrami. Konwolucja jest wyrażona za pomocą wzoru:

$$(i * f)(t) = \text{def} \int_{-\infty}^{\infty} d(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (7)$$

gdzie: $(i * f)(t)$ – funkcje reprezentujące dane wejściowe i filtry, t – liczba rzeczywista, $g(\tau)$ – splot funkcji $i(t)$.

3.9. Definicja architektur sieci taktyki (ang. *policy network*)

Przedstawiona definicja stanowi podstawę dla modelu sieci neuronowej, który jest poddawany badaniu w poniższej pracy naukowej. W dalszym etapie pracy stworzono odpowiadające sobie architektury sieci, aby móc rzetelnie porównać wydajność treningową rozwiązań *Deep Q-learning* oraz *Double Q-learning* architektury. Sieci te zostały zdefiniowane w dalszym etapie pracy. Warto nadmienić, iż sieci online oraz sieć celu używają tej samej struktury warstw.

Wejściem sieci neuronowej dla opisywanych architektur są dwuwymiarowe tablice zawierające piksele w skali szarości. Każdy z elementów tej macierzy wejściowej stanowi jeden piksel z obrazu gry w danej jednostce. Przed podaniem danej wartości piksela do pierwszej warstwy sieci neuronowej jest on konwertowany do skali szarości, a następnie normalizowany (wartości z zakresu od 0 do 255 do zakresu od 0 do 1).

Wejściem sieci neuronowej dla opisywanej architektury są dwuwymiarowe tablice zawierające piksele w skali szarości. Każdy z elementów tej macierzy wejściowej, stanowi jeden piksel z obrazu stanu gry. Przed podaniem danej wartości piksela do pierwszej warstwy sieci neuronowej jest on konwertowany do skali szarości i normalizowany z wartości z zakresu od 0 do 255 do zakresu od 0 do 1.

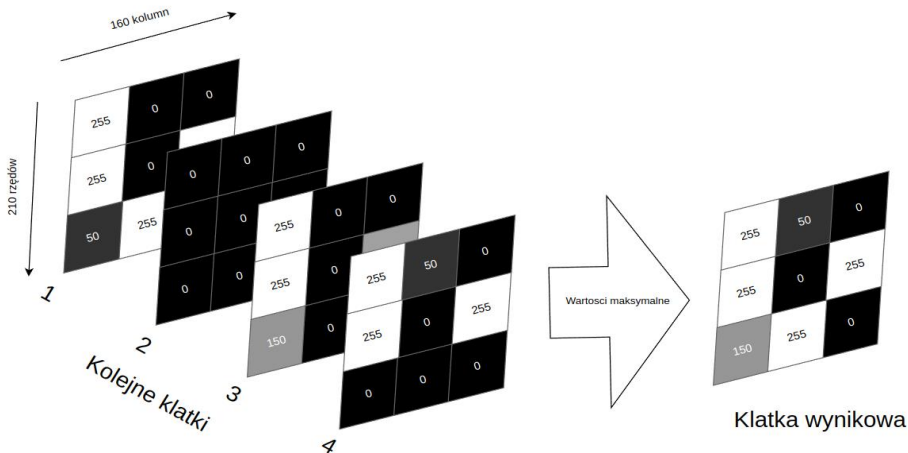
Aby przetworzyć dane graficzne, użyto trzech warstw konwolucyjnych ze stridem (krok 4. dla pierwszej warstwy, krok 2. dla drugiej warstwy oraz krok 1. dla trzeciej warstwy). Następnie zastosowano dwie warstwy w pełni połączone. Wyjściem sieci jest przestrzeń akcji agenta, z której funkcja polityki w trybie eksploatacji wybiera najwyższą oczekiwaną wartość przyszłych nagród. Jako funkcję aktywacyjną użyto funkcję progowo-liniową (ang. *Rectified Linear Unit*, ReLU). Do optymalizacji gradientu został wybrany algorytm propagacji średniego kwadratu pierwiastka (ang. *Root Mean Square Propagation*, RMSprop). Współczynnik uczenia, 1^{-4} ; gamma, 0.99; *batch size* 32. Zmienna ϵ została dekrementowana o 1^{-5} liniowo z końcową minimalną wartością 1%. Dla funkcji błędu (ang. *Loss function*) użyto średni błąd kwadratowy (ang. *Mean Squared Error*, MSE) [22].

4. Konfiguracja wirtualnych środowisk

Poniższy podrozdział opisuje mechanikę działania środowisk z ujęciem potrzebnym do konfiguracji przestrzeni obserwacji oraz przestrzeni akcji umożliwiających skuteczny trening agentów.

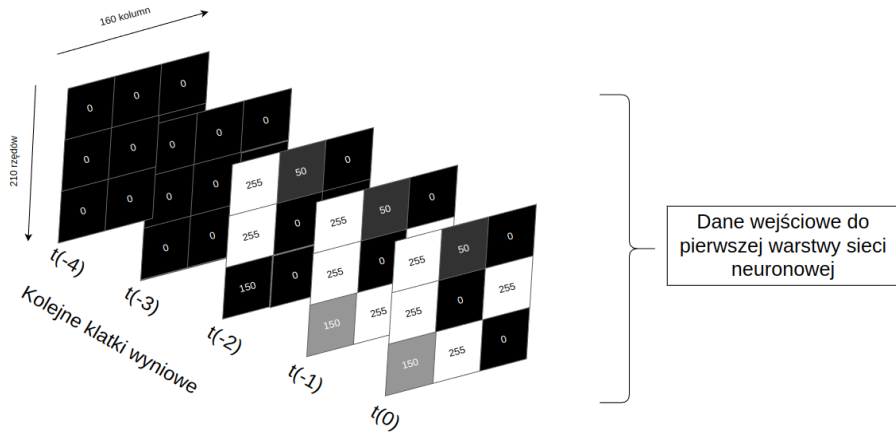
4.1. Opis przestrzeni obserwacji testowanych środowisk

Przestrzenie obserwacyjne dla wszystkich testowanych środowisk posiadają tę samą strukturę. Dane wejściowe dla każdego kroku symulacji to surowe i nieprzetworzone piksele, które stanowią przestrzeń obserwacyjną agenta. Są to dwuwymiarowe tablice o rozmiarze 210 rzędów na 160 kolumn w wartościach RGB w przedziale 0-255. Przed podaniem tych danych do sztucznej sieci neuronowej wykonano następujące kroki wstępnego przetwarzania. Pierwszym etapem jest konwersja danych w kolorze do skali szarości. Następnie nałożono na siebie wartości z czterech następujących po sobie klatek i wyekstraktowano wartości maksymalne dla każdego z pikseli (rys. 2).



Rysunek 2. Ilustracja operacji ekstrakcji pikseli o maksymalnych wartościach z 4 ostatnich klatek

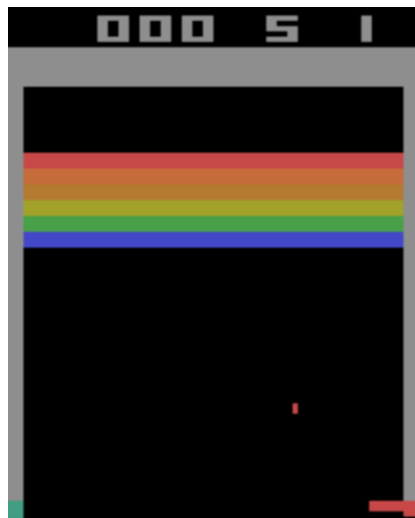
Dla każdego kroku sieć agenta gracza otrzymuje klatkę wynikową, a także 5 poprzednich klatek wynikowych (rys. 3). W ten sposób podane dane pozwalają agentowi na przetwarzanie problemów sekwencyjnych.



Rysunek 3. Ilustracja kolejnych wynikowych klatek jako danych wejściowych do sieci neuronowej

4.2. Opis środowiska treningowego gry Breakout

Poniżej przedstawiono opis środowiska treningowego dla gry Atari 2600 Breakout (w publikacji zastosowano wersję środowiska Breakout-v4 z OpenAI Gym). Celem agenta-gracza jest odbijanie piłki przy pomocy paletki w taki sposób, aby dążyć do niszczenia obiektów, które w grze występują w postaci płaskiego klocka. Agent ma za zadanie kontrolować paletkę, poruszając ją w poziomie w kierunku obiektów, które powinny ulec zniszczeniu. Obiekty te znajdują się u góry ekranu. Każdy trafiony obiekt gwarantuje agentowi przyznanie nagrody w postaci punktów. Dodatkowym bodźcem regulującym grę jest możliwie jak najszybsze zniszczenie wszystkich obiektów. Głównym elementem interakcji pomiędzy agentem-graczem a obiektami, które należy zniszczyć, jest piłka odbijająca się od paletki oraz obiektów, zwanych w grze klockami. Gra charakteryzuje się zróżnicowanym układem klocków oraz trajektorią piłki, wprowadzając różnorodne elementy strategiczne gry. Poniżej, na rysunku 5, znajduje się przykładowa klatka z gry.



Rysunek 5. Przykładowa klatka z gry BreakOut przez OpenAI Gym [25]

4.2.1. Opis przestrzeni akcji gry Breakout

W tabeli 2 przedstawiono pełną przestrzeń akcji/przestrzeń decyzyjną dla środowiska Breakout-v4 używaną przez agenta-gracza.

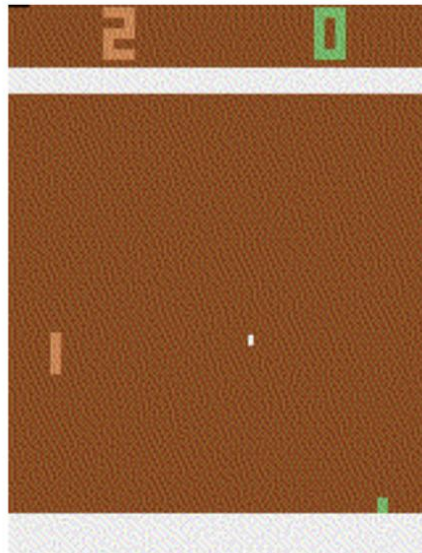
Tabela 2. Przestrzeń akcji z gry Breakout przez OpenAI Gym

Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie
0	NOOP	1	FIRE	2	RIGHT
3	LEFT				

Źródło: [25] – *Action Space OpenAI Gym Documentation*.

4.3. Opis środowiska treningowego gry Pong

Poniżej przedstawiono opis środowiska treningowego dla gry Atari 2600 Pong (w publikacji zastosowano wersję środowiska Pong-v4 z OpenAI Gym). Agent wciela się w rolę zawodnika grającego w klasyczną grę wideo, w której dwóch graczy kontroluje paletki pingpongowe po dwóch stronach ekranu. Celem gry jest zdobywanie punktów przez graczy, odbijając piłkę pingpongową w taki sposób, by przeciwnik nie mógł jej zwrócić. Gracz osiągający określony próg punktowy/wynik wygrywa grę. Przestrzeń działań sprowadza się do dwóch akcji – jedną z nich jest poruszanie paletką w górę oraz w dół. Agent otrzymuje nagrodę (+1) w momencie, gdy zdobędzie punkt (przeciwnik nie obije piłki pingpongowej w kierunku przeciwnika). Agent otrzymuje nagrodę ujemną (-1), jeśli straci punkt (nie odbije piłki) w kierunku przeciwnika. W każdym pozostałym przypadku (braku wykonania jakiegokolwiek akcji) „nagroda” wynosi 0. Grę można uznać za zakończoną w momencie, gdy agent/oponent uzyska wynik równy 21. Na rysunku 6 przedstawiono przykładową klatkę z gry.



Rysunek 6. Przykładowa klatka z gry Pong przez OpenAI Gym [26]

4.3.1. Opis przestrzeni akcji gry Pong

W tabeli 3 przedstawiono pełną przestrzeń akcji/przestrzeń decyzyjną dla środowiska Pong-v4 używaną przez agenta-gracza.

Tabela 3. Przestrzeń akcji z gry Pong przez OpenAI Gym

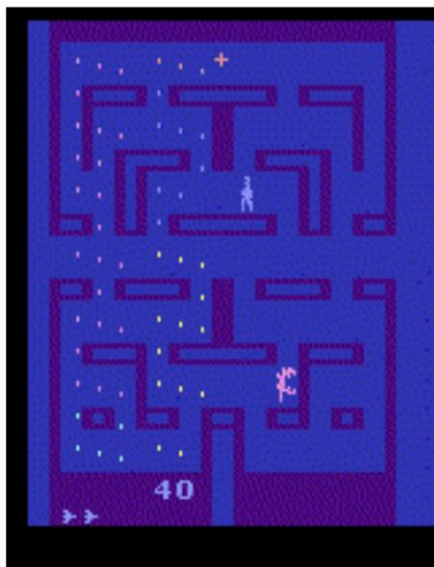
Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie
0	NOOP	1	FIRE	2	RIGHT
3	LEFT	4	RIGHTFIRE	5	LEFTFIRE

Źródło: [26] – *Action Space OpenAI Gym Documentation*.

4.4. Opis środowiska treningowego gry Alien

Poniżej przedstawiono opis środowiska testowego dla gry Atari 2600 Alien (w publikacji zastosowano wersję środowiska Alien-v4 z OpenAI Gym). W środowisku Alien-v4 agent wciela się w rolę osoby, która przeszukuje statek kosmiczny w celu zniszczenia obiektów pozostawionych przez kosmitów.

Agenci kosmitów próbują pokonać agenta i unieszkodliwić go w ramach ochrony swojego potomstwa. Agent wyposażony jest w miotacz ognia, będący dodatkową ochroną przed nadciągającymi kosmitami/przeciwnikami. Przy jego pomocy, agent może się obronić, a także zdobywać punkty. Dodatkowym sposobem zdobycia punktów lub obrony przed atakującym kosmitą jest losowo pojawiający się obiekt umożliwiający zabijanie obcych agentów. Na rysunku 7 przedstawiono przykładową klatkę z gry.



Rysunek 7. Przykładowa klatka z gry Alien przez OpenAI Gym [27]

4.4.1. Opis przestrzeni akcji gry Alien

W tabeli 4 przedstawiono pełną przestrzeń akcji/przestrzeń decyzyjną dla środowiska Alien-v4 używaną przez agenta-gracza.

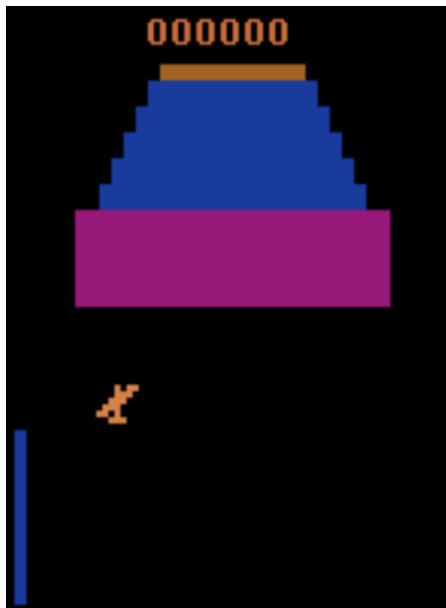
Tabela 4. Przestrzeń akcji z gry Alien przez OpenAI Gym

Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie
0	NOOP	1	FIRE	2	RIGHT
3	LEFT	4	RIGHTFIRE	5	LEFTFIRE

Źródło: [27] – *Action Space OpenAI Gym Documentation*.

4.5. Opis środowiska treningowego gry Zaxxon

Poniżej przedstawiono opis środowiska treningowego dla gry Atari 2600 Zaxxon (w publikacji zastosowano wersję środowiska Zaxxon-v4 z OpenAI Gym). Zadaniem agenta jest kontrolowanie statku kosmicznego. Na ekranie systematycznie pojawiają się przeszkody oraz wrogie jednostki, które agent musi pokonać bądź zniszczyć. Każdorazowe zniszczenie/zestrzelenie wrogiej jednostki bądź ominięcie przeszkody wiąże się ze zdobyciem przez agenta nagrody w postaci punktów. Kontrolowany przez agenta statek kosmiczny, może poruszać się do przodu, do tyłu, w górę oraz w dół. Ponadto, w grze pojawiają się „spontaniczne” bonusy/obiekty, które umożliwiają agentowi zdobycie dodatkowych punktów. Poniżej, na rysunku znajdują się przykładowa klatka z gry.



Rysunek 8. Przykładowa klatka z gry Zaxxon przez OpenAI Gym [28]

4.5.1. Opis przestrzeni akcji gry Zaxxon

W tabeli 5 przedstawiono pełną przestrzeń akcji/przestrzeń decyzyjną dla środowiska Zaxxon-v4 używaną przez agenta-gracza.

Tabela 5. Przestrzeń akcji z gry Zaxxon przez OpenAI Gym

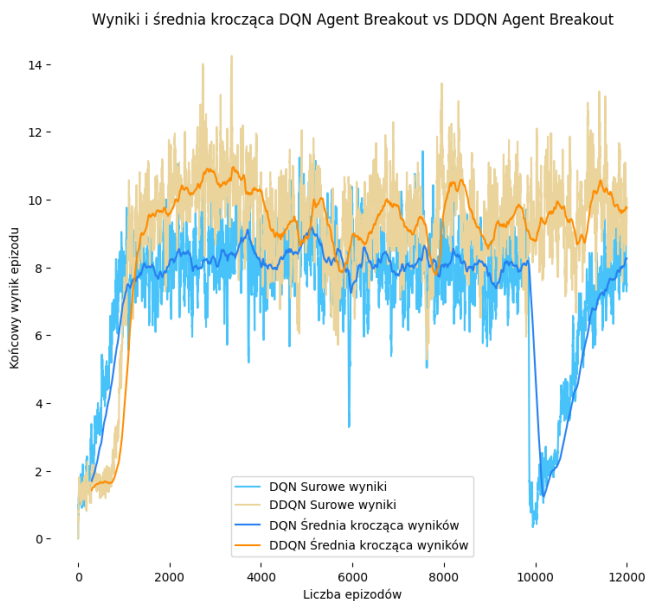
Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie	Wartość	Znaczenie
0	NOOP	1	FIRE	2	UP
3	RIGHT	4	Left	5	DOWN
6	UPRIGHT	7	UPLEFT	8	DOWNRIGHT
9	DOWNLEFT	10	UPPFIRE	11	RIGHTFIRE
12	LEFTFIRE	13	DOWNFIRE	14	UPRIGHTFIRE
15	UPLEFTFIRE	16	DOWNRIGHTFIRE	17	DOWNLEFTFIRE

Źródło: [28] – *Action Space OpenAI Gym Documentation*.

5. Wyniki

W tym rozdziale zaprezentowano wyniki treningu dla architektur DQN oraz DDQN w wybranych środowiskach Atari 2600. Do przeprowadzenia analizy porównawczej wybrano następujące środowiska – Breakout, Pong, Alien oraz Zaxxon. Każdą z architektur trenowano na 12 000 epizodach uczących z analogicznym zestawem hiperparametrów zdefiniowanych w podrozdziale 3.9. Z uwagi na dynamiczny przebieg uczenia agentów ze znaczącą ilością nagłych wzrostów i spadków otrzymywanych punktów dodano również średnią kroczącą 300 ostatnich gier/epizodów uczących.

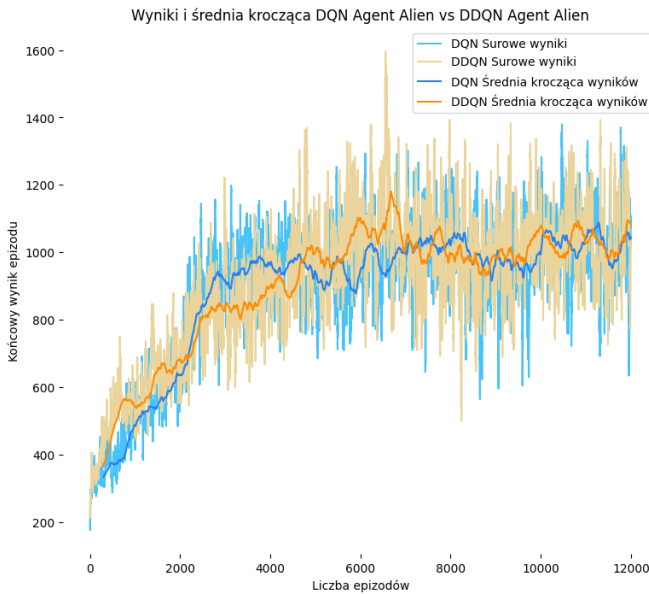
5.1. Breakout rezultaty sesji uczącej



Rysunek 9. Przebieg treningu agentów DQN oraz DDQN środowiska Breakout

W wypadku obu architektur można zaobserwować wyraźny dowód zdolności uczenia. Faza gwałtownego przyrostu zdolności do maksymalizacji nagrody przypada na pierwsze 2000 symulowanych gier. Jednocześnie można zauważyć, iż architektura DQN uczy się szybciej i uzyskuje średni wynik na poziomie 8 punktów po około 1500 epizodów. Architektura DDQN osiągnęła wyższe średnie wyniki na poziomie średnio 9,5 punktów po 2000 epizodów. Pomiędzy epizodami 9820-9910 doszło do zjawiska nagłej utraty zdolności rozwiązywania symulacji przez agenta DQN. Na przestrzeni kolejnych 2 tysięcy epizodów poprzednia zdolności do rozwiązywania środowiska została odzyskana. Najwyższymi wynikami w tym środowisku dla architektur DQN i DDQN były odpowiednio – 11 i 15 punktów.

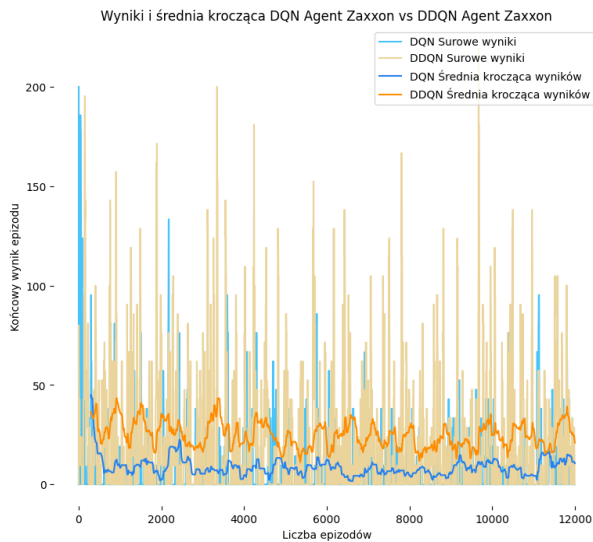
5.2. Alien rezultaty sesji uczącej



Rysunek 10. Przebieg treningu agentów DQN oraz DDQN środowiska Alien

Również dla gry Alien obie architektury demonstrują zdolności do rozwiązania środowiska. W wypadku tej gry krzywe uczące wydają się posiadać analogiczny do siebie kształt. Obie architektury ustabilizowały swoje zdolności do rozwiązywania tego środowiska na poziomie około 1000 punktów. Najwyższymi wynikami w tym środowisku dla architektur DQN i DDQN były odpowiednio – 1380 i 1595 punktów.

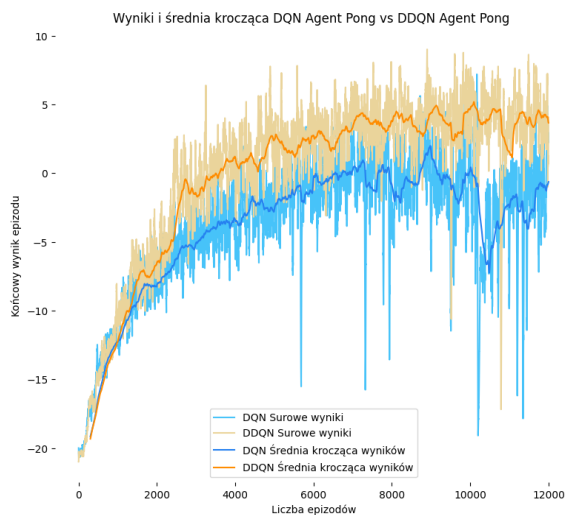
5.3. Zaxxon rezultaty sesji uczonej



Rysunek 11. Przebieg treningu agentów DQN oraz DDQN środowiska Zaxxon

Dla środowiska gry Zaxxon krzywe uczenia posiadają spłaszczony kształt uczenia, sugerując trudności w uczeniu się mechaniki zdobywania punktów. Rozwiązanie/pozymanie punktów w tym środowisku jest zauważalnym problemem dla obu algorytmów. Natomiast, należy zwrócić uwagę na fakt, iż architektura DDQN potrafi okresowo osiągać znacznie wyższe wyniki, a jej średnia krocząca wyników jest zauważalnie wyższa od średniej kroczącej wyników architektury DQN. Najwyższymi wynikami w tym środowisku dla architektur DQN i DDQN były odpowiednio – 200 i 210 punktów.

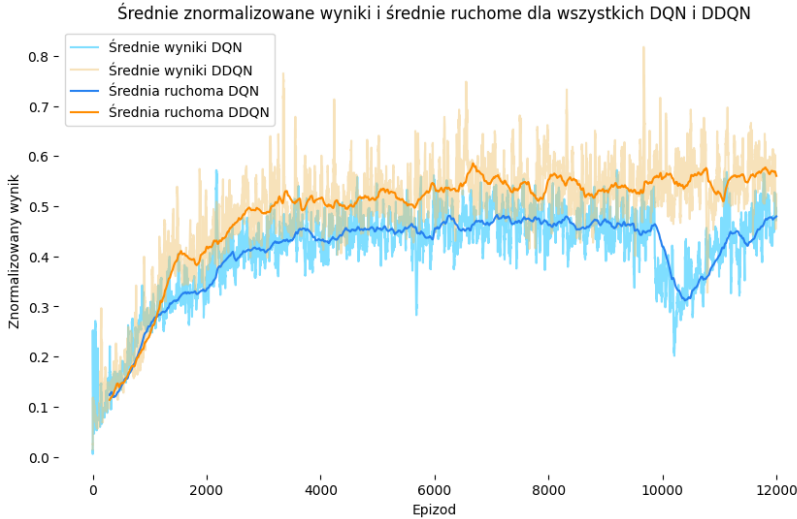
5.4. Pong rezultaty sesji uczonej



Rysunek 12. Przebieg treningu agentów DQN oraz DDQN środowiska Pong

W środowisku gry Pong krzywe uczenia wykazują stabilną tendencję przyrostową. Krzywa uczenia DDQN osiąga wyższe wyniki od krzywej DQN. Podobnie jak w przypadku gry Breakout, dla agenta DQN możemy zauważyć kilka nagłych znaczących spadków w zdolności do rozwiązywania tej gry. Analogiczne zjawisko występuje również dla agenta DDQN, ale jest znacznie rzadsze i krótsze. W wypadku algorytmu DQN zauważamy również nagły znaczny spadek zdolności agenta pomiędzy epizodami 9500-10500. Najwyższymi wynikami w tym środowisku dla architektur DQN i DDQN były odpowiednio – 7 i 9 punktów.

6. Analiza porównawcza wyników i wnioski



Rysunek 13. Średnie znormalizowane wyniki i średnie ruchome dla wszystkich eksperymentów DQN i DDQN

Graf powyżej ilustruje znormalizowanie wyniki dla wszystkich agentów DQN i DDQN. Można na nim zauważyć, iż obie krzywe zachowują analogiczny do siebie trend. Architektura *Double Deep Q-learning* osiągnęła zauważalnie wyższe wyniki punktowe niż architektura *Deep Q-learning*.

Krzywe uczące we wszystkich eksperymentach posiadają stosunkowo zaszumiony proces uczenia z dużą liczbą gwałtownych przyrostów i spadków zdolności do pozyskania nagród przed agenta-gracza. Jest to powszechne zjawisko dla środowisk o złożonych funkcjach nagrody i przestrzeni obserwacyjnej, niemniej jednak poprawny trend uczenia został osiągnięty we wszystkich środowiskach z wyjątkiem Zaxxon. Dla wszystkich testowanych środowisk najwyższa nagroda w danym środowisku została osiągnięta przez agenta opartego o algorytm DDQN.

Należy również dostrzec różnice w kształcie trendu krzywej uczenia dla obu algorytmów. W wypadku algorytmów *Deep Q-learning* dochodzi do wcześniejszego „wyplaszczania” się przyrostu wyników. Dodatkowo dla środowisk Breakout i Pong zaobserwowano zjawisko „katastrofalnego zapomnienia” agenta opartego o *Deep Q-learning*. Mamy tu do czynienia z sytuacją, w której sieć neuronowa wytrenowana na danym algorytmie niepoprawnie aproksymuje funkcję nagrody, gwałtownie tracąc wcześniej wyuczoną strategię operowania w danym środowisku. Do tego wyniku doszło

pomimo użycia takich technik, jak pamięć buforowa i odtwarzania doświadczeń. Można jednocześnie zauważyć, że agenci *Deep Q-learning* w obu środowiska byli w stanie odzyskać poprzednią zdolność operacyjną zauważalnie szybciej niż gdyby trening miał zostać rozpoczęty w pełni na nowo. W jednocześnie w środowiskach Breakout i Pong dla agentów opartych o architekturę *Double Q-learning* również można zauważyć kilka drastycznych spadków wydajności, ale każde z tych sytuacji mają charakter epizodyczny (<300 epizodów).

Do zalet algorytmu *Deep Q-learning* należy uznać relatywną prostotę implementacji i szerokie wsparcie społeczności badaczy pozwalające na szybkie prototypowanie, ułatwiając tym samym proces debugowania błędów. Architektura ta osiąga dobre rezultaty uczące w złożonych środowiskach o ciągłej charakterystyce przestrzeni obserwacji. Natomiast do wad *Deep Q-learning* można zaliczyć zauważalną niestabilność z uwagi na niestacjonarność celów. Algorytm ten charakteryzuje się także niską wydajnością w próbkowaniu z uwagi na metodę niewykorzystującą polityk decyzyjnych (ang. *non-policy based methods*).

Główną zaletą algorytmu *Double Q-learning* jest jego zauważalnie wyższa odporność na efekt przeszacowania wartości Q . Dzięki użyciu dwóch funkcji wartości *Q-Double Q-learning* jest w stanie zminimalizować błąd estymujący tę wartość. Do wad *Double Q-learningu* należy zaliczyć dłuższy czas treningu. Ponadto, przechowywanie drugiej sieci aproksymującej funkcje Q wymaga dodatkowych zasobów pamięci.

7. Ograniczenia w zastosowaniu

Oba zaprezentowane rozwiązania w pracy badawczej posiadają zauważalne ograniczenia. *Deep Q-learning* i *Double Q-learning* są algorytmami niezwykle wrażliwymi na dobór hiperparametrów. Osiągnięcie zadowalającej wydajności i zbieżności dla danego eksperymentu wymaga długotrwałego iteracyjnego podejścia do znalezienia optymalnej kombinacji tych zmiennych. Kolejnym ograniczeniem jest złożony i wymagający czasowo proces uczenia obu architektur. Częściową odpowiedzią na ten problem jest używanie wysokiej klasy kart graficznych, które umożliwiają przetwarzanie równoległe (przykładowo, dzięki technologii, ang. *Compute Unified Device Architecture*, CUDA), jednakże nawet w takim wypadku należy się przygotować na wielogodzinną, a niekiedy wielodniową sesję treningową dla każdego z modeli.

Literatura

1. Li Y., *Deep reinforcement learning: An overview*, arXiv preprint arXiv:1701.07274, 2017.
2. Du G., Zou Y., Zhang X., Guo L., Guo N., *Energy management for a hybrid electric vehicle based on prioritized deep reinforcement learning framework*, Energy, 241, 122523, 2022.
3. Henderson P., Islam R., Bachman P., Pineau J., Precup D., Meger D., *Deep reinforcement learning that matters*, AAAI conference on artificial intelligence (Vol. 32, No. 1), 2018.
4. Fischer M., Mirman M., Stalder S., Vechev M., *Online robustness training for deep reinforcement learning*, arXiv preprint arXiv:1911.00887, 2019.
5. Mnih V., Kavukcuoglu K., Silver D., Graves A., Antonoglou I., Wierstra D., Riedmiller M., *Playing atari with deep reinforcement learning*, arXiv preprint arXiv:1312.5602, 2013.
6. Bellemare M.G., Naddaf Y., Veness J., Bowling M., *The arcade learning environment: An evaluation platform for general agents*, Journal of Artificial Intelligence Research, 47, 253-279, 2013.

7. Kaiser L., Babaiezhadeh M., Milos P., Osinski B., Campbell R.H., Czechowski K., Michalewski H., *Model-based reinforcement learning for atari*, arXiv preprint arXiv:1903.00374, 2019.
8. Mnih V., Kavukcuoglu K., Silver D., Rusu A.A., Veness J., Bellemare M.G., Hassabis D., *Human-level control through deep reinforcement learning*, *nature*, 518(7540), 529-533, 2015.
9. Van Hasselt H., Guez A., Silver D., *Deep reinforcement learning with double q-learning*, AAAI conference on artificial intelligence (Vol. 30, No. 1), 2016.
10. Human-like autonoAtariAge-Atari 2600-BankHeist (20th CenturyFox), https://atariage.com/software_page.php?SystemID=2600&SoftwareLabelID=1008 [data dostępu: 20.03.2023].
11. Kuman S., *Balancing a CartPole System with Reinforcement Learning – A Tutorial*, arXiv:2006.04938, 2020.
12. Yinlong Y., Zhu L.Y., Zhenghui G., Yao Y., Wu W., Xiaoyan D., Jingcong L., Yuanqing L., *A novel multi-step Q-learning method to improve data efficiency for deep reinforcement learning*, Knowledge-Based Systems, Pages 107-117, ISSN 0950-7051, 2019.
13. Pálos P., Huszák Á., *Comparison of Q-Learning based Traffic Light Control Methods and Objective Functions*, International Conference on Software.
14. Fährmann D., Jorek N., Damer N., Kirchbuchner F., Kuijper A., *Double Deep Q-Learning With Prioritized Experience Replay for Anomaly Detection in Smart Environments*, in IEEE Access, vol. 10, pp. 60836-60848, 2022.
15. Hester T., Vecerik M., Pietquin O., Lanctot M., Schaul T., Piot B., Horgan D., Quan J., Sendonaris A., Osband I., Dulac-Arnold G., Agapiou J., Leibo J.Z., Gruslys A., *Deep Q-learning from demonstrations*, Learning from Demonstrations for Real World Reinforcement Learning, 2017.
16. Bellman R., *A Markov decision process*, Journal of mathematical mechanics, 1957.
17. Watkins C.J., Dayan P., *Q-learning*, Machine learning, 8, 279-292, 1992.
18. Hasselt H., *Double Q-learning*. *Advances in neural information processing systems*, 23, 2021.
19. Alavizadeh H., Alavizadeh H., Jang-Jaccard J., *Deep Q-learning based reinforcement learning approach for network intrusion detection*, Computers, 11(3), 41, 2022.
20. De Bruin T., Kober J., Tuyls K., Babuška R., *The importance of experience replay database composition in deep reinforcement learning*, In Deep reinforcement learning workshop, NIPS, 2015.
21. Schaul T., Quan J., Antonoglou I., Silver D., *Prioritized experience replay*, arXiv preprint arXiv:1511.05952, 2015.
22. Tabor P., *Deep Q Learning from Paper to Code*, Neuralnet.ai, 2019.
23. Such F.P., Madhavan V., Liu R., Wang R., Castro P.S., Li Y., Lehman J., *An atari model zoo for analyzing, visualizing, and comparing deep reinforcement learning agents*, arXiv preprint arXiv:1812.07069, 2018.
24. OpenAI Gym Documentation, https://www.gymnasium.dev/environments/atari/bank_heist/ [data dostępu: 20.03.2023].
25. OpenAI Gym Documentation, <https://gymnasium.farama.org/environments/atari/breakout/> [data dostępu: 20.03.2023].
26. OpenAI Gym Documentation, <https://www.gymnasium.dev/environments/atari/pong/> [data dostępu: 20.03.2023].
27. OpenAI Gym Documentation, <https://gymnasium.farama.org/environments/atari/alien/> [data dostępu: 20.03.2023].
28. OpenAI Gym Documentaiton, <https://gymnasium.farama.org/environments/atari/zaxxon/> [data dostępu: 20.03.2023].

Analiza porównawcza skuteczności architektur Deep Q-Learning oraz Double Q-Learning w środowisku z systemem nagród

Streszczenie

W niniejszej publikacji prezentujemy analizę porównawczą architektur *Deep Q-Learning* oraz *Double Q-Learning*. Celem analizy jest porównanie skuteczności obu architektur oraz szczegółowa analiza ich krzywych uczących dla dynamicznych, nieliniowych i wymagających środowisk, wykorzystując jako dane wejściowe surowe piksele klatek środowiska/gry. W pracy zastosowano szereg zabiegów wstępnego przetwarzania danych – pamięć buforowa, odtwarzanie doświadczeń, ekstrakcja pikseli o maksymalnych wartościach oraz rozszerzenie wejścia sieci o poprzednie stany symulacji. Dla osiągnięcia celu analizy pracy przeprowadziliśmy sesje treningowe na wybranych środowiska Atari 2600 – Breakout, Pong, Alien oraz Zaxxon.

Otrzymane wyniki wskazują na istotne różnice między przebiegami treningu dla architektur DQN i DDQN. Algorytm DDQN osiąga zauważalnie wyższe wyniki w omówionych symulacjach. W pracy omówiono również problem niestabilności uczenia się algorytmów wraz z problemem katastrofalnego zapomnienia. Wnioski z naszej analizy mają znaczące implikacje pozwalające na skuteczniejszy dobór architektur wraz selekcją narzędzi przetwarzania danych.

Słowa kluczowe: *Deep Q-Learning*, *Double Q-Learning*, nagroda

Performance comparison analysis of Deep Q-Learning and Double Q-Learning architectures in a reward-based environment

Abstract

In the following publication, we present a comparative analysis of Deep Q-Learning and Double Q-Learning architectures. The goal of the analysis is to compare the effectiveness of both architectures and provide a detailed examination of their learning curves for dynamic, nonlinear, and demanding environments, using raw pixel frames of the environment/game as input data. A series of data preprocessing techniques were used, including experience replay, pixel extraction with maximal values, and the extension of network inputs with previous simulation states. To achieve the analysis goal, we conducted training sessions on selected Atari 2600 environments – Breakout, Pong, Alien, and Zaxxon.

The obtained results indicate significant differences between the training dynamics of the DQN and DDQN architectures. The DDQN algorithm achieves noticeably higher scores in the discussed simulations. In the paper, we are discussing the issue of learning instability in algorithms along with the problem of catastrophic forgetting. The conclusions from our analysis have substantial implications, enabling a more effective selection of reinforcement learning architectures along with the choice of data processing tools.

Keywords: *Deep Q-Learning*, *Double Q-Learning*, award

Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych

1. Wstęp

Mrozoodporność, podobnie jak ścieralność, szczelność i odporność na głębokość penetracji wody pod ciśnieniem, stanowi podstawową składową trwałości kompozytów o dowolnych matrycach spoiwowych [1-5]. Agresywne warunki środowiskowe, cykliczne wahania na granicy wartości temperatury dodatniej i ujemnej oraz intensywnie stosowane substancje odladzające (roztwory NaCl lub CaCl₂), wpływają destrukcyjnie na mikrostrukturę wewnętrzną, jak i na powierzchnię zewnętrzną kompozytów [6-9]. Uszkodzeniu ulega zarówno struktura materiału (beton, zaprawa lub matryca spoiwowa) oraz elementy zbrojenia głównego i rozproszonego tworzącego kompozyt cementowy. Konsekwencją wpływu zmian wartości temperatury staje się redukcja wytrzymałości mechanicznej, będąca głównym wyznacznikiem rozpatrywanym przez projektanta na etapie wymiarowania konstrukcji nośnej obiektu budowlanego.

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem poprawy mrozoodporności wewnętrznej oraz zewnętrznej materiału jest stosowanie płynnych domieszek o zróżnicowanych bazach chemicznych zapewniających napowietrzenia mieszanki [10, 11]. Wdrażanie pionierskich rozwiązań w postaci nowej generacji środków porotwórczych na etapie technologii produkcji mieszanek, przyczynia się do podwyższenia jakości wyrobu finalnego. Obecność domieszki napowietrzającej generuje powstawanie równomiernie rozmieszczonych mikroporów powietrznych średnicy <300 μm, przerywających ścianki kapilar skoncentrowanych w matrycy spoiwowej. Nadmiar migrującej wody buforowany jest w mikroporach powietrznych chroniących przed powstaniem naprężeń działających na ścianki kapilar w wyniku wzrostu objętości lodu. Brak pęcherzyków powietrznych, zlokalizowanych na długości kapilar, skutkuje powstaniem naprężeń niszczących przekraczających wartość wytrzymałości na rozciąganie rozpatrywanego materiału.

Innym rozwiązaniem skutkującym poprawą parametrów mrozoodporności jest uszczelnienie konstrukcji stosów okruszowych kompozytów cementowych [12, 13]. Efekt wypełnienia wolnych przestrzeni między ziarnami granulatów uzyskać można, stosując drobnofrakcyjne wypełniacze w postaci pyłów szklanych lub syntetycznych. Nadmiar procentowej zawartości frakcji pylastej wpływa na redukcję przyczepności matrycy spoiwowej do powierzchni ziaren granulatów tworzących stos okruszowy kompozytu.

Celem pracy jest ustalenie wpływu porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego grupy facji 0/63 μm na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego. Odniesiono się do dwóch powszechnie stosowanych metod badawczych określających odporność betonu cementowego na działanie cyklicznego zamrażania i rozmrażania zarówno w obecności, jak i bez użycia roztworu chlorku sodu.

¹ waldemarlasica@gmail.com, student energetyki jądrowej i atomistyki, badacz niezależny (Nuclear and Atomic Engineering student, independent researcher).

2. Charakterystyka składników ekobiokompozytu cementowo-szklanego

Kierując się rozwiązaniami proekologicznymi na etapie doboru jakościowego składników mieszanki ekofibrokompozytowej, wytypowano ekospoivo hydrauliczne w postaci ekocementu portlandzkiego wieloskładnikowego rodzaju CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R [14]. Cechy predysponujące ekocement do użycia to obniżone wartości wskaźników oddziaływań na środowisko przyrodnicze. Kierowano się wskaźnikami potencjałów ekospoiva, tj. globalnego ocieplenia 336 kg CO₂/t (*Global Warming Potential*), ciepłarnianego kopalnego (431 kg CO₂/t) oraz ciepłarnianego biogenego (0,164 kg CO₂/t). Wielkość śladu węglowego dla cementu przyjęto jako wartość zredukowaną o 38% względem referencyjnego wysokoemisyjnego spoiwa rodzaju CEM I (*Carbon Footprint of Products*, $CFP_{CEM(II)} = 0,336$ kg CO₂/kg ekocementu). Rolę regulatora czasu wiązania i twardnienia ekospoiva pełnił dodatek gipsu ekologicznego (REA-gips/FGD-gips, CaSO₄ · 2H₂O o stężeniu masowym <8,0%; gęstość właściwa $\rho_w = 2,25 \pm 0,05$ kg/dm³, pH = 7,0 ± 1,0). Przyjęto właściwości fizyko-chemiczno-mechaniczne, tj. gęstość właściwa $\rho_w = 2,84 \pm 0,01$ kg/dm³, gęstość nasypowa $\rho_n = 1,2 \pm 0,2$ kg/dm³, powierzchnia właściwa (pomiar aparatem Blaine'a) w zakresie 5630 ± 170 cm²/g (weryfikacja metodą Brunauera-Emmetta-Tellera). Uwzględniono na etapie projektowania parametry, tj. wskaźnik wodny $w_c = 0,298 \pm 0,006$; początek i koniec czasu wiązania $t_0 = 233 \pm 30$ min i $t_k = 286 \pm 35$ min, pH = 12,0 ± 1,0; zawartość chlorków (0,061 ± 0,001% Cl), siarczanów (2,63 ± 0,01% SO₃) oraz wytrzymałość na ściskanie (określona po 2 i 28 dniach dojrzewania próbek normowej zaprawy cementowej) $f_{c2} = 19,6 \pm 0,5$ MPa i $f_{c28} = 43,6 \pm 3,5$ MPa.

Receptury ekobiokompozytów zmodyfikowano dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego (GGBS/GGBFS) charakteryzującego się utajonymi właściwościami hydraulicznymi (aktywator: domieszka wapna palonego mielonego wysoko-reaktywnego). Składnik w postaci żużla pełnił funkcję regulatora właściwości reologicznych, tj. poprawa urabialności ekobiomieszanki oraz wydłużenie początku czasu wiązania matrycy cementowej w układzie spoiw: klinkier portlandzki „K” + popiół lotny krzemionkowy „V” + kamień wapienny „LL”. Dodatek dozowano w ilości 6,50 ± 0,01% zaprojektowanej masy ekocementu. Przyjęto skład chemiczny (tlenkowy) spoiwa: SiO₂ (40,36%), Al₂O₃ (7,89%), Fe₂O₃ (0,52%), CaO (41,62%), MgO (7,87%), SO₃ (0,27%), Na₂O (0,47%), K₂O (0,32%) oraz LOI (0,34% – straty prażenia). Właściwości fizyczne żużla: gęstość właściwa $\rho_w = 2,92 \pm 0,02$ kg/dm³, powierzchnia właściwa (mierzona metodą Blaine'a) równa 3700 ± 100 cm²/g oraz suma tlenków CaO + MgO + SiO₂ = 89,85%. Wyznaczono wartości współczynników aktywności mielonego żużla związanych z relacjami udziałów procentowych tlenków: CaO/SiO₂ = 1,03; (CaO + MgO)/SiO₂ = 1,23; (CaO + MgO)/(SiO₂ + Al₂O₃) = 1,02; (CaO + 1,40 · MgO + 0,56 · Al₂O₃)/SiO₂ = 1,41 oraz (CaO + MgO + Al₂O₃)/SiO₂ = 1,42.

Zaczyn cementowo-żuźłowy aktywowano wodą efektywną wodociągową (w_{eff}) oraz pochodzącą z recyklingu ($w_{eff(odzysk)}$), tj. popłuczyny z procesu oczyszczania kosza zasypowego mieszarki do produkcji zapraw cementowych [15]. Dozowaną masę wody poddano procesowi przepływu przez zestaw sit laboratoryjnych w celu odseparowania frakcji drobnych kruszyw ($K^{0/4}$) od zaczynu cementowego. Uzyskany zaczyn cementowy przelano przez worek filtracyjny z siatki poliamidowej o efektywności filtracyjnej NMO 50 µm. Zwilżenie ziaren składników ekobiomieszanki uzyskano mieszaniną wody czystszej i porecyklingowej w proporcji 1 : 2. Założoną konsystencję ekobiomieszanki

cementowej regulowano stałą masą roztworu wody ($w_{eff} + w_{eff(odzysk)}$) i płynnych domieszek chemicznych. Masa wody zarobowej całkowitej wyniosła $m_{w(total)} = m_{w_{eff}} + m_{w_{eff(odzysk)}} + m_{wd1} + m_{wd2} + m_{wd3} + m_{h(KO4)} + m_{h(K4/8)}$ (m_{wd1} , m_{wd2} , m_{wd3} – masy wody odparowanej w procesie suszenia domieszek po odjęciu masy fazy stałej, tj. zawartości SM). Uwzględniono masę wody wynikającą z wilgotności granulatów stosu okruskowego.

Równomierne rozmieszczenie (wskaźnik $L \leq 250 \mu\text{m}$ dla klasy XF3) oraz zwiększenie zawartości procentowej pozytywnych mikroporów powietrznych średnicy $<300 \mu\text{m}$ osiągnięto, stosując domieszkę napowietrzającą ($A_{300} \geq 1,5\%$ dla klasy XF3) [16]. Bazę chemiczną stanowił wodny roztwór syntetycznych tenzydów. Dozowanie ustalono w ilości $0,350 \pm 0,005\%$ masy ekospoiwa cementowo-żuźlowego (CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R + GGBS/GGBFS). Przyjęto parametry fizykochemiczne: $\rho_{d1} = 1,01 \pm 0,01 \text{ kg/dm}^3$ (pomiar w warunkach środowiskowych: $T_{(air)} = 20,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $H_{r(air)} = 44,1 \pm 0,1\%$; $V_{(air)} < 0,1 \text{ m/s}$); $\text{pH} = 7,4 \pm 1,0$; zawartość jonów chlorkowych $\leq 0,1\%$ i alkaliów $\leq 0,8\%$.

Redukcję referencyjnej masy wody efektywnej uzyskano w wyniku wprowadzenia do składów superplastyfikator na bazie wodnego roztworu modyfikowanych eterów polikarboksyłowych z lignosulfonianem [17]. Przyjęto parametry fizykochemiczne: $\rho_{d2} = 1,07 \pm 0,01 \text{ kg/dm}^3$ (pomiar w warunkach środowiskowych: $T_{(air)} = 20,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $H_{r(air)} = 44,8 \pm 0,1\%$; $V_{(air)} < 0,1 \text{ m/s}$); $\text{pH} = 5,0 \pm 1,0$; zawartość jonów chlorkowych $\leq 0,1\%$. Domieszkę upłynniającą dozowano w ilości $0,550 \pm 0,005\%$ masy układu ekospoiwa cement-żużel. Uzyskano stałą wartość wskaźnika wodno-spoiwowego dla modyfikacji próbek serii R, M1, M2, M3 i M4, tj. $w_{eff}/s = m_{w(total)}/s = m_{w(total)}/(m_{CEM(II)} + k2 \cdot m_{GGBS/GGBFS} + k3 \cdot 0) = const$ ($k2$ i $k3$ – współczynniki aktywności hydraulicznej i/lub pucolanowej, rozwiązanie autorskiej koncepcji równoległego wprowadzenia dwóch współczynników $k2$ i $k3$).

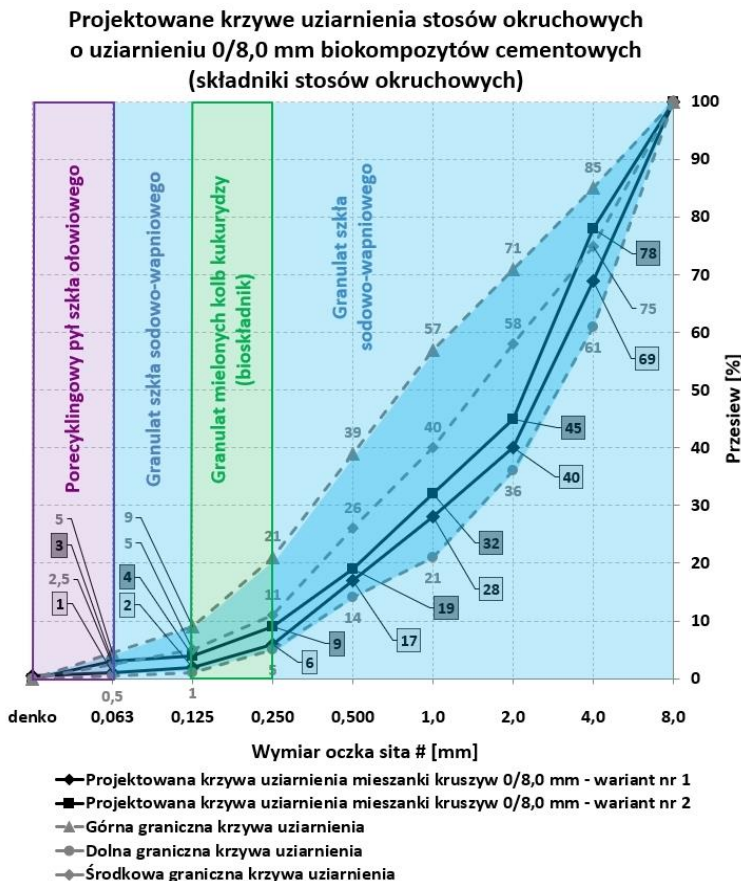
Wydłużony efekt upłynnienia, stabilności oraz zachowania właściwości roboczych (wysoka urabialność, początek czasu wiązania ekospoiwa) ekobiomieszkanki zapewniono domieszką uplastyczniającą [18]. Środek plastyfikujący na bazie wodnego roztworu modyfikowanych lignosulfonianów zachowywał kompatybilność z superplastyfikatorem i napowietrzaczem (dozowanie w ilości $0,450 \pm 0,005\%$ masy ekospoiwa cementowo-żuźlowego). Przyjęto parametry fizykochemiczne: $\rho_{d3} = 1,18 \pm 0,02 \text{ kg/dm}^3$ (pomiar w warunkach środowiskowych: $T_{(air)} = 21,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $H_{r(air)} = 45,2 \pm 0,1\%$; $V_{(air)} < 0,1 \text{ m/s}$); $\text{pH} = 5,5 \pm 1,0$; zawartość jonów chlorkowych $\leq 0,1\%$ i alkaliów $\leq 2,0\%$.

Hybrydowe stosy okruskowe zaprojektowano z pyłu szkła ołowiowego frakcji 0/0,063 mm ($K_d^{0/0,063}$), granulatu szkła sodowo-wapniowego frakcji 0,063/0,125 mm ($K_d^{0,063/0,125}$) i 0,250/8,0 mm ($K_g^{0,250/8,0}$) oraz z granulatu mielonych kolb kukurydzy frakcji 0,125/0,250 mm ($K_d^{0,125/0,250}$). Wykorzystano granulaty z recyklingu odpadowej stłuczki szklanej postkonsumpcyjnej koloru zielonego, brązowego i bezbarwne. Surowiec podlegający mechanicznemu kruszeniu stanowiły zużyte opakowania po produktach spożywczych (butelki, słoiki) oraz wyroby wyposażenia kuchennego (szkło ołowiowe).

Granulaty szkła sodowo-wapniowego (GLS70, GLS71 i GLS72) oraz pył szkła ołowiowego (GLS75 i GLS76) uzyskano w technologii mechanicznego kruszenia, mielenia oraz frakcjonowania stłuczki szklanej. Odpady szklane kruszono w zakładach recyklingowych wyposażonych w przemysłowe kruszarki walcowe i stożkowe. Zaprojektowano dwa warianty stosów okruskowych o uziarnieniu ciągłym 0/8,0 mm. Ziarna granulatów szklanych łamanych posiadały powierzchnię w postaci odłamów muszlowych bez

mikroporów powietrznych. Określono zawartości procentowe nadziarna ($3,6 \pm 0,2\%$), podziarna ($2,3 \pm 0,2\%$) oraz ziaren nieforemnych ($2,5 \pm 0,2\%$) i płaskich/soczewkowych ($2,2 \pm 0,2\%$; $K^{4,0/8,0}$). Założono maksymalny wymiar kruszywa szklanego łamanego $D_{max} = 8,0$ mm.

Przykłady dwóch wariantów hybrydowych krzywych uziarnienia 0/8,0 mm (składniki stosów okruszowych) przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Warianty krzywych uziarnienia 0/8,0 mm hybrydowych stosów okruszowych ekobiokompozytów cementowych (składniki stosów okruszowych) [opracowanie własne]

Przyjęto parametry fizyko-chemiczno-mechaniczne granulatów szkła sodowo-wapniowego, tj. wytrzymałość na ściskanie $f_{c, glass} = 900 \pm 100$ MPa, twardość w skali Mohsa równa 6, gęstość właściwa $\rho_k = 2,50 \pm 0,10$ kg/dm³, skład tlenkowy: SiO₂ (72,0 $\pm 2,0\%$), Al₂O₃ (1,25 $\pm 0,75\%$), CaO (9,0 $\pm 2,0\%$), MgO (4,0 $\pm 1,0\%$), Na₂O + K₂O (14,0 $\pm 1,0\%$), Fe₂O₃ i TiO₂ ($\leq 0,1\%$) [19].

Doziarnienie hybrydowych szklanych stosów okruszowych wykonano granulatem kukurydzianym, stosowanym jako naturalny śrut w obróbce strumieniowo-ciernej (frakcja 0,125/0,250 mm; $K_d^{0,125/0,250}$, rys. 1). Zawartość procentowa nadziarna wyniosła $1,80 \pm 0,10\%$ i podziarna $2,50 \pm 0,10\%$. Przyjęto parametry fizyczno-mechaniczne: gęstość właściwa $\rho_k = 0,85 \pm 0,05$ kg/dm³, gęstość nasypowa $\rho_n = 0,65 \pm 0,05$ kg/dm³ oraz twardość w skali Mohsa równa 4,5 [20].

3. Metodyka projektowania ekobiokompozytu cementowo-szklanego

Skład referencyjny oraz modyfikacje materiałowe ekobiokompozytu dodatkiem pyłu szkła ołowiowego zaprojektowano metodą B. Bukowskiego wraz z autorskim rozwiązaniem w postaci koncepcji dwóch współczynników k_2 i k_3 [21-27]. Wyłoniona z analizy wielokryterialnej metoda doboru jakościowego i ilościowego składników receptur nie spełniała wymagań w zakresie wykorzystania surowców odpadowych lub porecyklingowych. Metodę B. Bukowskiego rozszerzono o dodatkowe równania gwarantujące obliczenie masy substytutów składników wiążących zgodnie z autorską koncepcją równoległego użycia dwóch współczynników aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej k_2 i k_3 [28-31].

Główne założenia autorskiej metody równoległego zastosowania dwóch współczynników aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej k_2 i k_3 , promującej rozwiązania proekologiczne, dotyczyły [32-35]:

- całkowitego odstąpienia od stosowania kruszyw mineralnych naturalnych lub łamanych na rzecz wykorzystania granulatów odpadowych lub porecyklingowych,
- wdrażania pełnych lub częściowych substytutów cementów portlandzkich rodzaju CEM I w postaci odpadowych spoiw przemysłowych, użytych w ilościach powyżej ograniczeń normowych bez straty wytrzymałości mechanicznej i trwałości kompozytu,
- aplikowania niskoemisyjnych i niskoklinkierowych cementów portlandzkich wieloskładnikowych rodzaju CEM II/C-M lub CEM VI,
- wykorzystanie odpadowych i/lub porecyklingowych materiałów włóknistych lub wiórowych w charakterze mikrozbrojenia i/lub makrozbrojenia rozproszonego, zastępującego komercyjne rozwiązania systemów zbrojenia włóknami,
- stosowanie przestrzennych struktur zbrojeniowych wykonanych w technologii druku 3D (filament z surowców porecyklingowych, technologia FFF/FDM),
- stosowania nowej generacji ekologicznych (*low carbon footprint*), biodegradowalnych domieszek typu „eko-”, „bio-” lub „green-” naturalnymi bazami chemicznymi opartymi na biopolimerach (melasa buraczana, skrobia, etery bursztynianu skrobiowego, β -cyklodekstryny),
- realizacja podstawowych zasad „zielonej chemii”, tj. zapobieganie generowaniu odpadów (*prevent waste*) oraz wykorzystywanie surowców odnawialnych (*use of renewable feedstocks*).

Przyjęto wymagania stawiane ekobiomieszance oraz stwardniałemu ekobiokompozytowi z matrycą cementowo-żuźlową, tj.

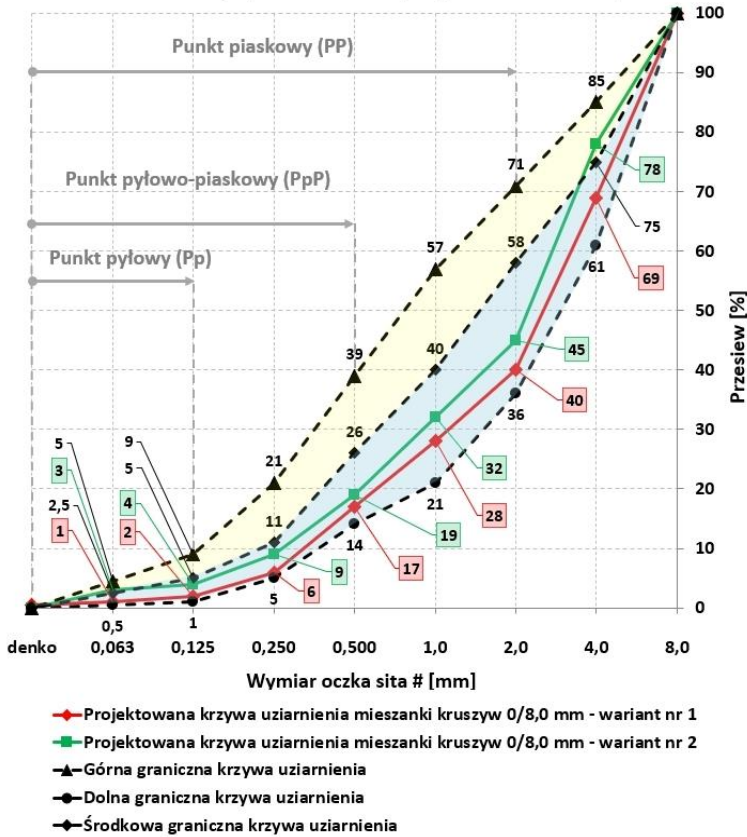
- wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie określona na próbkach sześciennych 150 x 150 x 150 mm (wymiary deklarowane) po 90 dniach dojrzewania $f_{ck,cube} \geq 45$ MPa,
- maksymalny wymiar ziarna granulatu szkła sodowo-wapniowego $D_{max} = 8,0$ mm (GLS70, GLS71 i GLS72);
- wykorzystanie składnika porecyklingowego, tj. pyłu szkła ołowiowego (GLS75 i GLS76),
- wykorzystanie częściowych substytutów cementu, tj. spoiwa o utajonych właściwościach hydraulicznych,

- klasa konsystencji mierzona metodą opadu stożka pomiarowego, tj. S3 w granicach wartości opadu 100-150 mm z tolerancją ± 30 mm,
- wprowadzenie wody porecyklingowej (odzyskanej, $w_{eff(odzysk)}$),
- klasa zawartości chlorków Cl0,1; zawartości siarczanów < 1800 mg/l,
- wartość procentowa powietrza w ekobiomieszance $p_d = 6,0 \pm 0,5\%$ dla etapu projektowania i $p_t = 6,5 \pm 0,5\%$ dla prób technologicznych określona metodą ciśnieniową ($p_{min} = 5,5\%$ dla klasy ekspozycji XF3 przy uziarnieniu do 8,0 mm),
- klasy ekspozycji środowiskowej: karbonatyzacja (XC4), oddziaływanie chlorków nie pochodzących z wody morskiej (XD3), agresja wywołana cyklami zamrażania i rozmrażania bez obecności roztworu chlorku sodu NaCl (XF3) i w obecności środka zamrażalniczego (FT1), agresja chemiczna (XA1) oraz ścieranie mechaniczne (XM2),
- odniesienie do normowych wartości granicznych wynikających z wariantowania klas ekspozycji środowiskowych: minimalna zawartość cementu $c_{min} \geq 320$ kg/m³, minimalna klasa wytrzymałościowa C35/45 ($f_{ck,cube}$ po 90 dniach dojrzewania ekobiokompozytu), maksymalna wartość wskaźnika wodno-spoiwowego $w/s \leq 0,45$,
- ograniczenie eksploatacji surowców naturalnych związanej z degradacją środowiska przyrodniczego.

Konstrukcje hybrydowych stosów okrucowych o uziarnieniu 0/8,0 mm zaprojektowano w dwóch wariantach metodą normowych zalecanych krzywych granicznych, wyznaczających obszar optymalnego uziarnienia [36-40]. Skład surowcowy stosów okrucowych skomponowano z grup frakcji granulatów szkła sodowo-wapniowego, ołowiowego oraz kukurydzianego. Uzyskano dwie krzywe projektowane hybrydowe o ciągłym uziarnieniu 0/8,0 mm. Przyjęto zakresy procentowej zawartości frakcji w konstrukcji stosów okrucowych oraz wartości punktów charakterystycznych krzywych projektowanych, tj. Pp = 1-5% (punkt pyłowy, wariant 1 i 2: 2% i 4%), PpP = 15-22% (punkt pyłowo-piaskowy, wariant 1 i 2: 17% i 19%) oraz PP = 38-46% (punkt piaskowy, wariant 1 i 2: 40% i 45%, rys. 2).

Przykłady dwóch wariantów hybrydowych krzywych uziarnienia 0/8,0 mm przedstawiono na rysunku 2.

Projektowane krzywe uziarnienia stosów okruszonych
o uziarnieniu 0/8,0 mm biokompozytów cementowych



Rysunek 2. Warianty krzywych uziarnienia 0/8,0 mm hybrydowych stosów okruszonych ekobiokompozytów cementowych [opracowanie własne]

Wykonano analizę granulometryczną metodą „na sucho” w celu ustalenia wartości rzeczywistych punktów piaskowych granulatów szkła sodowo-wapniowego. Rozkład procentowej zawartości frakcji 0/63 μm określona analizatorem potencjału elektrokinetycznego „zeta” (ζ) i cząstek stałych. Kategorię zawartości pyłów w granulacie szkła sodowo-wapniowego określono dla grup frakcji, tj. 0,063/0,125 mm ($K_g^{0,063/0,125}$) wartość f_{10} oraz 0,250/0,8 mm ($K_g^{0,250/0,8}$) wartość f_4 (obecność frakcji 0/63 μm , powstała w procesie mechanicznego kruszenia słuczki szklanej bez płukania). Wstępnie dobraną mieszaninę granulatów szklanych zweryfikowano z wykresem zależności jamistości (j_k) i wodożądności (w_k) granulatu w funkcji procentowej zawartości frakcji drobnej ($\leq 4,0$ mm) i grubej ($\geq 4,0$ mm). Wyznaczono wartość parametru „dobrej urabialności” $u_{total}^f = 0,94$ dla hybrydowego stosu okruszonego. Wartość u_{total}^f wyznaczono według wzoru (1):

$$0,60 < \frac{f_{CEM(II)}^{0/0,250} + f_{GGBS}^{0/0,250} + f_{Kd}^{0/0,063} + f_{Kd}^{0,063/0,250} + f_{Kd}^{0,125/0,250} + f_{Kd}^{0,250/0,500}}{f_{Kd}^{0/4,0}} < 1,05 \quad (1)$$

Opis symboliki użytej we wzorze (1): $f_{CEM(II)}^{0/0,250}$ – zawartość frakcji 0/0,250 mm w ekospoiwie rodzaju CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R [%], $f_{GGBS}^{0/0,250}$ – zawartość frakcji 0/0,250 mm w mielonym granulowanym żużlu wielkopieczowym [%], $f_{Kd}^{0/0,063}$ – pył szkła ołowiowego [%], $f_{Kd}^{0,063/0,250}$ – szkło sodowo-wapniowe [%], $f_{Kd}^{0,125/0,250}$ – granulaty kukurydziany [%], $f_{Kd}^{0,250/0,500}$ – szkła sodowo-wapniowego [%], $f_{Kd}^{0/4,0}$ – zawartość procentowa frakcji 0/4,0 mm zaprawy [%].

Zgodnie z algorytmem postępowania według metody B. Bukowskiego wyznaczono wartość parametru ω niezbędnego do określenia ilości składników podstawowych składu referencyjnego ekobiokompozytu cementowego. Składowe parametry w/c (w_{eff}/s) do oszacowania wartości ω odczytano z nomogramów z krzywymi Waltza. Wprowadzono naddatek γ dla wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie określonej po 90 dniach dojrzewania próbek ekobiokompozytu. Zwiększono pierwotną wartość wytrzymałości $f_{ck,cube} = f_{ck,cube}^{90} = 45,0$ MPa o zapas bezpieczeństwa równy 6,0 MPa, wynikający z obecnością mikroporów powietrznych ($A_{300} \geq 1,5\%$) redukujących wytrzymałość wstępnie założoną. Końcowa wartość wytrzymałości wyniosła $f_{ck,cube}^{90} = 51,0$ MPa. Odniesiono się do równań wytrzymałościowych R_{28} , tj. Bielajewa i Abramsa (2), Abramsa (5) i Grafa (7). Dokonano autorskiej modyfikacji równań pierwotnych (2, 5, 7 i 9), tj. adaptacja do koncepcji dwóch współczynników aktywności k_2 i k_3 (równania 3, 4, 6, 8).

$$R_{28} = \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w}{c}\right)^2} \div \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w}{c}\right)^{1,5}} \quad (2)$$

$$R_{28} = \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff}}{s}\right)^2} \div \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff}}{s}\right)^{1,5}} \quad (3)$$

$$R_{28} = \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff}}{c_{min}^\gamma + k_2 \cdot GGBS + k_3 \cdot 0}\right)^2} \div \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff}}{c_{min}^\gamma + k_2 \cdot GGBS + k_3 \cdot 0}\right)^{1,5}} \quad (4)$$

$$R_{28} = \frac{A}{B \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{w}{c}\right)} \quad (5)$$

$$R_{28} = \frac{A}{B \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{w_{eff}}{s}\right)} = \frac{A}{B \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{w_{eff}}{c_{min}^\gamma + k_2 \cdot GGBS + k_3 \cdot 0}\right)} \quad (6)$$

$$R_{28} = \frac{R_c}{\alpha \cdot \left(\frac{w}{c}\right)^2} \quad (7)$$

$$R_{28} = \frac{R_c}{\alpha \cdot \left(\frac{w_{eff}}{s}\right)^2} = \frac{R_c}{\alpha \cdot \left(\frac{w_{eff}}{c_{min}^\gamma + k_2 \cdot GGBS + k_3 \cdot 0}\right)^2} \quad (8)$$

Opis symboliki użytej we wzorach (2-8): A i α – współczynniki doświadczalne ($A = 3,5$ dla granulatów łamanych, $A = 4,0$ dla granulatów naturalnych), R_c – wytrzymałość normowa cementu na ściskanie oznaczona po 28 dniach dojrzewania próbek belkowych z zaprawy normowej [MPa], B – stała zależna od jakości cementu, c – ilość referencyjna ekocementu CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R w 1 m³ ekobiokompozytu (zastąpienie wartością s) [kg/m³], c_{min}^γ – ilość cementu poniżej wartości normowej [kg/m³], w_{eff} – ilość efektywnej wody zarobowej [kg/m³], s – ilość spoiwa w układzie ekocement CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R i mielony granulowany żużel wielkopieczowy (GGBS/GGBFS) [kg/m³], GGBS lub GGBFS – ilość mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego [kg/m³], k_2 i k_3 – odpowiednio: współczynnik aktywności hydraulicznej GGBS/GGBFS oraz aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej dodatkowego spoiwa (niestosowano w składzie ekobiokompozytu cementowego, $k_3 \cdot 0 = 0$) [bezwymiarowy].

Wartości wskaźników wodożądności (ciekłości) ziaren szkła sodowo-wapniowego (w_{kd} i w_{kg}), ekocementu (w_c), pyłu szkła ołowiowego (w_{dust}), żużła (w_{GGBS}) i ziaren granulatu kukurydzy (w_{com}) obliczono na podstawie wzorów empirycznych O. Sterna z uwzględnieniem klasy konsystencji S3 (w_k^I). Wyznaczenie wytrzymałości R_{28} na podstawie zmodyfikowanych wzorów wytrzymałościowych (4, 6, 8), umożliwiło dokonanie porównania z wartością wytrzymałości $f_{ck,cube}^{90}$. Obliczono niezbędne masy składników ekobiokompozytów cementowych, tj. granulatu drobnego ($m_{K0,063/0,250}$, $m_{K0,250/0,500}$, $m_{K0,500/4,0}$), grubego ($m_{K4,0/8,0}$), ekospoiwa cementowego (masa referencyjna, m_c) oraz wody zarobowej z uwzględnieniem wody odzyskanej (m_w , $m_{w(odzysk)}$). Masy domieszek chemicznych (m_{d1} , m_{d2} i m_{d3}), mielonego granulowanego żużła wielkopieczowego GGBS/GGBFS (m_{GGBS}) i granulatu kukurydzianego (m_{com}) określono w sposób doświadczalny.

Losowo wybrane szklane ziarna frakcji 0/8,0 mm z naważki 2000 ± 2 g poddano analizie parametrów kształtu, wymiarów, chropowatości niezbędnych do projektowania konstrukcji hybrydowych stosów okruszowych. Odniesiono się do równań funkcji opisujących profil ziarna szklanego (11-21).

$$R(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cdot \cos(n\theta) + b_n \cdot \sin(n\theta)] \quad (9)$$

gdzie:

$$a_0 = \int_0^{2\pi} R(\theta) d\theta \quad (10)$$

$$a_n = \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} R(\theta) \cos(n\theta) d\theta \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (11)$$

$$b_n = \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} R(\theta) \sin(n\theta) d\theta \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (12)$$

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) \quad (13)$$

$$a_n = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) (\sin n(\theta + \Delta\theta) - \sin n\theta) \quad (14)$$

$$b_n = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) (-\cos n(\theta + \Delta\theta) - \cos n\theta) \quad (15)$$

$$\alpha_R = \sum_{j=26}^{180} \left[\left(\frac{a_n}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{b_n}{a_0} \right)^2 \right] \quad (16)$$

$$\alpha_A = \sum_{j=5}^{25} \left[\left(\frac{a_n}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{b_n}{a_0} \right)^2 \right] \quad (17)$$

$$\text{Texture index} = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^N \left(D_{i,j}(x, y) \right)^2 \quad (18)$$

$$\text{Form index} = \sum_{\theta=0}^{\theta=360-\Delta\theta} \left| \frac{R_{\theta+\Delta\theta} - R_{\theta}}{R_{\theta}} \right| \quad (19)$$

Opis symboliki użytej we wzorach (9-19): α_R – szereg Fouriera, parametr chropowatości, *texture index* – parametr tekstury ziarna szklanego, α_A – szereg Fouriera, parametr „kątowności” ziarna szklanego, a_n i b_n – współczynniki Fouriera szacowane za pomocą całek, $R(\theta)$ – funkcja opisująca profil ziarna szklanego, n – parametr wielokrotność, „częstotliwości” (np. liczba obrotów promienia $R_{\theta + \Delta\theta}$ o następny kąt $\Delta\theta$), θ – kąt zawarty między linią poziomą tworzącą kąt i położeniem początkowym promienia R_{θ} (promień ziarna kruszywa), R_{θ} i $R_{\theta + \Delta\theta}$ – promień łączący środek ziarna i dowolny punkt na obwodzie ziarna, *Form index* – współczynnik formy ziarna, $\Delta\theta$ – kąt zawarty między położeniem promienia R_{θ} i promieniem $R_{\theta + \Delta\theta}$.

Wstępne wartości wskaźników ciekłości skorygowano współczynnikami doświadczalnymi α_1 , β_1 i γ_1 ze względu na zmienną gęstość właściwą ($\rho \neq 2,65 \text{ kg/m}^3$), kształt i rodzaj powierzchni ziaren granulatów szklanych w odniesieniu do parametrów ziaren kruszywa wzorcowego (naturalnego). Obliczono objętości zaprawy zawartej w ekobiokompozycie, sprawdzono warunek szczelności dla 1 m^3 składników materiału oraz warunek konsystencji ekobiomieszanki.

4. Metodyka badawcza

Wytypowano dwie metody badawcze stanowiące składową trwałości eko-materiału, tj. mrozoodporność wewnętrzna i zewnętrzna (odporność na działanie mrozu) oraz mrozoodporność powierzchniowa (cykliczne zamrażanie-rozmrażanie w obecności roztworu chlorku sodu NaCl lub wody dejonizowanej). Zwrot „zamrażanie i rozmrażanie” zastąpiono pojęciem F-T, tj. *Freeze-Thaw* [41-43].

4.1. Metoda nr 1 – Ocena mrozoodporności wewnętrznej i zewnętrznej

Przyjęto wartość wskaźnika $N = 30$ (liczba lat eksploatacji konstrukcji) wyznaczającego stopień mrozoodporności F50. Uwzględniając ryzyko narażenia stwardniałego ekobiokompozytu na destrukcyjne działanie środków odladzających, ostateczna wartość stopnia mrozoodporności została zwiększona na F150.

Stopień wewnętrznego zniszczenia określono wartością spadku wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek podlegających cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w odniesieniu do próbek referencyjnych (świadkowych). Dopuszczalną wartość wielkości straty wytrzymałości $f_{ck,cube}$ ustalono na 20% względem próbek odniesienia. Spadek wytrzymałości $f_{ck,cube}$ o wartość 20% stanowił jedno z kryteriów oceny zgodności. Ubytek masy próbki o wartości poniżej 5% w odniesieniu do masy przed pierwszym zamrażaniem stanowił drugie kryterium oceny zgodności. Całkowita masa ubytku wynikała z sumarycznej ilości złuszczeń powierzchniowych, odprysków na ziarnach granulatu szklanego oraz wykruszeń w obszar krawędzi i narożników próbek. Przyjęto czas trwania pojedynczego cyklu F-T równy 8 h, tj. 5 h zamrażania w obecności powietrza ($T_{freeze(5h)} = -18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$) oraz 3 h rozmrażania przy użyciu wody ($T_{defrost(3h)} = 18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$).

Zaprojektowano do celów badawczych 5 serii próbek normowych liczących po 12 sztuk o wymiarach rzeczywistych $150(\pm 1) \times 150(\pm 1) \times 150(\pm 1)$ mm. Wykonane próbki w formach poliuretanowych sezonowano przez okres 18 h ($T_R = 20,0 \pm 5,0^\circ\text{C}$; $W_R = 45,0 \pm 2,0\%$). Wykonano 60 próbek sześciennych typu „B” pielęgnowanych w komorze klimatycznej przez okres 90 dni ($T_s = 18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$; $W_s = 92,0 \pm 2,0\%$). Serie próbek referencyjnych w ilości 30 sztuk przeznaczono do komory klimatycznej, pozostałe 30 sztuk umieszczono w zbiorniku komory zamrażalniczej na okres 150 cykli F-T.

Początek badania stopnia mrozoodporności warunkował czas równoważny przyjęty jako termin 90 dni dojrzewania próbek zawierających w składzie cement portlandzki wieloskładnikowy rodzaju CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R. Rozformowane próbki sześciennie umieszczono w paletoskrzyni przeznaczonej do sezonowania. Rozpoczęto proces nasycania próbek wodą o temperaturze $T_{wa} = 18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ przez okres 12 dni. Uzyskano pełny stan nasycenia wodą mikrostruktury wewnętrznej ekobiokompozytu. Zestaw 30 próbek referencyjnych poddano ciągłej pielęgnacji w wodzie do końca trwania badania mrozoodporności. Określono masy próbek (30 sztuk) w stanie pełnego

nasylenia wodą, przeznaczonych do procesu F-T. Zweryfikowane w zakresie kształtu i wymiarów próbki sześciennie umieszczono w komorze zamrażalniczej z osiągniętą wartością temperatury $T_{freeze(5h)} = -18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ (prędkość spadku wartości temperatury w zakresie $15 \pm 2^\circ\text{C/h}$).

Ostatni cykl F-T kończył pierwszą fazę badania stopnia mrozoodporności wewnętrznej oraz zewnętrznej. Dokonano oceny wizualnej w zakresie pęknięć strukturalnych i zarysowań powierzchniowych, określono masy próbek posiadających złuszczenia i odpryski fragmentów matrycy spoiwowej. Przeprowadzono pomiar masy próbek po 150 cyklach F-T, wyznaczono różnicę mas w odniesieniu do próbek przed pierwszym cyklem F-T, obliczono procentową wartość ubytku masy i oceniono z wymaganiami normowymi.

Wykonano badanie wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ dla próbek w ilości 60 sztuk. Zastosowano wzorcowaną maszynę wytrzymałościową do prób statycznych typu Controls 3000kN, klasy dokładności 1 dla dwóch zakresów pomiarowych (błędy graniczne dopuszczalne względne: $q = \pm 1,0\%$; $q_w = \pm 1,5\%$; $f_0 = \pm 0,1\%$). Zastosowano prędkość przyrostu naprężeń w funkcji czasu o wartości $0,6 \pm 0,2 \text{ MPa/s}$ [44, 45]. Wprowadzono obciążenie wstępne (F_0) generujące naprężenia wstępne o wartości $\sigma_0 = (0,10 \pm 0,01) \cdot f_{ck,cube}$ (samopoziomowanie). Rozpoczęto etap stopniowego obciążania próbki do osiągnięcia zarysowań powierzchni i rys niszczących. Obliczono procentową wartość spadków wytrzymałości $f_{ck,cube}$ próbek podlegających F-T (dokonano oceny zgodności w zakresie dopuszczalnej wartości spadku wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie).

4.2. Metoda nr 2 – Ocena mrozoodporności powierzchniowej (badanie odporności na cykliczne zamrażanie-rozmrażanie w obecności soli odladzających)

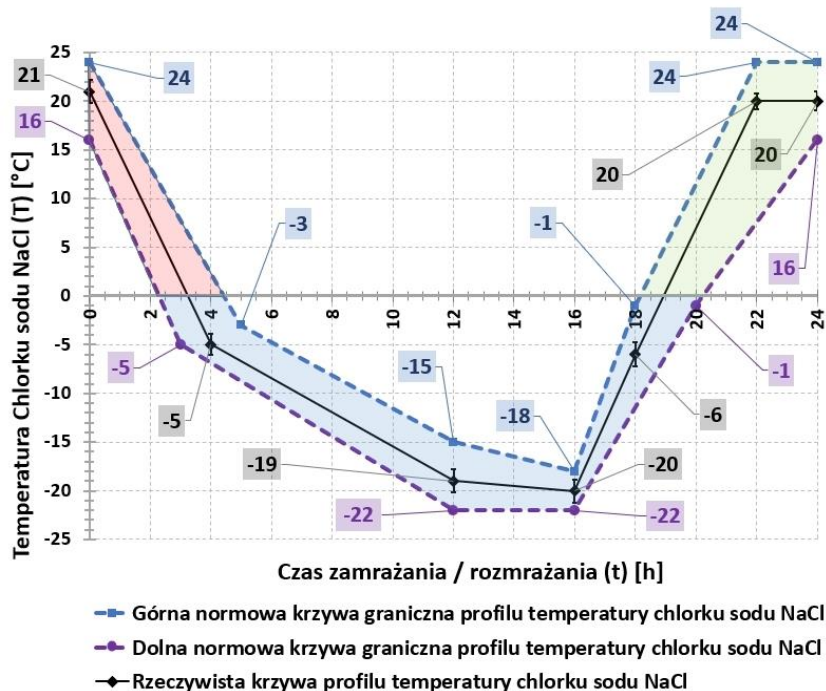
Wymieszane składniki ekobiomieszanki cementowej umieszczono w formach poliuretanowych z naniesionym środkiem antyadhezyjnym na wewnętrznych stronach ścianek w temperaturze powietrza $T = 22,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$. Preparat stanowił biologicznie biodegradowalny koncentrat na bazie olejów syntetycznych. Zabezpieczono górną formowaną warstwę geotkaniną polipropylenową ($T_R = 20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$; $W_R = 44,0 \pm 2,0\%$). Okres pielęgnacji próbek ekobiokompozytu, wynikający z czasu równowaznego dla ekocementu rodzaju CEM II/C-M (V-LL) 32,5 R; prowadzono przez 90 dni w komorze klimatycznej ($T_R = 20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ i $W_R = 92,0 \pm 2,0\%$).

Reprezentatywne próbki badawcze o wymiarach rzeczywistych $150(\pm 1) \times 150(\pm 1) \times 50(\pm 2)$ mm uzyskano w wyniku mechanicznego przecinania sześciątów typu „B” w ilości 20 sztuk. Proces przecinania wykonano po kolejnych 21 dniach dojrzewania ekobiokompozytu w komorze klimatycznej ($T_R = 20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$; $W_R = 92,0 \pm 2,0\%$; cyrkulacja powietrza $0,05 \pm 0,01 \text{ m/s}$; parowanie powierzchniowe $40 \pm 10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$). Podstawę oraz ścianki boczne próbek oklejono arkuszem gumy grubość $3,0 \pm 0,1 \text{ mm}$ z zastosowaniem zakładu bocznego oraz naddatku wysokości $20 \pm 1 \text{ mm}$ względem ciętej powierzchni. Wykonano izolację ścianek płytami polistyrenu ekstrudowanego (XPS) grubości $20 \pm 1 \text{ mm}$ o współczynniku przewodzenia ciepła $\lambda = 0,032 \pm 0,01 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Zabezpieczone przed utratą wilgoci próbki umieszczono w komorze klimatycznej.

Środek zamrażalniczy stanowił 3,0% roztwór NaCl, umieszczony na badanej powierzchni próbek. Grubość warstwy roztworu zamrażalniczego ustalono na $3,0 \pm 0,1$

mm o temperaturze $T_{NaCl} = 20,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ (objętość roztworu $V_{NaCl} = 59,2 \pm 0,4 \text{ cm}^3$). Zmienna wartość temperatury chlorku sodu T_{NaCl} w funkcji czasu wynikała z przyjętego wykresu zalecanych temperatur w danej fazie cyklu F-T (dolna krzywa T_{Lower} i górna T_{Upper} , ograniczające pole temperatury).

Przykład rzeczywistej krzywej wartości rozkładu temperatury T_{NaCl} przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Rzeczywista krzywa rozkładu wartości temperatury T_{NaCl} roztworu mrożącego, dolna (T_{Lower}) i górna (T_{Upper}) krzywa temperatury granicznej dla NaCl [opracowanie własne]

Rejestrowano wartości T_{NaCl} przy użyciu czujników termoelektrycznych (termopary klasy dokładności 1, typu E, czułość $68 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$, NiCr-CuNi) zlokalizowanych w środku geometrycznym przecinanej powierzchni próbki. Zestaw dwóch termopar pozwolił na weryfikację zarejestrowanej wartości temperatury roztworu chlorku sodu (druga dodatkowa termopara w charakterze kontroli pomiaru wartości T_{NaCl}). Odczyty wartości T_{NaCl} dokonywano w 9 punktach charakterystycznych wykresu rozkładu temperatury (cykl 24-godzinny, efektywna powierzchnia oddziaływania roztworu chlorku sodu wyniosła $A = 19700 \pm 200 \text{ mm}^2$). Zamocowano dwa czujniki termoelektryczne rejestrujące wartość temperatury środka zamrażalniczego w cyklach 24-godzinnych. Częstotliwość próbkowania linearyzowanej termopary zasadniczej oraz kontrolnej wyniosła 10 min, tj. 144 zapisów wartości T_{NaCl} w jednym cyklu F-T.

Zapoczątkowano etap badania stopnia mrozoodporności powierzchniowej po 117 dniach od chwili uzupełnienia form poliuretanowych ekobiomieszką cementową. Termin zasadniczego badania wynikał z sumy dni poszczególnych etapów, tj. 90 dni dojrzewania w komorze klimatycznej, 12 dni nasączania, 14 dni pielęgnacji w komorze

klimatycznej oraz 1 dzień związany z przygotowaniem próbek. Przeprowadzono pomiary ubytku złuszczonej i wykruszonej masy z powierzchni przecinanej po $7 \pm 1(m_{s,7})$, $14 \pm 1(m_{s,14})$, $28 \pm 1(m_{s,28})$, $42 \pm 1(m_{s,42})$ i $56(m_{s,56})$ cyklach F-T.

Odniesiono wyniki badań laboratoryjnych do normowych kryteriów zgodności oceny odporności próbek ekobiokompozytu cementowego na cykliczne działanie F-T w obecności 3,0% chlorku sodu. Określono pojedyncze i średnie wartości ubytku suchej dla masy $m_{s,28}$ oraz $m_{s,56}$ (temperatura suszenia $T = 115 \pm 1^\circ\text{C}$), wyznaczono stopień ubytku masy $m_{s,56}/m_{s,28}$ oraz kategorię mrozoodporności.

5. Analiza wyników

Podstawę przeprowadzenia weryfikacji wyników końcowych wykonanych badań stanowiły uzyskane odczyty z maszyny wytrzymałościowej, komory klimatycznej i zamrażalniczej oraz pomocniczej aparatury laboratoryjnej. Uzyskane wartości liczbowe poddano analizie statystyki opisowej oraz zastosowano teorię rachunku błędu (szacowanie niepewności pomiaru).

Zastosowany w składach ekobiokompozytów porecyklingowy pył szkła ołowiowego grupy frakcji $0/63 \mu\text{m}$ dozowano w odniesieniu do referencyjnej masy układu ekospoiw cement-żużel, tj. CEM II/C-M (V-LL) 32,5R + GGBS/GGBFS (procentowa zawartość spoiwa w 1 m^3 ekobiokompozytu cementowego, % m.s.).

Użyto system kodowania próbek dla danej serii reprezentatywnej jednoznacznie pozwalający interpretować każdą modyfikację materiałową ekobiokompozytu. Nazewnictwo przedstawiono w tabeli nr 1.

Tabela 1. Zastosowane nazewnictwo (kod serii) próbek sześciennych i ciętych poddanych badaniu mrozoodporności w metodzie nr 1 i nr 2

Lp.	Kod serii próbek:	Kod próbki w serii (Metoda nr 1):	Kod próbki w serii (Metoda nr 2):	Rodzaj metody badawczej:			Rodzaj dozowania [$<5,0\%$, $>5,0\%$]:	Dozowanie pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji $0/63 \mu\text{m}$:		
				Metoda nr 1:		Metoda nr 2:		[% m.s.]:	[kg/m^3]:	Maksymalny dopuszczalny błąd dozowania pyłu szkła ołowiowego [%]:
				Całkowita liczba próbek pielęgnowanych w serii [sztuki]:	Całkowita liczba próbek badanych w cyklach F-T w serii [sztuki]:	Całkowita liczba próbek badanych w roztworze NaCl w serii [sztuki]:				
1.	R (0%)	R-1	P-1	6	6	4	Referencja (0% m.s.)	0	0	0
		R-2	P-2							
		R-3	P-3							
		R-4	P-4							
		R-5								
		R-6								

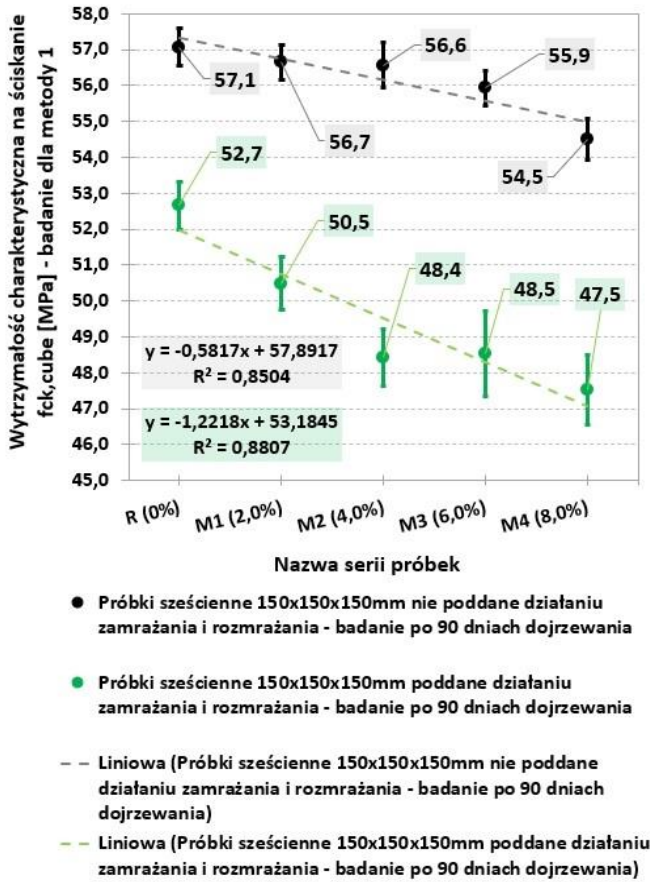
Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego
na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych

2.	M1 (2,0%)	M1-1	N1-1	6	6	4	Domieszka (<5,0% m.s.)	2	9	±1,0
		M1-2	N1-2							
		M1-3	N1-3							
		M1-4	N1-4							
		M1-5								
		M1-6								
3.	M2 (4,0%)	M2-1	N2-1	6	6	4	Domieszka (<5,0% m.s.)	4	18	±1,0
		M2-2	N2-2							
		M2-3	N2-3							
		M2-4	N2-4							
		M2-5								
		M2-6								
4.	M3 (6,0%)	M3-1	N3-1	6	6	4	Dodatek (>5,0% m.s.)	6	27	±1,0
		M3-2	N3-2							
		M3-3	N3-3							
		M3-4	N3-4							
		M3-5								
		M3-6								
5.	M4 (8,0%)	M4-1	N4-1	6	6	4	Dodatek (>5,0% m.s.)	8	36	±1,0
		M4-2	N4-2							
		M4-3	N4-3							
		M4-4	N4-4							
		M4-5								
		M4-6								

Źródło: Opracowanie własne.

Próbki referencyjne pielęgnowane w komorze klimatycznej serii R, M1, M2, M3 oraz M4 uzyskały średnie wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ odpowiednio 57,1 MPa; 56,7 MPa; 56,6 MPa; 55,9 MPa oraz 54,5 MPa (spadek wartości wytrzymałości $f_{ck,cube}$ wyniósł: -0,7%; -0,9%; -2,1% i -4,5% w odniesieniu do próbek serii R). Wartość błędu mierzonej siły niszczącej F_{max} (maszyna wytrzymałościowa klasy 1) wyniosła ±1,0%; tj. wartość $q_f = \pm(12,5-12,8)$ kN dla zakresu naprężeń normalnych maksymalnych $\sigma_n = 54,5-57,1$ MPa.

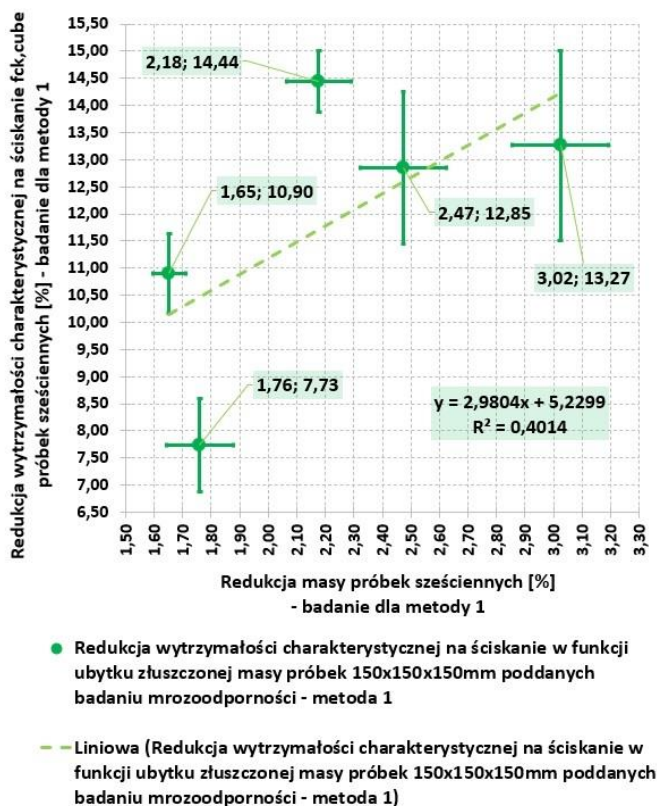
Wyniki badań wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek sześciennych ekobiokompozytu cementowego przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Wyniki badań wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek sześciennych (metoda nr 1, badanie próbek sezonowanych w komorze klimatycznej oraz próbek poddanych cyklicznemu F-T w komorze zamrażalniczej) [opracowanie własne]

Największe średnie wartości redukcji wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ odnotowano dla próbek serii M2 i M3 odpowiednio: $-14,4\%$ oraz $-13,3\%$ względem próbek sześciennych referencyjnych.

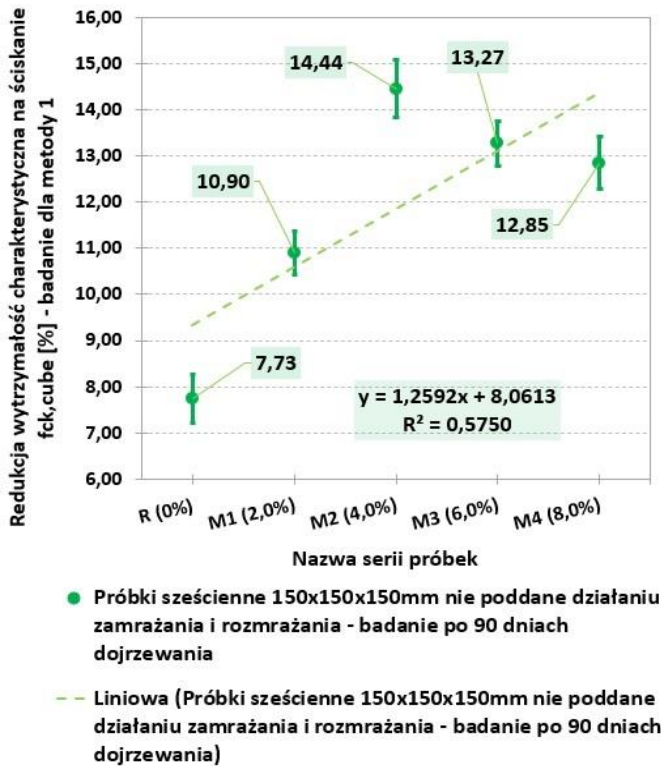
Wyniki badań wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ (redukcja $f_{ck,cube}$ w funkcji redukcji masy złuszczonej po 150 cyklach F-T) przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Wyniki badań wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek sześciennych (metoda nr 1, wykres zależności wytrzymałości $f_{ck,cube}$ w funkcji redukcji masy złuszczonej po 150 cyklach F-T w komorze zamrażalniczej) [opracowanie własne]

Zredukowana wartość $f_{ck,cube}$ spełniała warunek mrozoodporności (maksymalna wartość spadku $f_{ck,cube}$ do $-20,0\%$ wartości $f_{ck,cube}$ próbek serii referencyjnej).

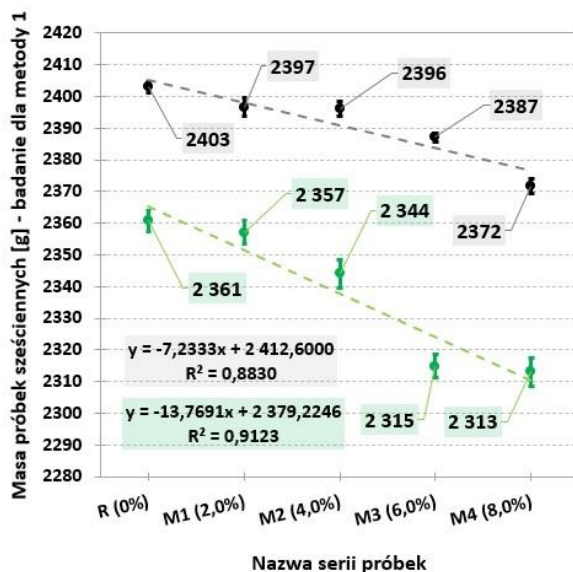
Wyniki wartości redukcji wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Wyniki redukcji wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek sześciennych (metoda 1, wykres zależności redukcji wytrzymałości $f_{ck,cube}$ w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szklanego grupy frakcji 0/63 μm) [opracowanie własne]

Przeprowadzone badania mrozoodporności zewnętrznej dla 150 cykli F-T wykazały redukcję średnich wartości masy próbek sześciennych. Największe ubytki masy określono dla próbek serii M3 i M4 równe odpowiednio $-3,02\%$ i $-2,47\%$ (mrozoodporność badana metodą nr 1).

Wyniki wartości masy referencyjnej próbek poddanych modyfikacji materiałowej (badanych metodą nr 1, próbki nasycone wodą) przedstawiono na rysunku 7.

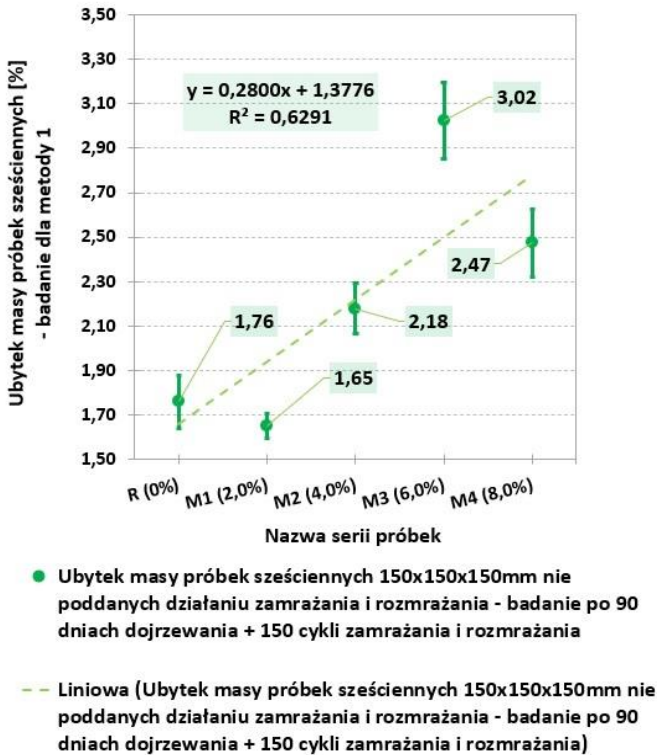


- Masy próbek sześciennych 150x150x150mm nie poddane działaniu zamrażania i rozmrażania - badanie po 90 dniach dojrzewania + 150 cykli zamrażania i rozmrażania
- Masy próbek sześciennych 150x150x150mm poddane działaniu zamrażania i rozmrażania - badanie po 90 dniach dojrzewania + 150 cykli zamrażania i rozmrażania
- - Liniowa (Masy próbek sześciennych 150x150x150mm nie poddane działaniu zamrażania i rozmrażania - badanie po 90 dniach dojrzewania + 150 cykli zamrażania i rozmrażania)
- - Liniowa (Masy próbek sześciennych 150x150x150mm poddane działaniu zamrażania i rozmrażania - badanie po 90 dniach dojrzewania + 150 cykli zamrażania i rozmrażania)

Rysunek 7. Wyniki badań wartości redukcji masy referencyjnej próbek sześciennych (metoda nr 1, wykres zależności redukcji masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm) [opracowanie własne]

Najmniejsze średnie wartości ubytku masy wykazały próbki referencyjne oraz serii M1, tj. modyfikowane domieszką porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego w ilości 2,0% masy układu ekospoiw. Wartość redukcji masy dla próbek serii R i M1 wyniosła odpowiednio $-1,76 \pm 0,12\%$ i $-1,65 \pm 0,06\%$ (badanie metodą nr 1).

Wyniki badań procentowej redukcji wartości masy referencyjnej po badaniu mrozoodporności metodą nr 1 przedstawiono na rysunku 8.

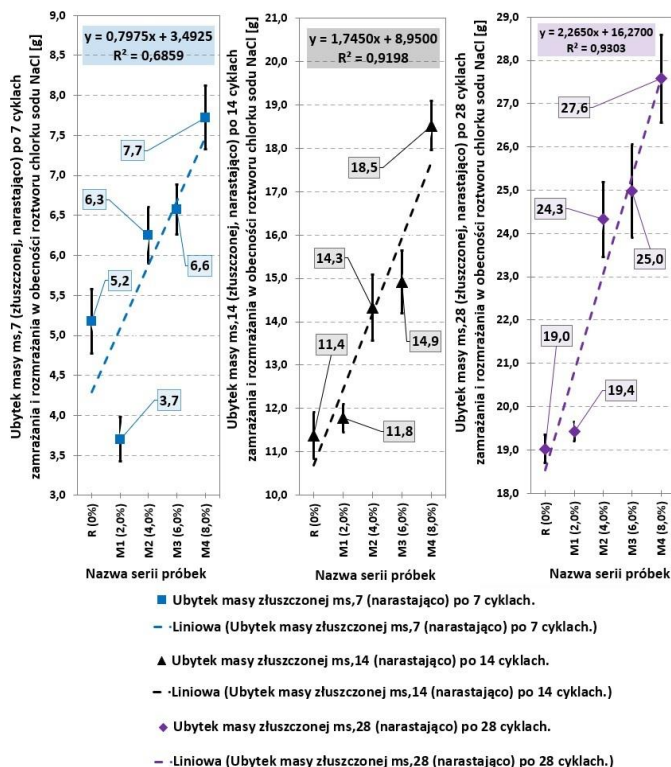


Rysunek 8. Wyniki badań procentowej redukcji wartości masy referencyjnej próbek sześciennych (metoda nr 1, wykres zależności procentowej redukcji masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm) [opracowanie własne]

Obecność roztworu zamrażalniczego NaCl wpłynęła na destrukcję powierzchniową ciętych próbek ekobiokompozytu cementowego (badanie mrozoodporności metodą nr 2). Określono wartości złuszczenia materiału $m_{s,n}$ (gdzie n stanowi 7, 14, 28, 42 i 56 cykli F-T) w danym cyklu badawczym oraz całkowitą masę wykruszoną w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni poddanej działaniu chlorku sodu.

Wyniki badań procentowej redukcji wartości masy złuszczonej po badaniu mrozoodporności metodą nr 2 przedstawiono na rysunku 9.

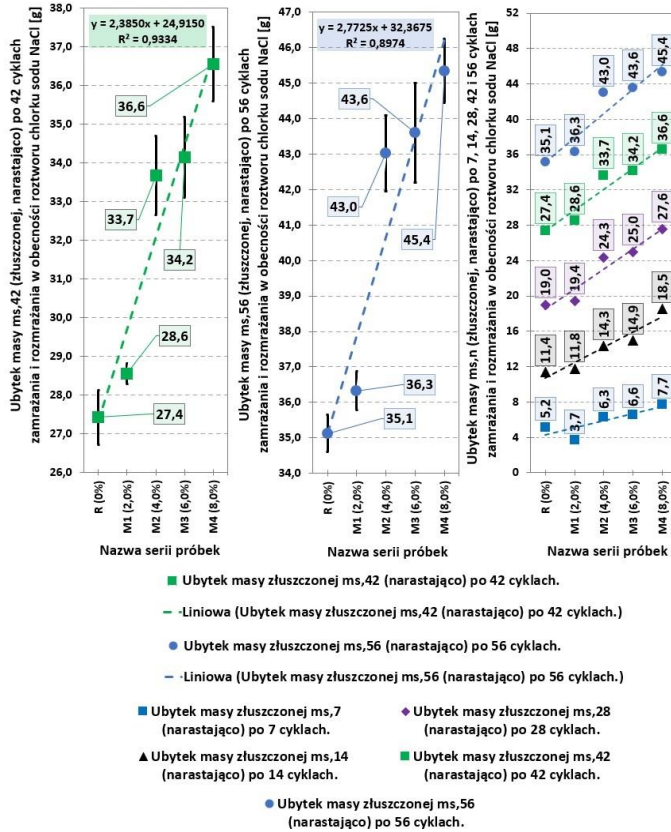
*Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego
na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych*



Rysunek 9. Wyniki badań redukcji wartości masy złuszczonej próbek ciętych (metoda nr 2, wykres zależności redukcji masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm , wartości $m_{s,7}$, $m_{s,14}$ i $m_{s,28}$ [g]) [opracowanie własne]

Wartości redukcji złuszczeń masy po 56 cyklach F-T w obecności roztworu NaCl dla próbek serii R, M1, M2, M3 i M4 wyniosły odpowiednio: $35,1 \pm 0,5$ g; $36,3 \pm 0,5$ g; $43,0 \pm 1,1$ g; $43,6 \pm 1,4$ g oraz $45,4 \pm 0,9$ g (wartości końcowe przy sumowaniu mas dla wszystkich cykli badawczych).

Wyniki badań procentowej redukcji wartości masy złuszczonej po badaniu mrozoodporności metodą nr 2 oraz zbiorcze wyniki mrozoodporności powierzchniowej przedstawiono na rysunku 10.

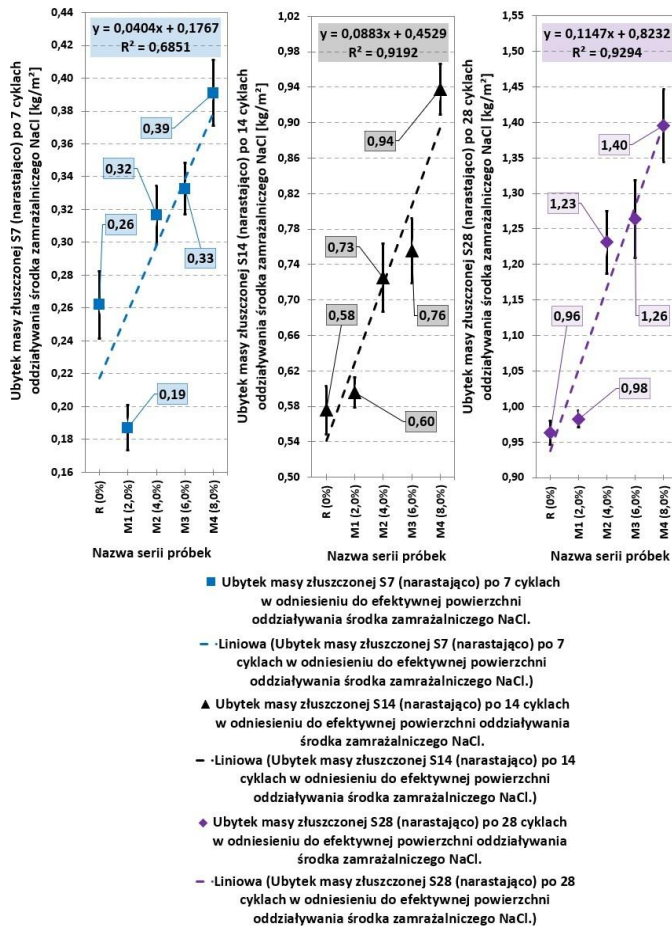


Rysunek 10. Wyniki badań redukcji wartości masy złuszczonej próbek ciętych (metoda nr 2, wykres zależności redukcji masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm , wartości $m_{s,42}$, $m_{s,56}$ [g]) [opracowanie własne]

Największe wartości masy złuszczonej S_n wykazały próbki cięte serii M3 i M4 po 42 i 56 cyklach F-T w obecności roztworu NaCl (wyniki badań wartości S_{42} i S_{56}). Wyznaczono całkowite ubytki masy złuszczonej przypadającej na 1 m^2 powierzchni, tj. wartości S_{42} i S_{56} odpowiednio: $1,73 \pm 0,05 \text{ kg/m}^2$ i $2,21 \pm 0,07 \text{ kg/m}^2$ (seria M3) oraz $1,85 \pm 0,05 \text{ kg/m}^2$ i $2,30 \pm 0,05 \text{ kg/m}^2$ (seria M4).

Wyniki badań wartości masy złuszczonej przypadającej na 1 m^2 powierzchni (badanie mrozoodporności metodą nr 2) przedstawiono na rysunku 11.

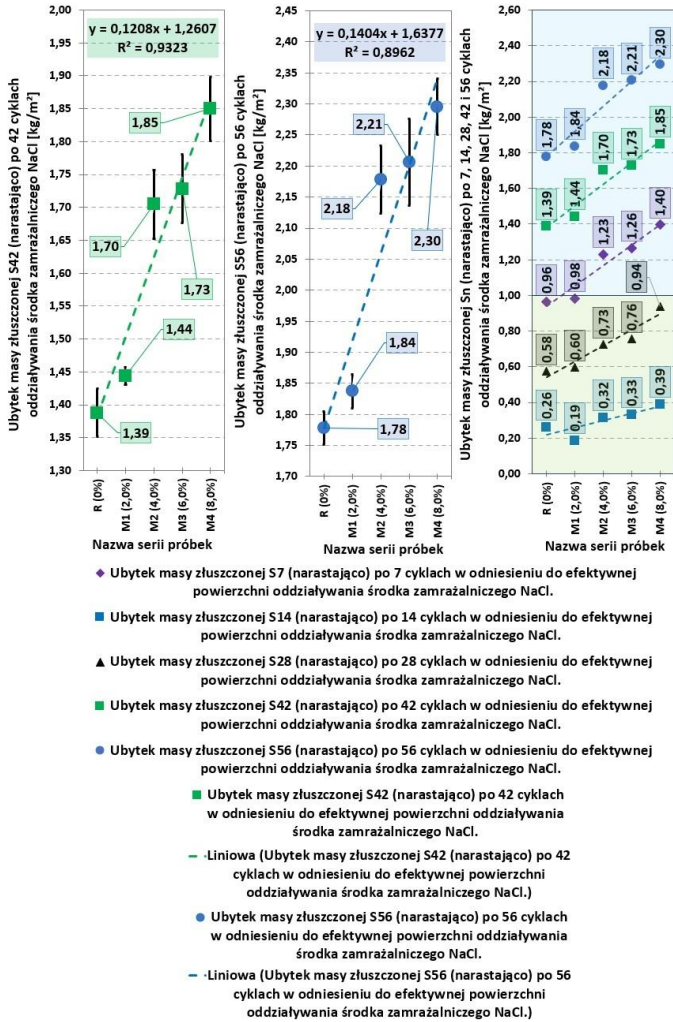
Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego
na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych



Rysunek 11. Wyniki badań wartości masy zruszczonej próbek ciętych przypadającej na 1 m² powierzchni (metoda nr 2, wykres zależności masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm, wartości S₇, S₁₄ i S₂₈ [kg/m²]) [opracowanie własne]

Najmniejsze wartości ubytków zruszczonej masy S₄₂ i S₅₆ odnotowano dla ciętych próbek serii R i M1 odpowiednio: 1,39 ± 0,04 kg/m² i 1,78 ± 0,03 kg/m² oraz 1,44 ± 0,01 kg/m² i 1,84 ± 0,03 kg/m².

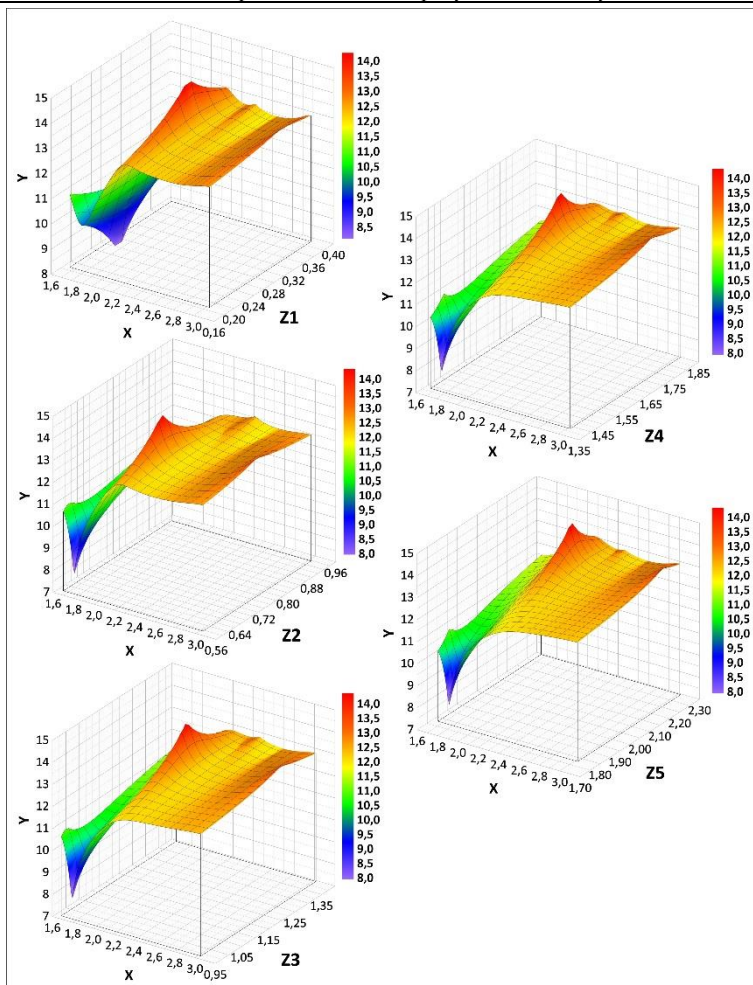
Wartości pojedyncze oraz zbiorcze wyników badań mrozoodporności badanych metodą 2 (S₇, S₁₄, S₂₈, S₄₂ i S₅₆), tj. masy zruszczonej przypadającej na 1 m² powierzchni przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Wyniki badań wartości masy zruszczonej próbek ciętych przypadającej na 1 m² powierzchni (metoda nr 2, wykres zależności masy w funkcji procentowej zawartości domieszki/dodatku pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm, wartości S₄₂ i S₅₆ [kg/m²]) [opracowanie własne]

Sporządzono wykresy powierzchniowe 3D określające wartości procentowej redukcji wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji procentowej redukcji masy zruszczonej dla badania mrozodporności według metody nr 1 i 2.

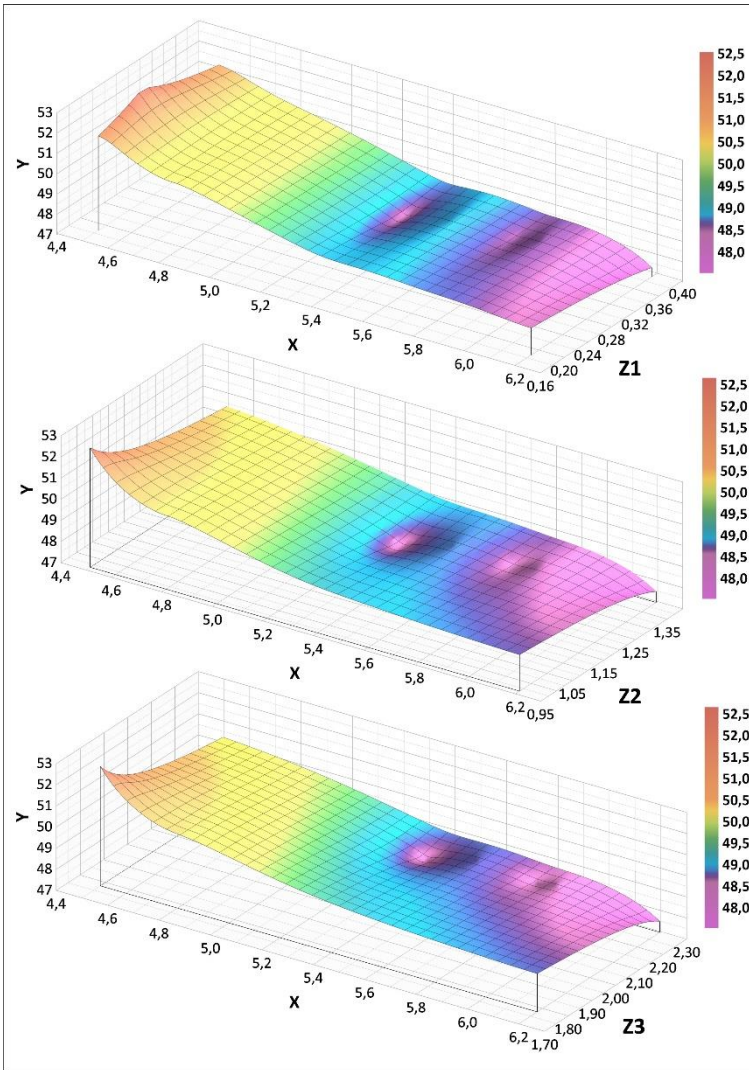
Zbiornicze wykresy powierzchniowe 3D przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Wykresy powierzchniowe przedstawiające wartości procentowej redukcji wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji procentowej redukcji masy złuszczonej (metoda nr 1) i całkowitej masy złuszczonej przypadającej na 1 m^2 powierzchni w badaniu w obecności roztworu NaCl (metoda nr 2) [opracowanie własne]

Opis osi wykresów 3D dla rysunku 13: oś X – redukcja masy złuszczonej po 150 cyklach F-T [%], oś Y – redukcja wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ [%], osie: Z1, Z2, Z3, Z4 i Z5 – redukcja złuszczonej masy (S_7 , S_{14} , S_{28} , S_{42} i S_{56}) dla 7, 14, 28, 42 i 56 cykli rozmrażania i rozmrażania w obecności NaCl [kg/m^2].

Zależność wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji procentowej zawartości porów powietrznych oraz ubytku złuszczonej masy przypadającej na 1 m^2 powierzchni poddanej działaniu roztworu chlorku sodu przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Wykresy powierzchniowe 3D. Zależność wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji procentowej zawartości porów powietrznych i ubytku złuszczonej masy w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni poddanej działaniu roztworu NaCl (metoda nr 2) [opracowanie własne]

Opis osi wykresów 3D dla rysunku 14: oś X – procentowa zawartość porów powietrznych ($A < 300 + A > 300$) [%], oś Y – wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie próbek sześciennych $f_{ck,cube}$ [MPa], osie Z1, Z2 i Z3 – ubytek złuszczonej masy w odniesieniu do 1 m^2 powierzchni (S_7 , S_{28} , i S_{56}) dla 7, 28 i 56 cykli rozmrażania i rozmrażania w obecności roztworu NaCl [kg/m^2].

Wartości odczytanych wyników badań poddano analizie z wykorzystaniem statystyki opisowej (wytrzymałość $f_{ck,cube}$, masa złuszczonej $m_{s,n}$ i S_n dla metody badawczej nr 1 i 2).

Podstawowe wartości statystyk opisowych mierzonych wielkości na rysunkach 15 i 16.

*Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego
na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych*

		Statystyki opisowe mierzonych wielkości																										
		Bł. std. (Kurtoza)	Kurtoza	Bł. std. (Skośność)	Skośność	Standard. (Błąd)	Wsp. zm.	P. ufności odch. std. (+95,0%)	P. ufności odch. std. (-95,0%)	Odch. std.	Wariancja	Kwartyl. (Rozstęp)	Rozstęp	Górny (Kwartyl.)	Dolny (Kwartyl.)	Maksimum	Minimum	Mediana	Harmon. (Średnia)	Geometr. (Średnia)	Średnia Winsora (5,0%)	Średnia przycięta (5,0%)	Ufność (95,0%)	Ufność (-95,0%)	Średnia			
Rodzaj badania	Badanie	Modyfikacja		R (0%)	57,1	55,6	58,6	57,1	57,1	57,0	56,8	55,7	59,7	56,1	57,4	4,0	1,3	2,0	1,4	0,9	3,5	2,5	0,6	1,6	0,8	3	1,7	
		M1 (2,0%)		56,7	55,3	58,0	56,7	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,3	55,3	58,5	55,7	57,8	3,2	2,1	1,6	1,3	0,8	3,1	2,3	0,5	0,6	0,8	-2
Wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie $f_{ck,cube}$ sześciennych 150x150x150mm	Przed cyklami zamrażania i rozmrażania	M2 (4,0%)		56,6	54,8	58,3	56,6	56,5	56,5	57,2	54,3	58,1	54,8	57,9	3,8	3,1	2,8	1,7	1,0	4,1	2,9	0,7	-0,6	0,8	-2	1,7		
		M3 (6,0%)		55,9	54,6	57,3	55,9	55,9	55,9	55,9	56,0	54,2	57,8	54,9	56,8	3,6	1,9	1,7	1,3	0,8	3,2	2,3	0,5	0,1	0,8	-1	1,7	
		M4 (8,0%)		54,5	52,9	56,1	54,5	54,5	54,5	54,5	53,0	56,8	53,0	55,4	56,8	3,2	2,4	2,4	1,6	1,0	3,8	2,8	0,6	0,4	0,8	-1	1,7	
		R (0%)		52,7	50,8	54,5	52,7	52,6	52,6	52,6	50,8	55,9	51,3	53,0	51,3	53,0	5,1	1,7	3,3	1,8	1,1	4,4	3,4	0,7	1,3	0,8	2	1,7
		M1 (2,0%)		50,5	48,4	52,6	50,5	50,5	50,4	50,3	48,2	53,9	49,0	51,3	46,3	50,3	5,2	4,0	4,5	2,1	1,3	5,2	4,4	0,9	0,0	0,8	-2	1,7
		M2 (4,0%)		48,4	46,2	50,6	48,4	48,4	48,4	48,3	48,4	45,9	51,1	46,3	50,3	52,4	5,2	4,0	4,5	2,1	1,3	5,2	4,4	0,9	0,0	0,8	-2	1,7
	Po cyklach zamrażania i rozmrażania	M3 (6,0%)		48,5	45,2	51,9	48,5	48,5	48,4	48,4	47,8	44,6	53,0	46,4	51,5	8,4	5,1	10,1	3,2	2,0	7,8	6,6	1,3	0,4	0,8	-1	1,7	
		M4 (8,0%)		47,5	44,8	50,3	47,5	47,5	47,4	48,6	43,7	50,1	44,8	49,3	44,8	49,3	6,4	4,5	6,8	2,6	1,6	6,4	5,5	1,1	-0,8	0,8	-1	1,7
		R (0%)		2403	2398	2408	2403	2403	2403	2403	2397	2410	2399	2406	2406	13	7	24	5	3	12	0,2	2,0	0,2	0,8	-1	1,7	
		M1 (2,0%)		2397	2388	2405	2397	2397	2397	2394	2387	2409	2392	2404	2404	22	12	67	8	5	20	0,3	3,4	0,7	0,8	-1	1,7	
		M2 (4,0%)		2396	2390	2403	2396	2396	2396	2397	2386	2404	2393	2400	2400	18	7	39	6	4	15	0,3	2,5	-0,7	0,8	1	1,7	
		M3 (6,0%)		2387	2383	2391	2387	2387	2387	2388	2382	2392	2383	2389	2389	10	6	15	4	2	9	0,2	1,6	-0,3	0,8	-1	1,7	
Masa próbek sześciennych 150x150x150mm	Po cyklach zamrażania i rozmrażania	M4 (8,0%)		2372	2365	2378	2372	2372	2372	2372	2363	2382	2368	2374	19	6	41	6	4	16	0,3	2,6	0,5	0,8	1	1,7		
		R (0%)		2361	2351	2370	2361	2361	2361	2361	2357	2352	2375	2354	2368	22	15	82	9	6	22	0,4	3,7	0,9	0,8	-1	1,7	
		M1 (2,0%)		2357	2346	2368	2357	2357	2357	2354	2346	2375	2352	2362	2362	29	10	102	10	6	25	0,4	4,1	1,1	0,8	1	1,7	
		M2 (4,0%)		2344	2331	2357	2344	2344	2344	2346	2324	2358	2338	2351	2351	34	13	144	12	7	29	0,5	4,9	-0,8	0,8	0	1,7	
		M3 (6,0%)		2315	2304	2325	2315	2315	2315	2315	2307	2331	2308	2323	2323	24	16	98	10	6	24	0,4	4,0	1,1	0,8	-1	1,7	
		M4 (6,0%)		2313	2301	2325	2313	2313	2313	2313	2296	2327	2306	2325	2325	30	19	133	12	7	28	0,5	4,7	-0,1	0,8	-1	1,7	

Rysunek 15. Statystyki opisowe mierzonych wielkości: wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie $f_{ck,cube}$, redukcja masy zżuszczonej (metoda nr 1) [opracowanie własne]

6. Dyskusja

Wykonano przegląd literatury naukowej w zakresie modyfikacji materiałowej mikrostruktury betonu cementowego mrozoodpornego. Stwierdzono brak publikacji poruszających problematykę wpływu pyłów odpadowych lub porecyklingowych na mrozoodporność kompozytów z matrycami cementowo-żuźłowymi. Odniesiono się do artykułów dotyczących modyfikacji składów betonów domieszką/dodatkiem włókien hybrydowych lub składnikami drobnodziarnistymi o właściwościach absorbujących.

Badania własne wykazały redukcję masy złuszczonej oraz wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ ekobiokompozytu cementowego dla modyfikacji M1, M2, M3 i M4 (rys. 9-12). Trend spadku w zakresie wytrzymałości mechanicznej ($f_{ck,cube}$ i f_{cf2} – wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu czteropunktowym 4P) uzyskali naukowcy publikacji w zakresie modyfikacji mieszanek betonowych dodatkiem proszków typu PAM (*powder absorbing materials*) [46]. Badaniu podlegały próbki sześciennie 100 x 100 x 100 mm i 150 x 150 x 150 mm oraz belkowo-tarczowe 100 x 100 x 400 mm zawierające w składach tlenek żelaza(III) Fe_2O_3 (serie: Fe5, Fe10 i Fe15), węgiel krzemu SiC (serie: SiC5, SiC10 i SiC15) lub proszek grafitowy (serie: G5, G10 i G15). Składniki absorbujące (Fe_2O_3 , SiC i G) dozowano w ilościach 5,0; 10,0 i 15,0% masy spoiwa cementowego. Główny cel Wang Z. i zespołu naukowego dotyczył opracowania składów innowacyjnych wyrobów betonowych odladzanych ogrzewaniem mikrofalowym (kompozyty mrozoodporne z nanoporowatą strukturą wewnętrzną). Zastosowano dodatki proszkowe Fe_2O_3 (5/15 μm), SiC (5/10 μm) i grafitu (G) frakcji 5/20 μm . Uzyskano zawartość procentową nanoporów powietrznych w mikrostrukturze betonu w zakresie 31-40%, przeważały nanopory średnicy 35-64 nm dla każdej modyfikacji materiałowej. Największe złuszczenia matrycy cementowej Wang Z. wraz z zespołem naukowym odnotowali dla betonu z dodatkiem Fe_2O_3 w ilości 5,0% i 10,0% masy cementu (redukcja masy w zakresie 4,0-4,5% dla 200 cykli F-T, $f_{ck,cube}$ w zakresie 29-35 MPa) oraz dla grafitu (G) dozowanego w ilości 15,0% masy cementu (redukcja masy równa 4,0% dla 100 cykli F-T, $f_{ck,cube}$ w zakresie 20-29 MPa) [46]. Główną przyczynę redukcji wartości $f_{ck,cube}$ i f_{cf2} stanowiły nanopory powietrzne w strefie przejściowej matryca-kruszywo, imperfekcje (pory) ciągłości mikrostruktury oraz mikrozarysowania i mikropęknięcia matrycy cementowej (dodatek Fe_2O_3 lub grafitu). Zależność spadkową masy (zakres: 1,65-3,02%) i wytrzymałości $f_{ck,cube}$ (zakres: 7,73-13,27%) uzyskano również dla badań własnych (rys. 9-14). Główne przyczyny redukcji masy i wartości $f_{ck,cube}$ wynikały z obecności negatywnych makroporów powietrznych ($A > 300 \mu m$) nierównomiernie rozmieszczonych w mikrostrukturze matrycy cementowo-żuźłowej (mikropory niewpływające na przerywanie sieci przestrzennej kapilar). Dodatek porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego obniżył urabialność oraz wydłużył czas zagęszczania mechanicznego ekobiomieszanki, uzyskano zwiększoną wartość wodożądności stosu okruszowego (opis w podrozdziale nr 7).

Zagadnienie wpływu domieszki włókien hybrydowych na mrozoodporność betonu poruszyli Xia D. wraz z zespołem naukowym w publikacji dotyczącej charakterystyki uszkodzeń fibrokompozytów cementowych HFRP [47]. Skład referencyjny fibrobetonu HFRP zawierał cement portlandzki 42,5; popiół lotny, kruszywo drobne naturalne, kruszywo grube łamane frakcji 5/20 mm oraz superplastyfikator (kwas polikarboksylowy o stężeniu procentowym 20%). Zbrojenie rozproszone stanowiły włókna polipropylenowe PF (długość: 12 mm) oraz stalowe SF (długość: 30 mm) dozowanych

w ilościach 0,1% (PF) oraz 0,8 i 1,2% (SF) objętości fibrobetonu. Zakres badań dotyczył wytrzymałości mechanicznej (wartość $f_{ck,cube}$ i f_{cf2}), względnego dynamicznego modułu sprężystości (RDEM) oraz ubytków masy złuszczonej dla badania mrozoodporności w obecności roztworu zamrażalniczego w zakresie 25-250 cykli F-T (3,5% NaCl + 3,5% Na₂SO₄) [47]. Największe wartości redukcji masy wykazały próbki referencyjne. Najmniejszą redukcję $f_{ck,cube}$ określono dla próbek zawierających mieszankę włókien SF-PF (zakres: 65-40 MPa dla 50-200 cykli F-T). Zaobserwowano efekt „mostkowania” zarysowań wewnętrznych matrycy cementowej (ograniczenie wykruszeń krawędzi próbek). Dodatek mieszanki włókien hybrydowych SF-PF redukował powstawanie mikroporów w strukturze betonu. Czynniki umożliwiające porównanie wyników badań własnych oraz opisanych przez Xia D. wraz z zespołem naukowym, stanowiły pory powietrzne generowane w procesie dozowanego dodatku. Modyfikacja dodatkiem pyłu szkła ołowiowego wpłynęła na wzrost objętości negatywnych makroporów powietrznych ($A > 300 \mu\text{m}$) oraz na wzrost wodożądności ekobiomieszanki (obniżenie urabialności ekobiomieszanki).

7. Podsumowanie

Modyfikacja materiałowa mikrostruktury ekobiokompozytu cementowego dodatkiem porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego wpłynęła na zmiany w zakresie:

- właściwości reologicznych próbek ekobiomieszanek cementowych:
 - obniżenie klasy konsystencji z S3 na S2 (redukcja wartości opadu stożka pomiarowego z rzeczywistej wartości $130 \pm 30 \text{ mm}$ do $70 \pm 20 \text{ mm}$),
 - spadek urabialności składników po wprowadzeniu efektywnej wody zarobowej wodociągowej i odzyskanej (wydłużenie o dodatkowe $25 \pm 10 \text{ s}$ czasu mechanicznego zagęszczania próbek umieszczonych w formach poliuretanowych),
 - wzrost dozowania superplastyfikatora z wartości $0,550 \pm 0,005\%$ do $0,620 \pm 0,005\%$ masy układu ekospoiva cementowo-żużlowego (stała wartość masy plastyfikatora i domieszki napowietrzającej),
 - wyeliminowanie zjawiska *bleedingu* zaczynu spoiwowego do górnych warstw ekobiomieszanki cementowej (brak zjawiska migracji zaczynu do wierzchniej warstwy ekobiomieszanki na etapie mechanicznego zagęszczania).
- mikrostruktury wewnętrznej stwardniałego ekobiokompozytu cementowego:
 - wzrost procentowej zawartości pozytywnych mikroporów powietrznych $A < 300 \mu\text{m}$ z wartości $1,0 \pm 0,1\%$ do $1,7 \pm 0,1\%$ wynikającej z użycia domieszki napowietrzającej,
 - wzrost procentowej zawartości negatywnych makroporów powietrznych $A > 300 \mu\text{m}$ z wartości $4,4 \pm 0,1\%$ do $5,1 \pm 0,1\%$ wynikającej z obniżenia urabialności ekobiomieszanki cementowej.
- mrozoodporności stwardniałego ekobiokompozytu cementowego:
 - spadek wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ dla wszystkich procentowych modyfikacji materiałowych, wynikający z obecności negatywnych makroporów powietrznych nierównomiernie rozmieszczonych w objętości matrycy spoiwowej (metoda nr 1),
 - przekroczony dopuszczalny ubytek masy złuszczonej odniesiony względem 1 m^2 powierzchni materiału w przypadku badania mrozoodporności w obecności środka zamrażalniczego (metoda nr 2),

- spadek przyczepności matrycy spoiwowej do powierzchni ziaren granulatu szkła sodowo-wapniowego (odpryski masy na ziarnach szklanych frakcji 4,0/8,0 mm otoczonych pyłem szkła ołowiowego dozowanym w ilości 8,0% masy układu spoiw hydraulicznych).

Dodatek porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego grupy frakcji 0/63 μm wpłynął na obniżenie wartości wytrzymałości mechanicznej ($f_{ck,cube}$) dla próbek referencyjnych (seria R), jak i modyfikowanych (serie M1, M2, M3 i M4). Przyczyna spadku wartości $f_{ck,cube}$ wynikała z obecności makroporów powietrznych $A > 300 \mu\text{m}$, powstałych w wyniku spadku urabialności (przerwanie ciągłości mikrostruktury wewnętrznej jako imperfekcji materiałowych stwardniałego ekobiokompozytu).

Wszystkie modyfikacje materiałowe próbek sześciennych porecyklingowym składnikiem nie spełniły wymagań stawianych dla kompozytów mrozoodpornych dla metody nr 2 (zastosowanie roztworu chlorku sodu). Przekroczono graniczne wartości złuszczeń powierzchniowych powyżej wartości 1,0 kg/m^2 (pojedyncze wartości wyników $>1,5 \text{ kg}/\text{m}^2$, niespełnienie wymagań dla kategorii mrozoodporności FT1 i FT2). Próbki spełniły wymagania normowe dla metody nr 1 (brak roztworu chlorku sodu), tj. ubytek masy złuszczonej poniżej 5,0% w odniesieniu do masy próbek serii R oraz redukcja wartości $f_{ck,cube}$ nieprzekraczająca 20,0% wytrzymałości $f_{ck,cube}$ próbek referencyjnych.

Literatura

1. Dong X., Yu T., Zhang Q., Bui T.Q., *Multiscale freezing-thaw in concrete: A numerical study*, Composite Structures, 309, 2023, 116758.
2. Wang J., Fan Y., Che Z., Zhang K., Niu D., *Study on the durability of eco-friendly recycled aggregate concrete with supplementary cementitious materials: The combined action of compound salt solution of MgSO_4 , Na_2SO_4 , and NaCl and dry-wet cycles*, Construction and Building Materials, 377, 2023, 131149.
3. Dai J., Wang Q., Zhang B., *Frost resistance and life prediction of equal strength concrete under negative temperature curing*, Construction and Building Materials, 396, 2023, 132278.
4. Lian S., kun Zheng, Zhao Y., Bi J., Wang C., Yan sen Huang, *Investigation the effect of freeze-thaw cycle on fracture mode classification in concrete based on acoustic emission parameter analysis*, Construction and Building Materials, 362, 2023, 129789.
5. Zhang Z., Zhang H., Zhu K., Tang Z., Zhang H., *Deterioration mechanism on Micro-structure of unsaturated polyester resin modified concrete for bridge deck pavement under salty Freeze-thaw cycles*, Construction and Building Materials, 368, 2023, 130366.
6. Bai W., Song Z., Yuan C., Guan J., Xie C., Huang H., Ma Y., *Study on mechanical properties and damage mechanism of recycled concrete containing silica fume in freeze-thaw environment*, Construction and Building Materials, 375, 2023, 130872.
7. Tian Y., Guo W., Wang W., Wang B., Zhang P., Zhao T., *Influence of organic corrosion inhibitors on steel corrosion in concrete under the coupled action of freeze-thaw cycles and chloride attack*, Construction and Building Materials, 368, 2023, 130385.
8. Zhang B., Yan B., Li Y., *Study on mechanical properties, freeze-thaw and chlorides penetration resistance of alkali activated granulated blast furnace slag-coal gangue concrete and its mechanism*, Construction and Building Materials, 366, 2023, 130218.
9. Ta Y., Minagawa H., Takahashi H., Takahashi K., Miyamoto S., Hisada M., *Durability enhancement mechanism of mortar using blast furnace slag fine aggregate against combined deterioration of frost and salt damage*, Construction and Building Materials, 367, 2023, 130237.

10. Wang Y., Xiao R., Hu W., Jiang X., Lu H., Huang B., *Influences of admixture combinations on the formation and stability of air bubbles in fresh cementitious materials*, Journal of Building Engineering, 76, 2023, 107264.
11. Wang Y., Xiao R., Lu H., Hu W., Jiang X., Huang B., *Effect of curing conditions on the strength and durability of air entrained concrete with and without fly ash*, Cleaner Materials, 7, 2023, 100170.
12. Yang Y., Zhu H., Chen D., *Influence of the coarse aggregates size on the frost resistance in normal and polycarboxylate mixed concrete*, Journal of Building Engineering, 76, 2023, 107031.
13. Chen Z., Liu Y., Wang M., Zhang B., Wang W., *Effect of coarse aggregate grading optimization on temperature, thermal stress and compressive strength of carbon fiber-reinforced concrete by ohmic heating curing*, Journal of Building Engineering, 66, 2023, 105882.
14. Strona internetowa: <https://www.lafarge.pl/cement-cem-iic-mv-ll-325-r-do-infrastruktury> [data dostępu: 09.08.2023].
15. PN-EN 1008:2004, *Woda zarobowa do betonu – specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu*, Polski Komitet Normalizacyjny.
16. Strona internetowa: <https://www.atlas.com.pl/produkt/atlas-fortiair-os-100-349-1737/> [data dostępu: 09.08.2023].
17. Strona internetowa: <https://www.atlas.com.pl/produkt/atlas-fortis-pl-420-347-1632/> [data dostępu: 09.08.2023].
18. Strona internetowa: <https://www.atlas.com.pl/produkt/atlas-primo-lg-436-346-1740/> [data dostępu: 09.08.2023].
19. Strona internetowa: <https://gardengrit.pl> [data dostępu: 09.08.2023].
20. Strona internetowa: <https://pph-rewa.pl/produkt/kolby-kukurydzy/> [data dostępu: 09.08.2023].
21. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowych granulowanych łupin orzecha oraz kolb kukurydzy na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych i betonów*, [w:] *Nauki ścisłe i przyrodnicze – przegląd wybranych zagadnień*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-67104-13-5, s. 158-177.
22. Łasica W., Małek M., *Kompozyt cementowo-szklany modyfikowany metalowymi materiałami odpadowymi*, [w:] *Wybrane zagadnienia z zakresu nanotechnologii, inżynierii materiałowej oraz termodynamiki*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-66489-95-0, s. 142-158.
23. Łasica W., Małek M., *Kompozyt cementowo-szklany jako sposób wykorzystania szkła odpadowego*, [w:] *Współczesne problemy ochrony środowiska – wybrane aspekty*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-66489-86-8, s. 60-79.
24. Łasica W., Małek M., *Wpływ domieszki biopolimerowej na bazie skrobi na właściwości mieszanek oraz stwardniałych kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 241-266.
25. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku mączki szklanej oraz odpadowego kordu tekstylnego na wytrzymałość mechaniczną i właściwości cieplne kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania I perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 211-240.
26. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku pyłu szklanego odpadowego na wytrzymałość mechaniczną i właściwości cieplne kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Ochrona*

- środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 188-210.
27. Łasica W., Małek M., *Zastosowanie stłuczki szklanej w kompozytach na spoiwie cementowym oraz w betonach*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 167-187.
 28. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowych mikrowłókien bambusa zwyczajnego na wytrzymałość mechaniczną oraz parametry cieplne kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-58-6, s. 108-135.
 29. Łasica W., Małek M., *Wpływ domieszki odpowietrzającej na właściwości mieszanek oraz stwardniałych kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-58-6, s. 136-157.
 30. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowego pyłu polifluorku winylidenu (PVDF) na wytrzymałość mechaniczną oraz parametry cieplne ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-58-6, s. 158-183.
 31. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowego pyłu polimetakrylanu metylu (PMMA) na wytrzymałość mechaniczną oraz parametry cieplne ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-58-6, s. 184-212.
 32. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowego pyłu polieteroeteroketonowego (PEEK) na wytrzymałość mechaniczną oraz parametry cieplne ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-58-6, s. 213-238.
 33. Łasica W., Małek M., *Wpływ odpadowego pyłu politetrafluoroetylenowego na wytrzymałość mechaniczną i parametry cieplne ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju. Tom 2*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., s. 96-122, Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-64-7.
 34. Łasica W., *Wpływ dodatku odpadowych wiórów stalowych na wartości modułu Young'a ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju. Tom 3*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2023, ISBN 978-83-67104-75-3, s. 52-75.
 35. Łasica W., *Wpływ domieszki odpadowych włókien kokosowych na wytrzymałość mechaniczną i parametry cieplne ekokompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Wykorzystanie roślin w kosmetologii, medycynie i farmacji. Tom 2*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2023, ISBN 978-83-67104-74-6, s. 135-161.
 36. Małek M., Kluczyński J., Łasica W., Jackowski M., Szachogłuchowicz I., Łuszczek J., Torzewski J., Grzelak K., *Performance Properties of Cement-Glass Composite Bricks (CGCB) with Additively Manufactured (AM) Polymeric Scaffolding*, *Materials* 2023, 16, 1909.
 37. Małek M., Grzelak K., Łasica W., Jackowski M., Kluczyński J., Szachogłuchowicz I., Torzewski J., Łuszczek J., *Cement-glass composite bricks (CGCB) with interior 3D printed PET-G scaffolding*, *Journal of Building Engineering*, March 2022, 104429.
 38. Małek M., Łasica W., Kadela M., Kluczyński J., Dudek D., *Physical and mechanical properties of polypropylene fibre-reinforced cement-glass composite*, *Materials* 2021, 14, 637.

39. Łasica W., Małek M., Szcześniak Z., Owczarek M., *Characterization of recycled glass-cement composite: mechanical strength*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 4, s. 473-477.
40. Życiński W., Małek M., Jackowski M., Łasica W., Owczarek M., *Study of the workability and mechanical properties of concrete with added ground corncobs*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 4, s. 479-483.
41. PN-EN 206+A2:2021-08, *Beton – Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność*, Polski Komitet Normalizacyjny.
42. PN-B-06265:2022-08, *Beton – Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność – Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08*, Polski Komitet Normalizacyjny.
43. PKN-CEN/TS 12390-9:2017-07, *Badania betonu – Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odładzających – Zluszczenie*, Polski Komitet Normalizacyjny.
44. PN-EN 12390-3:2019-07, *Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badań*, Polski Komitet Normalizacyjny.
45. PN-EN 12390-4:2020-03, *Badania betonu – Część 4: Wytrzymałość na ścislenie – Wymagania dotyczące maszyn wytrzymałościowych*, Polski Komitet Normalizacyjny.
46. Wang Z., Bai E., Ren B., Liu C., Liu J., Huang H., *Microwave heating efficiency and frost resistance of concrete modified with powder absorbing materials*, *Construction and Building Materials*, 379, 2023, 131145.
47. Xia D., Yu S., Yu J., Feng C., Li B., Zheng Z., Wu H., *Damage characteristics of hybrid fiber reinforced concrete under the freeze-thaw cycles and compound-salt attack*, *Case Studies in Construction Materials*, 18, 2023, e01814.

Wpływ dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego na mrozoodporność ekobiokompozytów cementowych

Streszczenie

Temat rozdziału dotyczy wpływu modyfikacji materiałowej w postaci porecyklingowego dodatku pyłu szkła ołowiowego na mrozoodporność stwardniałych ekobiokompozytów z matrycą cementowo-żużlową. Dokonano charakterystyki składników tworzących ekomateriał, tj. ekospoivo niskoemisyjne w postaci cementu CEM II/C-M (V-LL) 32,5R; mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, frakcji i grup frakcji granulatów szkła sodowo-wapniowego oraz porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego. Zawarto opis metodyki projektowania składów ekobiomieszanek cementowych wraz z autorską koncepcją równoległego zastosowania dwóch współczynników aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej k_2 i k_3 . Opisana metoda doboru jakościowego i ilościowego składników uwzględniała rozwiązania proekologiczne, tj. redukcja masy spoiw hydraulicznych wysokoemisyjnych, stosowanie nowej generacji domieszek biopolimerowych na bazie skrobi lub melasy buraczanej. Zmodyfikowana metoda projektowa pozwalała na odstąpienie od stosowania konwencjonalnych kruszyw mineralnych i łamanych na rzeczy wykorzystania granulatów odpadowych i/lub porecyklingowych. Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych w zakresie mrozoodporności wewnętrznej i zewnętrznej określonej przy wykorzystaniu dwóch metod badawczych bez użycia i z użyciem środka odładzającego w postaci 3% chlorku sodu. Próbkę zmodyfikowano dodatkiem pyłu szkła ołowiowego w ilościach 2, 4, 6 i 8% masy układu eko-spoiw. Najmniejsze ubytki masy zluszczonej uzyskały próbki ekobiokompozytu z domieszką pyłu szkła ołowiowego w ilości 2% masy układu ekospoiw. Modyfikacje materiałowe w ilościach 4, 6 i 8% dodatku porecyklingowego pyłu szkła ołowiowego wykazały największe wartości ubytków masy zluszczonej.

Słowa kluczowe: recykling, pył szklany, kompozyt, szkło ołowiowe, mrozoodporność

The influence of post-recycling addition of lead glass powder on the frost resistance of eco-biocomposites with cement

Abstract

The chapter's subject concerns the impact of material modification in the form of post-recycling addition of lead glass dust on the frost resistance of hardened eco-biocomposites with a cementitious-slag matrix. The components of the eco-material were characterized, including low-emission eco-binder in the form of CEM II/C-M (V-LL) 32,5R cement; ground granulated blast furnace slag; fractions and groups of sodium-calcium glass granulate; and post-recycling lead glass dust. The description of the methodology for designing compositions of eco-cementitious blends is presented along with an original concept of parallel application of two activity factors, pozzolanic and/or hydraulic, denoted as k_2 and k_3 . The described method of qualitative and quantitative component selection considered eco-friendly solutions, such as reducing the mass of high-emission hydraulic binders and employing a new generation of biopolymer admixtures based on starch or beet molasses. The modified design method allowed for the substitution of conventional natural mineral aggregates with waste and/or post-recycled aggregates. Laboratory test results regarding internal and external frost resistance are presented, determined using two research methods, both with and without the use of a de-icing agent in the form of 3% sodium chloride. The samples were modified by adding lead glass dust in amounts of 2%, 4%, 6%, and 8% by mass of the eco-binder system. The samples of the eco-biocomposite with 2% lead glass dust addition exhibited the smallest mass loss due to spalling. Material modifications in amounts of 4%, 6%, and 8% of post-recycling lead glass dust addition showed the highest values of mass loss due to spalling.

Keywords: recycling, glass dust, composite, lead glass, frost resistance

Wpływ domieszki mikrowłókien celulozowych na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego badanego metodą Cube-test

1. Wstęp

Mrozoodporność, będąca jedną ze składowych oceny trwałości materiału, często traktowana jest w sposób marginalny na rzecz dążenia do uzyskiwania wysokiej wytrzymałości mechanicznej interpretowanej jako główny wyznacznik jakości współczesnych kompozytów. Każda budowla, niezależnie od lokalizacji, podlega oddziaływaniu czynników agresji środowiskowej wpływającej destrukcyjnie na mikrostrukturę materiału. Powstająca i propagująca korozja wewnętrzna generuje uszkodzenia zbrojenia, co bezpośrednio przekłada się na redukcję nośności i stateczności konstrukcji, powstaje ryzyko zagrożenia bezpieczeństwa użytkowania i ograniczenia dostępności obiektu budowlanego.

Wysoki stopień mrozoodporności materiału (F_x), determinowany liczbą cykli zamrażania i rozmrażania (założony okres eksploatacji konstrukcji wyrażony wskaźnikiem N), osiągnąć można konwencjonalnymi domieszkami napowietrzającymi (AEA, tj. *Air-Entraining Admixture*) wraz z mikrosferami popiołowymi lub polimerowymi. Ciągły postęp w kierunku rozwoju mikroskopii SEM, ATM, nanochemii i nanofizyki, umożliwi poprawną oraz precyzyjną interpretację efektów innowacyjnych modyfikacji materiałowych i/lub chemicznych mikrostruktury, jak również nanostruktury kompozytów.

Współcześnie prowadzone są zaawansowane badania laboratoryjne w zakresie opracowania nowych rozwiązań materiałowych i technologicznych, ukierunkowanych na poprawę trwałości kompozytów konstrukcyjnych. Wyniki badań doświadczalnych jednoznacznie wskazują korzyści związane z wykorzystaniem włókien stalowych i/lub syntetycznych, podnoszących wytrzymałość mechaniczną oraz trwałość pod kątem mrozoodporności, migracji jonów chlorkowych, siarczanowych oraz głębokości strefy karbonatyzacji powierzchni kompozytów [1]. Analizowano warianty receptur piasko-fibrobetonów cementowych (MSC, *Manufactured Sand Concrete*) zbrojonych mikrowłóknami oraz makrowłóknami polipropylenowymi o zmiennej geometrii i procentowej zawartości w składzie kompozytu [2]. Wykazano poprawę wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie oraz na rozciąganie przy rozłupywaniu dla próbek piaskofibrobetonu z optymalnym dozowaniem objętościowym polipropylenowego zbrojenia rozproszonego. Szereg korzyści płynących z wdrożenia zbrojenia rozproszonego do składów kompozytów cementowych, stanowią argument do kontynuowania badań naukowych nad potencjalnym wykorzystaniem włókien poliakrylonitrylowych PANF (fibrokompozyt PANFRC, *Polyacrylonitrile Fiber Reinforced Concrete*) [3-5]. Zaobserwowano trend wzrostowy wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie, rozciąganie przy rozłupywaniu i przy zginaniu dla próbek fibrobetonowych PANFRC badanych po 90 dniach dojrzewania materiału.

¹ waldemarlasic@gmail.com, student energetyki jądrowej i atomistyki, badacz niezależny (Nuclear and Atomic Engineering student, independent researcher).

Przedstawiony powyżej przykład nowego rodzaju zbrojenia rozproszonego stanowi podstawę do dalszej pracy nad uzyskaniem skutecznych rozwiązań modyfikacji materiałowej mikrostruktury wewnętrznej kompozytów o podwyższonej trwałości w rozumieniu mrozoodporności.

Celem pracy jest określenie wpływu domieszki mikrowłókien celulozowych na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego. Zaproponowano rozwiązanie konstrukcyjne w postaci mikrozbroyenia rozproszonego z porecyklingowych mikrowłókien celulozowych długości $L_k = 1,0 \pm 0,2$ mm i średnicy 16 ± 1 μm .

Treść rozdziału zawiera zapis wyrazów „zamrażanie i rozmrażanie” w formie zaczerpniętej z języka angielskiego i skróconej do postaci F-T (*Freezing-Thawing* lub *Freezing-Thaw*).

2. Charakterystyka składników ekobiokompozytu cementowego

Projektowanie matryc ekobiokompozytów w układzie spoiw hydrauliczno-pucolanych umożliwił ekocement portlandzki wieloskładnikowy rodzaju CEM II/C-M(W-LL) 32,5 R. Wartości netto oraz brutto współczynnika potencjału globalnego ocieplenia (GWP, *Global Warming Potential*) przyjęto równe 332 kg(eq)CO₂/tonę oraz 439 kg(eq)CO₂/tonę [6]. Uwzględniono czynniki świadczące o proekologicznej technologii produkcji ekocementu (E-CII/C-M) w obszarze wykorzystania paliw alternatywnych dla wypału klinkieru portlandzkiego stanowiącego 50-64% masy eko-spoiw. Określono początek i koniec czasu wiązania ekocementu odpowiednio na $t_0 = 283 \pm 10$ min i $t_k = 342 \pm 10$ min. Przyjęto parametry fizyko-chemiczno-mechaniczne, tj. wyznaczona gęstość właściwa $\rho = 2,97 \pm 0,05$ g/cm³; gęstość nasypowa $\rho_n = 1,20 \pm 0,30$ g/cm³; wskaźnik wodny (wodożądność) $w_c = 0,300 \pm 0,05$; stałość objętości $v = 0,95 \pm 0,05$ mm; powierzchnia właściwa ziarna 5500 ± 200 cm²/g; SO₃ = 2,48 \pm 0,02%; Cl = 0,026 \pm 0,02%; wartość pH = 12,0 \pm 1,0 (temperatura wody $T_w = 20,0 \pm 0,2$ °C; proporcja wody/cement jako 1 : 2); charakterystyka wielkości ziaren w zakresie 5-30 μm . Średnia wytrzymałość na ściskanie, badana po 2 i 28 dniach dojrzewania, wyniosła $f_{cm,2} = 14,0 \pm 1,0$ MPa oraz $f_{cm,28} = 44,0 \pm 2,0$ MPa.

Skład referencyjny ekobiomieszanek uwzględniał pył krzemionkowy, respirabilny (SF, *Silica Fume*), otrzymany w formie suchej o charakterze koloidu powietrznego (odpad poprodukcyjny krzemu metalicznego oraz stopów krzemu) [7]. Domieszkę pucolaną SF poddano intensywnemu mieszaniu w obecności wody (W) z wykorzystaniem homogenizatora ultradźwiękowego (sonifikator/sonikator z sonotrodą). Otrzymano zawiesinę o proporcji SF : W równą 1 : 2. Przyjęto parametry fizykochemiczne pyłu SF, tj. zawartości amorficznego dwutlenku krzemu SiO₂ $\geq 80\%$ (SiO₂ = 97,3 \pm 1,2%); CaO = 0,09 \pm 0,01%; SO₃ = 0,24 \pm 0,01%; Na₂O = 0,05 \pm 0,04%; K₂O = 0,175 \pm 0,125%; Al₂O₃ = 0,275 \pm 0,225%; Fe₂O₃ = 0,425 \pm 0,375%; gęstość względna $\rho = 2,25 \pm 0,05$ g/cm³; gęstość w stanie nasypowym niezagęszczonym $\rho_n = 400 \pm 30$ kg/m³; powierzchnia właściwa ziaren (BET) 26 ± 3 m²/g; pH = 7,3 \pm 0,7; średnica ziarna $\varphi_z = 150$ nm (wartość średnia).

Zaczyn spoiwowy otrzymano, dozując aktywator reakcji hydratacji w postaci wody efektywnej (w_{eff}) dla założonej klasy konsystencji (S2/S3) ekobiomieszanki w układzie spoiw ekocement-pył krzemionkowy (ECII/C-M+SF) [8]. Zredukowano masę zaprojektowanej wody efektywnej na rzecz wprowadzenia wody porecyklingowej (odzyskanej, w_{odzysk}) z procesów płukania mieszalników do wytwarzania zapraw cementowo-wa-

piennych. Woda odzyskana stanowiła $35 \pm 1\%$ masy całkowitej wody efektywnej ($W_{odzysk} = 0,35 \cdot w_{eff}$). Odseparowano cząstki stałe w postaci stwardniałego zaczynu spoiwowego i drobnych frakcji kruszyw mineralnych przy użyciu zestawu sit przesiewowych o długości nominalnej boku oczek kwadratowych #20 μm , #63 μm i #125 μm . Dokonano oczyszczania wody porecyklingowej z zaczynu spoiwowego w wyniku dwukrotnego przelewania przez zestaw sit z tkaniny drucianej z filtrami membranowymi (typ MCE – mieszane estry celulozy, wielkość porów 5,0 μm).

Poprawę urabialności ekobiomieszkanki oraz ochronę przed korozją biologiczną stwardniałego ekobiokompozytu zapewniono domieszką aktywnego chemicznie wapna hydratyzowanego białego klasy CL90S (gaszone wodą aktywne palone mielone wapno wapniowe, dozowanie w ilości $1,5 \pm 0,1\%$ masy spoiwa ekocement-pył krzemionkowy) [9]. Przyjęto parametry fizyko-chemiczno-mechaniczne suchogaszzonego spoiwa powietrznego, tj. gęstość względna $\rho = 2,22 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$; gęstość nasypowa $\rho_n = 0,46 \pm 0,02 \text{ kg/dm}^3$ (pomiar w temperaturze $T_p = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$); zawartość wolnej wody równa $1,9 \pm 0,1\%$; skład tlenkowy: $\text{Ca(OH)}_2 = 91,0 \pm 1,0\%$; $\text{CaO} = 93,0 \pm 1,0\%$; $\text{MgO} = 2,9 \pm 0,1\%$, $\text{CO}_2 = 2,9 \pm 0,1\%$, $\text{SO}_3 = 0,9 \pm 0,1\%$; stałość objętości równa $19 \pm 1 \text{ mm}$; wartość pH = $12,3 \pm 0,1$; powierzchnia właściwa według metody Brunauera-Emmetta-Tellera (izotermi BET) równa $18,8 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$; pozostałość ziaren na sicie 0,09 mm i 0,20 mm równa odpowiednio $6,9 \pm 0,1\%$ oraz $1,9 \pm 0,1\%$ analizowanej próbki masy spoiwa.

Ciągłość uziarnienia dwóch wariantów hybrydowych stosów okruchowych zapewniono frakcjami granulatów naturalnych pozyskanych z mielenia kolb kukurydzy i łupin orzecha włoskiego (hybrydowy stos okruchowy charakteryzuje się zmienną gęstością ziaren w funkcji zastosowanej frakcji lub grupy frakcji) [10]. Wybrane granulaty, spośród grupy ścierniw naturalnych (pestki oliwek, moreli i brzoskwiń, łuski ryżu), stosowane są w technologii obróbki strumieniowo-ścierniej powierzchni pokrytych powłokami malarskimi. Użyto w konstrukcji stosów okruchowych granulaty łamany kukurydziany frakcji 63/125 μm oraz łupin orzecha włoskiego frakcji 125/250 μm . Przyjęto parametry fizyko-mechaniczne granulatów, tj. frakcja łupin orzecha włoskiego (125/250 μm , ścierniwo miękkie roślinne typu III): twardość w skali Mohsa o wartości $3,0 \pm 0,5$; gęstość właściwa $\rho = 1,1 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$; gęstość nasypowa $\rho_n = 0,68 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ (celuloza $62,5 \pm 7,5\%$; hemiceluloza $24,5 \pm 2,5\%$; lignina $20,5 \pm 1,5\%$); frakcja kukurydzy (63/125 μm , ścierniwo miękkie roślinne typu IV): twardość w skali Mohsa równa $4,5$; gęstość właściwa $\rho = 0,85 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$; gęstość nasypowa $\rho_n = 0,65 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (celuloza $35,0 \pm 1,0\%$; hemiceluloza $36,0 \pm 1,0\%$; lignina $5,3 \pm 0,2\%$).

Formę zbrojenia rozproszonego stanowiła mieszkanka mikrowłókien celulozowych o długości $L_k = 1,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ i średnicy $16 \pm 1 \mu\text{m}$. Udział procentowy mikrowłókien o długości L_k określono na $86,2 \pm 0,2\%$ dla próbki reprezentatywnej mieszkanki zbrojenia rozproszonego, dopełnienie składu stanowiły mikrowłókna o zmiennej długości równej $0,56 \pm 0,08 \text{ mm}$ ($13,8 \pm 0,2\%$; pył celulozowy frakcji 15/20 μm oraz nanocząstki celulozowe frakcji 65/135 nm). Parametry fizyczne mikrozbrojenia: gęstość objętościowa $\rho = 46,5 \pm 18,5 \text{ kg/m}^3$; opór przepływu $5,1 \pm 0,1 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}^2$; osiadanie w wyniku wibracji jako SC0 ($37,5 \pm 0,5 \text{ kg/m}^3$); wilgotność sorpcyjna $u_{(23,50)} = 0,065 \pm 0,005 \text{ kg/kg}$ ($T = 23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $W = 50,0 \pm 0,1\%$); wilgotność sorpcyjna $u_{(23,80)} = 0,11 \pm 0,01 \text{ kg/kg}$ ($T = 23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $W = 80,0 \pm 0,1\%$). Uwzględniono wartości parametrów cieplnych mikrowłókien, tj. współczynnik przewodzenia ciepła $\lambda = 0,0385 \pm 0,0005 \text{ W/m} \cdot \text{K}$;

współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej $\mu = 3$; ciepło właściwe o wartości $2,09 \pm 0,02$ kJ/kg \cdot K. Mikrowłókna celulozowe charakteryzują się ujemną wartością współczynnika potencjału tworzenia efektu cieplarnianego $GWP = -1,19 \pm 0,02$ kgCO₂(eq)/kg. Ujemna wartość współczynnika GWP oznacza zdolność mikrowłóki do pochłaniania CO₂ w ilości większej niż emisja CO₂ w technologii produkcji mikrozbrojenia celulozowego ($CO_{2(\text{absorption})} > CO_{2(\text{emission})}$). Mikrozbrojenie rozproszone celulozowe dozowano w ilościach 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0% i 6,0% zaprojektowanej masy układu spoiw cement-pył krzemionkowy.

Opóźnienie czasu wiązania spoiwa w układzie cement-pył krzemionkowy uzyskano domieszką na bazie wodnego roztworu fosforanów o parametrach, tj. gęstość $\rho_{(d1)} = 1,14 \pm 0,03$ g/cm³ (warunki środowiskowe pomiaru: $T_p = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $W_p = 45,0 \pm 0,1\%$; $V_p = 0,09 \pm 0,01$ m/s); wartość pH = $10,0 \pm 1,0$; zawartość jonów chlorkowych Cl = $0,08 \pm 0,01\%$ oraz alkaliów równa $6,4 \pm 0,2\%$ (dozowanie w ilości $0,355 \pm 0,005\%$ masy układu spoiw E-CII/C-M+SF) [11]. Wydłużenie czasu zachowania właściwości roboczych ekobiomieszanek zagwarantowano superplastyfikatorem na bazie wodnego roztworu modyfikowanych eterów polikarboksylowych z lignosulfonianem [12]. Wprowadzenie do składu domieszki upłynniającej wpłynęło na zmianę parametrów reologicznych ekobiomieszanek, tj. lepkości plastycznej (η_{pl} , $\eta_{pl}'\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ – szybkość ścinania) oraz granicy płynięcia (τ_0 , model Bingham). Parametry reologiczne (η_{pl} , τ_0) rzutują na urabialność oraz poślizg przy pompowalności ekobiomieszanek natryskowych renowacyjnych (Shotcrete, RCAS), mieszanek układanych w technologii druku 3D (SC3DP, 3DCP). Przyjęto parametry upłynniacza: gęstość $\rho_{(d2)} = 1,07 \pm 0,02$ g/cm³ (warunki środowiskowe pomiaru: $T_p = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $W_p = 45,0 \pm 0,1\%$; $V_p = 0,09 \pm 0,01$ m/s); wartość pH = $5,0 \pm 1,0$; zawartość jonów chlorkowych Cl = $0,07 \pm 0,01\%$ oraz alkaliów równa $1,6 \pm 0,2\%$ (dozowanie w ilości $0,435 \pm 0,005\%$ masy układu spoiw E-CII/C-M+SF).

Zaproponowano rozwiązanie konstrukcji hybrydowych stosów okruszowych zaprojektowanych z porecyklingowych łamanych granulatów szkła sodowo-wapniowego GLS70 i GLS71 jako grupy frakcji 0/2,0 mm kruszywa drobnego $K_d^{0/2}$ oraz grupy frakcji 2,0/8,0 mm kruszywa grubego $K_g^{2/8}$ (maksymalny wymiar kruszywa $D_{max} = 8,0$ mm) [13]. Dokonano wymiany granulatu szkła sodowo-wapniowego frakcji 63/125 μm ($K_d^{63/125}$) oraz 125/250 μm ($K_d^{125/250}$) na granulaty mielonych kolb kukurydzy frakcji 63/125 μm ($K_{d(c)}^{63/125}$) i łupin orzecha włoskiego frakcji 125/250 μm ($K_{d(w)}^{125/250}$). Przyjęto parametry fizyko-mechaniczne ziaren granulatu, tj. kukurydzianego: twardość w skali Mohsa równa 4,5; gęstość właściwa $\rho_{(c)} = 0,89 \pm 0,01$ g/cm³; gęstość nasypowa $\rho_{n(c)} = 0,69 \pm 0,01$ g/cm³ oraz granulatu z łupin orzecha włoskiego: twardość w skali Mohsa równa 3,1 $\pm 0,4$; gęstość właściwa $\rho_{(w)} = 1,1 \pm 0,1$ g/cm³; gęstość nasypowa $\rho_{n(w)} = 0,68 \pm 0,01$ g/cm³ (frakcje płukane, brak pyłu otaczającego powierzchnię ziaren) [14]. Granulaty szklane otrzymano z recyklingu odpadowej stłuczki szklanej postkonsumpcyjnej, tj. butelki oraz słoiki oczyszczone z etykiet syntetycznych. Ziarna grupy frakcji 0/2,0 mm i 2,0/8,0 mm charakteryzowały się powierzchnią z wyraźnymi krawędziami o odłamach muszlowych. Zawartość procentową ziaren płaskich i nieforemnych dla granulatu $K_g^{4/8}$ (ziarna z wymiarem dolnym $d \geq 4,0$ mm w granulacie $K_g^{2/8}$) określono odpowiednio na $2,54 \pm 0,02\%$ i $2,26 \pm 0,02\%$ dla pobranej próbki reprezentatywnej (grupy frakcji $K_d^{0/2}$ i $K_g^{2/8}$ o masach 2000 ± 1 g). Wyznaczono parametry fizyko-chemiczno-mechaniczne granulatów szkła sodowo-wapniowego, tj. twardość w skali

Mohsa równa $6,5 \pm 0,5$; gęstość właściwa $\rho = 2,46 \pm 0,02 \text{ kg/dm}^3$, główne tlenki: $\text{SiO}_2 = 73,0 \pm 1,0\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0 \pm 0,5\%$; $\text{CaO} = 10,5 \pm 0,5\%$; $\text{MgO} = 4,5 \pm 0,5\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 13,0 \pm 2,0\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,08 \pm 0,02\%$; $\text{TiO}_2 = 0,08 \pm 0,02\%$ [15].

3. Metodyka projektowania ekobiokompozytu cementowego

Wykonano analizę wielokryterialną współczesnych metod projektowania składów kompozytów cementowych (betonów na spoiwach hydraulicznych) [16-18]. Rozpatrywano składy kompozytów drobnokruszywowych (piaskokompozyty) oraz zawierających składniki odpadowe i/lub porecyklingowe, tj. betony zielone (*Green-Concrete* [19]), ekobetony (*Eco-Concrete* [20-23]), betony towarowe konwencjonalnie układane lub wykonane w technologii drukowania 3D o obniżonym śladzie węglowym dla budownictwa zrównoważonego (*Low Carbon Concrete* [24], *3DPC*, *Low Carbon 3D Printing Concrete*) [25]. Zwrócono uwagę na mieszanki betonowe specjalne, wysokich klas ciekłości o właściwościach samozagęszczalnych (samoodpowietrzających) typu SCC/A-ASCC (SCC, *Self-Compacting Concrete* [26]) oraz zbrojonych włóknami (FRC, *Fibre-Reinforced Concrete*) [27].

Założono główne wyznaczniki wpływające na optymalny wybór doboru ilościowego, tj. wykorzystanie co najmniej 5 składników w recepturach kompozytu, uwzględnienie rzeczywistych parametrów technicznych komponentów z pominięciem deklarowanych przez producenta (wytrzymałość rzeczywista na ściskanie cementu). Drugorzędne wymaganie dla metody stanowiła możliwość użycia wskaźników wodnych obliczonych wzorami empirycznymi wraz z odstępianiem od stosowania wskaźników tablicowych O. Sterna i J. Bolomeya nieuwzględniających stopnia zmielenia ekocementów nowej generacji (CEM II/C-M i CEM VI) oraz powierzchni właściwej ziaren oznaczonej metodą Blaine'a.

Zaproponowano metodę „4 równań”, którą dodatkowo rozszerzono o autorską koncepcją równoległego wprowadzenia dwóch współczynników aktywności pucolanej i/lub hydraulicznej k_2 i k_3 [28-31]. Podstawowe założenia koncepcji dwóch wskaźników k_2 i k_3 dotyczyły:

- stosowanie częściowych substytutów spoiw hydraulicznych wysokolinkierowych i wysokoemisyjnych rodzaju CEM I, tj. zeolit klinoptilolityowy i metakaolinit (glinokrzemiany), popioły lotne wapienne, łupek palony o dualnych właściwościach wiążących,
- redukcja masy cementów portlandzkich rodzaju CEM I poniżej granicznej wartości normowej w poszczególnych klasach ekspozycji na rzecz wprowadzenia odpadowej pucolany, tj. stabilny chemicznie wysokoaktywny pył krzemionkowy,
- wdrożenie ekodomieszek chemicznych na bazie bioodpadów lub agroodpadów, tj. biopolimerowe superplastyfikatory na bazie skrobi.

Etap wstępnego projektowania zakładał następujące wymagania dla ekobiomieszanki cementowej i ekobiokompozytu, tj.

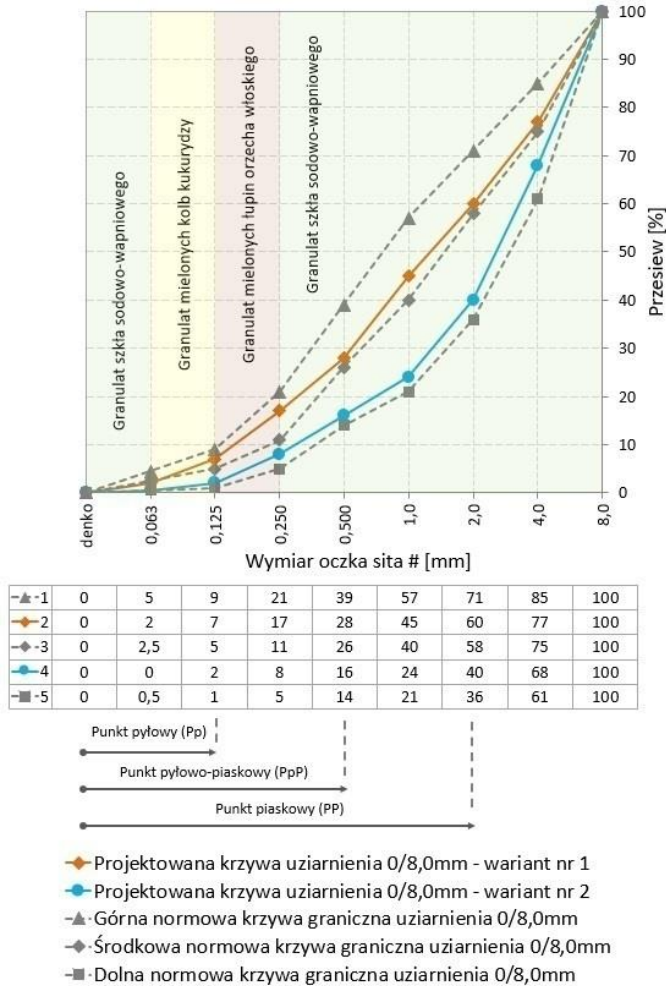
- klasa konsystencji S2 lub S3 regulowana domieszką chemiczną ograniczającą masę wody efektywnej,
- wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie $f_{ck,cube} \geq 40 \text{ MPa}$ określona po 28 dniach dojrzewania próbek sześciennych o wymiarach rzeczywistych $100(\pm 1) \times 100(\pm 1) \times 100(\pm 2) \text{ mm}$,

- uziarnienie stosu okruszowego do 8,0 mm, tj. $D_{max} = 8,0$ mm (ograniczenie zjawiska blokowania granulatu na szkielecie układu siatek zbrojeniowych),
- stos okruszowy hybrydowy, zakładający możliwość użycia granulatów/kruszyw o zmiennej gęstości objętościowej ziaren grup frakcji,
- wykorzystanie odpadowych lub porecyklingowych granulatów dla konstrukcji hybrydowych stosów okruszowych,
- użycie zbrojenia rozproszonego w formie mikrowłókien odpadowych lub porecyklingowych naturalnych,
- wprowadzenie wody porecyklingowej ograniczającej masę wody wodociągowej (woda odzyskana, $w_{eff(odzysk)}$),
- klasa zawartości chlorków Cl0,20 (możliwość zbrojenia prętami stalowymi),
- klasy ekspozycji (agresja środowiskowa rzutuująca na trwałość stwardniałego materiału): XC2 (karbonatyzacja), XD2 (działanie chlorków nie pochodzących z wody morskiej), XA1 (agresja chemiczna wywołana działaniem wody gruntowej i gruntu), XM2 (wysoki poziom agresji związanej ze ścieraniem materiału), XF2 (nasylenie materiału wodą oraz oddziaływanie środków odladzających). Przyjęto wartości graniczne, tj. minimalna ilość ekocementu $c \geq 320$ kg/m³, maksymalny wskaźnik wodno-spoiwowy $w/s \leq 0,500$; minimalna klasa wytrzymałości $\geq C30/37$,
- zawartość powietrza dla ekobiomieszanki o wartości $p_d = 5,5 \pm 1,0\%$;
- sumaryczna zawartość porów powietrznych w matrycy w układzie cement-pył krzemionkowy (ECII/C-M+SF) równa $p_r = 6,5 \pm 1,5\%$ określona metodą analizy obrazu zglądów (kontrast matrycy spoiwowej i porów powietrznych),

Zaprojektowano dwa warianty hybrydowych stosów okruszowych metodą krzywych granicznych opisujących granice pola optymalnego uziarnienia (punkty piaskowe wyznaczone z analizy granulometrycznej granulatów składowych). Założono przedziały wartości procentowych punktów charakterystycznych frakcji i grup frakcji dla granulatów szkła sodowo-wapniowego, mielonych kolb kukurydzy i łupin orzecha włoskiego, tj. wariant 1: Pp = 6,0-8,0%; PpP = 26-32%; PP = 58-65%; wariant 2: Pp = 1,0-4,0%; PpP = 15-20%; PP = 38-44% (rys. 1).

Rozwiązania konstrukcji hybrydowych stosów okruszowych o uziarnieniu 0/8,0 mm przedstawiono na rysunku 1.

Warianty projektowanych hybrydowych krzywych uziarnienia stosów okruszkowych grupy frakcji 0/8,0 mm eko-biokompozytów cementowych



Rysunek 1. Hybrydowe stosy okruszkowe o uziarnieniu 8,0 mm [opracowanie własne]

Obliczono wartości wskaźników wodnych (wodożądność ziaren) dla grup frakcji granulatu sodowo-wapniowego (w_{kd} frakcji 0/0,063 mm i grupy frakcji 0,250/4,0 mm; w_{kg} frakcji 4,0/8,0 mm), mielonych kolb kukurydzy (w_{com} frakcji 0,063/0,125 mm), łupin orzecha włoskiego ($w_{shell(w)}$ frakcji 0,125/0,250 mm) oraz ekocementu ($w_{cemII(32,5R)}$). Wprowadzono współczynniki korekcyjne wskaźników wodnych ze względu na zmienne wartości gęstości objętościowej ziaren (α_1), kształt (β_1) i rodzaj powierzchni (γ_1 , odłamy) ziaren granulatu kukurydzianego i łupin orzecha włoskiego. Granulaty uzyskano metodą kruszenia mechanicznego, pozbawione zostały frakcji pyłastej w procesie płukania przez sito #0,063 mm (kategoria zawartości pyłów f_{10} lub f_{16} przed płukaniem). Dokonano korekty (redukcji ilościowej) masy wody efektywnej i odzyskanej w funkcji zmiany wilgotność oraz nasiąkliwość ziaren granulatów łamanych naturalnych. Sprawdzone zmiany wartości przepętnienia jam zaczynem (j_k – krzywa jamistości hybrydowego stosu okruszkowego) w układzie cement-pył krzemionkowy w funkcji wzrostu

punktu piaskowego i redukcji granulatu grubego frakcji 4,0/8,0 mm. Warunkiem podstawowym zapewnienia swobody wypełniania ekobiomieszką form poliuretanowych jest wprowadzenie do składów receptur frakcji drobnych 0/0,250 mm oraz frakcji pylastej 0/0,063 mm. Wyznaczono wartość urabialności $u_{total}^f = 0,92$ na podstawie wzoru (1):

$$0,60 < \frac{f_{(CEMII)}^{0/0,250} + f_{SF}^{0/0,00018} + f_{Kd(szkło)}^{0/0,063} + f_{Kd(corn)}^{0,063/0,125} + f_{Kd(shell(w))}^{0,125/0,250} + f_{Kd(szkło)}^{0,250/0,500}}{f_{Kd}^{0/4,0}} < 1,05 \quad (1)$$

Opis symboli użytych we wzorze (1): $f_{(CEMII)}^{0/0,250}$ – frakcja 0/0,250 mm w ekocemencie rodzaju CEM II/C-M(W-LL) 32,5R [%], $f_{SF}^{0/0,00018}$ – frakcja 0/0,00018 mm pyłu krzemionkowego (SF) [%], $f_{Kd(szkło)}^{0/0,063}$ – frakcja pylasta szkła sodowo-wapniowego [%], $f_{Kd(corn)}^{0,063/0,125}$ – frakcja mielonych kolb kukurydzy [%], $f_{Kd(shell(w))}^{0,125/0,250}$ – frakcja mielonych łupin orzecha włoskiego [%], $f_{Kd}^{0,250/0,500}$ – frakcja szkła sodowo-wapniowego [%], $f_{Kd}^{0/4,0}$ – zawartość procentowa frakcji drobnej 0/4,0 mm zaprawy w ekobiomieszance [%].

Tok obliczeń metody „4 równań” zapoczątkowany został wyborem równania określającego wytrzymałość mechaniczną (R_{28} – warunek wytrzymałości jako równanie pierwsze) weryfikowaną po 28 dniach (czas równoważny 90 dni, R_{90}) dojrzewania próbek typu „C”, tj. równanie wytrzymałościowe Bielajewa i Abramsa (2) oraz Abramsa (4). Równania (3) i (5) to propozycje uwzględniające koncepcję dwóch współczynników k_2 i k_3 (rozwiązanie autorskie).

$$R_{28} = \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w}{c}\right)^2} \div \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w}{c}\right)^{1,5}} \quad (2)$$

$$R_{28} = \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff} + w(odzysk)}{c_{min}^{\vartheta} + k_2 \cdot 0 + k_3 \cdot SF}\right)^2} \div \frac{R_c}{A \cdot \left(\frac{w_{eff} + w(odzysk)}{c_{min}^{\vartheta} + k_2 \cdot 0 + k_3 \cdot SF}\right)^{1,5}} \quad (3)$$

$$R_{28} = \frac{A}{B \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{w}{c}\right)} \quad (4)$$

$$R_{28} = \frac{A}{B \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{w_{eff} + w(odzysk)}{c_{min}^{\vartheta} + k_2 \cdot 0 + k_3 \cdot SF}\right)\right)} \quad (5)$$

Opis symboli użytych we wzorach (2-5): A – współczynnik doświadczalny równy 3,5 dla ziaren szkła sodowo-wapniowego, R_c – wytrzymałość normowa cementu na ściskanie oznaczona po 28 dniach dojrzewania próbek [MPa], B – stała opisująca jakość ekocementu rodzaju CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R; c – masa ekocementu rodzaju CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R (wyznaczona dla 1 m³ ekobiokompozytu) [kg/m³], c_{min}^{ϑ} – masa ekocementu rodzaju CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R wyznaczona dla 1 m³ ekobiokompozytu (wartość minimalna) [kg/m³], w_{eff} – masa wody efektywnej na 1 m³ ekobiokompozytu [kg/m³], s – ilość spoiwa w układzie ekocement-pył krzemionkowy [kg/m³], SF – masa pyłu krzemionkowego dla 1 m³ ekobiokompozytu [kg/m³], k_2 i k_3 – współczynniki aktywności hydraulicznej i/lub pucolanowej spoiw odpadowych (rozwiązanie autorskie) [bezwymiarowy].

Drugie równanie (warunek szczelności) pozwoliło wyznaczyć sumę ilorazów mas i gęstości objętościowych składników ekobiomieszanki. Całkowitą wartość wodożądności stosu okruszowego, spoiw oraz mikrowłókien celulozowych, wyznaczono zgodnie z równaniem ciekłości (warunek konsystencji lub urabialności), tj. sumy iloczynów mas i gęstości objętościowych komponentów ekobiokompozytu. Równanie czwarte

umożliwiło obliczyć objętość zaprawy w ekobiomieszance, stosowano współczynniki spulchnienia dla otulenia ziaren frakcji drobnej zaczynem spoiwowym i otulenia frakcji grubej zaprawą (ekocement, SF , frakcje drobne stosu okruszowego).

Wykorzystano równania (6-13) opisujące parametry geometrii i tekstury ziaren granulatu szkła sodowo-wapniowego, tj.:

$$R(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cdot \cos(n\theta) + b_n \cdot \sin(n\theta)] \quad (6)$$

gdzie:

$$a_0 = \int_0^{2\pi} R(\theta) d\theta \quad (7)$$

$$a_n = \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} R(\theta) \cos(n\theta) d\theta \quad (8)$$

$$b_n = \frac{1}{n} \int_0^{2\pi} R(\theta) \sin(n\theta) d\theta \quad (9)$$

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) \quad (10)$$

$$a_n = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) (\sin n(\theta + \Delta\theta) - \sin n\theta) \quad (11)$$

$$b_n = \frac{1}{2\pi} \sum_{\theta=0}^{2\pi-\Delta\theta} \left(\frac{R(\theta+\Delta\theta)+R(\theta)}{2} \right) (-\cos n(\theta + \Delta\theta) - \cos n\theta) \quad (12)$$

$$\text{Texture index} = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^N \left(D_{i,j}(x, y) \right)^2 \quad (13)$$

Opis symboli użytych we wzorach (6-13): *Texture index* – parametr tekstury ziarna szklanego, a_n i b_n – współczynniki Fouriera; $R(\theta)$ – funkcja opisująca profil ziarna szkła sodowo-wapniowego; n – parametr wielokrotności (liczba obrotów promienia $R_{\theta+\Delta\theta}$); θ – kąt zawarty między linią odniesienia i promieniem R_{θ} ; R_{θ} i $R_{\theta+\Delta\theta}$ – promień wyznaczony środkiem geometrycznym ziarna i losowo wybranym punktem położonym na obwodzie ziarna; $\Delta\theta$ – kąt zawarty między promieniami R_{θ} i $R_{\theta+\Delta\theta}$.

4. Metodyka badawcza mrozoodporności ekobiokompozytu cementowego

Procedurę badawczą mrozoodporności zapoczątkował 27 dzień okresu pielęgnacji próbek w warunkach normowych (temperatura i wilgotność względna rzeczywista powietrza równe $T_p = 22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$; $W_p = 96,0 \pm 1,0\%$; wartości $\pm 0,5^\circ\text{C}$ i $\pm 1,0\%$ oznaczają niepewności rozszerzone U dla $n = 15$ kolejnych odczytów mierzonych wielkości) [32].

Etap wstępny badania dotyczył weryfikacji kształtu i wymiarów rzeczywistych próbek sześciennych $100(\pm 1) \times 100(\pm 1) \times 100(\pm 2)$ mm. Wartości mierzonych wielkości nie odnoszono do wymiarów deklarowanych (± 1 ; ± 1 ; i ± 2 stanowią niepewności rozszerzone U w zakresie wymiarów liniowych próbki).

4.1. Badanie mrozoodporności ekobiokompozytu cementowego metodą Cube-test (badanie podstawowe)

Zaproponowano metodę Cube-test do określenia wartości ubytku masy złuszczonej (obliczonej jako wartość sumaryczna) po przeprowadzonych cyklach zamrażania i rozmrażania (skrót: F-T) w obecności roztworu chlorku sodu NaCl. Optymalne stężenie soli uznawane jest na poziomie 3,0%, dla którego suma wartości ciśnienia hydraulicznego oraz osmotycznego jest największa (wariant najniekorzystniejszego stężenia soli

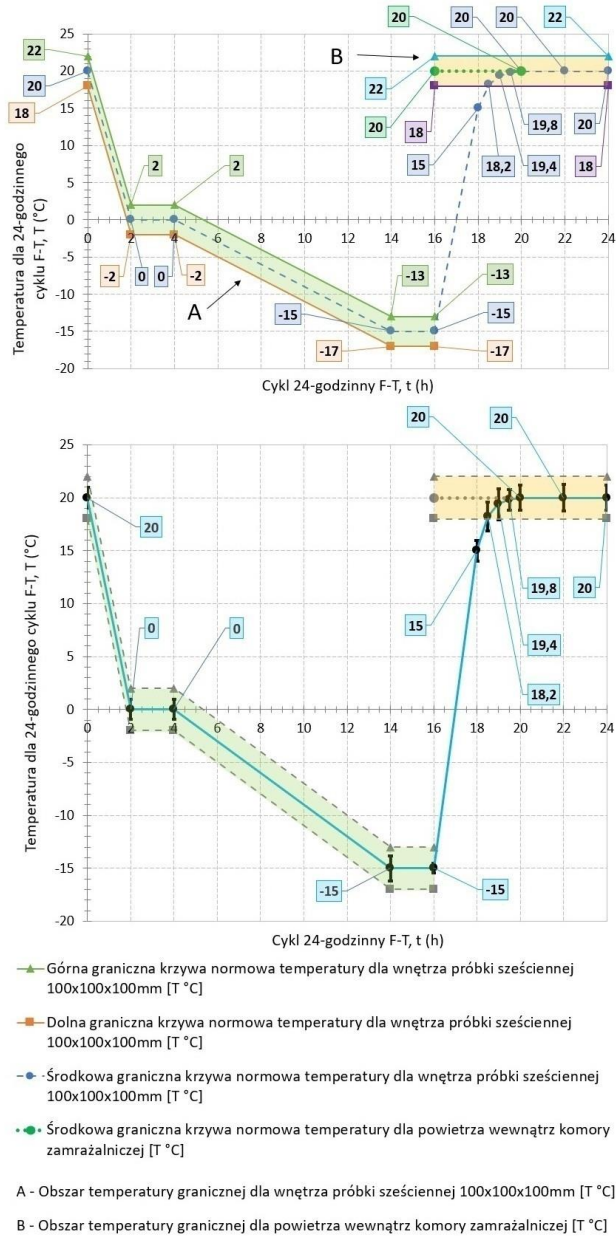
dla ciśnienia całkowitego). Podkreślić należy fakt wzrostu stężenia soli wpływającej na zwiększenie wartości ciśnienia osmotycznego w strefie przypowierzchniowej.

Zastosowane ekospoivo cementowe determinowało czas początkowy przeprowadzenia cykli zamrażania i rozmrażania próbek ekobiokompozytu cementowego (czas równoważny dla ekocementu rodzaju CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R). Wartości temperatury panującej we wnętrzu próbki sześcienniej, temperatury zamrażania powietrzem ($T_{Freeze(a)}$) oraz rozmrażania wodą ($T_{Thaw(w)}$) w danym przedziale czasowym, określono na podstawie krzywej normowej rozkładu temperatury. Odniesiono się do krzywych granicznych wyznaczających wartość górną oraz dolną temperatury $T_{Lower,freeze(a)}$, $T_{Upper,freeze(a)}$, $T_{Lower,thaw(w)}$, $T_{Upper,thaw(w)}$ (górne oraz dolne temperatury zamrażania powietrzem i rozmrażania wodą). Pełny cykl F-T przyjęto równy 24 h (16 h zamrażania powietrzem i 8 h rozmrażania w obecności wody). Prowadzono ciągły rejestr wartości temperatury wewnętrznej T_s przy użyciu termopary o średnicy 3 mm i długości 300 mm, utwierdzonej w środku geometrycznym próbki na etapie technologii wykonania ekobiomieszanki. Termoelektryczny czujnik temperatury ze stopu NiCrSi-NiSi charakteryzowała wysoka odporność na utlenianie. Przyjęto parametry techniczne termopary, tj. klasa dokładności 1, typ N z czułością $39 \mu V/^{\circ}C$, błąd równy $\pm 1,5^{\circ}C$ lub $\pm 0,004 \cdot |T_s|$ oraz zakres wartości temperatury od (-40) - $(+1200)^{\circ}C$. Próbkowanie linearyzowanego czujnika termoelektrycznego określono co 5 min dla 24-godzinnego cyklu F-T.

Przygotowano próbki sześciennie w ilości 28 sztuk, tj. 4 sztuki referencyjne oraz po 4 sztuki dla modyfikacji M1, M2, M3, M4, M5 i M6. Próbki typu „C” o wymiarach rzeczywistych $100(\pm 1) \times 100(\pm 1) \times 100(\pm 2)$ mm poddano badaniu mrozoodporności po osiągnięciu czasu równoważnego równego 90 dni od czasu zaformowania. Określono rzeczywiste warunki w komorze klimatycznej pielęgnacji ekobiokompozytu, tj. temperatura oraz wilgotność względna powietrza równe $T_p = 21,0 \pm 1,0^{\circ}C$ i $W_p = 93,0 \pm 1,0\%$; prędkość cyrkulacji powietrza równa $0,04 \pm 0,01$ m/s (parowanie powierzchniowe o wartości 35 ± 5 g/m² · h). Środek podlegający schładzaniu stanowił 3,0% roztwór chlorku sodu NaCl, tj. 97,0% masy wody wodociągowej i 3,0% masy chlorku sodu (próbki zanurzone w roztworze z naddatkiem równym 25 ± 5 mm, podpory polimerowe wysokości 10 ± 1 mm). Okresy badawcze prowadzono po upływie 7, 14, 28, 42 i 56 cykli F-T. Złuszczone ubytki ekobiokompozytu zostały wysuszone do stałej masy (przyrost wartości masy dla dwóch kolejnych pomiarów nie przekraczał 0,20%). Wyznaczono wartości sumarycznych ubytków masy złuszczonej dla każdej serii próbek typu „C”, tj. $7 \pm 1(m_{s,7})$, $14 \pm 1(m_{s,14})$, $28 \pm 1(m_{s,28})$, $42 \pm 1(m_{s,42})$ i $56(m_{s,56})$. Kryterium oceny spełnienia mrozoodporności stanowił warunek nieprzekroczenia 3,0% ubytku sumarycznej masy złuszczonej po 56 cyklach F-T.

Dodatkowo wykonano badanie w zakresie wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ na próbie 3 próbek typu „C” (wykonano próbki do badań dodatkowych). Cel badania stanowił określenie wartości redukcji wytrzymałości mechanicznej w funkcji ubytku masy złuszczonej w danym cyklu F-T (mrozoodporność wewnętrzna zależna od stopnia uszkodzeń makrostruktury materiału dla głębokości penetracji środka odladzającego).

Przykłady normowych oraz rzeczywistych krzywych wartości rozkładu temperatury dla powietrza w komorze zamrażalniczej oraz dla wnętrza próbki sześcienniej ($T_{Lower,freeze(a)}$, $T_{Upper,freeze(a)}$, $T_{Lower,thaw(w)}$, $T_{Upper,thaw(w)}$) przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Normowe i rzeczywiste krzywe rozkładu wartości temperatury dla powietrza w komorze zamrażalniczej oraz dla wnętrza próbki sześcienniej [opracowanie własne]

4.2. Badanie wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie ekobiokompozytu cementowego (badanie dodatkowe – uzupełniające)

Zakwalifikowane do badań próbki, spełniające wymagania normowe w zakresie kształtu i wymiarów, poddano statycznej próbie ściskania przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Controls 3000kN (klasa I, napęd hydrauliczny). Przyjęto wartości

błędów granicznych dopuszczalnych względnych, tj. $q = \pm 1,0\%$; $q_w = \pm 1,5\%$; $f_0 = \pm 0,1\%$ [33, 34]. Pojedynczą próbkę o wymiarze rzeczywistym $100(\pm 1) \times 100(\pm 1) \times 100(\pm 2)$ mm zamocowano na płycie dolnej ściskającej, odnosząc się do znaczników koncentrycznych, zapewniających współosiowość próbki i maszyny (centrowanie w pionowej przestrzeni roboczej, sprawność swobody ruchu przegubu płyty górnej). Dokonano sprawdzenia pośredniego równoległości płaszczyzn układu płyta-próbka-płyta. Zastosowano sterowanie pracą maszyny za pomocą prędkości naprężeń w funkcji czasu trwania obciążenia próbki o wartości normowej $0,60 \pm 0,20$ MPa/s (rzeczywista wartość równa $0,50 \pm 0,05$ MPa/s). Zastosowano obciążenia początkowe w celu wypoziomowania płyt ściskających (wartość $\sigma_0 = (0,29 \pm 0,01) \cdot f_{ck,cube}$). Jednostajny przyrost wartości obciążenia kontynuowano do chwili powstawania odprysków powierzchniowych i krawędziowych oraz propagacji rys niszczących. Obliczono wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ na podstawie rzeczywistych wartości siły niszczącej F_{max} . Wartości wytrzymałości $f_{ck,cube}$ wyznaczono w odniesieniu do pola powierzchni rzeczywistej przekroju poprzecznego indywidualnie dla każdej próbki w serii. Badanie zakończono oceną uzyskanej formy zniszczenia próbek.

4.3. Badanie gęstości ekobiokompozytu cementowego (badanie dodatkowe – uzupełniające)

Stwardniałe próbki sześciennie o wymiarze rzeczywistym $100(\pm 1) \times 100(\pm 1) \times 100(\pm 2)$ mm podlegały badaniu gęstości (ρ) w stanie nasycenia wodą oraz w stanie naturalnym (wartości gęstości stosowane w statystyce opisowej) [35, 36]. Pomiar gęstości odniesiono do masy w stanie naturalnym i do objętości rzeczywistej wynikającej z wymiarów rzeczywistych uwzględniających tolerancje górne i dolne dla trzech wymiarów. Masy próbek określono przy pomocy wzorcowanej wagi o zakresie pomiarowym 10 kg, wartość objętości obliczono z rzeczywistych wymiarów zweryfikowanych wzorcowaną suwmiarką noniuszową o zakresie pomiarowym 200 mm. Uwzględniono błąd odczytu (paralaksy) podczas pomiaru próbki (błąd Abbego oraz błędy geometrii powierzchni). Ostatecznej weryfikacji wymiarów dokonano wzorcowanym przymiarem liniowym końcowo-kreskowym długości 300 mm (pomiar dodatkowy do weryfikacji pomiaru suwmiarki noniuszowej). Badanie przeprowadzono na próbkach referencyjnych (świadkowych, odniesienia) i podlegających modyfikacji materiałowej. Próbki spełniające wymagania normowe zakwalifikowano do grupy reprezentatywnej, które umieszczono w pojemniku z wodą o temperaturze $T_w = 20,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (okres pielęgnacji równy 72 ± 1 h). Nasączone próbki sześciennie poddano procesowi suszenia w temperaturze $T_p = 105 \pm 5^\circ\text{C}$ (wartość rzeczywista $T_{p(r)} = 106^\circ\text{C}$). Obliczone wartości gęstości skonfrontowano z danymi w zakresie warunków powtarzalności oraz odtwarzalności wyników badań (precyzja pomiarów gęstości materiału w stanie nasycenia wodą dla wymiarów rzeczywistych).

4.4. Badanie nasiąkliwości ekobiokompozytu cementowego (badanie dodatkowe – uzupełniające)

Wytypowano 3 próbki reprezentatywne dla serii referencyjnej i modyfikacji materiałowych ekobiokompozytu. Oznaczenie nasiąkliwości zapoczątkował etap nasączenia w wodzie stwardniałych próbek sześciennych przez okres 24 h (temperatura wody $T_w = 19,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$). Poziom zwierciadła wody względem wysokości próbek ustalono na

60 ±2 mm, tj. 50 ±1 mm wysokości próbki oraz 10 ±1 mm wysokości podpór poli-
merowych. Pełne zanurzenie próbek wykonano po 24 h poprzez uzupełnienie wody
w pojemniku do sezonowania z cyrkulacją wody (zastosowano naddatek wysokości
zwierciadła wody o wartości 10 ±1 mm, poziom wody równy 120 ±2 mm). Badanie
uznano za zakończone w wyniku uzyskiwania przyrostów masy ≤0,10% dla dwóch ko-
lejnych pomiarów próbek w stanie nasyconym (rzeczywisty przyrost masy dla dwóch
kolejnych pomiarów określono na ≤0,08%).

4.5. Badanie zawartości powietrza w ekobiomieszance cementowej (badanie dodatkowe – uzupełniające)

Przeprowadzono badanie w zakresie oceny procentowej zawartości powietrza w eko-
biomieszance cementowej bezpośrednio po uzyskaniu jednorodnej masy (pomiar wyko-
nany w czasie 5 ±1 min od zakończenia procesu mieszania składników receptury).
Oznaczenie zawartości powietrza wykonano metodą ciśnieniową, tj. za pomocą porozy-
metru o objętości 8,0 l [37]. Gotową ekobiomieszkankę ułożono porcjami w cylindrycznym
pojemniku zasypowym z naddatkiem, który wyrównano z obrzeżem. Prowadzono równo-
legle zagęszczanie mechaniczne dozowanej mieszanki w pojemniku zasypowym (przyjęto
czas zagęszczania równy 35 ±5 s). Umieszczoną oraz zagęszczoną ekobiomieszkankę
w cylindrze porozymetru poddano badaniu procentowej zawartości powietrza. Wpro-
wadzono do wnętrza cylindra wodę wypierającą powietrze powstałe na etapie rozkładania
mieszanki. Dokonano zerowania wskaźnika manometru. Uruchomiono tryb badawczy
urządzenia oraz dokonano odczytu mierzonej wielkości po stabilizacji wskazówki mano-
metru radialnego. Odczytano wartość procentowej zawartości powietrza w ekobiomie-
szankach cementowych.

Sprzęt badawczy oraz aparatura pomocnicza podlegały nadzorowi metrologicznemu.
Gwarancję rzetelności wyników badań eksperymentalnych zapewniono przestrzeganiem
procedur związanych z łańcuchem sprawdzeń pośrednich między okresami wzorcowań
wyposażenia badawczego. Uwzględniono zdolności pomiarowe przyrządów (Q_{MS}), przy
ocenie których zastosowano składowe, tj. rozrzut wskazań przyrządu, niedokładność
wzorca pomiarowego, rozdzielczość wskazań przyrządu, odchylenie pomiarowe oraz
warunki środowiskowe panujące w pracowni laboratoryjnej.

5. Analiza wyników badań laboratoryjnych

Przeprowadzono weryfikację odczytów i interpretację wyników mierzonych wiel-
kości poddanych statystyce opisowej. Wartości liczbowe mierzonych wielkości uwzględ-
niały pionowe (względem osi „y”) i poziome (względem osi „x”) słupki błędów wyzna-
czające obszary prostokątów błędów (dla osi „z” otrzymano prostopadłościany błądów).
Szacowanie niepewność rozszerzonej U wartości przypisanej prowadzono przy zało-
żonym poziomie ufności około 95,0% i współczynniku rozszerzenia $k = 2,0$ (wartość
rzeczywista współczynnika pokrycia/obcięcia $k = 1,96$; $U = k \cdot u(x)$; prawo propagacji
niepewności).

Nazwy próbek powiązane są z rodzajem modyfikacji materiałowej, tj. domieszka/
dodatek mikrowłókien celulozowych, wyrażono jako wartości procentowe w odniesieniu
do zaprojektowanej referencyjnej masy układu spoiw ekocement-pył krzemionkowy
(skrót: % m.s.). Liczebność zbioru reprezentatywnego próbek w seriach oraz kodyfi-
kację przedstawiono w tabeli nr 1.

*Wpływ domieszki mikrowłókien celulozowych
na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego badanego metodą Cube-test*

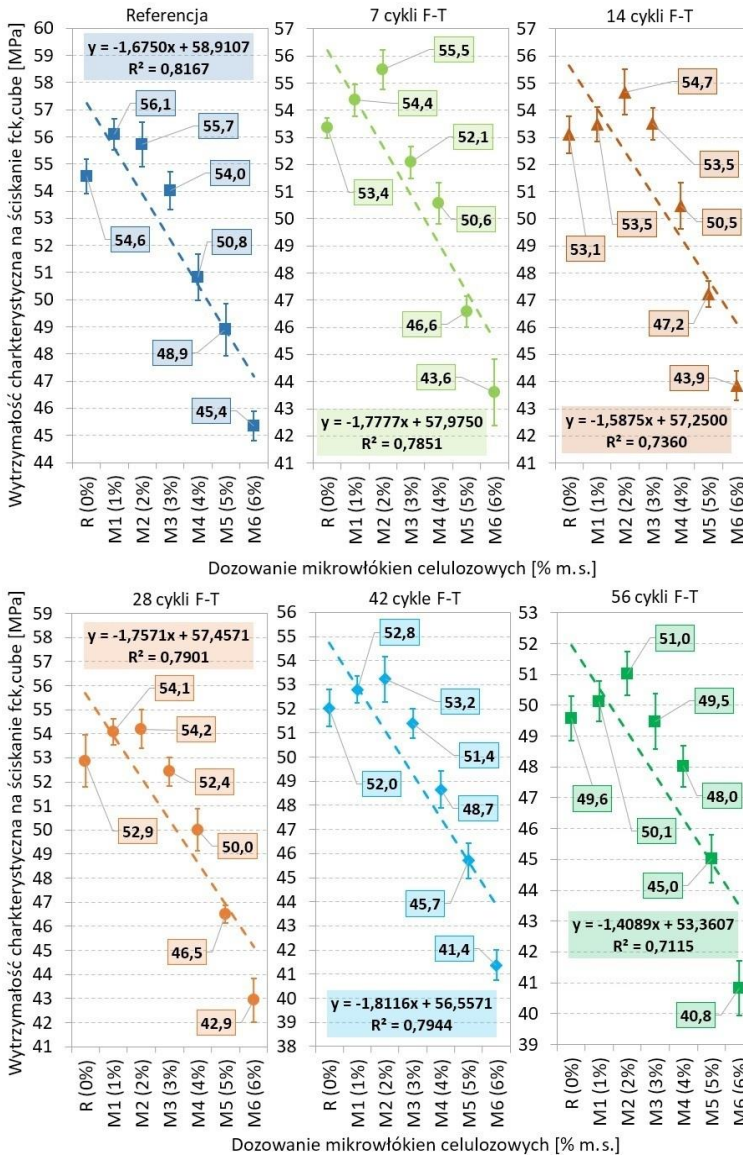
Tabela 1. Kody serii próbek sześciennych o wymiarach rzeczywistych 100(±1) x 100(±1) x 100(±2) mm referencyjnych i modyfikowanych domieszką/dodatkiem mikrowłókien celulozowych

Badanie mrozoodporności metodą Cube-test:												
Lp.	Kod serii próbek:	Kod próbek pielęgnowanych w komorze klimatycznej:	Liczba próbek pielęgnowanych w komorze klimatycznej:	Kod próbek poddanych badaniu w cyklach F-T:	Liczba próbek poddanych badaniu w cyklach F-T:	Rodzaj dozowania (Domieszka/dodatek):	Dozowanie mikrowłókien celulozowych długości L=1,0±0,2mm:					
							[% m. s.]	[wartość bezwymiarowa]	[kg/m ³]	[g/m ³]	Maksymalny dopuszczalny błąd dozowania mikrowłókien celulozowych [%]:	Maksymalny dopuszczalny błąd dozowania mikrowłókien celulozowych (dolna i górna wartość dozowania) [g/m ³]:
1.	R (0%)	R1	1	R5	1	Referencja	0					
		R2	1	R6	1							
		R3	1	R7	1							
		R4	1	R8	1							
2.	M1 (1%)	M1.1	1	M1.5	1	Domieszka	1	0,01	4,2	4200	±1,0	4158
		M1.2	1	M1.6	1							4242
		M1.3	1	M1.7	1							8232
		M1.4	1	M1.8	1							8568
3.	M2 (2%)	M2.1	1	M2.5	1	2	0,02	8,4	8400	±1,0	12222	
		M2.2	1	M2.6	1						12978	
		M2.3	1	M2.7	1						16128	
		M2.4	1	M2.8	1						17472	
4.	M3 (3%)	M3.1	1	M3.5	1	3	0,03	12,6	12600	±1,0	19950	
		M3.2	1	M3.6	1						22050	
		M3.3	1	M3.7	1							
		M3.4	1	M3.8	1							
5.	M4 (4%)	M4.1	1	M4.5	1	4	0,04	16,8	16800	±1,0	23688	
		M4.2	1	M4.6	1						26712	
		M4.3	1	M4.7	1							
		M4.4	1	M4.8	1							
6.	M5 (5%)	M5.1	1	M5.5	1	5	0,05	21,0	21000	±1,0		
		M5.2	1	M5.6	1							
		M5.3	1	M5.7	1							
		M5.4	1	M5.8	1							
7.	M6 (6%)	M6.1	1	M6.5	1	Dodatek	6	0,06	25,2	25200	±1,0	23688
		M6.2	1	M6.6	1							26712
		M6.3	1	M6.7	1							
		M6.4	1	M6.8	1							

Źródło: Opracowanie własne.

Przeprowadzono badanie po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T określające wytrzymałość charakterystyczną na ściskanie $f_{ck,cube}$ dla próbek sześciennych (mrozoodporność wewnętrzna materiału). Największe wartości $f_{ck,cube}$ wykazały próbki referencyjne R, niepoddane działaniu cykli F-T (średnia wartość $f_{ck,cube}$ dla serii: R – 54,6 ±0,6 MPa; M1 – 56,1 ±0,6 MPa; M2 – 55,7 ±0,8 MPa; M3 – 54,0 ±0,7 MPa; M4 – 50,8 ±0,8 MPa; M5 – 48,9 ±1,0 MPa i M6 – 45,4 ±0,6 MPa). Uwzględniając 56 cykli F-T, otrzymano średnie wartości $f_{ck,cube}$: R – 49,6 ±0,7 MPa; M1 – 48,9 ±0,6 MPa; M2 – 51,0 ±0,7 MPa; M3 – 49,5 ±0,9 MPa; M4 – 48,0 ±0,7 MPa; M5 – 45,0 ±0,8 MPa i M6 – 40,8 ±0,9 MPa.

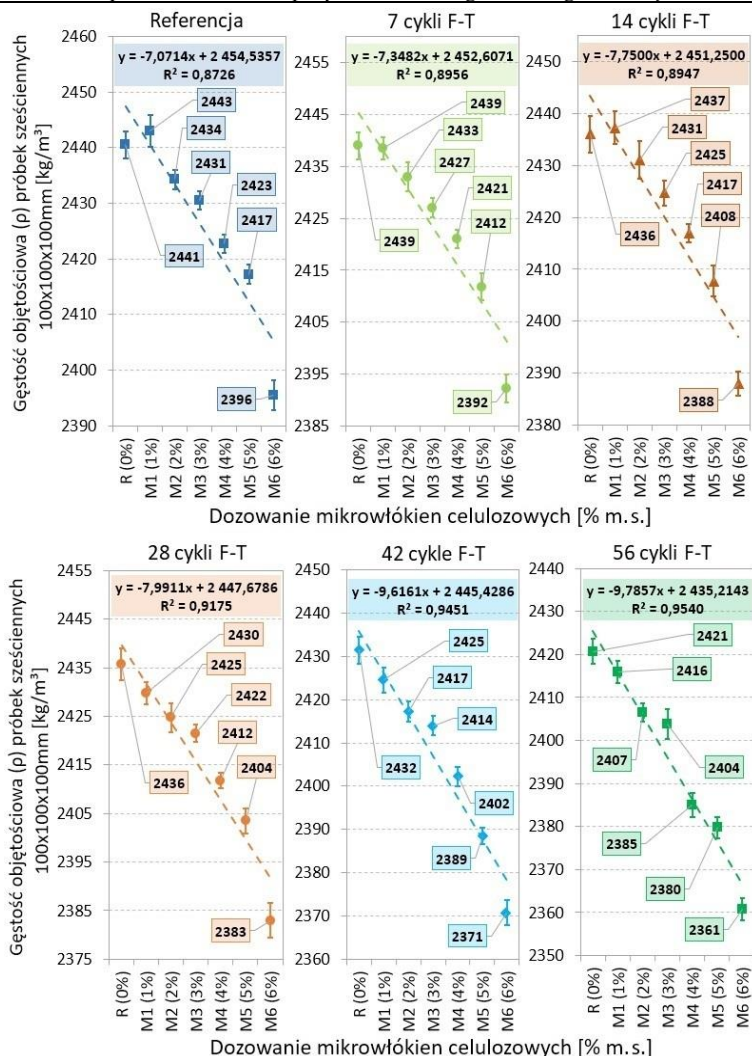
Wyniki badań wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Wytrzymałość charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek sześciennych [opracowanie własne]

Stwardniałe próbki sześciennie (masa w stan naturalny) charakteryzowały się zmienną wartością gęstości objętościowej (ρ) w funkcji zwiększonego dozowania mikrowłókien celulozowych. Największą gęstość objętościową (określoną po 56 cyklach F-T) wykazały próbki serii referencyjnej R ($\rho = 2421 \pm 3 \text{ kg/m}^3$), najmniejszą wartość ρ uzyskały próbki serii M6 ($\rho = 2361 \pm 3 \text{ kg/m}^3$).

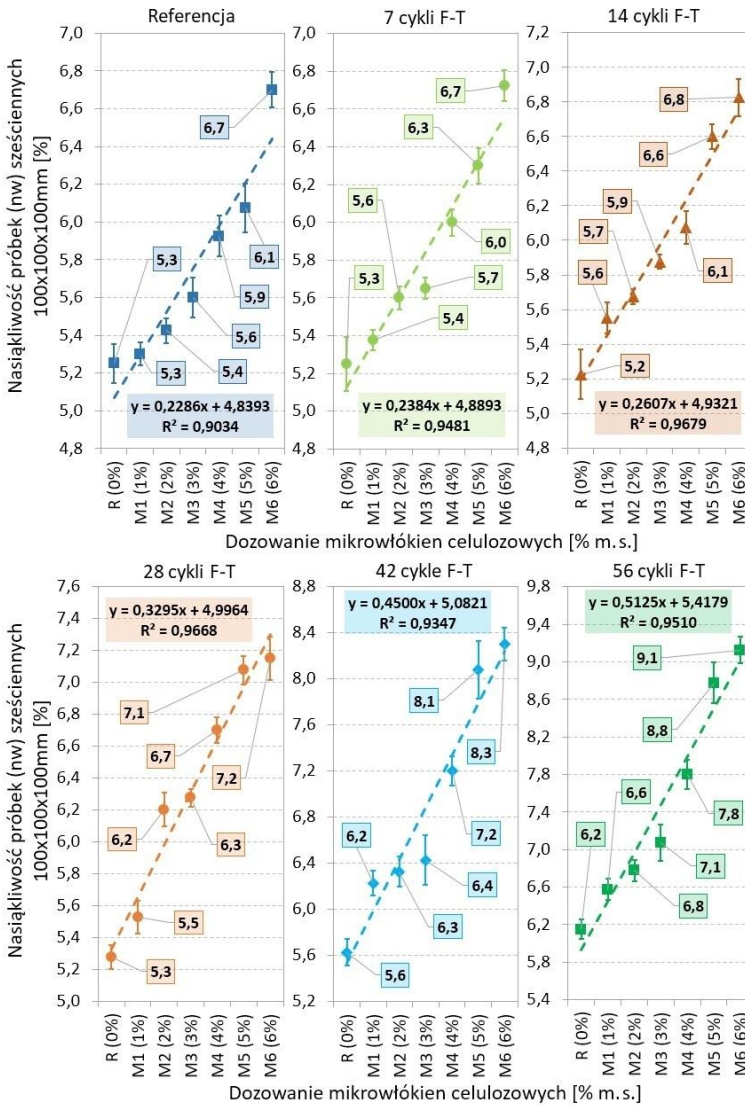
Wyniki badań gęstości objętościowej (ρ) próbek sześciennych przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Gęstość objętościowa (ρ) próbek sześciennych [opracowanie własne]

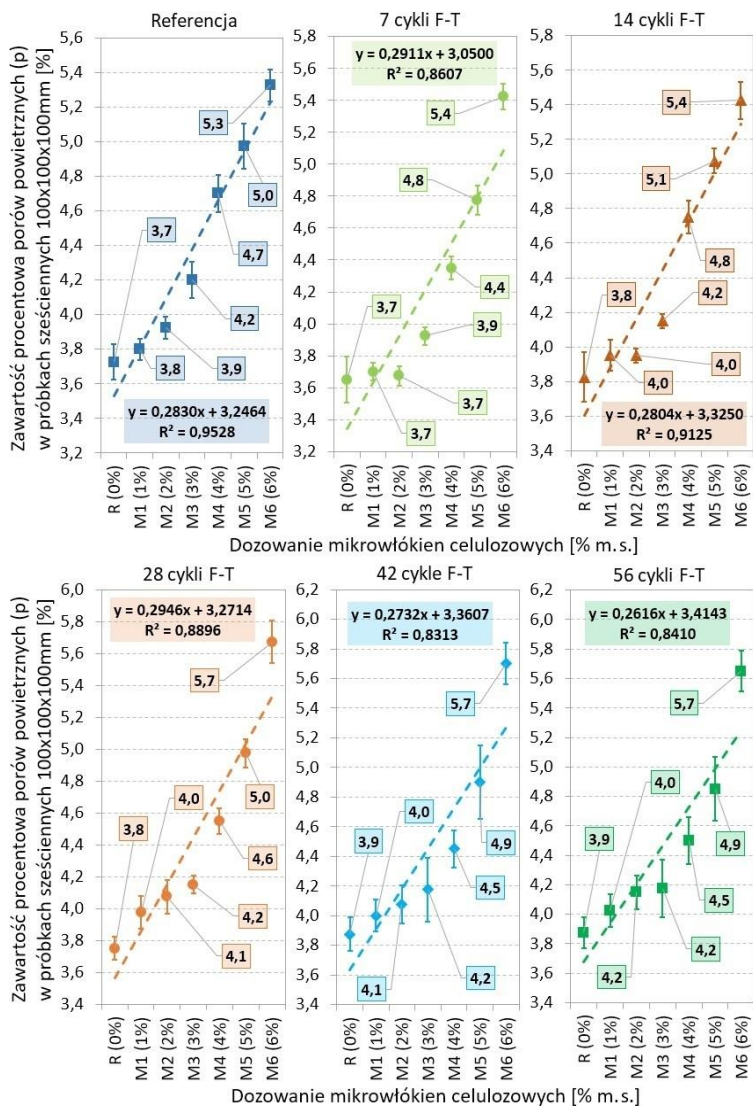
Domieszkowanie mikrowłóknami celulozowymi wpłynęło na wzrost wartości nasiąkliwości (n_w). Próbki serii referencyjnej R uzyskały nasiąkliwość $n_w = 6,2 \pm 0,1\%$ (wartość minimalna po 56 cyklach F-T). Próbki poddane modyfikacji mikrowłóknami celulozowymi w ilości 6,0% masy układu spoiw charakteryzowały się nasiąkliwością $n_w = 9,1 \pm 0,1\%$ (wartość maksymalna po 56 cyklach F-T).

Wyniki badań nasiąkliwości (n_w) dla próbek sześciennych przedstawiono na rysunku 5.

Rysunek 5. Nasiąkliwość (n_w) próbek sześciennych [opracowanie własne]

Metoda badawcza ciśnieniowa pozwoliła określić wartości procentowej zawartości powietrza w ekobiomieszance. Próbki serii M6 (niepoddane działaniu cyklu F-T) charakteryzowały się wzrostem zawartości powietrza o wartość +43,2% względem serii referencyjnej R. Największe wartości procentowej zawartości powietrza wykazały próbki serii M6 (6,0% mikrowłókien celulozowych) w odniesieniu do próbek serii R, wynosząc odpowiednio: +45,9% (7 cykli F-T, $p_{max} = 5,4 \pm 0,1\%$), +42,1% (14 cykli F-T, $p_{max} = 5,4 \pm 0,1\%$), +50,0% (28 cykli F-T, $p_{max} = 5,7 \pm 0,1\%$), +46,1% (42 cykle F-T, $p_{max} = 5,7 \pm 0,1\%$), +46,1% (56 cykli F-T, $p_{max} = 5,7 \pm 0,2\%$).

Wyniki badań procentowej zawartości powietrza (p) w funkcji dozowania mikrowłókien celulozowych w danych cyklach F-T przedstawiono na rysunku 6.

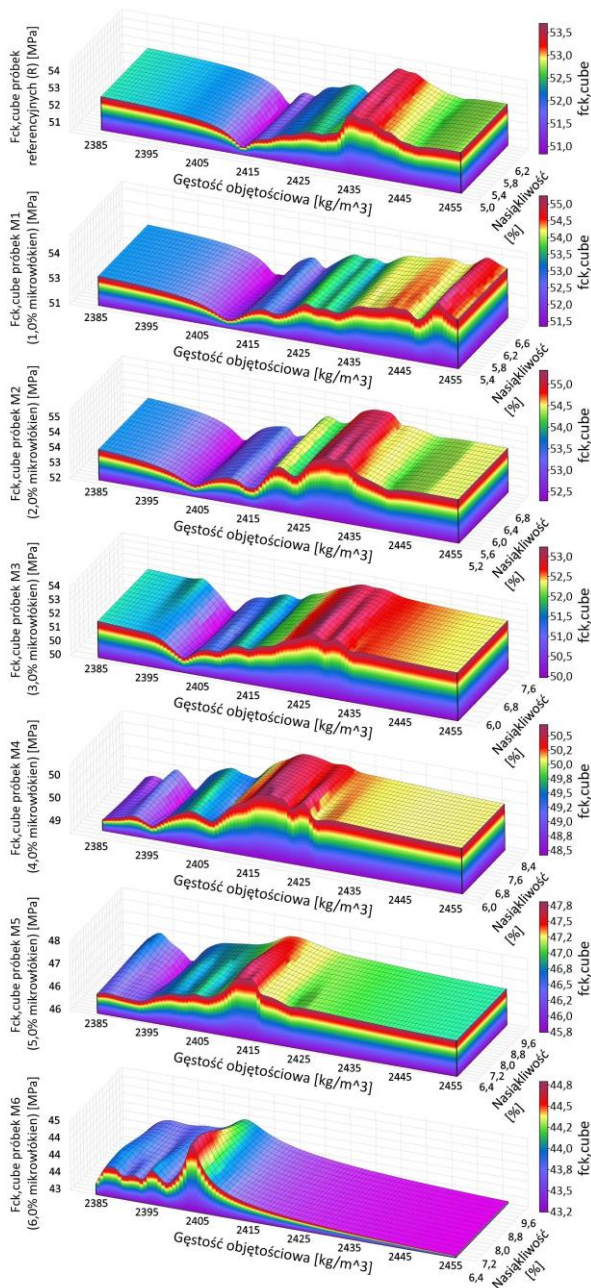


Rysunek 6. Badanie procentowej zawartości powietrza (p) w funkcji dozowania mikrowłókien celulozowych w danych cyklach F-T [opracowanie własne]

Wytrzymałość charakterystyczną na ściskanie $f_{ck,cube}$ próbek ekobiokompozytu cementowego w funkcji dwóch zmiennych wartości gęstości objętościowej (ρ) i nasiąkliwości (n_w) zaprezentowano za pomocą wykresów powierzchniowych 3D (wartość wytrzymałości $f_{ck,cube}$ uwzględniająca procentową zawartość mikrowłókien celulozowych, skala poziomu barwy typu „rainbow” opisująca wartości $f_{ck,cube}$). Próbki serii referencyjnej R uzyskały wartość średnią $f_{ck,cube} = 52,6 \pm 0,4$ MPa ($\rho = 2434 \pm 2$ kg/m³ i $n_w = 5,5 \pm 0,1\%$); seria M1: $f_{ck,cube} = 53,5 \pm 0,4$ MPa ($\rho = 2432 \pm 2$ kg/m³ i $n_w = 5,8 \pm 0,1\%$); seria M2: $f_{ck,cube} = 54,1 \pm 0,5$ MPa ($\rho = 2424 \pm 2$ kg/m³ i $n_w = 6,0 \pm 0,1\%$); seria M3: $f_{ck,cube} = 52,2 \pm 0,4$ MPa ($\rho = 2420 \pm 2$ kg/m³ i $n_w = 6,2 \pm 0,1\%$); seria M4: $f_{ck,cube} = 49,8 \pm 0,4$ MPa ($\rho = 2410 \pm 3$ kg/m³ i $n_w = 6,6 \pm 0,1\%$); seria M5: $f_{ck,cube} = 46,7 \pm 0,4$ MPa ($\rho = 2401 \pm 3$ kg/m³

i $n_w = 7,2 \pm 0,2\%$); seria M6: $f_{ck,cube} = 43,0 \pm 0,5$ MPa ($\rho = 2382 \pm 3$ kg/m³ i $n_w = 7,5 \pm 0,2\%$).

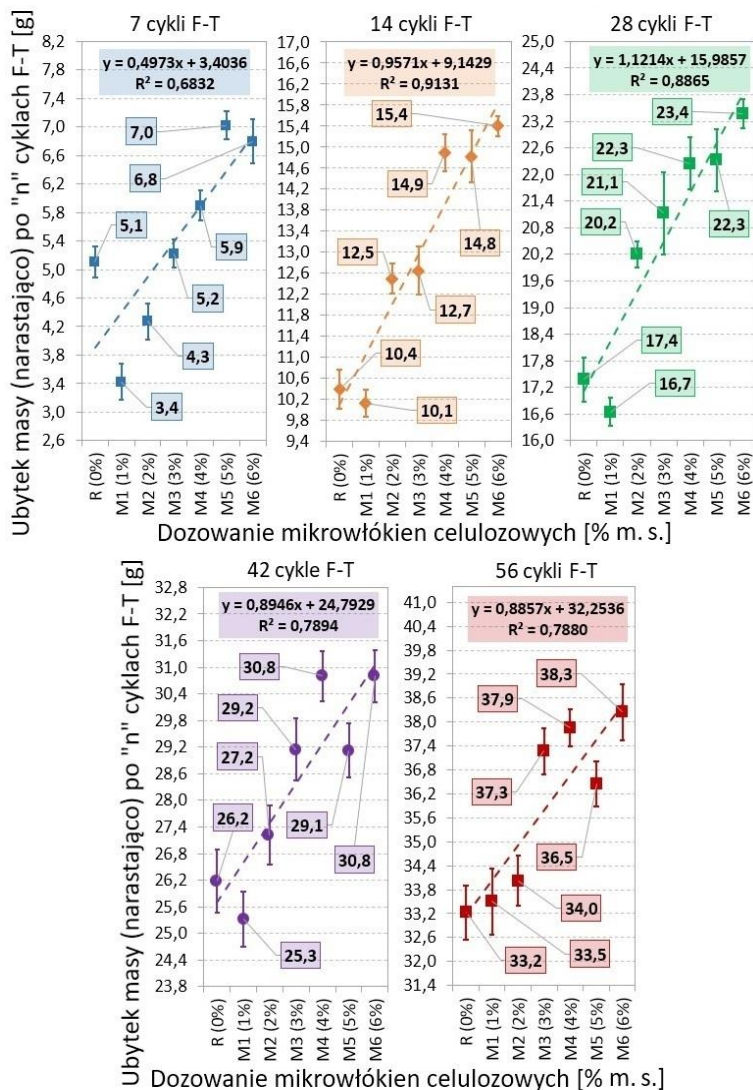
Wyniki badań wytrzymałości $f_{ck,cube}$ w funkcji gęstości objętościowej (ρ) i nasiąkliwości (n_w) przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Wytrzymałość $f_{ck,cube}$ w funkcji gęstości objętościowej (ρ) i nasiąkliwości (n_w) [opracowanie własne]

Wyznaczono masowe oraz procentowe sumaryczne wartości ubytków masy złuszczonej ($m_{s,n}$). Największe sumaryczne wartości ubytków masy złuszczonej $m_{s,n}$ [g] wykazały próbki serii M6, tj. $m_{s,7} = 6,8$ g; $m_{s,14} = 15,4$ g; $m_{s,28} = 23,4$ g; $m_{s,42} = 30,8$ g oraz $m_{s,56} = 38,3$ g.

Wyniki badań sumarycznej wartości ubytku masy złuszczonej ($m_{s,n}$) w funkcji dozowania mikrowłókien celulozowych po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T przedstawiono na rysunku 8.

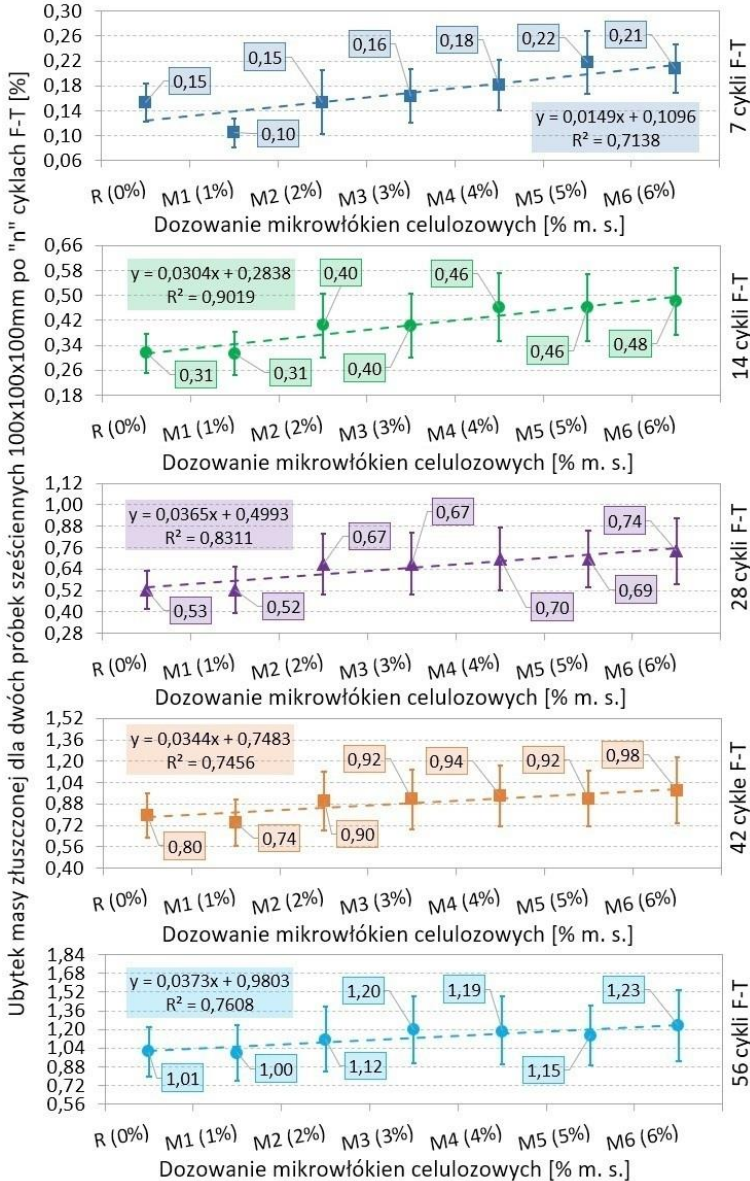


Rysunek 8. Sumaryczne ubytki masy złuszczonej ($m_{s,n}$ [g]) w funkcji dozowania mikrowłókien celulozowych po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T [opracowanie własne]

Największe wartości $m_{s,n}$ [%] wykazały próbki serii M6, tj. $m_{s,7} = 0,21\%$; $m_{s,14} = 0,48\%$; $m_{s,28} = 0,74\%$; $m_{s,42} = 0,98\%$ oraz $m_{s,56} = 1,23\%$. Najmniejsze wartości $m_{s,n}$ [%] wykazały próbki serii R i M1, tj. $m_{s,7} = 0,15\%$; $m_{s,14} = 0,31\%$; $m_{s,28} = 0,53\%$; $m_{s,42} = 0,52\%$; $m_{s,56} = 0,80\%$; $m_{s,7} = 0,10\%$; $m_{s,14} = 0,31\%$; $m_{s,28} = 0,53\%$; $m_{s,42} = 0,80\%$; $m_{s,56} = 1,01\%$

oraz $m_{s,56} = 1,00\%$. Wszystkie serie próbek modyfikowanych domieszką/dodatkiem mikro włókien celulozowych spełniły warunek kryterium, tj. nieprzekroczenia wartości 3,0% ubytku sumarycznej masy złuszczonej wyznaczonej po 56 cyklach F-T (mrozodporność powierzchniowa).

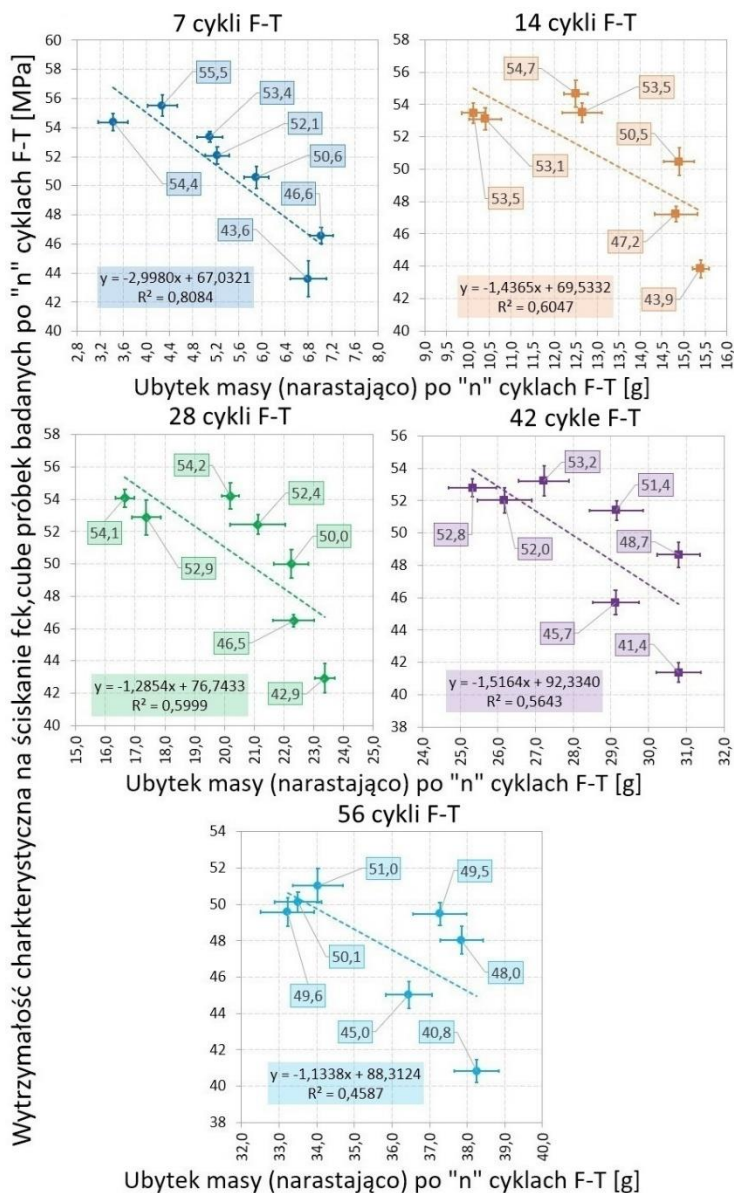
Wyniki badań sumarycznej wartości ubytku masy złuszczonej ($m_{s,n}$) w funkcji dozowania mikro włókien celulozowych po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Sumaryczne ubytki masy złuszczonej ($m_{s,n}$ [%]) w funkcji dozowania mikro włókien celulozowych po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T [opracowanie własne]

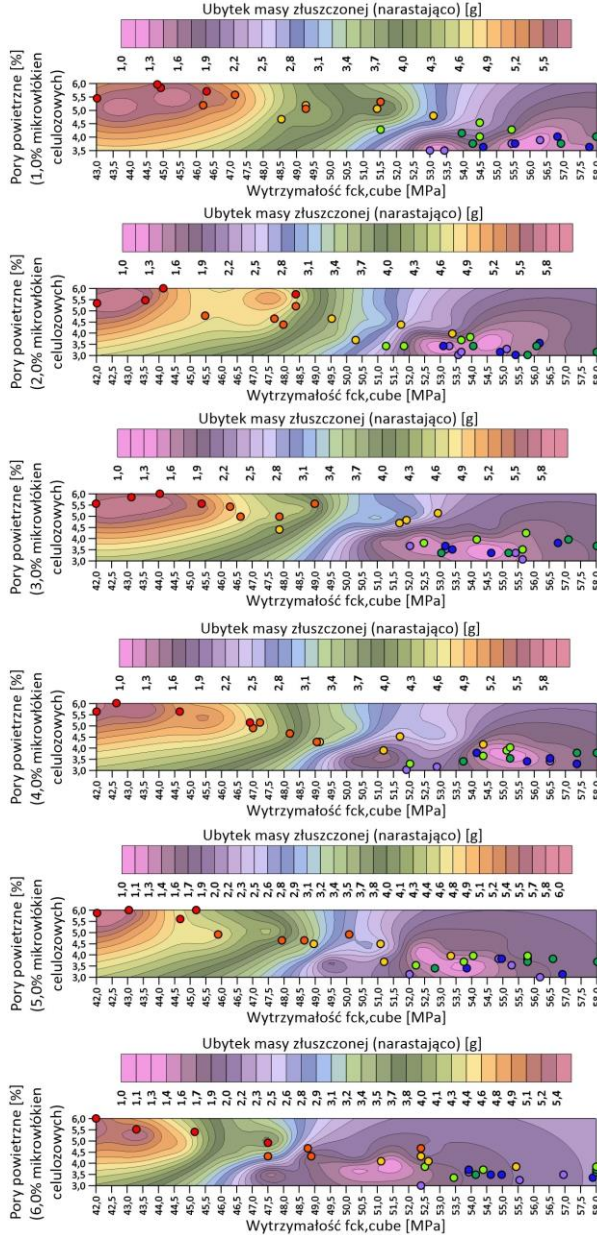
Wykonano wykresy zależności wytrzymałości $f_{ck,cube}$ w funkcji sumarycznego ubytku masy złuszczonej. Największe wartości spadków wytrzymałości $f_{ck,cube}$ zaobserwowano dla próbek serii M6 (6,0% mikrowłókien celulozowych) w pięciu okresach prowadzonych pomiarów dla cykli F-T. Redukcja wytrzymałości $f_{ck,cube}$ wyniosła $-25,3\%$ (seria M6 po 56 cyklach F-T) względem próbek serii referencyjnej R niepoddanych działaniu cykli F-T.

Wyniki badań wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji sumarycznego ubytku masy złuszczonej ($m_{s,n}$) po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T przedstawiono na rysunku 10.

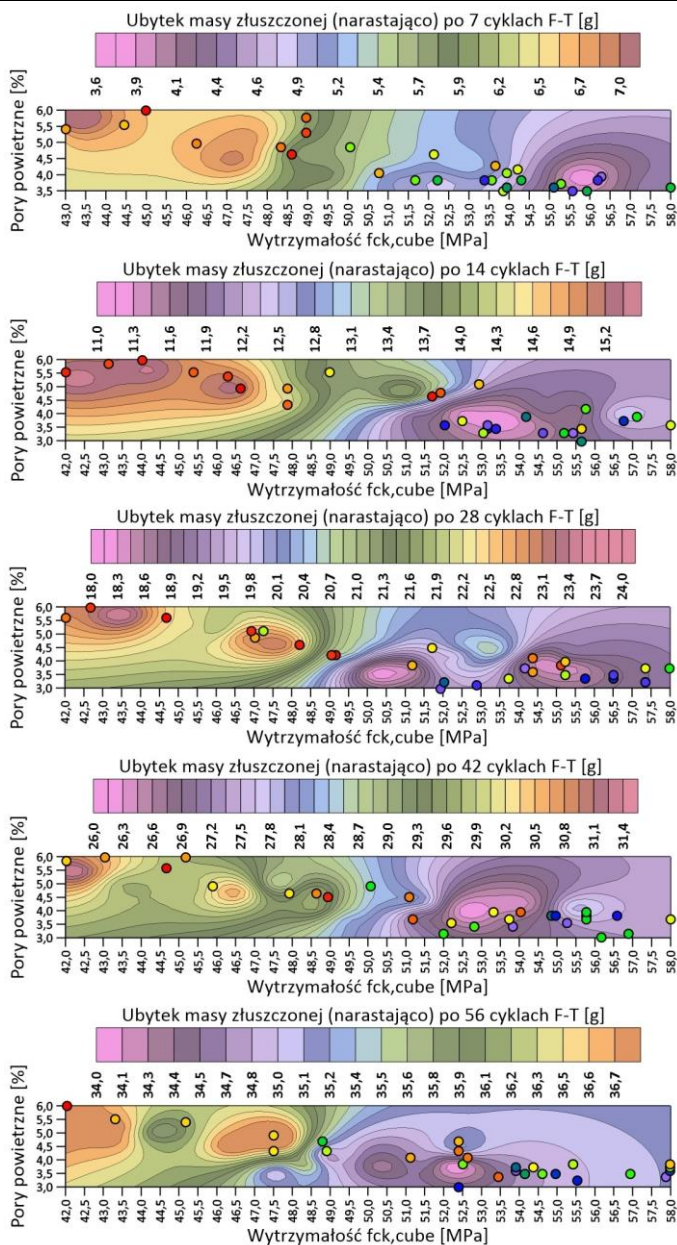


Rysunek 10. Wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie $f_{ck,cube}$ w funkcji sumarycznego ubytku masy złuszczonej ($m_{s,n}$) po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T [opracowanie własne]

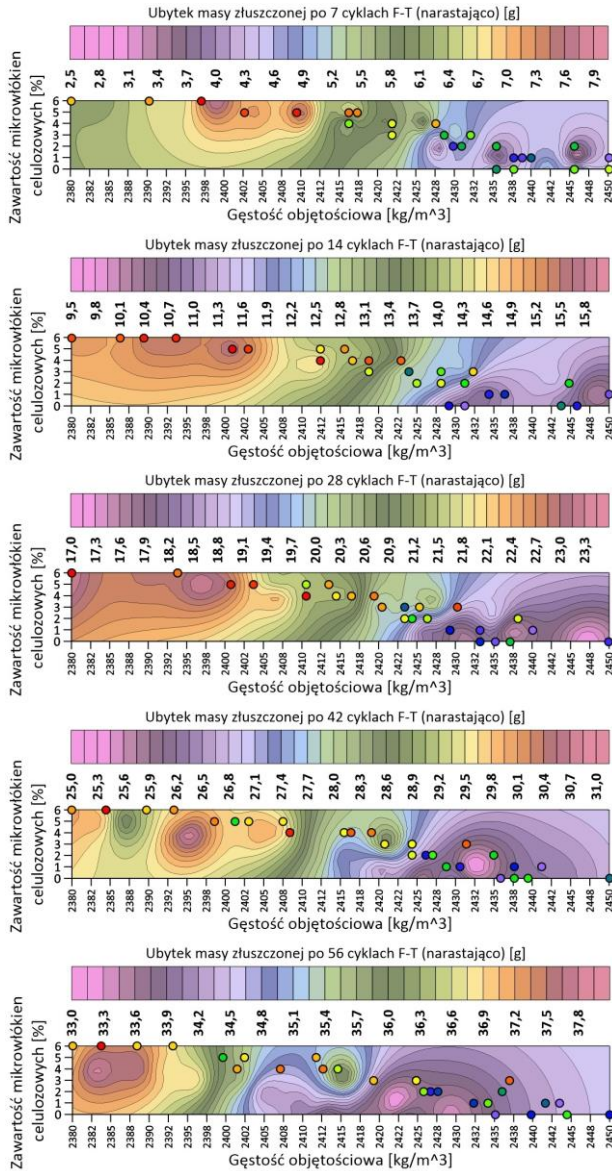
Wyniki badań określające procentową zawartości porów powietrznych (p) dla dozowania mikrowłóknami celulozowymi w ilościach 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0% i 6,0% masy układu spoiw przedstawiono na rysunkach 11 i 12 (rys. 11 – odniesienie względem procentowej zawartości mikrowłókien celulozowych, rys. 12 – odniesienie względem liczby cykli F-T). Zawartość procentową mikrowłókien celulozowych w funkcji zmiany gęstości objętościowej (ρ) po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 11. Wykresy zależności zawartości procentowej porów powietrznych (R, M1, M2, M3, M4, M5 i M6) w funkcji wytrzymałości $f_{ck,cube}$ (symbole punkty-koła). Obszar rozkładu sumarycznego ubytku masy złączoney wyznaczonej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T (prezentacja hipsometryczna wyników ze skalą barw typu „rainbow”) [opracowanie własne]



Rysunek 12. Wykresy zależności zawartości procentowej porów powietrznych (7, 14, 28, 42 i 56 cykli F-T) w funkcji wytrzymałości $f_{ck,cube}$ (symbole punkty-koła). Obszar rozkładu sumarycznego ubytku masy zruszczonej wyznaczonej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T (prezentacja hipsometryczna wyników ze skalą barw typu „rainbow”) [opracowanie własne]



Rysunek 13. Wykresy zależności zawartości procentowej mikrowłókien celulozowych w funkcji gęstości objętościowej ρ (symbole punkty-koła). Obszar rozkładu sumarycznego ubytku masy złuszczonej wyznaczonej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T (prezentacja hipsometryczna wyników ze skalą barw typu „rainbow”) [opracowanie własne]

Uzyskane wartości odczytów mierzonych wielkości z oprogramowania maszyny wytrzymałościowej i wzorcowanego sprzętu pomiarowego (suwmiarka, waga, przymiar liniowy, porozymetr) poddano statystyce opisowej, otrzymując precyzyjne wyniki badań dla metody Cube-test.

Statystyki opisowe wartości przypisanych dla mrozoodporności powierzchniowej wyrażonej sumarycznym ubytkiem masy złuszczonej ($m_{s,n}$) przedstawiono na rysunkach 14 i 15.

*Wpływ domieszki mikrowłókien celulozowych
na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego badanego metodą Cube-test*

Lp.		Kod serii próbek		Statystyki opisowe mierzonych wielkości (masy zluszczone okrojone w danym cyklu F-T dla próbek sześciennych 100x100x100mm)																											
				Sumaryczny ubytek masy zluszczonej ms, n	Średnia	Ufność (-95,00%)	Ufność (95,00%)	Średnia przycięta (5,00%)	Średnia Winsora (5,00%)	Geometr. (Średnia)	Harmon. (Średnia)	Mediana	Minimum	Maksimum	Dolny (Kwartyl.)	Górny (Kwartyl.)	Percentyl (20,00)	Percentyl (40,00)	Percentyl (50,00)	Percentyl (60,00)	Percentyl (80,00)	Rozstęp	Kwartyl. (Rozstęp)	Wariancja	Odch.std	P. ufności odch. std. (-95,00%)	P. ufności odch. std. (+95,00%)	Wsp.zmn.	Standard. (Błąd)	Skośność	Kurtoza
1.	R (0%)	ms.7	5,1	4,3	5,9	5,1	5,1	5,1	5,2	4,4	5,6	4,8	5,4	4,4	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,6	1,2	0,6	0,3	0,5	0,3	1,9	9,9	0,3	-1,1	2,2	
		ms.14	10,4	9,0	11,8	10,4	10,4	10,3	10,5	9,3	11,4	9,9	11,0	9,3	10,4	10,5	10,5	10,5	10,5	11,4	2,1	1,1	0,7	0,9	0,5	3,2	8,3	0,4	-0,3	1,5	
		ms.28	17,4	15,6	19,2	17,4	17,3	17,3	17,3	16,2	18,8	16,5	18,3	16,2	16,8	17,3	17,7	18,8	17,3	17,7	18,8	2,6	1,8	1,3	1,1	0,6	4,2	6,5	0,6	0,5	-1,0
		ms.42	26,2	23,5	28,8	26,2	26,1	26,8	23,8	27,4	25,1	27,3	23,8	26,3	26,8	27,2	27,4	3,6	2,2	2,7	1,7	0,9	6,2	6,3	0,8	1,7	0,9	6,2	6,3	0,8	-1,5
2.	M1 (1%)	ms.56	33,2	30,8	35,7	33,2	33,2	33,2	31,4	35,2	32,3	34,2	31,4	33,1	33,2	33,2	35,2	33,2	33,2	35,2	3,8	2,0	2,4	1,6	0,9	5,8	4,7	0,8	0,3	1,5	
		ms.7	3,4	2,5	4,4	3,4	3,4	3,4	2,8	4,2	3,0	3,9	2,8	3,2	3,4	3,5	4,2	3,4	3,5	4,2	1,4	0,9	0,3	0,6	0,3	2,2	17,3	0,3	0,7	0,6	
		ms.14	10,1	9,2	11,1	10,1	10,1	10,1	10,0	9,6	10,9	9,7	10,6	9,6	9,7	10,0	10,3	10,9	1,3	1,0	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6	2,2	5,9	0,3	0,8	-1,6	
		ms.28	16,7	15,5	17,8	16,7	16,6	16,6	16,6	15,8	17,6	16,2	17,1	15,8	16,6	16,6	16,6	17,6	1,8	0,9	0,5	0,7	0,4	2,7	4,4	0,4	0,4	1,6			
3.	M2 (2%)	ms.42	25,3	23,0	27,6	25,3	25,3	25,3	23,6	27,1	24,3	26,4	23,6	25,0	25,3	25,6	27,1	3,5	2,1	2,1	1,5	0,8	5,4	5,7	0,7	1,1	7,0	5,6	0,9	-0,3	1,3
		ms.56	33,5	30,5	36,5	33,5	33,5	33,4	33,6	31,1	35,7	32,3	34,8	31,1	33,4	33,6	33,8	35,7	4,6	2,5	3,6	1,9	1,1	2,0	5,6	0,9	0,3	1,3			
		ms.7	4,3	3,3	5,2	4,3	4,3	4,2	4,2	4,6	3,4	4,6	4,0	4,6	3,4	4,5	4,6	4,6	4,6	4,6	1,2	0,6	0,3	0,6	0,3	2,2	13,7	0,3	-2,0	3,8	
		ms.14	12,5	11,5	13,5	12,5	12,5	12,5	12,5	11,9	13,2	12,0	13,1	11,9	12,0	12,5	12,9	13,2	1,3	1,1	0,4	0,6	0,4	2,4	5,2	0,3	0,2	-4,8			
4.	M3 (3%)	ms.28	20,2	19,1	21,3	20,2	20,2	20,2	20,5	19,2	20,7	19,8	20,7	19,2	20,3	20,5	20,6	20,7	1,5	0,9	0,5	0,7	0,4	2,6	3,4	0,3	-1,7	2,7			
		ms.42	27,2	24,8	29,7	27,2	27,2	27,2	27,2	27,4	25,2	28,9	26,2	28,3	25,2	27,1	27,4	27,7	28,9	3,7	2,2	2,4	1,5	0,9	5,8	5,7	0,8	-0,6	1,0		
		ms.56	34,0	31,7	36,3	34,0	34,0	34,0	33,9	32,5	35,9	33,0	35,1	32,5	33,5	33,9	34,2	35,9	3,4	2,1	2,0	1,4	0,8	5,3	4,2	0,7	0,7				
		ms.7	5,2	4,5	6,0	5,2	5,2	5,2	5,3	4,6	5,7	4,9	5,6	4,6	5,2	5,3	5,4	5,7	1,1	0,7	0,2	0,5	0,3	1,7	8,9	0,2	-0,9	1,1			
		ms.14	12,7	11,0	14,3	12,7	12,6	12,6	12,8	11,3	13,7	11,9	13,5	11,3	12,4	12,8	13,2	13,7	2,4	1,6	1,1	1,0	0,6	3,9	8,3	0,5	-0,7	-0,7			
		ms.28	21,1	17,7	24,5	21,1	21,0	21,0	21,7	18,1	23,1	19,8	22,5	18,1	21,4	21,7	21,9	23,1	5,0	2,8	4,6	2,1	1,2	8,0	10,1	1,1	-1,3	2,3			
		ms.42	29,2	26,5	31,8	29,2	29,2	29,2	29,1	29,1	29,2	27,1	31,1	28,1	30,2	27,1	29,1	29,2	31,1	4,0	2,1	2,7	1,6	0,9	6,1	5,6	0,8	-0,2	1,4		
		ms.56	37,3	35,1	39,4	37,3	37,3	37,3	37,2	37,3	35,7	38,9	36,3	38,3	35,7	36,9	37,3	37,6	38,9	3,2	2,0	1,8	1,3	0,8	5,0	3,6	0,7	0,1	0,2		

Rysunek 14. Statystyki opisowe wartości przypisanych dotyczących sumarycznego ubytku masy zluszczonej ($m_{s,n}$) dla próbek serii R, M1, M2 i M3 badanych metodą Cube-test [opracowanie własne]

Statystyki opisowe mierzonych wielkości (masy złuszczone określone w danym cyklu F-T dla próbek sześciennych 100x100x100mm)		Kurtozja	
		ms.7	-2,9
5.	M4 (4%)	Skośność	
		ms.7	-0,5
6.	M5 (5%)	Standard. (Błąd)	
		ms.7	0,2
7.	M6 (6%)	Wsp.zmn.	
		ms.7	8,3
5.	M4 (4%)	P. ufności odch. std. (+95,00%)	
		ms.7	1,8
6.	M5 (5%)	P. ufności odch. std. (-95,00%)	
		ms.7	0,3
7.	M6 (6%)	Odch.std	
		ms.7	0,5
5.	M4 (4%)	Wariancja	
		ms.7	0,2
6.	M5 (5%)	Kwartył. (Rozstęp)	
		ms.7	0,8
7.	M6 (6%)	Rozstęp	
		ms.7	1,0
5.	M4 (4%)	Percentyl (80,00)	
		ms.7	6,3
6.	M5 (5%)	Percentyl (60,00)	
		ms.7	6,3
7.	M6 (6%)	Percentyl (50,00)	
		ms.7	6,0
5.	M4 (4%)	Percentyl (40,00)	
		ms.7	5,7
6.	M5 (5%)	Percentyl (20,00)	
		ms.7	5,3
7.	M6 (6%)	Górny (Kwartył.)	
		ms.7	6,3
5.	M4 (4%)	Dolny (Kwartył.)	
		ms.7	5,5
6.	M5 (5%)	Maksimum	
		ms.7	6,3
7.	M6 (6%)	Minimum	
		ms.7	5,3
5.	M4 (4%)	Mediana	
		ms.7	6,0
6.	M5 (5%)	Harmon. (Średnia)	
		ms.7	5,9
7.	M6 (6%)	Geometr. (Średnia)	
		ms.7	5,9
5.	M4 (4%)	Średnia Winsora (5,00%)	
		ms.7	5,9
6.	M5 (5%)	Średnia przycięta (5,00%)	
		ms.7	5,9
7.	M6 (6%)	Ufność (95,00%)	
		ms.7	6,7
5.	M4 (4%)	Ufność (-95,00%)	
		ms.7	5,1
6.	M5 (5%)	Średnia	
		ms.7	5,9
7.	M6 (6%)	Sumaryczny ubytek masy złuszczonej ms. n	
		ms.7	5,9
5.	M4 (4%)	Kod serii próbek	
		ms.14	14,9
6.	M5 (5%)	Kod serii próbek	
		ms.14	14,9
7.	M6 (6%)	Kod serii próbek	
		ms.14	14,9
5.	M4 (4%)	Kod serii próbek	
		ms.28	22,3
6.	M5 (5%)	Kod serii próbek	
		ms.28	22,3
7.	M6 (6%)	Kod serii próbek	
		ms.28	22,3
5.	M4 (4%)	Kod serii próbek	
		ms.42	30,8
6.	M5 (5%)	Kod serii próbek	
		ms.42	30,8
7.	M6 (6%)	Kod serii próbek	
		ms.42	30,8
5.	M4 (4%)	Kod serii próbek	
		ms.56	37,9
6.	M5 (5%)	Kod serii próbek	
		ms.56	37,9
7.	M6 (6%)	Kod serii próbek	
		ms.56	37,9

Rysunek 15. Statystyki opisowe wartości przypisanych dotyczących sumarycznego ubytku masy złuszczonej ($m_{s,n}$) dla próbek serii M4, M5 i M6 badanych metodą Cube-test [opracowanie własne]

6. Dyskusja

Przeprowadzone badania laboratoryjne stanowiły podstawę dokonania porównań wyników badań własnych i przedstawionych w publikacji naukowej poruszającej zagadnienie modyfikacji materiałowej kompozytów domieszką włókn celulozowych i popiołu lotnego krzemionkowego [38].

Lu Z. wraz z zespołem naukowym zaprojektowali kompozyt z matrycą w formie pasty ryżowo-wapniowej zbrojonej włóknami celulozowymi długości 5,0 mm i średnicy 18 μm (lignoceluloza wydzielona z drewna iglastego). Składy kompozytów zawierały dodatek wapna hydratyzowanego, ultradrobego popiołu lotnego krzemionkowego wypełniającego pory powietrzne matrycy ryżowo-wapiennej (mączka ryżowa jako komponent odpadowy) [38]. Główny cel badawczy stanowiła modyfikacja materiałowa mikrostruktury wewnętrznej gwarantująca poprawę trwałości kompozytu w wyniku działania cykli F-T w obecności wody dejonizowanej lub chlorku sodu. Domieszkę włókn celulozowych dozowano w ilościach 1,0% i 2,0% masy układu spoiw wapno-popiół-mączka ryżowa. Wytrzymałość charakterystyczną na ściskanie ($f_{ck,cube}$) oraz wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu (f_{cf}) określono na próbkach sześciennych 50 x 50 x 50 mm i belkowych 40 x 40 x 160 mm (badania przeprowadzono po 28 i 90 dniach pielęgnacji). Trwałość materiału określono na podstawie wyników badania wielkości skurczu przy twardnieniu oraz współczynnika mięknięcia (K) matrycy ryżowo-wapiennej [38]. Wykonano badanie twardości powierzchni i wytrzymałości $f_{ck,cube}$ kompozytu poddanego działaniu wody dejonizowanej lub 3,0% roztworu chlorku sodu przez okres 28 dni (erozja wodna lub chlorkowa). Mrozoodporność oznaczono po 28 dniach dojrzewania na grupie trzech próbek sześciennych 50 x 50 x 50 mm (8-godzinny cykl F-T w temperaturach granicznych $-15,0^{\circ}\text{C}$ i $+5,0^{\circ}\text{C}$; pomiar masy złuszczonej i prędkości propagacji impulsu ultradźwiękowego). Domieszka włókn celulozowych wpłynęła na rozwój efektu „mostkowania” mikrozarysowań w matrycy spoiwowej. Lu Z. wraz z zespołem naukowym wykazali wzrost wytrzymałości $f_{ck,cube}$ (+42,9%) i f_{cf} (+153,8%) wynikający z redukcji procentowej zawartości porów powietrznych i podwyższonej szczelności mikrostruktury matrycy spoiwowej [38]. Ziarna popiołu wypełniały mikropory oraz wykorzystano efekt „mostkowania” mikrozarysowań matrycy generowanych naprężeniami rozciągającymi w wyniku cykli F-T. Włókna celulozowe w ilości 2,0% masy spoiwa wraz z popiołem lotnym krzemionkowym zredukowały wartość współczynnika mięknięcia matrycy w układzie wapno-popiół-mączka ryżowa zarówno w środowisku wody dejonizowanej ($K = 0,95$ do $K = 0,85$), jak i roztworu chlorku sodu ($K = 1,14$ do $K = 0,98$). Zaobserwowano spadek twardości powierzchniowej, redukcję skurczu wywołanego wapnem hydratyzowanym i spowolnienie procesu karbonatyzacji zaczynu spoiwowego dla mieszanki włókn celulozowych i popiołu lotnego krzemionkowego [38]. Odnosząc się do wyników badań własnych, domieszka mikrowłókn celulozowych (wraz z pyłem krzemionkowym SF) wpłynęła na spadek wytrzymałości $f_{ck,cube}$ wynikający z imperfekcji materiałowych mikrostruktury (makropory powietrzne generowane na etapie zagęszczania przy spadku urabialności ekofibromieszanki i redukcji wskaźnika wodno-spoiwowego, rys. 3). Mikrowłókna celulozowe generowały wzrost dozowania domieszki upłynniającej przy stałej sumie masy wody efektywnej i odzyskanej. Porównując uzyskane wyniki badań własnych z opublikowanymi przez Lu Z. i zespołu naukowego, otrzymano przeciwstawne zależności, tj. trend spadkowy wytrzymałości $f_{ck,cube}$ (badania własne, rys. 3) oraz wzrost ubytku masy

złuszczonej w funkcji procentowej zawartości mikrowłókien celulozowych (mikrowłókna w badaniach własnych dozowanie w ilości do 6,0% masy układu spoiw jako dodatek, rys. 8 i 9). Rozwiązanie autorskie przewidywało obecność pyłu krzemionkowego w matrycy spoiwowej (popiół lotny uwzględniony przez Lu Z. i zespół badawczy) obniżający urabialność i zwiększający wodożądność całkowitą ekobiomieszanki. Składy mieszanek analizowanych przez Lu Z. charakteryzowały się stosunkiem wodno-spoiwowym $w/s = 0,80$ (badania własne: $w/s = 0,355 \pm 0,005$) skutkującym wysoką urabialnością przy równoległym wzroście zawartości procentowej porów powietrznych i kapilarnych po związaniu i początkowej fazie twardnienia składników matrycy spoiwowej (uzyskanie ciągłości mikrostruktury w wyniku redukcji porów powietrznych domieszką popiołu lotnego krzemionkowego). Ekobiokompozyt prezentowany w badaniach własnych posiadał hybrydowy stos okruchowy zaprojektowany z granulatów łamanych drobnych i grubych o rozwiniętej powierzchni właściwej, wpływających negatywnie na proces zagęszczania ekobiomieszanki (zjawisko blokowanie kruszyw, generowanie negatywnych makroporów powietrznych oraz ograniczenie otulania ziaren szkła sodowo-wapniowego zaczynem i zaprawą). Lu Z. uzyskał największe wartości ubytków sumarycznej masy złuszczonej równej 0,80% (badania własne: $m_{s,56} = 1,23\% < 3,0\%$ dla 6,0% mikrowłókien) dla próbek zawierających 1,0% włókien celulozowych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego (badanie w 3,0% roztworze chlorku sodu, spełnienie warunku nieprzekroczenia sumarycznego ubytku masy złuszczonej do 3,0%).

7. Podsumowanie – wnioski

Domieszka mikrowłókien celulozowych wpłynęła na następujące zmiany w zakresie:

- właściwości reologicznych ekobiomieszanki:
 - spadek urabialności przy zachowaniu stałego dozowania domieszek chemicznych (superplastyfikator oraz opóźniacz czasu wiązania ekospoiwa),
 - spadek klasy konsystencji z S3 na S1 przy stałym dozowaniu masy domieszki upłynniającej i opóźniającej czas wiązania ekospoiwa (zmniejszony opad stożka pomiarowego z wartości 120 ± 30 mm do 30 ± 10 mm),
 - wzrost wodożądności całkowitej przy wprowadzeniu do składów mikrowłókien celulozowych.
- mikrostruktury wewnętrznej ekobiokompozytu:
 - wzrost zawartości negatywnych porów powietrznych (makropory $A > 300 \mu\text{m}$ wprowadzone przy zagęszczaniu) w funkcji zwiększonego dozowania mikrowłókien celulozowych.
 - powstawanie „szkieletu” z rozproszonych mikrowłókien, efekt blokowania przepływu ziaren granulatu szklanego na mikrowłóknach celulozowych (ograniczenia swobody penetracji zaprawy przy rozkładaniu ekobiomieszanki).
- wytrzymałości mechanicznej i mrozoodporności powierzchniowej ekobiokompozytu:
 - trend spadkowy wytrzymałości $f_{ck,cube}$ przy dozowaniu mikrowłókien celulozowych w ilościach 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0% i 6,0% (% m.s.) dla próbek niepodlegających badaniu F-T. Maksymalna wartość spadku $f_{ck,cube}$ określona dla próbek serii M6 wyniosła $-16,8\%$;
 - trend spadkowy wytrzymałości $f_{ck,cube}$ przy dozowaniu mikrowłókien celulozowych w ilościach 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0% i 6,0% (% m.s.) dla próbek

po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach F-T. Maksymalna wartość spadku $f_{ck,cube}$ między próbkami serii R i M6 dla 42 cykli F-T wyniosła $-20,4\%$;

- spadek wytrzymałości mechanicznej mikrostruktury materiału wynikający ze wzrostu zawartości negatywnych makroporów powietrznych $A > 300 \mu\text{m}$ wprowadzonych na etapie zagęszczania mechanicznego przy spadku urabialności,
- wzrost masy złuszczeń w funkcji liczby cykli F-T dla strefy powierzchniowej wynikającej z migracji roztworu NaCl do mikrostruktury wewnętrznej materiału.

Odnosząc się do kryterium oceny mrozoodporności ekobiokompozytu cementowego, tj. warunku nieprzekroczenia $3,0\%$ sumarycznego ubytku masy złuszczonej, modyfikacja domieszka/dodatkiem mikrowłókien celulozowych wpłynęła na wzrost ubytku masy złuszczonej z wartości $1,01\%$ (seria R) do $1,23\%$ (seria M6) określonej po 56 cyklach F-T. Próbkę ekobiokompozytu serii R, M1, M2, M3, M4, M5 i M6 spełniły wymaganie mrozoodporności oznaczonej metodą Cube-test. Ekobiokompozyt wymaga optymalizacji w zakresie doboru jakościowego składników, dokonania zmian metody projektowej oraz technologii zagęszczania mechanicznego (zastosowanie wytycznych jak dla mieszanek wysokiej ciekłości typu SCC). Biorąc pod uwagę wyniki badania dodatkowego, określającego wytrzymałości $f_{ck,cube}$ po 56 cyklach F-T, ekomateriał uzyskał maksymalną wartość redukcji wytrzymałości $f_{ck,cube}$ równą $-25,3\%$ w odniesieniu do próbek referencyjnych R. Zaznaczyć należy konieczność kontynuacji badań laboratoryjnych ekobiokompozytu w kierunku mrozoodporności wewnętrznej według metody Slab-test i/lub CIF-test.

Literatura

1. Xia D., Yu S., Yu J., Feng C., Li B., Zheng Z., Wu H., *Damage characteristics of hybrid fiber reinforced concrete under the freeze-thaw cycles and compound-salt attack*, Case Studies in Construction Materials, 18, 2023, e01814.
2. Kang J., Chen X., Yu Z., *Effect of polypropylene fiber on frost resistance and carbonation resistance of manufactured sand concrete*, Structures, 56, 2023, 104896.
3. Duan M., Qin Y., Li Y., Zhou H., *Durability and damage model of polyacrylonitrile fiber reinforced concrete under freeze-thaw and erosion*, Construction and Building Materials, 394, 2023, 132238.
4. Duan M., Qin Y., Li Y., Wei Y., Geng K., Zhou H., Liu R., *Mechanical properties and multi-layer perceptron neural networks of polyacrylonitrile fiber reinforced concrete cured outdoors*, Structures, 56, 2023, 104954.
5. Deng Q., Zhang R., Liu C., Duan Z., Xiao J., *Influence of fiber properties on abrasion resistance of recycled aggregate concrete: Length, volume fraction, and types of fibers*, Construction and Building Materials, 362, 2023, 129750.
6. Strona internetowa: <https://www.cemex.pl/cem-ii-c-m-w-ii-32-5-r> [data dostępu: 18.09.2023].
7. Strona internetowa: <https://mikrosilika-trade.com/mikrokrzemionka/> [data dostępu: 18.09.2023].
8. PN-EN 1008:2004, *Woda zarobowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu*, Polski Komitet Normalizacyjny.
9. Strona internetowa: <https://www.cemex.pl/-/nowy-produkt-w-ofercie-cemex-wapno-hydratyzowane-biale> [data dostępu: 18.09.2023].
10. Strona internetowa: <https://pph-rewa.pl/> [data dostępu: 18.09.2023].
11. Strona internetowa: <https://www.atlas.com.pl/produkt/atlas-ligoretard-of-610-352-1628/> [data dostępu: 18.09.2023].

12. Strona internetowa: <https://www.atlas.com.pl/produkt/atlas-fortis-pl-420-369-1632/> [data dostępu: 18.09.2023].
13. Strona internetowa: <https://blastgrit.pl/> [data dostępu: 18.09.2023].
14. Strona internetowa: <https://pph-rewa.pl/produkty/> [data dostępu: 18.09.2023].
15. Strona internetowa: <https://pph-rewa.pl/produkt/granulat-szklyny/> [data dostępu: 18.09.2023].
16. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku odpadowych granulowanych lupin orzecha oraz kolb kukurydzy na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych i betonów*, [w:] *Nauki ścisłe i przyrodnicze – przegląd wybranych zagadnień*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-67104-13-5, s. 158-177.
17. Łasica W., Małek M., *Kompozyt cementowo-szkłany modyfikowany metalowymi materiałami odpadowymi*, [w:] *Wybrane zagadnienia z zakresu nanotechnologii, inżynierii materiałowej oraz termodynamiki*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-66489-95-0, s. 142-158.
18. Łasica W., Małek M., *Kompozyt cementowo-szkłany jako sposób wykorzystania szkła odpadowego*, [w:] *Współczesne problemy ochrony środowiska – wybrane aspekty*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2021, ISBN 978-83-66489-86-8, s. 60-79.
19. Hendi A., Mostofinejad D., Sedaghatdoost A., Zohrabi M., Naeimi N., Tavakolinia A., *Mix design of the green self-consolidating concrete: Incorporating the waste glass powder*, *Construction and Building Materials*, 199, 2019, s. 369-384.
20. Jackowski M., Małek M., Życiński W., Łasica W., Owczarek M., *Characterization of new recycled polymer shots addition for the mechanical strength of concrete*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 3, s. 355-358.
21. Życiński W., Małek M., Jackowski M., Łasica W., Owczarek M., *Study of the workability and mechanical properties of concrete with added ground corncobs*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 4, s. 479-483.
22. Małek M., Jackowski M., Życiński W., Łasica W., Owczarek M., *Influence of silicone carbide additions on the mechanical properties of concrete*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 5, s. 595-599.
23. Łasica W., Małek M., Szcześniak Z., Owczarek M., *Characterization of recycled glass-cement composite: mechanical strength*, *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 54, 2020, 4, s. 473-477.
24. Wang J.N., Yu R., Xu W.Y., Hu C.Y., Shui Z.H., Qian D., Leng Y., Liu K.N., Hou D.S., Wang X.P., *A novel design of low carbon footprint Ultra-High Performance Concrete (UHPC) based on full scale recycling of gold tailings*, *Construction and Building Materials*, 304, 2021, 124664.
25. Nodehi M., Aguayo F., Nodehi S.E., Gholampour A., Ozbakkaloglu T., Gencil O., *Durability properties of 3D printed concrete (3DPC)*, *Automation in Construction*, 142, 2022, 104479.
26. Wu Q., An X., *Development of a mix design method for SCC based on the rheological characteristics of paste*, *Construction and Building Materials*, 53, 2014, s. 642-651.
27. Zhao C., Zhu Z., Guo Q., Zhan Y., Zhao R., *Research on fiber reinforced concrete and its performance prediction method and mix design method*, *Construction and Building Materials*, 365, 2023, 130033.
28. Łasica W., Małek M., *Wpływ domieszki biopolimerowej na bazie skrobi na właściwości mieszanek oraz stwardniałych kompozytów cementowo-szkłanych*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 241-266.

29. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku mączki szklanej oraz odpadowego kordu tekstylnego na wytrzymałość mechaniczną i właściwości cieplne kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 211-240.
30. Łasica W., Małek M., *Wpływ dodatku pyłu szklanego odpadowego na wytrzymałość mechaniczną i właściwości cieplne kompozytów cementowo-szklanych*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 188-210.
31. Łasica W., Małek M., *Zastosowanie stłuczki szklanej w kompozytach na spoiwie cementowym oraz w betonach*, [w:] *Ochrona środowiska i gospodarka odpadami – współczesne rozwiązania i perspektywy na przyszłość*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2022, ISBN 978-83-67104-29-6, s. 167-187.
32. PKN-CEN/TS 12390-9:2017-07, *Badania betonu – Część 9: Oznaczanie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odładzających – Zluszczenie*, Polski Komitet Normalizacyjny.
33. PN-EN 12390-3:2019-07, *Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*, Polski Komitet Normalizacyjny.
34. PN-EN 12390-4:2020-03, *Badania betonu – Część 4: Wytrzymałość na ściskanie – Wymagania dotyczące maszyn wytrzymałościowych*, Polski Komitet Normalizacyjny.
35. PN-EN 206+A2:2021-08, *Beton – Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność*, Polski Komitet Normalizacyjny.
36. PN-B-06265:2022-08, *Beton – Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność – Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08*, Polski Komitet Normalizacyjny.
37. PN-EN 12350-7:2019-08, *Badania mieszanki betonowej. Część 7: Badanie zawartości powietrza. Metody ciśnieniowe*, Polski Komitet Normalizacyjny.
38. Lu Z., Wang S., Liu B., Wang S., Li B., *Characterization and resistance against the combined effect of chloride erosion and freeze–thaw cycling of sticky rice lime paste enhanced by cellulose fiber and fly ash*, *Journal of Building Engineering*, 65, 2023, 105776.

Wpływ domieszki mikrowłókien celulozowych na mrozoodporność ekobiokompozytu cementowego badanego metodą Cube-test

Streszczenie

Treść rozdziału monografii dotyczy wpływu modyfikacji materiałowej w postaci domieszki mikrowłókien celulozowych na mrozoodporność ekobiokompozytu z matrycą w układzie ekocement-pył krzemionkowy. Dokonano charakterystyki składników ekobiokompozytu, tj. mikrowłókna celulozowe, ekocement nisko-emisyjny, domieszki chemiczne wpływające na właściwości reologiczne, granulaty szkła sodowo-wapniowego, granulaty mielonych kolb kukurydzy i lupin orzecha włoskiego, pył krzemionkowy oraz woda porecyklingowa. Zawarto opis zmodyfikowanej metody projektowania składu ekobiokompozytu, promującej rozwiązania proekologiczne, tj. ograniczenie zużycia cementów wysokoklinkierowych, odstąpienie od stosowania kruszyw mineralnych na rzecz wprowadzenia granulatów odpadowych lub porecyklingowych oraz stosowanie wody porecyklingowej. Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych w zakresie mrozoodporności powierzchniowej określonej metodą Cube-test. Próbkę ekobiokompozytu zawierały domieszkę/dodatek mikrowłókien celulozowych długości $1,0 \pm 0,2$ mm dozowanych w ilościach 1, 2, 3, 4, 5 i 6% masy spoiwa. Przeprowadzono badanie mrozoodporności powierzchniowej próbek sześciennych w obecności 3% chlorku sodu. Wyznaczono ubytki masy zluszczonej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach zamrażania i rozmrażania. Próbkę zawierającą 6% mikrowłókien celulozowych, badane po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania, wykazały ubytki masy od 1,01 do 1,23%. Domieszkowanie mikrowłóknami wpłynęło na zwiększenie ubytku masy zluszczonej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach zamrażania i rozmrażania ekobiokompozytu cementowego.

Słowa kluczowe: mikrowłókna celulozowe, recykling, mrozoodporność, kompozyt, ekologia

The influence of the admixture of cellulose microfibers on the frost resistance of the cement eco-biocomposite investigated by the Cube-Test method

Abstract

The content of the monograph chapter discusses the impact of material modifications in the form of cellulose microfiber additives on the frost resistance of an eco-biocomposite with a matrix in the eco-cement-silica dust system. The components of the eco-biocomposite, such as cellulose microfibers, low-emission eco-cement, chemical additives affecting rheological properties, sodium-calcium glass granules, ground corn cob granules, walnut shell granules, silica dust, and recycled water, were characterized. The description of the modified method for designing the eco-biocomposite composition, promoting eco-friendly solutions, including reducing the use of high-clinker cements, replacing mineral aggregates with waste or recycled granules, and using recycled water, was included. The results of laboratory tests on the surface frost resistance determined by the Cube-test method were presented. The eco-biocomposite samples contained cellulose microfiber additives of length 1.0 ± 0.2 mm in amounts of 1, 2, 3, 4, 5, and 6% by mass of the binder. Surface frost resistance tests were conducted on cubic samples in the presence of 3% sodium chloride. Mass losses due to spalling after 7, 14, 28, 42, and 56 freeze-thaw cycles were determined. Samples containing 6% cellulose microfibers, tested after 56 freeze-thaw cycles, showed mass losses ranging from 1.01 to 1.23%. The addition of microfibers resulted in an increase in mass loss after 7, 14, 28, 42, and 56 freeze-thaw cycles of the cement-based eco-biocomposite.

Keywords: cellulose microfibers, recycling, frost resistance, composite, ecology

Zastosowanie sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne

1. Wprowadzenie

Sztuczna inteligencja (AI, ang. *Artificial Intelligence*) jest obecnie jednym z najbardziej interesujących kierunków rozwoju informatyki. Dostępne moce obliczeniowe jednostek komputerowych oraz prowadzone równoległe prace nad algorytmami, prowadzą do bardzo intensywnego wzrostu autonomii i procesów myślowych maszyn. Kluczową technologią zatem w różnych dziedzinach współczesnej gospodarki jest sztuczna inteligencja. AI stanowi technikę przyszłości, która coraz częściej obecna jest w wielu codziennych zastosowaniach i produktach. Konkretnie rozwiązania, które znalazły się już w praktycznym i powszechnym użyciu, dotyczą między innymi sieci neuronowych, systemów eksperckich, technologii opartych na logice rozmytej, maszynowego tłumaczenia tekstów, eksploracji danych, sztucznej twórczości czy ekonomii. Dostępne opracowania literaturowe sięgające początków ery techniki półprzewodnikowej skupiają się na myśleniu maszynowym związanym z relatywnie prostą logiką rozmytą – rozwój obecnie posunął się znacznie dalej. Współcześnie sztuczna inteligencja oparta jest na samouczących się algorytmach, a przykładami jej zastosowania są:

- technologie analizujące język pisany;
- technologie przekształcające język mówiony w format nadający się do odczytu maszynowego (rozpoznawanie mowy);
- technologie generujące język pisany lub mówiony (generowanie języka naturalnego);
- technologie identyfikujące obiekty lub osoby na podstawie obrazów (rozpoznawanie obrazów, przetwarzanie obrazów);
- uczenie maszynowe do analizy danych;
- technologie automatyzujące przepływy pracy lub wspomagające podejmowanie decyzji;
- technologie umożliwiające maszynom fizyczne poruszanie się poprzez obserwację otoczenia i podejmowanie autonomicznych decyzji.

Jednym z podobszarów zastosowania sztucznej inteligencji jest logistyka, a w szczególności logistyka predykcyjna, inteligentne magazyny czy robotyka.

Tematem niniejszego artykułu jest analiza możliwości zastosowania sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne oraz przedstawienie korzyści i wyzwań z tym związanych. Autorzy dokonali przeglądu obecnego stanu wiedzy doty-

¹ m.chodyka@dyd.akademiabialska.pl, Zakład Informatyki, Wydział Nauk Technicznych, Akademia Bialska im. Jana Pawła II, www.akademiabialska.pl.

² t.grudniewski@dyd.akademiabialska.pl, Zakład Informatyki, Wydział Nauk Technicznych, Akademia Bialska im. Jana Pawła II, www.akademiabialska.pl.

³ p.lichograj@dyd.akademiabialska.pl, Zakład Informatyki, Wydział Nauk Technicznych, Akademia Bialska im. Jana Pawła II, www.akademiabialska.pl.

⁴ v.golovko@dyd.akademiabialska.pl, Zakład Informatyki, Wydział Nauk Technicznych, Akademia Bialska im. Jana Pawła II, www.akademiabialska.pl.

czącego badań nad wdrożeniami sztucznej inteligencji w logistyce i transporcie oraz analizy zastosowań metod sztucznej inteligencji w problemach decyzyjnych odnoszących się do systemów i procesów logistycznych.

2. Zastosowania sztucznej inteligencji w logistyce

Sztuczna inteligencja zrewolucjonizowała sposób, w jaki współczesny człowiek żyje i pracuje. Oferuje mnóstwo rozwiązań pomagających zwiększyć produktywność i efektywność. Systemy oparte na sztucznej inteligencji są wykorzystywane do optymalizacji procesów oraz automatyzacji zadań, których ludzie często nie są w stanie wykonać samodzielnie. Widoczne to jest w różnych gałęziach przemysłu, gdzie zachodzą obecnie bezprecedensowe zmiany, które najczęściej są omawiane w ramach koncepcji Przemysł 4.0 [1, 2].

Zastosowanie sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne można sklasyfikować w czterech głównych grupach:

- analiza i prognozowanie trendów rynkowych;
- magazyny automatyczne;
- analiza i optymalizacja przepływu towarów;
- kontrola nad przepływem informacji w łańcuchu dostaw.

W przypadku analizy i prognozowania trendów rynkowych ogromną rolę odgrywają duże zbiory danych (BD, ang. *Big Data*). Sztuczna inteligencja jest wykorzystywana do przetwarzania ogromnej ilości danych pochodzących z najróżniejszych źródeł, zarówno wewnętrznych, takich jak historia sprzedażowa produktu, jak i zewnętrznych między innymi sieci społecznościowe czy media. Rezultatem analiz są dokładne informacje na temat zachowania i potrzeb klientów, co pozwala projektować znacznie precyzyjniejsze prognozy trendów rynkowych. Dzięki temu firmy mogą sprawniej zarządzać procesami logistycznymi w trakcie sezonowych szczytów sprzedażowych, czy unikać sytuacji, w których może dojść do wystąpienia braku zapasów w magazynie. Możliwe to jest poprzez analizę przyczyn źródłowych. Należy mieć jednak na uwadze, iż sztuczna inteligencja czerpie naukę z danych. Oznacza to, że wszelka nieścisłość informacji będzie odzwierciedlona w wynikach. Dane uwzględniane w analizie i prognozowaniu trendów rynkowych odgrywają zatem tak istotną rolę.

Kolejną grupę zastosowań sztucznej inteligencji w logistyce stanowią magazyny automatyczne. Dzięki automatyzacji procesów magazynowych możliwe stało się zorganizowanie i skoordynowanie pracy robotów magazynowych z systemami zarządzania magazynem. Efektem tej współpracy jest wydajniejsze rozdysponowywanie dostępnych zasobów w ramach procesów logistycznych i skuteczniejsze planowanie operacji związanych z przepływem oraz rozmieszczeniem zapasów. Dodatkowo dzięki zastosowaniu sztucznej inteligencji eliminuje się ryzyko występowania pomyłek spowodowanych działaniem czynnika ludzkiego. Dotyczy to przede wszystkim błędów w procesie kompletacji zamówień oraz sytuacji, w których dochodzi do uszkodzenia ładunku poprzez jego niewłaściwą obsługę [3, 4].

Zadanie, jakie spełnia sztuczna inteligencja w logistyce, to także opracowywanie najbardziej wydajnych metod przepływu towarów zarówno w magazynie, jak i w fazie ich dystrybucji. W ramach tego zadania można wyróżnić logistykę wewnętrzną, w ramach której system zarządzania magazynem rejestruje wszystkie czynności i procesy odbywające się w magazynie. Oprogramowanie analizuje zebrane dane i za ich pomocą

planuje, w jaki sposób urządzenia (roboty, systemy automatyczne i półautomatyczne) będą obsługiwać ładunki. Można wyróżnić także logistykę zewnętrzną, w ramach której zarządzanie transportem i dystrybucja zamówień odbywa się w oparciu o gromadzone przez sztuczną inteligencję informacje na temat natężenia ruchu lub warunków drogowych. Na ich podstawie optymalizowane są trasy i czasy przejazdów przewoźników [5].

Kolejnym istotnym przykładem zastosowania sztucznej inteligencji w logistyce jest większa kontrola nad przepływem informacji w planowaniu łańcucha dostaw (ang. *Supply chain planning*), co również daje możliwość zapanowanie nad dużą ilością generowanych danych. Temat ten został szeroko omówiony w literaturze [6-10]. Stwarza to ogromne możliwości dla firm, ponieważ otrzymują one narzędzie pozwalające zidentyfikować nowe obszary, których optymalizacja może znacząco przełożyć się na większą wydajność procesów logistycznych i wyższą jakość oferowanych usług [11]. Prowadzi do zmiany tradycyjnych sposobów planowania funkcjonalnego na rzecz planowania sieciowego z wykorzystaniem przetwarzania w chmurze czy projektowania współbieżnego, skrócenia cykli decyzyjnych oraz zapewnienia przejrzystości informacji. Ma także wpływ na precyzyjne prognozowanie popytu i terminów dostaw, ustalanie dostępności produktów i zamówień w czasie rzeczywistym, skuteczniejsze negocjowanie z klientami dzięki sprawnej komunikacji na temat dostępności produktów, planowanie zaopatrzenia i produkcji, zarządzanie zapasami czy wykrywanie anomalii w łańcuchu dostaw [12].

Obecnie w wielu przedsiębiorstwach można już dostrzec zastosowanie sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne. Są to między innymi autonomiczne roboty, pojazdy, wizualna sztuczna inteligencja czy inteligentne magazyny. Roboty wyposażone w sztuczną inteligencję lub algorytmy głębokiego uczenia się mogą podejmować inteligentne, autonomiczne decyzje dotyczące identyfikacji, analizy i liczenia towarów, a także ich przenoszenia i transportu. Robotyka może być wykorzystywana na przykład do śledzenia, lokalizowania i przemieszczania zapasów w magazynach. Przykładem są roboty kompletujące, roboty ładujące czy coboty, czyli roboty współpracujące. Autonomiczne roboty kompletujące są szczególnie przydatne w przypadku małych partii towaru, np. w handlu detalicznym online. Coboty w coraz większym stopniu wspierają człowieka w jego pracy w magazynie, gdzie prowadzą pracowników do artykułów w strefie kompletacji. Rozwiązanie oparte na sztucznej inteligencji nie tylko zwiększa szybkość kompletacji, ale także pomaga pracownikom kompletującym pracować szybciej i dokładniej. Automatyczne pojazdy (AV, ang. *Automated Vehicles*) mogą znacznie zmniejszyć liczbę pustych i nieprawidłowych przejazdów, ponieważ podjeżdżają bezpośrednio do właściwego regału. Podczas gdy większość współczesnych magazynów intralogistycznych nadal opiera się na wózkach jezdniowych, takich jak wózki widłowe, których kierowcy wzrokowo oceniają drogę i jeżdżą na wezwanie, AV poruszają się po automatycznie zaprogramowanej ścieżce. Dzieje się tak za sprawą różnych technologii, takich jak paski wskazujące, precyzyjne lasery, reflektory lub zwykłe tory z taśmy klejącej. Dzięki temu można prawie całkowicie wyeliminować kolizje lub inne przeszkody w przebiegu pracy. Pozwala to przyspieszyć intralogistykę w firmie i zwiększyć jej efektywność. Wyzwanie polega tu wyłącznie na stworzeniu otwartej infrastruktury. W logistyce transportu pojazdy autonomiczne i drony mogą być wykorzystywane między innymi do dostarczania paczek [13].

Do wykrywania i klasyfikacji uszkodzeń zaś można wykorzystać tak zwaną wizualną sztuczną inteligencję. Jest ona znacznie szybsza i dokładniejsza niż ocena uszkodzeń

przez człowieka. Kontenery z towarami są rozładowywane w bardzo krótkim czasie, a ich zawartość jest kategoryzowana. Może być także używana do rozpoznawania obiektów bez kodów kreskowych, czy do liczenia i mierzenia produktów. Przykładem jest automatyzacja odbioru towarów poprzez niezależną identyfikację produktów, określanie ich wymiarów i wagi oraz odczytywanie dodatkowych informacji w razie potrzeby. Procesy pakowania można przyspieszyć, np. eliminując konieczność skanowania produktów i wyświetlając schemat pakowania 3D lub automatycznie skanując wiele kodów kreskowych i kodów QR jednocześnie. Obiekty mogą być liczone i mierzone jednocześnie dzięki sztucznej inteligencji i wizji komputerowej.

Do zwiększenia produktywności i wydajności mogą być wykorzystane inteligentne systemy zarządzania magazynem (WMS, ang. *Warehouse Management System*). Systemy te konsekwentnie wizualizują i wykorzystują dane o obiektach logistycznych, wykrywają anomalie, zanim pojawią się problemy i przetwarzają informacje w celu osiągnięcia efektywnych optymalizacji, takich jak skrócenie czasu przejazdu. Z inteligentnym systemem WMS zintegrowane są rozwiązania z zakresu automatyzacji, roboty wykorzystujące sztuczną inteligencję, AV, sztuczna inteligencja wizualna, system zdalnej identyfikacji radiowej (RFID, ang. *Radio-frequency identification*), rozwiązania pick-by, okulary do rzeczywistości rozszerzonej i wiele innych.

3. Korzyści wykorzystania sztucznej inteligencji

Sztuczna inteligencja daje firmom szereg korzyści i uważana jest za kluczową technologię o daleko idących dla gospodarki i konkurencyjności zyskach. Korzyści związane z jej stosowaniem są tak znaczące, że przedsiębiorstwa przyszłości będą musiały zainwestować we wdrożenie sztucznej inteligencji w swoje łańcuchy dostaw, aby pozostać konkurencyjnymi na rynku. Firmy, które jako pierwsze wprowadzą nowoczesne technologie, zyskają na tym najwięcej. Nagły wzrost wydajności będzie możliwy dzięki zastosowaniu automatyzacji procesów w realizacji powtarzalnych, ręcznych i transakcyjnych zadań. Konieczne stanie się wprowadzenie w firmie automatyzacji analizy przyczyn źródłowych (RCA, ang. *Root Cause Analysis*). RCA nie jest nową koncepcją, jednak uczenie maszynowe zrewolucjonizowało sposób postrzegania tej koncepcji. Analiza przyczyn źródłowych może znaleźć zastosowanie w takich operacjach łańcucha dostaw, jak: przetwarzanie zamówień, operacje magazynowe, dostawy do klientów czy zarządzanie dostawcami. Możliwa stanie się wówczas kontrolą nad przepływem informacji, co będzie miało znaczący wpływ na:

1. Automatyczne nadzorowanie stanem zapasów – oprogramowanie na bieżąco będzie mogło monitorować zapasy w magazynie i samodzielnie podejmować decyzje o potrzebie zaopatrzenia spowodowanej ryzykiem wystąpienia braków produktu [14].
2. Identyfikowalność, w przypadku prowadzenia identyfikacji i śledzenia produktów sztuczna inteligencja dzięki uzyskanym danym może zdecydować o zmianie trasy przesyłki, aby ta szybciej dotarła do klienta [15].
3. Kontakt z klientami za pośrednictwem programów komputerowych *chatbot*, które pełnią funkcję wirtualnych asystentów. Programy te dzięki sztucznej inteligencji są w stanie prowadzić rozmowy z ludźmi w języku naturalnym. Potrafią rozpoznać sens zadawanych pytań i udzielić na nie prawidłowej odpowiedzi, uzyskując tym samym informacje na temat potrzeb klientów. Ich ogromną zaletą jest również to, że mogą prowadzić wiele rozmów jednocześnie. Niemniej istotny jest w tym

przypadku problem ochrony danych osobowych i cyberbezpieczeństwa również szeroko opisany w literaturze [16-19].

Mając dokładny obraz informacji i szczegółową automatyczną analizę przyczyn źródłowych w przedsiębiorstwie, możliwe będzie wprowadzenie nowoczesnego sposobu zarządzania magazynami, co będzie korzyścią dla firmy – przyspieszy wykonywaną pracę i zminimalizuje występowanie błędów. Dzięki automatyzacji i autonomizacji operacji firmy będą mogły skupić znacznie więcej zasobów na ulepszaniu procesów oraz opracowywaniu skuteczniejszych strategii. Powszechna dostępność danych w połączeniu ze stałą poprawą mocy obliczeniowej zapewni nowe możliwości usprawnienia procesów decyzyjnych na każdym z etapów łańcucha dostaw. Dane mogą pochodzić z cyfrowych aplikacji logistycznych lub łączności aktywów za pośrednictwem technologii Internetu rzeczy (IoT, ang. *Internet of Things*). Przegląd badań związanych z zastosowaniami sztucznej inteligencji w zarządzaniu łańcuchem dostaw omówiony został szeroko w literaturze. Sztuczna inteligencja może z powodzeniem ułatwić automatyzację dobrze zdefiniowanych przepływów pracy [7]. Dodatkowo staje się bardziej efektywną domeną cyfrową, która ma ułatwić bezpośredni dostęp do informacji i pozwolić na skuteczne podejmowanie decyzji w stale rozwijających się środowiskach biznesowych. Wdrożenie prac wpłynie znacząco między innymi na sposób zarządzania magazynami [20]. Dodatkowo dzięki automatyzacji i autonomizacji operacji firmy będą mogły skierować swoje prace na ulepszanie procesów oraz opracowywanie skuteczniejszych strategii. W ostatnich latach rozwinęło się podejście autonomiczne w transporcie publicznym. Automatyczne pojazdy to wciąż aktualny i nie do końca rozwiązany problem [21, 22]. AV jest uważany za jeden z najważniejszych elementów budowy inteligentnego transportu publicznego dla inteligentnych systemów logistycznych. Jego istotą jest zapewnienie dużej mobilności i elastyczności. Obecnie prace badawcze skupiają się na inteligentnym transporcie publicznym, stosowaniu autonomii, usługach *point-to-point*, czy umożliwianiu dostępu do przejazdów innym użytkownikom. Pojawienie się pojazdów autonomicznych znacznie poprawi efektywność i bezpieczeństwo ruchu. Zanim w pełni autonomiczny system jazdy zostanie wdrożony, będzie ewoluował poprzez ruch mieszany (autonomiczny i kierowany przez człowieka). W modelu ruchu mieszanego pojazdy kierowane przez ludzi mogą wykorzystywać informacje z wielu innych pojazdów poprzedzających [23]. Logistyka ostatniej mili odpowiada ostatniemu etapowi łańcucha dostaw, czyli dostawie towarów do klientów końcowych i obejmuje podstawową działalność firm pocztowych i kurierskich [24, 25]. Ze względu na ich rolę w łańcuchu dostaw, operacje ostatniej mili mają kluczowe znaczenie dla postrzegania przez klientów realizacji całego procesu logistycznego. Trwały wzrost e-commerce, który został gwałtownie zintensyfikowany wybuchem pandemii COVID-19, zmienił przyzwyczajenia klientów i przeciążył operacyjne możliwości firm kurierskich. Wiele z tych nawyków trwale zmienia strukturę i znaczenie pocztowych łańcuchów dostaw, co wymaga od firm wprowadzenia zmian organizacyjnych i operacyjnych w celu dostosowania się do nowych wyzwań. Ze względu na rosnącą intensywność ruchu kurierskiego firmy zmuszone są do przeprojektowania swojego obecnego układu terytorialnego. Wynikiem takiego przeprojektowania jest problem optymalizacyjny, który przypomina klasyczny problem dystryktu z dodatkową jakością usług. Ten nowy problem został najpierw sformułowany jako model programowania matematycznego, a następnie z planowaniem i wykorzystaniem AV [26].

Stosunkowo nową koncepcją w tej sprawie jest konserwacja zapobiegawcza. Zgodnie z tą koncepcją można wykorzystać sztuczną inteligencję do monitorowania przepływu danych w zakładach przemysłowych oraz tworzyć prognozy i recepty, zanim wystąpią jakiegokolwiek uszkodzenia lub awarie [27]. Algorytmy podejmowania decyzji oparte na sztucznej inteligencji i inteligentne planowanie procesów wspomagane głębokim uczeniem się są wykorzystywane do tworzenia sieci przełomowych technologii w inteligentnych fabrykach opartych na systemach cyberfizycznych. Sztuczna inteligencja może być wykorzystywana do konserwacji zapobiegawczej zgodnie z zasadami wpływu etycznego 4.0. Wiele badań sugeruje zastosowanie najnowszych metod sztucznej inteligencji, uczenia maszynowego i głębokiego uczenia się do ciągłego raportowania stanów maszyn i ustawień parametrów jakości. Konserwacja predykcyjna i uczenie maszynowe dla systemów motoryzacyjnych zostały omówione w wielu artykułach przeglądowych, ponieważ nowoczesne pojazdy dysponują ogromną ilością danych operacyjnych, co czyni uczenie maszynowe idealnym kandydatem do konserwacji predykcyjnej [28]. Sztuczna inteligencja może generować prognozy, jeśli związki przyczynowo-skutkowe zostaną przynajmniej częściowo zrozumiane. Ponadto konserwacja oparta na stanie bazuje na dokładnych szacunkach przyszłych czasów awarii. Potrzebne są ramy oparte na otwartych standardach, aby osiągnąć konserwację predykcyjną opartą na stanie, ponieważ postęp w stosowaniu metod sztucznej inteligencji do realizacji konserwacji predykcyjnej w ostatnich latach gwałtownie wzrósł [29].

4. Wyzwania związane z wdrożeniem sztucznej inteligencji w logistyce i transporcie

Integracja sztucznej inteligencji z istniejącymi operacjami logistycznymi może być złożonym i zniechęcającym zadaniem, szczególnie dla firm, które dopiero zaczynają odkrywać nowe technologie [30]. Szybko zmieniające się firmy produkujące towary konsumpcyjne są dobrym studium przypadku dla zrozumienia efektywnych parametrów AI i IoT w łańcuchu dostaw, ponieważ mają wiele operacji logistycznych, które wykorzystują te technologie jednocześnie [31]. Jednak ankieta przeprowadzona wśród specjalistów ds. łańcucha dostaw i technologii informatycznych ujawniła, że wyzwania związane z bezpieczeństwem, środowiskiem i zarządzaniem są głównymi przeszkodami we wdrażaniu łańcucha dostaw opartego na AI i IoT [5]. Sztuczna inteligencja może zapewnić znaczące korzyści we wszystkich funkcjach i zadaniach w procesie logistyki zwrotów, takie jak autonomiczne wykonywanie zadań poprzez uczenie się na podstawie danych historycznych, dostęp do danych historycznych oraz usprawnienie funkcji logistyki zwrotów poprzez uwolnienie zasobów ludzkich do innych zadań [31]. Czynniki ludzkie będą jednak miały istotny wpływ na przyjęcie i czerpanie korzyści ze sztucznej inteligencji, przy czym ludzka intuicja będzie miała wpływ na działanie aplikacji AI w procesach logistyki i łańcucha dostaw, a głównym problemem będzie znalezienie rozwiązań do zarządzania interfejsem człowiek-maszyna dla naukowców [30]. Sztuczną inteligencję można zintegrować z istniejącymi operacjami logistycznymi, aby lepiej sprostać wymaganiom w zakresie logistyki żywności, a także podjąć próbę spełnienia wymagań w zakresie logistyki żywności [32], ale ważne jest, aby zdawać sobie sprawę z wyzwań, które mogą się pojawić podczas próby takiej integracji.

Sztuczna inteligencja, którą można wykorzystać do automatyzacji zadań i zwiększenia wydajności maszyn, stwarza również zagrożenia, takie jak dyskryminujące podejmo-

wanie decyzji i brak przejrzystości [33, 34]. Ponieważ sztuczna inteligencja opiera się na uczeniu maszynowym, nieprzewidywalność jej wyników stwarza również dalsze trudności [34]. W kontekście zestawów danych IoT stosowany jest szeroki zakres podejść do szkolenia i walidacji skuteczności metodologii głębokiego uczenia się, którego wartość została oceniona poprzez przetestowanie jego wiarygodności w identyfikacji obrazu. Analiza głównych składowych została również uwzględniona w tym badaniu, aby skuteczniej identyfikować i wydobywać cechy, a badanie wykorzystania głębokiego uczenia się z IoT w przechwytywaniu obrazów może być wstępną fazą szerszego projektu badawczego [33].

Kolejnym aspektem jest chęć jednostek do dzielenia się danymi zdrowotnymi. Jest to niezbędny warunek pomyślnego rozwoju narzędzi AI. Ponadto w wielu artykułach omówiono ogólną etykę i sztuczną inteligencję, przy czym w równym stopniu omówiono zasady etyczne, takie jak poszanowanie autonomii człowieka, zapobieganie szkodom, sprawiedliwość i prywatność [35]. Wytyczne podkreślają znaczenie zwrócenia uwagi na grupy bardziej wrażliwe, dokładnej oceny ryzyka związanego z systemami sztucznej inteligencji oraz środków dostosowawczych w celu ograniczenia ryzyka w stosownych przypadkach.

5. Wnioski

Podsumowując, można zauważyć, że zagadnienia sztucznej inteligencji są tematem szeroko rozważanym i stają się coraz bardziej popularne w ostatnich latach. Przedstawiona w artykule analiza możliwości zastosowania sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne oraz korzyści i wyzwań z tym związanych pokazuje jak rozległy jest to temat.

Autorzy dokonali przeglądu obecnego stanu wiedzy dotyczącego badań nad wdrożeniami sztucznej inteligencji w logistyce i transporcie oraz analizy zastosowań metod sztucznej inteligencji w problemach decyzyjnych odnoszących się do systemów i procesów logistycznych. Uważa się, że zastosowania sztucznej inteligencji w logistyce będą krytyczne i kluczowe w najbliższej przyszłości. Wiele firm spedycyjnych i logistycznych nadal w dużym stopniu polega na używaniu papieru do różnych weryfikacji i zapisów, co skutkuje niską wydajnością operacyjną i wysokimi kosztami eksploatacji. Logistyka swoim zakresem obejmuje również wiele wrażliwych i poufnych informacji. Dodatkowo ważna jest integralność i dokładność informacji, co stanowi kolejne wyzwanie dla sztucznej inteligencji.

Sztuczna inteligencja w logistyce w sposób istotny wpływa na rozwiązania dotyczące wielu problemów, jednak napotkane trudności techniczne w określaniu poziomu ufności przewidywanego wyniku nie zostały jeszcze w wystarczającym stopniu zbadane.

Literatura

1. Trzop A., *Przegląd rozwiązań z zakresu przemysłu 4.0 stosowanych w obszarze logistyki*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, nr 81, 2020.
2. Schwab K., *Czwarta rewolucja przemysłowa*, Studio Emka, Warszawa 2018.
3. Loske D., Klumpp M., *Human-AI collaboration in route planning: An empirical efficiency-based analysis in retail logistics*, International Journal of Production Economics, 241, 2021.
4. Vilas-Boas J.L., Rodrigues J.J.P.C., Alberti A.M., *Convergence of Distributed Ledger Technologies with Digital Twins, IoT, and AI for fresh food Logistics*, Challenges and opportunities, Journal of Industrial Information Integration, 31, 2023.

5. Kauf S., Thuczak A., *Optymalizacja decyzji logistycznych*, Difin, Warszawa 2016.
6. Riahi Y., Saikouk T., Gunasekaran A., Badraoui I., *Artificial intelligence applications in supply chain: A descriptive bibliometric analysis and future research directions*, Expert Systems with Applications, 2021.
7. Boute R.N., Udenio M., *AI in Logistics and Supply Chain Management*, Global Logistics and Supply Chain Strategies for the 2020s, 2022.
8. Toorajipour R., Sohrabpour V., Nazarpour A., Oghazi P., Fischl M., *Artificial intelligence in supply chain management: A systematic literature review*, Journal of Business Research, 122, 2021.
9. Awan U., Kanwal N., Alawi S., Huiskonon J., Dahanayake A., *Artificial Intelligence for Supply Chain Success in the Era of Data Analytics*, The Fourth Industrial Revolution: Implementation of Artificial Intelligence for Growing Business Success, 2021.
10. Nozari H., Szmelter-Jarosz A., Ghahremani-Nahr J., *Analysis of the Challenges of Artificial Intelligence of Things (AIoT) for the Smart Supply Chain (Case Study: FMCG Industries)*, Sensors, 2022.
11. Singh S.P., Rawat J., Mittal M., Kumar I., Bhatt C., *Application of AI in SCM or Supply Chain 4.0*, Artificial Intelligence in Industrial Applications, 2021.
12. Maternowska M., *Nowe technologie i ich wpływ na łańcuchy dostaw. Sztuczna inteligencja*, Studia Ekonomiczne. Zeszyty Naukowe, Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach, Nr 388, 2019.
13. Kitjacharoenchai P., Min B.-C., Lee S., *Two Echelon Vehicle Routing Problem with Drones in Last Mile Delivery*, International Journal of Production Economics, 225, 2020.
14. Dornemann J., Rückert N., Fischer K., Taraz A., *Artificial intelligence and operations research in maritime logistics*, epubli GmbH, 2020.
15. Jones V.K., *Voice-activated change: Marketing in the age of artificial intelligence and virtual assistants*, Journal of Brand Strategy, 7, 2018.
16. Walters R., Novak M., *Artificial Intelligence and Law, Cyber Security, Artificial Intelligence, Data Protection & the Law*, 2021.
17. Khisamova Z.I., Begishev I.R., Sidorenko E.L., *Artificial Intelligence and Problems of Ensuring Cyber Security*, International Journal of Cyber Criminology, 2019.
18. Andraško J., Mesarčik M., Hamul'ák O., *The regulatory intersections between artificial intelligence, data protection and cyber security: challenges and opportunities for the EU legal framework*, AI & SOCIETY, 2021.
19. Zhang Z., Ning H., Shi F., Farha F., Xu Y., Xu J., Zhang F., Choo R., *Artificial intelligence in cyber security: research advances, challenges, and opportunities*, Artificial Intelligence Review, 55, 2022.
20. Dwi P.S., Sumari W.A., Ahmad A.S., Sutikno S., Kurniawan Y., *Cognitive Artificial Intelligence Countermeasure for Enhancing the Security of Big Data Hardware from Power Analysis Attack*, Combating Security Challenges in the Age of Big Data, 2020.
21. Chung S.-H., *Applications of smart technologies in logistics and transport*, A review, Transportation Research Part E, Logistics and Transportation Review, 153, 2021.
22. Luo J., Xu J., Aldosari O., Althubiti S.A., Deebani W., *Design and Implementation of an Efficient Electronic Bank Management Information System Based Data Warehouse and Data Mining Processing*, Information Processing & Management, 59(6), 2022.
23. Kumar G., James A.T., Choudhary K., Sahai R., Song W.K., *Investigation and analysis of implementation challenges for autonomous vehicles in developing countries using hybrid structural modeling*, Technological Forecasting and Social Change, 185, 2022.
24. Hagberg J., Hulthén K., *Consolidation through resourcing in last-mile Logistics*, Research in Transportation Business & Management, Available, 2022.

25. Laia P.-L., Jangb H., Fanga M., Penga K., *Determinants of customer satisfaction with parcel locker services in last-mile Logistics*, The Asian Journal of Shipping and Logistics, 38, 25-30, 2022.
26. Guo X.-Y., Zhang G., Jia A.-F., *Study on mixed traffic of autonomous vehicles and human-driven vehicles with different cyber interaction approaches*, Vehicular Communications, 39, 2023.
27. Lawrence J., Durana P., *Artificial Intelligence-driven Big Data Analytics, Predictive Maintenance Systems, and Internet of Things-based Real-Time Production Logistics in Sustainable Industry 4.0 Wireless Networks*, Journal of Self-Governance and Management Economics, 2021.
28. Keleko A.T., Kamsu-Foguem B., Ngouna R.H., Tongne A., *Artificial intelligence and real-time predictive maintenance in industry 4.0: a bibliometric analysis*, AI and Ethics, 2, 2022.
29. Woschank M., Rauch E., Zsifkovits H., *A Review of Further Directions for Artificial Intelligence, Machine Learning, and Deep Learning in Smart Logistics*, Sustainability, 2020.
30. Jagtap S., Bader F., Garcia-Garcia G., Trollman H., Fadiji T., Salonitis K., *Food Logistics 4.0: Opportunities and Challenges*, Logistics 2021.
31. Wilson M., Paschen J., Pitt L., *The circular economy meets artificial intelligence (AI): understanding the opportunities of AI for reverse logistics*, Management of Environmental Quality, 2022.
32. Jonas L. Vilas-Boas, Joel J.P.C. Rodrigues, Antonio M. Alberti, *Convergence of Distributed Ledger Technologies with Digital Twins, IoT, and AI for fresh food logistics: Challenges and opportunities*, Journal of Industrial Information Integration, 31, 2023.
33. Mohanta B.K., Jena D., Satapathy U., Patnaik S., *Survey on IoT security: Challenges and solution using machine learning, artificial intelligence and blockchain technology*, Internet of Things, 11, 2020.
34. Ishii K., *Comparative legal study on privacy and personal data protection for robots equipped with artificial intelligence: looking at functional and technological aspects*, AI & SOCIETY, 34, 2019.
35. Karimian G., Petelos E., Evers S., *The ethical issues of the application of artificial intelligence in healthcare: a systematic scoping review*, AI and Ethics, 2, 2022.

Zastosowanie sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne

Streszczenie

Sztuczna inteligencja jest obecnie jednym z bardziej interesujących kierunków rozwoju informatyki. Jednym z podobszarów jej zastosowań jest logistyka, a w szczególności logistyka predykcyjna, inteligentne magazyny czy robotyka. Tematem niniejszego artykułu jest analiza możliwości zastosowania sztucznej inteligencji jako technologii wspierającej procesy logistyczne oraz przedstawienie korzyści i wyzwań z tym związanych. Autorzy dokonali przeglądu obecnego stanu wiedzy dotyczącego badań nad wdrożeniami sztucznej inteligencji w logistyce i transporcie oraz analizy zastosowań metod sztucznej inteligencji w problemach decyzyjnych odnoszących się do systemów i procesów logistycznych.

Słowa kluczowe: sztuczna inteligencja, procesy logistyczne, procesy decyzyjne

The use of artificial intelligence as a technology supporting logistics processes

Abstract

Artificial intelligence is currently one of the most interesting directions in the development of computer science. One of the sub-areas of its application is logistics, in particular predictive logistics, intelligent warehouses and robotics. The subject of this article is the analysis of the possibility of using artificial intelligence as a technology supporting logistics processes and presenting the related benefits and challenges. The authors reviewed the current state of knowledge regarding research on the implementation of artificial intelligence in logistics and transport, as well as an analysis of the application of artificial intelligence methods in decision-making problems related to logistics systems and processes.

Keywords: artificial intelligence, logistics processes, decision-making problems

Uzdatnianie wód deszczowych na cele gospodarstwa domowego jako alternatywa dla wody wodociągowej

1. Wprowadzenie

Zrównoważona gospodarka wodami opadowymi realizowana poprzez ich gromadzenie i wykorzystywanie może przyczynić się nie tylko do poprawy jakości życia, ale również do zapewnienia bezpieczeństwa sanitarnego w warunkach kryzysowych, ochrony środowiska przyrodniczego czy walki ze zmianami klimatycznymi. Obecnie podstawowym elementem działań w kontekście gospodarki wodami opadowymi jest ograniczenie ich odpływu poza zlewnię. W tym celu stosuje się systemy jej magazynowania, uzdatniania i wykorzystywania w RWHS (ang. *RainWater Harvest System*). Korzyści płynące z korzystania z tych systemów obejmują łagodzenie skutków zmienności opadów czasowych i przestrzennych, jak susze i powodzie, poprawę retencji wody w krajobrazie, a także pomoc w zarządzaniu i wykorzystywaniu wody deszczowej do podstawowych potrzeb ludzkich i innych drobnych działań produkcyjnych. Są one dosyć powszechne w wielu krajach również ze względu na znaczne zalety ekonomiczne, jak oszczędność wody wodociągowej, niższe rachunki za jej dostarczanie, a także za odprowadzanie ścieków [1-4].

Wody deszczowe wykorzystuje się od dawna w wielu gałęziach gospodarki, głównie: do nawadniania w rolnictwie, prac porządkowych czy pojenia zwierząt hodowlanych, ale również w przemyśle jako wody chłodnicze, w procesach technologicznych oraz w celach zabezpieczenia na wodę do produkcji [5, 6]. Może też być alternatywa dla wody wodociągowej w zakładach zużywających ponadprzeciętne ilości wody, np. myjni samochodowe. Coraz powszechniej w budynkach użyteczności publicznej czy w gospodarstwach domowych wody z opadów atmosferycznych służą do spłukiwania misek ustępowych i prac porządkowych w obejściu [7-9].

W Polsce profesjonalne systemy zagospodarowania deszczówki to wciąż rozwijająca się dziedzina. Jednak nie wszędzie w Europie jest tak samo. W niektórych krajach istnieje obowiązek posiadania w nowo budowanych budynkach o powierzchni dachu powyżej 100 m² systemu do gromadzenia wody deszczowej. W południowej części Australii wszystkie domy mają dostęp do alternatywnych źródeł wody (m.in. właśnie do systemów wykorzystania wody opadowej). W San Antonio w Teksasie inwestycje w gospodarowanie wodą opadową wspiera się m.in. zwolnieniami z podatków [10].

Wody deszczowe wykorzystywane w gospodarstwach domowych wymagają uzdatnienia ze względu na niektóre niekorzystne właściwości fizyczne, zanieczyszczenia chemiczne oraz obecność mikroorganizmów, w tym również mikroorganizmów chorobo-

¹ mzdeb@prz.edu.pl, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, www.prz.edu.pl.

² dpapciak@prz.edu.pl, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, www.prz.edu.pl.

³ adomon@prz.edu.pl, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, www.prz.edu.pl.

twórczych [11-20]. To właśnie zagrożenie sanitarne stanowi podstawowy element ograniczający wykorzystanie tego źródła wody. Jest to spowodowane głównie niesterylnością środowiska, w którym funkcjonujemy, możliwością przystosowania się i przeżywania mikroorganizmów w środowisku działania dezynfektantów czy innych czynników eliminujących bakterie oraz obecnością substancji, które indukują ich namnażanie się [21, 22]. Z tych powodów wody deszczowe nieczęsto są wykorzystywane w krajach wysokorozwiniętych do celów wymagających wody o najwyższej czystości mikrobiologicznej, tj. do picia, obróbki żywności czy do czynności higienicznych.

Celem podjętych badań było testowanie w warunkach rzeczywistych prostego układu technologicznego do uzdatniania wód deszczowych, ze szczególnym uwzględnieniem usuwania mikroorganizmów. Nowym zagadnieniem jest badanie stabilności biologicznej i określenie szybkości odtwarzania się mikroflory bakteryjnej w zdezynfekowanej wodzie deszczowej.

2. Metodyka badań

2.1. Teren badań

Miejsce zbierania wód deszczowych znajdowało się na terenie podmiejskiej gminy blisko 200-tysięcznej aglomeracji miasta Rzeszów, w południowo-wschodniej części Polski. Gmina ta leży w zasięgu typu klimatu podgórskiego nizin i kotlin oraz typu górskiego i przyjmuje ok. 700 mm opadów rocznie – nierównomiernie rozłożonych w ciągu roku. Dominują tu wiatry zachodnie. Teren w promieniu 3 km od miejsca poboru próbek charakteryzuje się niską emisyjnością zanieczyszczeń pyłowych (brak zakładów przemysłowych) oraz organicznych (tylko wykaszanie traw oraz małoobszarowe). Najbliższy szlak komunikacyjny to charakteryzująca się niewielkim natężeniem ruchu droga powiatowa, oddalona od miejsca próbkowania o 0,3 km, oraz droga krajowa E4, oddalona o 5,5 km na południe. Teren charakteryzuje się klimatem umiarkowanym. Woda deszczowa zbierana była z dachu pokrytego dachówką betonową.

2.2. Budowa instalacji do uzdatniania wód deszczowych

Woda deszczowa zbierana systemem orynnowania jest wprowadzana przez zbieracz deszczówki do zbiornika I. Zbiornik ten posiada wylewkę, która pozwala korzystać z wody bez jej uzdatniania. Dzięki pompie głębinowej, zatopionej w zbiorniku I zmagazynowana woda deszczowa jest przekazywana za pośrednictwem zbiornika przeponowego, hydroforowego na układ do uzdatniania. Układ ten stanowi prosty zestaw filtrów: filtr mechaniczny (siatkowy), a następnie ultrafiltr (0,1 mikrona). Po kontakcie z filtrami woda deszczowa jest kierowana do zbiornika II. Woda ze zbiornika jest pobierana dzięki działaniu pompy głębinowej, zatopionej. W trakcie pobierania wody deszczowej ze zbiornika II woda przechodzi przez lampę ultrafioletową przepływową emitującą promieniowanie UV-C. Po dezynfekcji UV woda jest kierowana do zbiornika, z którego woda może być pobierana do użytku. Szczegółowy obraz instalacji przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Prototypowa instalacja do zbierania, magazynowania i uzdatniania wód deszczowych zbieranych z powierzchni dachowych; 1 – łapacz wody deszczowej, 2 – zbiornik I, 3 – przewód wyprowadzający wodę deszczową ze zbiornika I, 4 – wylewka wody deszczowej ze zbiornika I, 5 – zbiornik przeponowy, hydroforowy, 6 – filtry mechaniczne, 7 – ultrafiltry, 8 – przewód wprowadzający uzdatnioną wodę deszczową do zbiornika II, 9 – zbiornik II, 10 – wylewka wody deszczowej ze zbiornika II, 11 – lampa UV-C, 12 – wylewka wody deszczowej po dezynfekcji UV

2.3. Pobór próbek wody deszczowej

Próbki do badań pobierano w pięciu terminach na przełomie września i października z następujących punktów:

- pobór wody bezpośrednio z orynnowania dachu;
- pobór próbek wody deszczowej ze zbiornika I (woda deszczowa zebrana z powierzchni dachowej pokrytej blachodachówką);
- pobór próbek wody deszczowej po przejściu przez filtr siatkowy;
- pobór próbek wody deszczowej po przejściu przez ultrafiltr;
- pobór próbek wody deszczowej ze zbiornika II;
- pobór próbek wody po dezynfekcji UV.

Zebrane wody deszczowe niezwłocznie transportowano do laboratorium i poddawano oznaczeniom pod kątem obecności wybranych wskaźników mikrobiologicznych oraz stężenia związków biogennych.

2.4. Badanie stabilności mikrobiologicznej badanych wód deszczowych

Uzdatnione i zdezynfekowane wody deszczowe dodatkowo zbierano i magazynowano w osobnych zbiornikach polietylenowych. Sprawdzano zmiany jakości mikrobiologicznej tych wód w celu ustalenia, w jakim czasie dochodzi do odtwarzania się mikroflory bakteryjnej. Probki do badań pobierano ze zbiorników po pierwszej, drugiej i piątej dobie od ultrafiltracji i dezynfekcji UV.

2.5. Procedury oznaczeń

Każdą próbkę wód deszczowych (zarówno na etapie badania ich jakości, skuteczności elementów uzdatniających, jak i na etapie badań nad stabilnością biologiczną uzdatnionych wód) badano względem następujących parametrów krytycznych:

- oznaczanie ogólnej liczby bakterii psychrofilnych metodą hodowlaną zgodnie z normą (PN-EN ISO 6222); wyniki wyrażono w jednostkach tworzących kolonie na mililitr badanej wody [jtk/ml];
- oznaczanie ogólnej liczby bakterii mezofilnych metodą hodowlaną zgodnie z normą (PN-EN ISO 6222); wyniki wyrażono w jednostkach tworzących kolonie na mililitr badanej wody [jtk/ml];
- oznaczanie liczby bakterii z grupy *coli* oraz *Escherichia coli* metodą filtrów membranowych zgodnie z normą (EN ISO 9308-1 (PN-EN ISO 9308-1)); wyniki wyrażono w jednostkach tworzących kolonie na 100 ml badanej wody [jtk/100 ml];
- oznaczanie liczby paciorkowców kałowych metodą filtrów membranowych zgodnie z normą (PN-EN ISO 7899-2:2004); wyniki wyrażono w jednostkach tworzących kolonie na 100 ml badanej wody [jtk/100 ml];
- oznaczanie stężenia ATP metodą luminometryczną zgodnie z protokołem PROMEGA dla luminometru GloMax 20/20⁴ (E5311); wyniki wyrażono w relatywnych jednostkach świetlnych na 100 mikrolitów badanej wody [RLU/100 µl];
- oznaczanie stężenia azotu amonowego metodą spektrofotometryczną zgodnie z procedurami HACH; wyniki wyrażano w miligramach na liter [mg/L];
- oznaczanie stężenia azotynów metodą spektrofotometryczną zgodnie z procedurami HACH; wyniki wyrażano w miligramach na liter [mg/L];
- oznaczanie stężenia azotanów metodą spektrofotometryczną zgodnie z procedurami HACH; wyniki wyrażano w miligramach na liter [mg/L];
- oznaczanie stężenia fosforanów metodą spektrofotometryczną zgodnie z procedurami HACH; wyniki wyrażano w miligramach na liter [mg/L];
- oznaczanie stężenia ogólnego węgla organicznego metodą utleniania w warunkach nadkrytycznych zgodnie z procedurami SIEVERS InnowOx ES; wyniki wyrażano w miligramach na liter [mg/L].

3. Wyniki badań

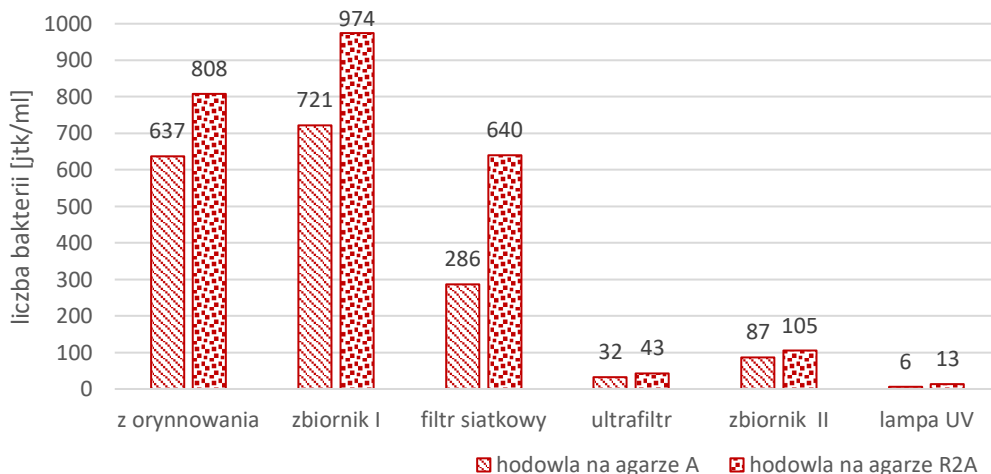
Zmagazynowaną wodę deszczową przepuszczano przez układ technologiczny i oceniano jej jakość i zgodność z parametrami, jakimi musi charakteryzować się woda przeznaczona do spożycia przez ludzi określona w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku. Dokonano również oceny stabilności wody deszczowej uzdatnianej [23].

Wyniki badań ogólnej liczby bakterii mezofilnych i psychrofilnych wskazują wyraźnie na poprawę jakości mikrobiologicznej badanych wód deszczowych na każdym z etapów uzdatniania (rys. 2-3). Należy jednak podkreślić, że tylko ultrafiltracja oraz zastosowanie promieniowania UV pozwala uzyskać jakość mikrobiologiczną gwarantującą bezpieczeństwo sanitarne badanych wód, w kontekście ich wykorzystania w gospodarstwie domowych do picia, przygotowywania posiłków oraz na cele higieniczne.

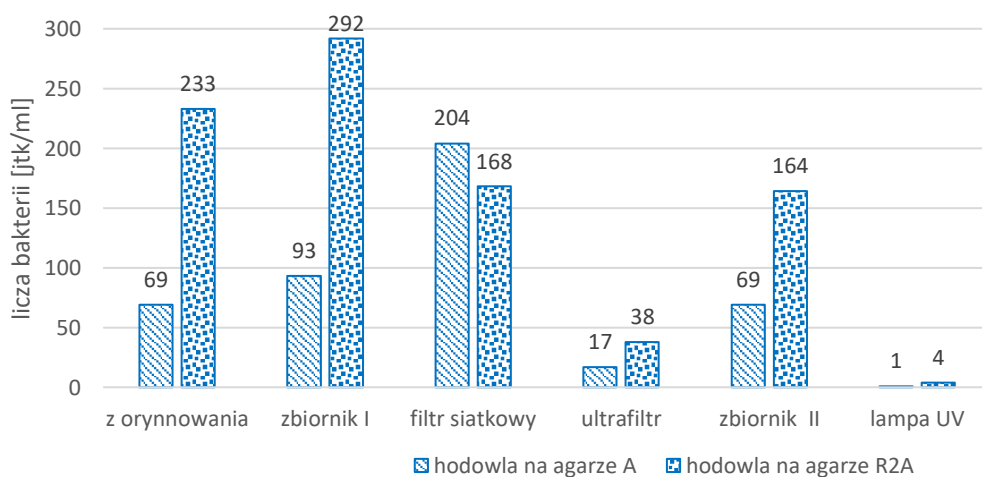
⁴ https://pl.promeqa.com/products/microplate-readers-fluorometers-luminometers/microplate-luminometers/glomax-20_20-luminometer/?catNum.

Wyniki otrzymane metodami referencyjnymi potwierdzono luminometrycznym oznaczeniem stężenia ATP w badanych próbkach (rys. 4).

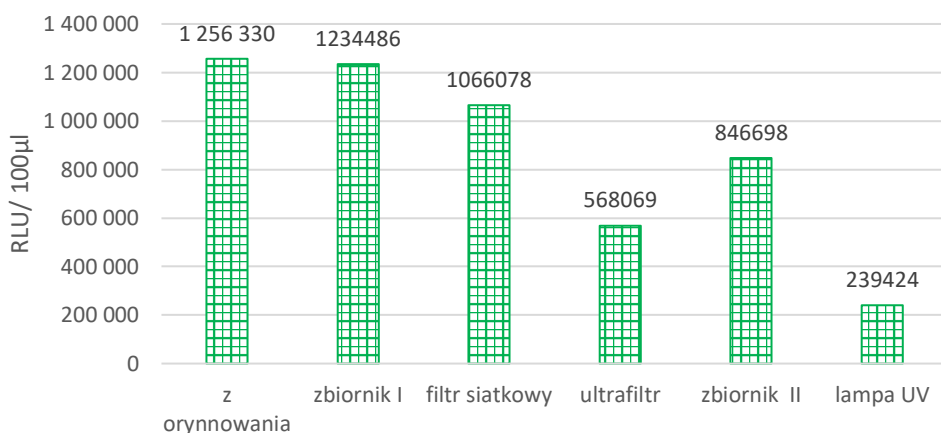
Na uwagę zasługuje również wzrost liczby bakterii (zarówno psychrofilnych, jak i mezofilnych) oraz stężenia ATP w zbiorniku II (magazynowanie wody po uzdatnieniu). Jest to najprawdopodobniej spowodowane obecnością mikroorganizmów na ściankach zbiornika do magazynowania (zbiornik nie jest sterylny). Podczas dalszego użytkowania prototypu i wchodzących w jego skład zbiorników na deszczówkę, efekt ten może się potęgować. Będzie to spowodowane, nieodzownym dla tego typu instalacji, jak również elementów systemu dystrybucji wody wodociągowej, tworzeniem osadów i biofilmu na ściankach przewodów oraz zbiorników i innych elementów instalacyjnych.



Rysunek 2. Średnia ogólna liczba bakterii w 37°C (mezofile) w badanych wodach deszczowych na poszczególnych etapach uzdatniania i dezynfekcji



Rysunek 3. Średnia ogólna liczba bakterii psychrofilnych w badanych wodach deszczowych na poszczególnych etapach uzdatniania i dezynfekcji



Rysunek 4. Średnie stężenie ATP w badanych wodach deszczowych na poszczególnych etapach uzdatniania i dezynfekcji

Woda po kontakcie z ultrafiltrem czy promiennikiem UV jest pozbawiona bakterii wskaźnikowych: *coli*, *E. coli* oraz paciorkowców kałowych (tab. 1). Podobnie jak w przypadku bakterii w 37°C i 22°C zauważa się możliwość wtórnego zanieczyszczenia wody po kontakcie ze zbiornikiem. Jest to potwierdzenie słuszności założenia dwustopniowej dezynfekcji – na drodze filtracji oraz promieniowaniem UV.

Tabela 1. Średnia liczba bakterii wskaźnikowych w badanych wodach deszczowych na poszczególnych etapach uzdatniania

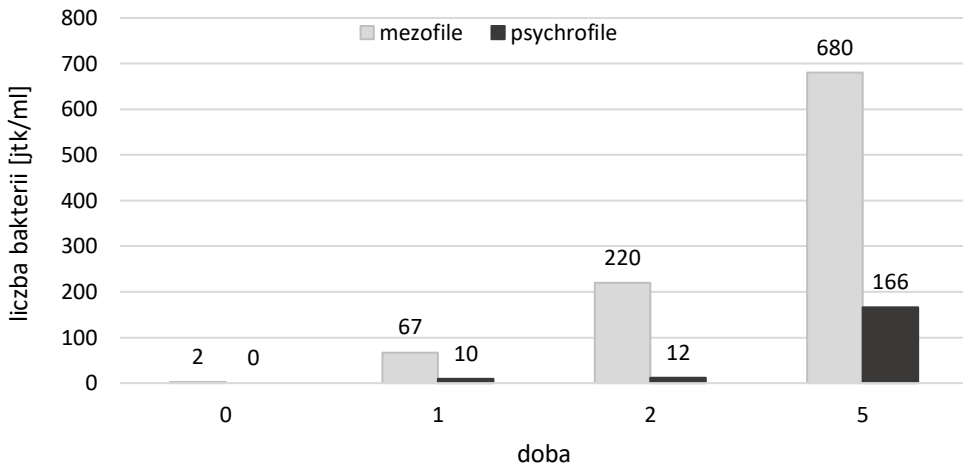
Badany wskaźnik	Liczba bakterii w wodzie deszczowej [jtk/100 ml]					
	bezpośrednio z dachu	ze zbiornika I	po filtrze mechanicznym	po ultrafiltracji	ze zbiornika II	po dezynfekcji UV
bakterie <i>coli</i>	>50	>50	>50	0	3	0
<i>Escherichia coli</i>	12	8	10	0	0	0
paciorkowce kałowe	4	6	3	0	0	0

Dodatkowo wykonywano oznaczenia stężenia związków biogenych: związków azotu, fosforu oraz ogólnego węgla organicznego (tab. 2). Ich stężenie w badanych wodach deszczowych zmniejsza się już po kontakcie z filtrem mechanicznym siatkowym.

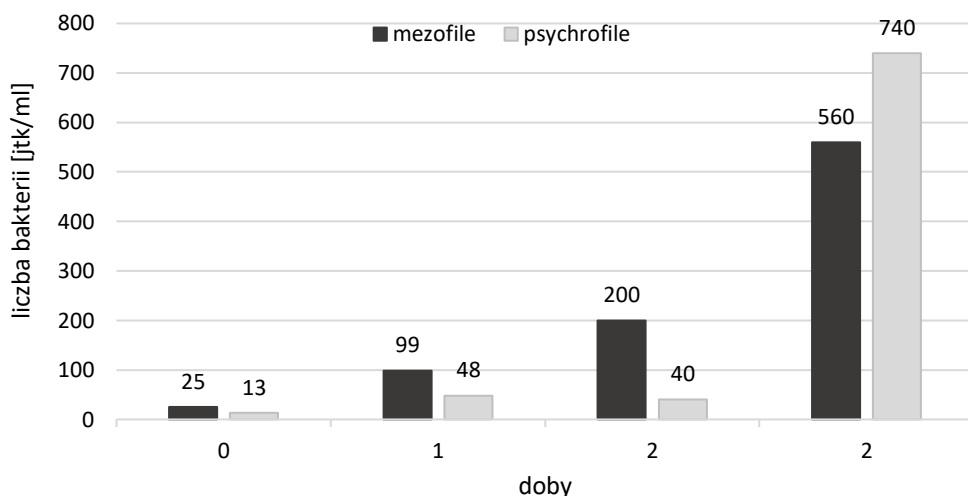
Tabela 2. Stężenia związków biogenych w badanych wodach deszczowych

Badany wskaźnik	Stężenie substancji biogenych w wodzie deszczowej [mg/L]					
	bezpośrednio z dachu	ze zbiornika I	po filtrze mechanicznym	po ultrafiltracji	ze zbiornika II	po dezynfekcji UV
Azot amonowy	0,71	0,82	0,49	0,06	0,08	0,05
Azotyny	0,02	0,03	0,01	0,006	0,03	0,03
Azotany	1,2	1,2	1,02	0,4	0,9	0,8
Fosforany	0,51	0,48	0,17	0,01	0,06	0,05
OWO	3,15	3,32	2,7	1,2	4,95	4,14

Analizując jakość mikrobiologiczną wód deszczowych przed i po procesie uzdatniania, z wykorzystaniem prototypowego urządzenia, stwierdza się, że mogą one być wykorzystywane w gospodarstwie domowym na różne cele. Przygotowywanie posiłków, czynności higieniczne, bezpośrednie spożycie to czynności poszerzające zakres wykorzystywania deszczówki zbieranej z powierzchni dachowych. Istotny jest jednak warunek natychmiastowego wykorzystania uzdatnionej deszczówki, ze względu na niestabilność tych wód uwarunkowaną występowaniem substancji biogenych stymulujących namnażanie się mikroorganizmów pozostałych po procesie dezynfekcji. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki badań nad stabilnością mikrobiologiczną badanych wód deszczowych po procesie uzdatniania i dezynfekcji (rys. 5-6). W tym celu wody deszczowe po procesach usuwania mikroorganizmów (ultrafiltracja oraz dezynfekcja UV) były magazynowane w sterylnych pojemnikach w warunkach jednakowych do tych, w jakich magazynowana jest woda w instalacji. Wyniki wyraźnie wskazują na brak stabilności mikrobiologicznej. Pomimo dobrej jakości wody tuż po ultrafiltracji oraz dezynfekcji UV, już po 2-3 dobach pogarsza się ona tak, że nie są spełnione kryteria dla wody przeznaczonej do picia przez ludzi. Taka woda nie może być więc wykorzystywana również na cele higieniczne czy do kontaktu z żywnością. Jak już wcześniej wspomniano, zdezynfekowana woda powinna być niezwłocznie wykorzystana i nie może podlegać magazynowaniu, jeżeli ma być wykorzystywana w bezpieczny sposób przez konsumentów.



Rysunek 5. Ogólna liczba bakterii w magazynowanych wodach deszczowych po procesie dezynfekcji UV



Rysunek 6. Ogólna liczba bakterii w magazynowanych wodach deszczowych po procesie ultrafiltracji

Bakterii wskaźnikowych (*coli*, *E. coli* oraz paciorkowce kałowe) nie wykryto w wodach deszczowych magazynowanych zarówno po ultrafiltracji, jak i po dezynfekcji UV.

4. Dyskusja

Zainteresowanie zagospodarowaniem wód opadowych i ich wykorzystaniem w gospodarstwach domowych w ostatnich latach wzrasta nie tylko w Polsce, ale i na całym świecie. Na proces ten wpływa powszechna orientacja proekologiczna oraz stale rosnąca cena wody pitnej. Zoptymalizowana technologia pozwoli na uzyskanie wody o parametrach umożliwiających jej powszechne wykorzystanie *in situ*. Uzdatniona woda może być wykorzystywana także w sytuacjach kryzysowych (np. skażenie wody wodociągowej, susza). Obecnie podejmuje się coraz więcej prób uzdatniania i dezynfekcji wód deszczowych w celu ich wykorzystania jako alternatywa dla wody wodociągowej – do picia, obróbki żywności czy czynności higienicznych [24].

Obecność znacznej liczby bakterii w wodach deszczowych wynika z kontaktu tych wód z powietrzem atmosferycznym podczas opadu oraz z powierzchnią zlewni (powierzchnie dachowe, orynnowanie, powierzchnia gruntu czy drogi asfaltowej). Ultrafiltracja poprzedzona filtracją wstępną (np. na filtrze siatkowym lub piankowym) zastosowana w badaniach do niniejszej pracy jest wysoce skuteczna w usuwaniu bakterii, w tym również bakterii z grupy *coli* oraz *E. coli* i paciorkowce kałowe. Jednak przy dłuższym użyciu filtra jego porowata struktura może ulegać zatykaniu obrostami oraz biofilmem, które z czasem mogą powodować osłabienie funkcji filtracyjnych i stanowić źródło zanieczyszczenia bakteriami. Dotyczy to zwłaszcza często stosowanych filtrów węglowych [25, 26]. Bakterie, które dostają się do zbiornika na wodę po filtracji, mogą się namnażać i stanowić zagrożenie sanitarne dla użytkowników wody. Stąd konieczność stosowania dodatkowego elementu do dezynfekcji, np. promieniowania UV. W zbiorniku II nie wykryto bakterii *E. coli*, których obecność stanowi dowód niedawnego skażenia wody odchodami ludzi i zwierząt. Natomiast jej wykrycie w ogóle skłania do natychmiastowych działań, w tym pobrania kolejnych próbek wody do badań i poszu-

kiwania potencjalnych przyczyn zanieczyszczenia, takich jak niewłaściwe uzdatnianie i nieskuteczna dezynfekcja wody lub nieszczelność systemu dystrybucyjnego [27].

Obecność związków biogenych w badanych wodach deszczowych stymuluje odtworzenie się mikroflory bakteryjnej – mikroorganizmy, które nie zostały usunięte na etapie filtracji ani na etapie dezynfekcji UV lub pochodzą z osadów i biofilmu na przewodach instalacyjnych lub ściankach zbiornika, namnażają się [28-30]. Ponadto do wtórnego skażenia sanitarnego uzdatnionej i zdezynfekowanej wody dochodzi z udziałem mikroorganizmów żyjących w powstających osadach (na ściankach zbiornika czy przewodów transportujących wodę). Również obecność bakterii z grupy *coli* w zbiorniku wody poddanej uprzednio uzdatnianiu i dezynfekcji może świadczyć o odradzaniu się populacji mikroorganizmów i możliwym powstawaniu biofilmu bądź zanieczyszczeniu wody materiałem obcym, np. pochodzenia roślinnego lub glebą [27].

Dlatego, aby zminimalizować ryzyko korzystania z niedostatecznie bezpiecznych sanitarnie uzdatnionych wód deszczowych, zdecydowano zastosować dwustopniowe magazynowanie deszczówki. W ten sposób właściwy etap dezynfekcji (lampa UV) następuje bezpośrednio przed poborem i wykorzystaniem wody na wybrane cele. Zawartość związków biogenych w wodzie ma ogromne znaczenie dla namnażania mikroorganizmów. O stabilności mikrobiologicznej decyduje zawartość nieorganicznych związków azotu i fosforu oraz organicznych substratów pokarmowych, które stwarzają warunki do wzrostu organizmów heterotroficznych, w tym drobnoustrojów patogennych [31]. Znajomość stężenia tych związków pozwala określić czy woda jest stabilna mikrobiologicznie. Parametry ograniczające wtórny rozwój drobnoustrojów powinny być niższe niż: 0,25 mgC/l biodegradowalny, rozpuszczony węgiel organiczny (BDOC), 0,2 mg N_{nieorg}/l (suma azotu w formie jonów amonowych, azotynowych i azotanowych) i 0,03 mgPO₄³⁻/l [32]. Aby utrzymać stabilność i ograniczyć ryzyko wtórnego bakteriologicznego skażenia wody do minimum należy usunąć dwa z trzech biogenów determinujących wzrost mikroorganizmów [31, 33].

Wyniki prac badawczych nad dezynfekcją wód deszczowych zbieranych z powierzchni dachowych, stanowią jednoznaczną i bezpośrednią odpowiedź na masowe zapotrzebowanie rynkowe oraz na globalnie postępujące zmiany klimatyczne i niepokojącą sytuację hydrologiczną. W perspektywie opracowana technologia pozwoli na ograniczenie zużycia wody wodociągowej, poprzez zastąpienie jej oczyszczoną wodą deszczową i będzie stanowić źródło awaryjnego zaopatrzenia w wodę użytkową w warunkach kryzysowych, np. podczas długotrwałych suszy, w czasie awarii sieci wodociągowej, skażenia wód powierzchniowych ujmowanych do picia, w czasie działań wojennych lub kryzysu migracyjnego.

5. Podsumowanie

1. Proponowany układ technologiczny charakteryzuje się prostotą zarówno w samej konstrukcji, dostępności elementów, jak i w obsłudze. Nie wymaga od użytkowników specjalnej wiedzy na temat jego działania oraz bardzo absorbującej kontroli działania. Predysponuje to taki układ do powszechnego wykorzystania w gospodarstwach domowych lub na przykład w budynkach użyteczności publicznej.
2. Wykazano, że proponowany prosty układ technologiczny pracuje poprawnie w zakresie usuwania mikroorganizmów. Liczba bakterii w 37°C i 22°C po etapie filtracji oraz działania promieniowania UC została zredukowana do poziomu

akceptowalnego dla wody przeznaczonej do picia, zgodnie z wytycznymi obowiązującymi w Polsce oraz w Unii Europejskiej. Usunięciu uległy również bakterie wskaźnikowe, takie jak bakterie z grupy *coli*, *Escherichia coli* oraz paciorkowce kałowe.

3. Mikrobiologiczna jakość wody deszczowej gwarantuje bezpieczeństwo sanitarne użytkowników i pozwala na jej wykorzystanie w szerszym niż dotychczas zakresie – do picia, czynności higienicznych czy kontaktu z żywnością.
4. Badane wody deszczowe nie są stabilne mikrobiologicznie. Po procesie ich usuwania na drodze ultrafiltracji oraz wskutek działania promieniowania UV mikroflora bakteryjna odtwarza się – już po pierwszej dobie wzrasta ogólna liczba bakterii w 22°C oraz 37°C (potencjalnie chorobotwórczych).
5. Brak stabilności mikrobiologicznej i szybkie odtwarzanie się mikroflory bakteryjnej jest podstawą do rekomendacji niezwłocznego wykorzystania wód deszczowych po procesie dezynfekcji.

Literatura

1. Kim Y., Han M., Kabubi J., Sohn H.G., Nguyen D.C., *Community-based rainwater harvesting (CB-RWH) to supply drinking water in developing countries: Lessons learned from case studies in Africa and Asia*, Water Supply, 16, 2016, s. 1110-1121.
2. Caleb Ch.A., Atuar R., Gathenya J.M., *Economic analysis of rainwater harvesting systems comparing developing and developed countries: A case study of Australia and Kenya*, Journal of Cleaner Production, 172, 2018, s. 196-207, doi: 10/1016/j.jclepro.2017.10.114.
3. Girma A., Kassie M., Bauer S., Leal Filho W., *Integrated Rainwater Harvesting Practices for Poverty Reduction under Climate Change: Micro-Evidence from Ethiopia*, [w:] University Initiatives in Climate Change Mitigation and Adaptation; Springer International Publishing: Cham, Switzerland 2019, s. 159-174.
4. Mesbah i in., 2016.
5. Velasco-Muñoz J.F., Aznar-Sánchez J.A., Batlles-dela Fuente A., Fidelibus M.D., *Rainwater Harvesting for Agricultural Irrigation: An Analysis of Global Research*, Water, 11, 2019, 1320, <https://doi.org/10.3390/w11071320>.
6. García-Ávila F., Guanoquiza-Suárez M., Guzmán-Galarza J., Cabello-Torres R., Valdiviezo-Gonzales L., *Rainwater harvesting and storage systems for domestic supply: An overview of research for water scarcity management in rural areas*, Results in Engineering 18, June 2023, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101153>.
7. Stec A., Słyś D., *The analysis of the possibility of use rainwater harvesting system within campus area in Poland*, Proceedings of ECOpole, 2017, doi: 10.2429/proc.2017.11(1)031.
8. Ertop H., Kocięcka J., Atilgan A., Liberacki D., Niemiec M., Rolbiecki R., *The Importance of Rainwater Harvesting and Its Usage Possibilities: Antalya Example (Turkey)*, Water, 15, 2023, 2194, <https://doi.org/10.3390/w15122194>.
9. Struk-Sokołowska J., Gwoździej-Mazur J., Jadwiszczak P., Butarewicz A., Ofman P., Wdowikowski M., Kaźmierczak B., *The Quality of Stored Rainwater for Washing Purposes*, Water, 12, 2020, 252, <https://doi.org/10.3390/w12010252>.
10. Domenach L., Saurí D., *A comparative appraisal of the use of rainwater harvesting in single and multifamily buildings of the Metropolitan Area of Barcelona (Spain): social experience, rinking water savings and economic costs*, Journal of Cleaner Production, 6-7, 2011, s. 598-608.
11. Boas Berg A., Jeznach J., Radziemska M., Adamcová D., Brtnický M., *Rain water not in sewers but in the garden – the study case of the Netherlands and Polish experience*, Acta Sci. Pol. Architectura, 17(1), 2018, s. 79-88, doi: 10.22630/ASPA.2018.17.1.8.

12. Frichot J.J.H., Rubiyatno, Talukdar G., *Water Quality Assessment of Roof-collected Rainwater in Miri, Malaysia*, Tropical Aquatic and Soil Pollution, 1(2), 2021, s. 87-97, doi.org/10.53623/tasp.v1i2.19.
13. Zubala T., *Assessment of the Variability of Rainwater Quality and the Functioning of Retention Reservoirs in the Urban Area*, Annual Set the Environmental Protection, 22, 2020, s. 840-858.
14. Hamilton K., Reyneke B., Waso M. et al., *A global review of the microbiological quality and potential health risks associated with roof-harvested rainwater tanks*, Clean Water, 2, 2019, s. 7, <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0030-5>.
15. Zdeb M., Zamorska J., Papciak D., Słyś D., *The Quality of Rainwater Collected from Roofs and the Possibility of Its Economic Use*, Resources, 9, 2020, s. 12, <https://doi.org/10.3390/resources9020012>.
16. Nizam N.U.M., Hanafiah M.M., Mokhtar M.B., Jalal N.A., *Water Quality of Rooftop Rainwater Harvesting System*, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2021 880,012039 IOP Publishing, doi: 10.1088/1755-1315/880/1/012039.
17. Schang Ch., Schmidt J., Gao L., Bergmann D., McCormack T., Henry R., McCarthy D., *Rainwater for residential hot water supply: Managing microbial risks*, Science of The Total Environment, 2021, 782, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146889>.
18. Jongman M., Korsten L., *Microbial quality and suitability of roof-harvested rainwater in rural villages for crop irrigation and domestic use*, © IWA Publishing 2016 Journal of Water and Health|14.6|2016,961-971.
19. Brodie E.L. et al., *Urban aerosols harbor diverse and dynamic bacterial populations*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, USA, 104, 299-304.
20. Waters E., Ahmed W., Hamilton K.A., Plaksins D., Stark D., *Protozoan pathogens Blastocystis and Giardia spp. in roof-harvested rainwater: the need to investigate the role of the common brushtail possum (Trichosurus vulpecula) and other potential sources of zoonotic transmission*, 2019, Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development, 2019, 9 (4): 780-785, <https://doi.org/10.2166/washdev.2019.064>.
21. Domoń A., Papciak D., Tchórzewska-Cieślak B., *Influence of Water Treatment Technology on the Stability of Tap Water*, Water 2023, 15, 911, <https://doi.org/10.3390/w15050911>.
22. Wang Q., Tao T., Xin K., *The Relationship between Water Biostability and Initial Bacterial Growth Variations to Different Organic Carbon Concentrations*, Procedia Eng., 2014, 89, 160-167.
23. Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).
24. Capehart M.A., Artiola J.F., Eden S., *Preparing Rainwater for Potable Use*, University of Arizona, Water Wise Program, Cooperative Extension, Cochise County, az1863, <https://extension.arizona.edu/sites/extension.arizona.edu/files/pubs/az1863-2021>.
25. Favere J., Barbosa R.G., Sleutels T. et al., *Safeguarding the microbial water quality from source to tap*. npj Clean, Water 4, 28 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00118-1>.
26. Shabiimam M.A., Tehsin K., Poshekar A., Sakharkar S., *Treatment of Water Using Various Filtration Techniques: Review Study*, Conference: NICMAR 3rd International Conference On Construction, Real Estate, Infrastructure and Project (CRIP) ManagementAt: Pune, INDIA, 2018.
27. *Bakterie grupy coli w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Znaczenie i zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego. Postępowanie w przypadku podwyższonych wartości stężeń*, Opracowano na zlecenie Głównego Inspektoratu Sanitarnego: Matuszewska R., Krogulska B., Maziarka D. – Zakład Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny, Warszawa 2018.

28. Prest E.I., Hammes F., van Loosdrecht M.C.M., Vrouwenvelder J.S., *Biological Stability of Drinking Water: Controlling Factors, Methods, and Challenges*, Front Microbiol., 2016, 7: 45, doi: 10.3389/fmicb.2016.00045.
29. Favere J., Barbosa R.G., Sleutels T., Verstraete W., De Gussem B., Boon N., *Safeguarding the microbial water quality from source to tap*, Clean Water, 2021, 4, 28.
30. Domoń A., Papciak D., Tchórzewska-Cieślak B., Pietrucha-Urbanik K., *Biostability of Tap Water – A Qualitative Analysis of Health Risk in the Example of Groundwater Treatment (Semi-Technical Scale)*, Water 2018, 10, 1764, <https://doi.org/10.3390/w10121764>.
31. Mazurkiewicz K., Jeż-Walkowiak J., Michałkiewicz M., *Physicochemical and microbiological quality of rainwater harvested in underground retention tanks*, Science of The Total Environment, 2022, 814, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152701>.
32. Wolska M., Mołczan M., *Ocena stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej*, Ochrona środowiska, 2015, 37, 4, s. 51-56.
33. Papciak D., Domoń A., Zdeb M., Tchórzewska-Cieślak B., Konkol J., Socho E., *Mechanism of Biofilm Formation on Installation Materials and Its Impact on the Quality of Tap Water*, Water 2022, 14, 2401, <https://doi.org/10.3390/w14152401>.

Uzdatnianie wód deszczowych na cele gospodarstwa domowego jako alternatywa dla wody wodociągowej

Streszczenie

Praca przedstawia wyniki badań nad jakością wód deszczowych oraz skutecznością ich uzdatniania – szczególnie etapu dezynfekcji – w warunkach rzeczywistych. Badaniom podlegały wody deszczowe zbierane do zbiorników naziemnych z powierzchni dachu pokrytego dachówką betonową, a następnie uzdatniane poprzez prosty układ technologiczny. Badano również stabilność biologiczną zdezynfekowanych wód. Do usuwania bakterii wykorzystano filtry mechaniczne oraz promiennik żarłkowy UV. Przed i po procesie uzdatniania wód deszczowych kontrolowano następujące parametry: ogólną liczbę bakterii w 22°C oraz 37°C, liczbę bakterii z grupy *coli*, liczbę *Escherichia coli*, liczbę paciorkowców kałowych, stężenie ATP oraz stężenia substancji biogenych – azot amonowy, azotany, azotyny, fosforany, ogólny węgiel organiczny. Po przejściu przez układ technologiczny ogólna liczba bakterii w wodzie została zredukowana z kilkuset jtk/ml do kilku – kilkunastu jtk/ml. Usunięto również bakterii *coli*, *E. coli* oraz paciorkowce kałowe. Wody deszczowe są bakteriologicznie bezpieczne i nadają się do przygotowywania posiłków, czynności higienicznych, a nawet do picia. Po procesie dezynfekcji powinny być jednak niezwłocznie wykorzystane ze względu na brak stabilności biologicznej i szybkie odtwarzanie mikroflory bakteryjnej.

Słowa kluczowe: jakość wód deszczowych, dezynfekcja, stabilność wód deszczowych, odtwarzanie mikroflory bakteryjnej

Rainwater treatment for household purposes as an alternative to tap water

Abstract

The work presents the results of research on the quality of rainwater and the effectiveness of its treatment – especially the disinfection stage – in real conditions. The tests included rainwater collected into above-ground tanks from the surface of a roof covered with concrete tiles, and then treated using a simple technological system. The biological stability of disinfected water was also tested. Mechanical filters and a UV lamp were used to remove bacteria. The following parameters were controlled before and after the rainwater treatment process: total number of bacteria at 22°C and 37°C, number of coliform bacteria, number of *Escherichia coli*, number of *Enterococci*, ATP concentration and concentration of biogenic substances – ammonium nitrogen, nitrates, nitrites, phosphates, total organic carbon. After passing through the technological system, the total number of bacteria in the water was reduced from several hundred cfu/ml to several to a dozen or so cfu/ml. *E. coli* and *Enterococci* were also removed. Rainwater is bacteriologically safe and suitable for preparing meals, hygiene activities and even drinking. After the disinfection process, they should be used immediately due to the lack of biological stability and rapid regeneration of bacterial microflora.

Keywords: rainwater quality, disinfection, rainwater stability, rebuilding of bacterial microflora

Perspektywy rozwoju nanofluidyki i systemów nanofluidycznych

1. Wstęp

Jedną z najważniejszych przyczyn postępu technicznego jest rozwój technologii umożliwiającej powszechny od kilkudziesięciu lat proces miniaturyzacji elementów maszyn i urządzeń oraz intensyfikacja badań w nowych dziedzinach mikro-, nano- i biomechaniki, w tym mikrofluidyki i nanofluidyki [1-6]. Wprowadzenie nowych technologii umożliwiających produkcję zminiaturyzowanych systemów i urządzeń oraz ciągle zwiększające się zapotrzebowanie na nie spowodował szczególny wzrost zainteresowania przepływami cieczy i gazów w kanałach nano- i mikroskalowych, będących częściami składowymi takich systemów. Przyczyną podjęcia badań były rozbieżności pomiędzy wartościami wielkości hydrodynamicznych wyliczonymi na gruncie opisu materii jako ośrodka ciągłego a uzyskanymi z eksperymentu. Zaobserwowano, że różnice te zwiększają się wraz ze zmniejszaniem średnicy kanału przepływowego. Wynika to z faktu, że model ośrodka ciągłego powszechnie używany do opisu materii nie ujmuje wszystkich zjawisk występujących podczas transportu, zwłaszcza tych, które stają się dominujące w skali mikro i nano. Pomija obrót i deformację molekuł, efekty elektrokineetyczne występujące na granicy ścianka-płyn, oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy faz, skok temperatury oraz efekt kapilarności. Zmniejszenie poprzecznego rozmiaru kanału do skali nanometrycznej powoduje, że manifestują się osobliwe zachowania fizyczne płynu, wynikające głównie z sił oddziaływań międzyatomowych molekuł: płynu i ścianki kanału (van der Waalsa, Coulombowskich), gdyż ich obszar oddziaływania staje się znaczący w odniesieniu do obszaru przepływowego [7-14].

Wąskie kanały na poziomie nanometrycznym mają duże powierzchnie kontaktu z płynem, co prowadzi do zmian w zachowaniu płynu w porównaniu do przepływu w większych kanałach – np. wzrostu lepkości. Stają się wtedy istotne efekty zjawisk, takich jak: efekt kapilarny, dominacja sił powierzchniowych oraz wpływ interakcji między cząstkami płynu a ściankami kanału. Otwierają one nowe możliwości wykorzystania inżynierskiego tych specjalnych właściwości, niewystępujących w makroskali, w konstrukcji nowych urządzeń i systemów. Badania w tym obszarze stały się palącym problemem, gdyż prawidłowe prognozowanie wartości wielkości hydrodynamicznych stanowi podstawę projektowania i konstrukcji bezawaryjnie oraz skutecznie działających systemów.

Ze względu na ograniczenia technologiczne, dopiero na przełomie obecnego wieku podjęto badania w zakresie mikrofluidyki [2-4, 13, 14]. Dotyczyły przepływów, dla których charakterystyczny wymiar liniowy jest rzędu mikrometra lub mniejszy. Nanofluidyka – jako nowa dziedzina wiedzy obejmująca badanie dynamiki płynów i zwią-

¹ anpietal@prz.edu.pl, Katedra Inżynierii Lotniczej i Kosmicznej, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza.

zanego z nią transportu w najmniejszych skalach [15] – rozwinęła się raptem w ciągu ostatnich dwóch dekad, z następujących przyczyn:

- Po pierwsze, ostatni rozwój nowoczesnych technik produkcyjnych umożliwił tworzenie coraz bardziej precyzyjnych i kontrolowanych struktur nanoporowatych i nanokanałowych, które dwie dekady temu wydawały się jedynie odległym marzeniem. Umożliwiło to badanie właściwości płynów na poziomie pojedynczych cząsteczek, otwierając nowe perspektywy dla badań nanofluidycznych. Warto podkreślić, że obecnie możliwe jest wytwarzanie mikrokanałów przepływowych o wymiarach nanometrowych lub sub-nanometrowych w różnych geometriach [16-19], jak również materiałów nanoporowatych [20-25].
- Po drugie, został zaprojektowany i wykonany specjalistyczny sprzęt, narzędzia, aparatura oraz techniki umożliwiające doświadczalne badania transportu zarówno masowego, jak i jonowego w tych najmniejszych skalach oraz poznanie jego specyfiki [26, 27].
- Po trzecie, zaobserwowano wiele nieoczekiwanych zachowań i „egzotycznych” cech, takich jak szybki przepływ wody w nanorurkach węglowych, anomalie dielektryczne w zamkniętych zbiornikach wodnych [28-35], stwarzających nowe możliwości aplikacyjne w inżynierii.
- Po czwarte, odkrycie i rozwój nowych materiałów nanoskalowych o specjalnych właściwościach, takich jak nanocząstki, nanorurki węglowe otworzył drogę do eksploracji nowych zjawisk i możliwości zastosowań.

Wszystkie wymienione wyżej czynniki przyczyniły się do intensyfikacji badań w dziedzinie nanofluidyki, przez co otworzyły się nowe perspektywy w zrozumieniu i wykorzystaniu osobliwych zjawisk obserwowanych podczas transportu masy i jonów w najmniejszych skalach. Warto tutaj wspomnieć o ekspansywnych badaniach nad szerokim zastosowaniem materiałów nanoporowatych w technice. Na szczególną uwagę zasługują utworzone z nich systemy mikrofluidyczne – membrany możliwe do bezpośredniego zastosowania w różnych gałęziach przemysłu między innymi związanym z energią wodną, jak również pozyskiwaniem wodoru oraz ropy naftowej. Stosowanie ich przyczynia się do wzrostu efektywności konwersji energii osmotycznej (osmoenergii) i elektroosmotycznej, co ma priorytetowe znaczenie w dzisiejszych czasach nacechowanych poszukiwaniem nowych, odnawialnych, źródeł energii [36-45].

Dzięki bardzo intensywnie prowadzonym pracom badawczym w najważniejszych ośrodkach naukowych na świecie, obecnie nanofluidyka jest niezwykle dynamicznie rozwijającą się dziedziną nauki oddziałującą na naszą rzeczywistość. Świadczy o tym niezwykle intensyfikacja przedmiotowych publikacji naukowych oraz wzrost 70-krotny (!) patentów w ciągu ostatnich 15 lat w tym obszarze na świecie. Wyniki badań mają znaczenie nie tylko podstawowe, rozszerzające naszą wiedzę, ale znajdują bezpośrednie zastosowanie w konstrukcji różnorodnych nowych systemów nanofluidycznych mających zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak: biologia, medycyna, ochrona środowiska, inżynieria chemiczna, mikroelektronika. Przykłady wykorzystania osobliwych właściwości nanoprzepływów obejmują mikroreaktory chemiczne, mikrochłodzenie, mikropompy i nanopompy, mikrofiltrację, analizę i separację biomolekuł, sekwencjonowanie DNA, dostarczanie leków na poziomie komórkowym, badanie procesów biochemicznych i wiele, wiele innych. W przeważającej większości zastosowań w wielu dziedzinach nauki, technologii i przemysłu stosuje się nie pojedyncze nanokanały

a systemy zawierające ich sieci zwane membranami. Ich zdolność do precyzyjnego oddzielania różnych substancji czyni je kluczowymi elementami w różnorodnych procesach i aplikacjach. Wdrażane są w procesach oczyszczania wody i ścieków, desalinizacji wody, przy produkcji energii odnawialnej, separacji substancji chemicznych oraz w wielu zastosowaniach medycznych.

Celem niniejszej pracy jest przegląd i przedstawienie najnowszych kierunków rozwoju nanofluidyki oraz wskazanie głównych obszarów jej zastosowań. Szeroko omówione zostaną zastosowania membran utworzonych z nanokanałów/nanoporów jako systemów nanofluidycznych, znajdujących szerokie zastosowanie w wybranych obszarach przemysłowych.

2. Systemy nanofluidyczne – membrany nanoprzepływowe

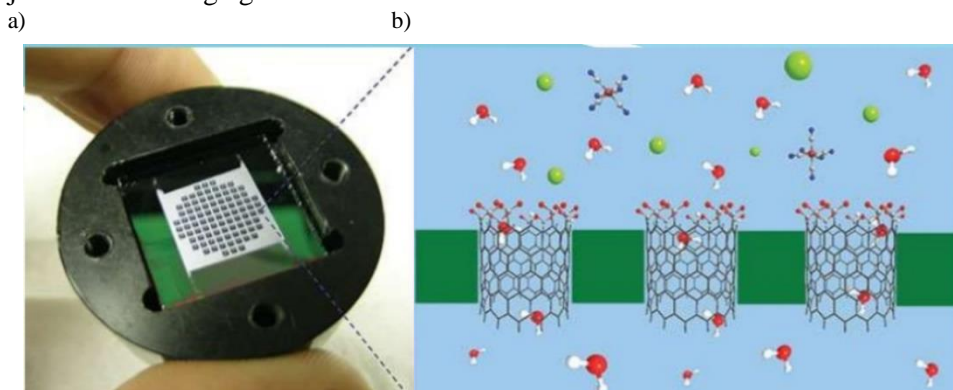
2.1. Konstrukcje i właściwości membran nanokanałowych i nanoporowatych

Membrany z nanoporami i membrany z nanokanałami są dwoma różnymi typami membran nanoskalowych, które różnią się swoją strukturą i właściwościami. Nanopory mają wymiary typowo rzędu kilku do kilku dziesięciu nanometrów w dwóch wymiarach. Nanokanały mają znacznie większe wymiary w trzech wymiarach, zwykle kilka do kilku tysięcy nanometrów. Membrany z nanoporami są często stosowane w separacji i filtracji na poziomie nanoskalowym. Wykorzystuje się je do separacji cząsteczek na podstawie ich rozmiarów i właściwości powierzchniowych, co jest ważne w wielu aplikacjach, w tym w przemyśle i medycynie. Osnowy membran mogą być wykonane z różnych materiałów, takich jak polimery, ceramika, metale, kompozyty czy nanomateriały, w zależności od zamierzonego zastosowania i właściwości, które mają posiadać [25, 46, 47].

Współcześnie wytwarzane membrany nanoprzepływowe występują w różnych formach, od cienkich folii i płyt po struktury porowate na skalę nanometryczną. Membrany mają zdolność do oddzielania cząsteczek na podstawie ich rozmiaru, masy cząsteczkowej, ładunku elektrycznego, właściwości hydrofobowych lub hydrofilowych oraz innych cech. Oznacza to, że pewne substancje mogą swobodnie przenikać przez membranę, podczas gdy inne są zatrzymywane. W wyniku odkrycia unikatowych właściwości oraz rozwoju technologii produkcji takich materiałów nanoporowatych, jak krzemionka, zeolity i nanorurki węglowe (CNT), grafen itp. wyraźnie wzrosło zainteresowanie nanofluidyką, w aspekcie przepływu przez membrany, ponieważ tworząc sieć, zwielokrotnia się efektywność [23-25].

Obecnie wytwarzane membrany z nanorurek węglowych (CNT) składają się z uporządkowanego układu nanorurek węglowych wbudowanych w osnowę polimerową. Osnowy tworzy się najczęściej z polimerów syntetycznych – kompozytów cienkowarstwowych (TFC, ang. *Thin Film Composite*) (rys. 1). Zewnętrzną warstwą membrany TFC jest ultracienka, polimerowa powłoka o średnicy porów 1÷10 nm. Zapewnia ona wstępną selekcję przemieszczających się cząsteczek cieczy lub gazów, pozostałe dwie warstwy porowate wspomagają natomiast selekcję warstwy powierzchniowej membrany. Większość nanorurek węglowych tworzy w membranach nanowymiarowe kanały o długości do kilku milimetrów. Powierzchnia wewnątrz tych kanałów jest hydrofobowa i wyróżnia się szczególnymi właściwościami mechanicznymi. Przepływ cząsteczek płynu przez membranę CNT cechują szczególne właściwości: duża prędkość i jej nieparaboliczny rozkład w kierunku promieniowym. Duże wartości prędkości przepływu

są spowodowane obecnością porów o rozmiarach nanometrycznych, hydrofobową powierzchnią nanorurek oraz małym stopniem oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody i membrany CNT [5]. W przypadku membran dwuwymiarowych, takich jak grafen, molibdenit diselenku (MoSe_2) czy disiarczek molibdenu (MoS_2), osiąga się wymiary nanoporów rzędu nanometrów, nawet poniżej 1 nm. Na przykład, badania wykazały tworzenie nanoporów o średnicy rzędu kilku angstromów (0,1 nm) w membranach z jednowarstwowego grafenu.



Rysunek 1. Membrany z nanorurek węglowych CNT: a) widok membrany CNT, b) widok separacji przez nanorurki jonów Fe^- i K^+ ; kolory oznaczają: szary – węgiel (C), czerwony – tlen (O), ciemnoczerwony – żelazo (Fe), niebieski – azot (N), jasnozielony – potas (K). Na podstawie [48]

Warto zwrócić uwagę, że są wytwarzane dwa główne rodzaje membran z nanorurek CNT: ułożonych pionowo w osnowie polimerowej oraz losowo rozmieszczonych w osnowie. Idealną membranę tworzą rurki CNT wzajemnie równoległe i ułożone pionowo. Zapewniają one największe natężenie przepływu płynu, lecz ich wytworzenie jest niezwykle trudne. Łatwiejsze jest wytwarzanie membran z rozmieszczonymi losowo rurkami CNT w osnowie polimerowej. Ważnymi parametrami w projektowaniu membran są: średnica i długość nanorurek oraz gęstość ich ułożenia w osnowie (stopień upakowania), a także rodzaj użytego materiału osnowy.

Produkowane są również nanoporowate membrany trójwymiarowe. W przypadku membran trójwymiarowych, takich jak membrany polimerowe, ceramiczne czy metalowe, wymiary nanoporów mogą mieć zakres od kilku nanometrów do setek nanometrów. Przykładowo, membrany z poliwęglanu mogą mieć nanopory o średnicy rzędu kilkadziesiąt nanometrów, podczas gdy membrany z tlenku glinu mogą mieć nanopory o średnicy rzędu kilkunastu nanometrów. Nanoporowate membrany hybrydowe łączą różne materiały, takie jak polimery i nanocząstki, mogą osiągać różne wymiary nanoporów w zależności od składu i struktury. Przykładowo, membrany hybrydowe z nanorurkami węglowymi mogą mieć nanopory o średnicy rzędu dziesiątek nanometrów.

Istnieje wiele możliwości zastosowania membran, np. do procesu nanofiltracji. W nanofiltracji wykorzystuje się ciśnienie. Zalety tego procesu wyróżniają go w porównaniu z innymi procesami separacji membranowej. Są nimi: niskie ciśnienie pracy, duża prędkość przepływu, wysoka wydajność separacji, niskie koszty inwestycji i eksploatacji/konserwacji. Dzięki tym zaletom technologia nanofiltracji jest stosowana coraz szerzej na całym świecie w różnych dziedzinach, zwłaszcza do uzdatniania wody. Występuje w procesach oczyszczania i zmiękczenia, odzyskiwania określonych

związków chemicznych, jak również zagęszczania substancji, m.in. białek i barwników, oraz usuwania rozpuszczonych substancji organicznych. Należy podkreślić, że większość membran do nanofiltracji pracuje w temperaturze pokojowej i przy niskim ciśnieniu, co jest walorem nie do przecenienia.

2.2. Zastosowanie systemów nanofluidycznych w ochronie środowiska

Dużym zagrożeniem zdrowia są zanieczyszczenia występujące w środowisku, charakteryzujące się przeważnie niskim stężeniem. Ponieważ koszt usuwania substancji toksycznych z roztworów rozcieńczonych jest w zasadzie odwrotnie proporcjonalny do ich stężenia, to usuwanie tych zanieczyszczeń jest bardzo kosztowne. Stąd wynika potrzeba przemysłowego wdrażania nowych technologii w inżynierii środowiska. Obecnie jako technologie stosowane w ochronie środowiska na pierwsze miejsce wysuwają się systemy membranowe opracowane w oparciu o nanofluidykę. Jest to możliwe dzięki zespołowi niezwykle przydatnych cech membran stałych, do których należą między innymi: odporność chemiczna i termiczna, tworzenie trwałej bariery rozdziału, możliwość wbudowania grup czynnych o zadanych funkcjach jonowymiennej, biokatalitycznej, redoksowej i innych. Użyteczną cechą jest możliwość zestawiania membran w postaci modułów lub pakietów tworzących instalacje o powtarzalnych elementach konstrukcyjnych i zajmujących dość małą powierzchnię.

Membrany nanokanałowe MNK mają coraz szersze zastosowanie w ochronie środowiska, zwłaszcza w procesach separacji, oczyszczania i odzyskiwania substancji [49-52]. Podczas ich pracy woda przemieszcza się przez nanorurki CNT w membranach na skutek różnicy wartości ciśnienia na jej końcach (np. wytworzonej przez pompę). Hydrofobowe ścianki nanorurek węglowych umożliwiają szybki przepływ wody wskutek oddziaływań intermolekularnych z molekułami wody. Jeśli średnica nanorurki jest dostatecznie mała, molekuły wody podczas ruchu przez rurkę łączą się grupami wodorowymi OH, tworząc między sobą usieciowanie w kształcie łańcucha spowodowane silnymi wiązaniami wodorowymi między nimi [5]. Wpływa to na radykalne zmniejszenie oporu przepływu wody. System membran CNT jest szczególnie przydatny w oczyszczaniu i odsalaniu wody morskiej z powodu zwiększonego przepływu wody, a także właściwości nanorurek węglowych wykluczających obecność jonów [53, 54].

W membranach CNT nanokanały przechodzą przez całą grubość membrany, tworząc trójwymiarową sieć kanałów. Cechuje je wysoka wydajność separacyjna, selektywność, energooszczędność oraz kompaktowa budowa. Dzięki bardzo małym średnicom kanałów, mogą skutecznie zatrzymywać cząstki stałe, zanieczyszczenia chemiczne, bakterie i wirusy, umożliwiając uzyskanie czystej i bezpiecznej wody, przez co znajdują zastosowanie w filtracji wody, zarówno w małych (np. do oczyszczania wody pitnej), jak i w dużych instalacjach (np. oczyszczanie wody ściekowej).

Membrany są również stosowane w systemach nanofluidycznych w procesach odzyskiwania zasobów, takich jak odzyskiwanie soli z wody morskiej w procesach odsalania, gdyż dzięki swojej wysokiej wydajności separacyjnej i selektywności mogą pomagać w efektywnym odzyskiwaniu cennych substancji. Kolejnym ważnym obszarem zastosowań membran są systemy oczyszczania powietrza oraz procesy separacyjne gazów. Mogą być stosowane do separacji i usuwania szkodliwych substancji, takich jak dwutlenek węgla, dwutlenek siarki czy związki organiczne, a także do odzyskiwania cennych gazów, takich jak wodór czy metan.

Kolejnym ważnym i rozwijanym obszarem badawczym nad zastosowaniami systemów membran są urządzenia do rekuperacji energii. Dzięki właściwości selektywnego przenoszenia jonów i molekuł przez membrany, mogą pomóc w generowaniu energii elektrycznej lub termicznej z roztworów, bazując na wykorzystaniu różnicy stężeń substancji rozpuszczonych. Ma to znaczenie szczególnie w technologii odzyskiwania energii z wody ciekowej lub innych strumieni płynów.

Warto zauważyć, że zarówno w działaniach na rzecz ochrony oraz inżynierii środowiska systemy nanofluidyczne wykorzystujące membrany znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach do detekcji i monitorowania zanieczyszczeń, takich jak czujniki chemiczne i biosensory, ponieważ struktura nanokanałów umożliwia interakcję z cząstkami chemicznymi lub biologicznymi, co z kolei pozwala na wykrywanie i monitorowanie obecności oraz stężenia różnych substancji [47, 55, 56]. Ich zastosowanie ma duży potencjał do poprawy wydajności, zrównoważoności i efektywności wielu istotnych procesów, przyczyniając się do ochrony naszego środowiska naturalnego

2.3. Zastosowanie systemów nanofluidycznych w inżynierii chemicznej

Membrany z nanokanałami znajdują szerokie zastosowanie w inżynierii chemicznej jako membrany nanofiltrycyjne, szczególnie ważne w procesach separacji, reaktorach membranowych oraz kontrolowanym transporcie substancji [57-60]. Nanofiltracja jest procesem membranowym napędzanym różnicą ciśnień pomiędzy dwoma stronami membrany (tj. ciśnieniem transmembranowym). Proces ten wykorzystywany jest do separacji w fazie ciekłej. Membrany nanofiltrycyjne stosowane w przemyśle chemicznym i petrochemicznym stanowią najszybciej rozwijającą się nurt aplikacyjny, przede wszystkim ze względu na potrzebę produkcji specjalistycznych substancji chemicznych. Wykorzystywane są też do koncentracji materiałów w procesie utylizacji lub recyklingu. Również w procesach, w których konieczne jest odwodnienie lub odparowanie w celu zateżenia strumienia procesowego zastosowanie filtracji membranowej jest również opłacalną alternatywą do innych technologii. Ponadto, w przemyśle petrochemicznym, membrana nanofiltrycyjna jest używana do usuwania siarczanu z wody wtryskowej w morskiej produkcji ropy naftowej. Zmniejsza osadzanie się kamienia i korozję we wtryskiwaczu, eliminując siarczan, który może zatkać odwiert i zmniejszyć odzysk oleju.

Oto cztery szczegółowe przykłady zastosowań membran z nanokanałami w inżynierii chemicznej:

1. Separacja gazów. Dzięki małym rozmiarom porów nanokanałów i selektywności wobec różnych cząsteczek gazów, umożliwiają skuteczną separację zgodnie z różnicami w rozmiarze, rozpuszczalności lub selektywnym adsorbowaniu, przez co mogą być stosowane w różnych procesach separacji gazów, takich jak oczyszczanie gazów przemysłowych, oddzielanie gazów szlachetnych czy odzyskiwanie cennych gazów.
2. Ultrafiltracja. Membrany z nanokanałami mogą być stosowane w procesach ultrafiltracji, gdzie są używane do separacji cząstek stałych, koloidów i makrocząstek z roztworów. Ich małe rozmiary porów pozwalają na selektywną retencję cząstek o określonym rozmiarze, co prowadzi do bardzo skutecznej separacji.
3. Mikroreaktory membranowe. Membrany z nanokanałami znajdują zastosowanie w reaktorach membranowych w aspekcie prowadzenia kontrolowanych reakcji chemicznych. Pory nanokanałów pełnią funkcję reaktorów, gdzie reakcje zachodzą

w sposób kontrolowany i selektywny, a produkty są oddzielane przez membranę. Tego rodzaju reaktory umożliwiają intensyfikację procesów chemicznych, zwiększając wydajność i selektywność reakcji.

4. Mikromieszanie i kontrolowany transport substancji chemicznych i transport cząsteczek w mikroskalowych układach to kolejny obszar zastosowań. Dzięki swojej strukturze nanokanałów, zapewniają kontrolowany przepływ substancji, co ma zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak mikroreaktory, mikroreaktory chemiczne, mikrofluidyka i mikrosystemy analizy chemicznej.

3. Badania nad zastosowaniem osiągnięć nanofluidyki w procesie produkcji wodoru

Wodór stanowi czyste oraz niewyczerpane źródło energii i może zostać konkurencyjną alternatywą dla paliw kopalnych w przyszłości. Problem stanowi jego otrzymanie, ponieważ mimo faktu, że wodór jest postrzegany jako bezemisyjne źródło energii, to w ogólności jego produkcja nie jest przyjazna środowisku i przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych; uzyskiwany pierwiastek określa się wówczas „szarym wodorem” w odróżnieniu od „zielonego” wodoru, którego cechuje produkcja przyjazna środowisku.

Ze względu na wagę problemu badania koncentrują się na technologii pozyskiwania i produkcji tzw. zielonego wodoru, wytwarzanego w drodze elektrolizy wody, przy wykorzystaniu energii elektrycznej pozyskanej ze źródeł odnawialnych. Produkcja wodoru poprzez elektrolizę wody jest korzystna z punktu widzenia czystego paliwa, ponieważ nie generuje emisji CO₂ ani innych zanieczyszczeń. Wodorowy gaz uzyskany z tego procesu może być używany jako nośnik energii w różnych zastosowaniach, takich jak paliwowe ogniwa wodorowe, magazynowanie energii, napędy pojazdów zasilanych wodorem i wiele innych. Niestety, współcześnie w ten sposób otrzymuje się zaledwie 0,1% światowej produkcji wodoru, stąd intensyfikacja badań w tym obszarze. Nanofluidyka oraz nanomateriały mają ogromny potencjał do zwiększenia efektywności, szybkości i selektywności rozszczepiania wody na wodór i tlen. Dzięki unikalnym właściwościom nanomateriałów, takim jak duża powierzchnia, właściwości katalityczne czy specyficzne struktury porowate, możliwe jest skonstruowanie zaawansowanych układów nanoprzepływowych do produkcji wodoru poprzez rozszczepienie wody.

Główne kierunki badawcze w tym obszarze koncentrują się wokół zastosowania: (i) nanokatalizatorów, (ii) nanokanałowych membran oraz (iii) nanoporowatych membran elektroosmotycznych [61-64].

Nanomateriały katalizujące, takie jak nanocząstki platyny czy palladu lub irydu, mogą być stosowane jako elektrody w elektrolizerze do rozszczepiania wody, ponieważ ich duża powierzchnia i unikalne właściwości katalityczne przyspieszają reakcje elektrolizy wody, umożliwiając bardziej efektywne i szybsze wydzielenie wodoru. Nanokanały w membranach nanokanałowych mogą być wykonane z materiałów, takich jak nanorurki węglowe, dwutlenek tytanu, tlenek cynku czy inne nanomateriały, które działają jako elektrody do rozszczepiania wody. Przepływ wody przez te nanokanały umożliwia kontrolowane i efektywne rozszczepienie wody na wodór i tlen. Intensywne prace badawcze są prowadzone w aspekcie wykorzystania membran elektroosmotycznych o strukturze nanoporowatej w procesie elektrolizy wody. Membrany wykonane z materiałów, takich jak tlenek aluminium, tlenek krzemu czy innych nanomateriałów, umożliwiają przepływ wody pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Przy odpowiednich warunkach, membrany te mogą prowadzić do rozszczepienia wody na wodór i tlen.

4. Zastosowanie systemów nanofluidycznych przy wydobyciu ropy naftowej i gazu

W celu doskonalenia i optymalizacji procesów wydobycia ropy naftowej i gazu, technologia, produkcja i zastosowanie nanomembran jest nadal obszarem intensywnych badań i rozwoju [66-71]. Badania koncentrują się głównie na sterowaniu właściwościami membran, ich trwałością, selektywnością oraz skalowalnością i prowadzone są w celu doskonalenia i optymalizacji procesów wydobycia, jak również zastosowania membran w różnych etapach wydobycia. Przykładowe nurty badawcze koncentrują się wokół takich zagadnień, jak:

- Odwodnianie ropy naftowej: Membrany o odpowiednich rozmiarach porów i właściwościach hydrofilowych mogą selektywnie przepuszczać cząsteczki wody, jednocześnie zatrzymując większe cząstki ropy, a zatem oddzielać wodę z zawiesiny ropy, co prowadzi do uzyskania bardziej czystej ropy.
- Odgazowanie ropy naftowej: Ponieważ membrany o kontrolowanej wielkości porów mogą selektywnie przepuszczać cząsteczki gazu, a jednocześnie zatrzymywać cząsteczki ropy to są wykorzystywane do procesu odgazowania ropy naftowej. W tej metodzie gaz ziemny obecny w ropie jest oddzielany, aby uzyskać bardziej czystą ropę.
- Desulfuryzacja ropy naftowej: Membrany mogą również być stosowane w procesach desulfuryzacji ropy naftowej, czyli usuwania z niej związków siarki. Membrany o odpowiednich właściwościach selektywnych mogą przepuszczać tylko cząsteczki siarki, jednocześnie zatrzymując inne związki chemiczne obecne w ropie.
- Separacja i odzysk CO₂: W przypadku wydobycia gazu, membrany nanoporowate mogą być wykorzystywane do separacji i odzysku dwutlenku węgla (CO₂). Procesy separacji membranowej z użyciem membran o odpowiednich właściwościach selektywnych mogą pomóc w redukcji emisji CO₂ i zwiększeniu efektywności produkcji gazu. Stąd mogą mieć zastosowanie do separacji i odzysku dwutlenku węgla (CO₂) w przypadku wydobycia gazu,
- Monitorowanie i diagnostyka złoża: Membrany nanoporowate mogą również być stosowane jako elementy diagnostyczne w procesie wydobycia jako nanosondy. Nanosondy mogą być wprowadzane do złoża w celu monitorowania i analizowania strumieni fluidów, zmian w składzie chemicznym oraz parametrach złożowych.

Jak wspomniano już wcześniej, w przemyśle petrochemicznym membrana nanofiltracyjna ma zastosowanie do usuwania siarczanu z wody wtryskowej podczas morskiej produkcji ropy naftowej. Zmniejsza ona osadzanie kamienia i korozję we wtryskiwaczu, eliminując w ten sposób siarczan, który może zatkać odwiert i zmniejszyć odzysk oleju.

5. Podsumowanie

Wymienione przykłady odzwierciedlają szeroki zakres zastosowań membran nanofluidycznych, które dzięki swojej unikatowej strukturze i właściwościom mają ogromny potencjał do poprawy efektywności i selektywności różnych procesów technicznych i przemysłowych. Opisane struktury membran nanoskalowych mają unikalne zastosowania i potencjał do przyczynienia się do postępu w wielu dziedzinach nauki i technologii, dlatego intensywnie są prowadzone prace w tych kierunkach. Rozwijane są również nowe kierunki badawcze nanofluidyki, np. dotyczące kontrolowanego przepływu jonów czy genetyki [72, 73] oraz konwersji osmoenergii i elektroosmoenergii [36-45].

Wyzwaniem technologicznym ówczasnie jest osiągnięcie jeszcze mniejszych wymiarów nanoporów i rozwijanie technologii produkcji membran. Istnieje wiele czynników, takich jak kontrola procesu produkcyjnego, dokładność metody charakteryzacji czy ograniczenia materiałowe, które mogą wpływać na możliwość tworzenia i kontrolowania bardzo małych nanoporów w membranach. Dlatego techniki produkcji membran zawierających nanopory i nanokanały są ciągle rozwijane, a nowe metody są badane i opracowywane [74-77]. Wybór konkretnej metody produkcji zależy od wymagań dotyczących rozmiaru, kształtu i układu nanoporów oraz od zastosowania końcowego membrany.

Ze względu na istotność problemu produkcji wodoru obecnie ta dziedzina jest bardzo intensywnie badana, a dalsze badania i rozwój technologii są niezbędne.

Literatura

1. Kariandakis G.E., Beskok A., Aluru N., *Microflows and Nanoflows: Fundamental and Simulation*, Springer, New York 2005.
2. Stone H.A., Kim S., *Microfluidics basic issues, Applications and challenges*, AICHE J., 2001, 47, s. 1250-1254.
3. *Microfluidics: History, Theory and Applications*, CISM International Centre for Mechanical Sciences, vol. 466, ed. W.B. Zimmerman, Springer Science & Business Media, Berlin 2006.
4. Tabeling P., *Introduction to Microfluidics*, Oxford University Press, 2005.
5. Kucaba-Piętal A., *Podstawy modelowania przepływów w nanokanałach metodą dynamiki molekularnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2017.
6. Kucaba-Piętal A., *Modelowanie mikroprzepływów na gruncie teorii płynów mikropolarnych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2004.
7. Kucaba-Piętal A., *Flows in nanochannels*, [w:] *Encyclopedia of Continuum Mechanics ed. by H. Altenbach and A. Öchsner*, Section Nanomechanics, Wyd. Springer, 2018, DOI: 10.1007/978-3-662-53605-6_168-1.
8. Kucaba-Piętal A., *Nanoflows Modelling*, [w:] *Nanomechanics. Selected problems*, Muc A. (red.), Chwał M., Garstecki A., Szefer G., Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2014, s. 51-62.
9. Kucaba-Piętal A., Kordos A., *Water nanovortices formation in 2D open type long nanocavities*, Molecular Dynamics study, *Journal of Molecular Liquids*, 249, 2018, s. 160-168.
10. Kordos A., Kucaba-Piętal A., *Effect of wall material on water nanovortices formation in 2D long open type nanocavity*, *Molecular Dynamics Study*, *Journal of Molecular Liquids*, 251, 2018, s. 480-486.
11. Kordos A., Kucaba-Piętal A., *Nanovortex evolution in entrance part of the 2D open type long nanocavity*, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 66(6), 2018, s. 119-125.
12. Kucaba-Piętal A., Peradzyński Z., Walenta Z., *MD Computer simulation of water flows in nanochannels*, *Bulletin of Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 57(1), 2009, s. 1-7.
13. Kucaba-Piętal A., *Microchannels flow modelling with micropolar fluid theory*, *Bulletin of Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 52(3), 2004, s. 209-214.
14. Walenta Z.A., Kucaba-Piętal A., Peradzyński Z., *Fluid flows in narrow channels*, *Journal of Technical Physics*, Vol. 50, No. 1, 2009, s. 65-70.
15. Bocquet L., Charlaix E., *Nanofluidics, from bulk to interfaces*, *Chem. Soc. Rev.* 9, 2010, s. 1073-1095.
16. Celebi K., Buchheim J., Wyss R.M., *Ultimate permeation across atomically thin porous graphene*, *Science*, 344, 2014, s. 289-292.

17. Jain T., Benjamin C. Rasera, Ricardo Jose S. Guerrero, *Heterogeneous sub-continuum ionic transport in statistically isolated graphene nanopores*, Nat. Nanotechnol., 10, 2015, s. 1053-1057.
18. Kidambi P.R., Prozorovska L., *State-of-the-art and future prospects for atomically thin membranes from 2D materials*, Adv. Mater., 30, 1804977, 2018.
19. Walker M.I., Ubych K., Saraswat V., Chalken E., *Extrinsic cation selectivity of 2D membranes*, ACS Nano., 11, 2017, s. 1340-1346.
20. Feng J., Graf M., Liu K., *Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators*, Nature, 536, 2016, s. 197-200.
21. Garaj S., *Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane*, Nature, 467, 2010, s. 190-193.
22. Sayari A., Jaroniec M., *Nanoporous Materials III*, Wyd. Elsevier, 2010.
23. *Nanoporous Materials for Energy and the Environment*, edited by Rios G., Centi G., Kanellopoulos N., Wyd. Taylor & Francis Group, 2019.
24. Jiang L., Clet G., Chen Ch.-L., *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*, Wyd. Springer, 2020.
25. *Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing*, editor Kanellopoulos N., Wyd. Waterstones, 2017.
26. Liu F.J.K., Graf M., Dumcenco D., *Observation of ionic Coulomb blockade in nanopores*, Nat. Mater., 15, 2016, s. 850-855.
27. O'Hern S.C., *Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes*, Nano Lett., 14, 2014, s. 1234-1241.
28. Yazda K., Tahir S., Michel T., Loubet B., Manghi M., *Voltage-activated transport of ions through single-walled carbon nanotubes*, Nanoscale., 9, 2017, s. 11976-11986.
29. Secchi E. et al., *Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes*, Nature, 537, 2016, s. 210-213.
30. Liu L., Yang C., Zhao K., Li J., Wu H.-C., *Ultrashort single-walled carbon nanotubes in a lipid bilayer as a new nanopore sensor*, Nat. Commun., 4, 2989, 2013.
31. Radha B., Esfandiar A., Wang F.C., Rooney A.P., *Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision*, Nature, 538, 2016, s. 222-225.
32. Esfandiar A., Radha B., Wang F.C., Yang Q., Hu S., *Size effect in ion transport through angstrom-scale slits*, Science, 358, 2017, s. 511-513.
33. Agrawal K.V., Shimizu S., Drahushuk L.W., Kilcoyne D., Strano M.S., *Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes*, Nat. Nanotechnol., 12, 2017, s. 267-273.
34. Fumagalli L., Gasser P., *Anomalously low dielectric constant of confined water*, Science, 360, 2018, s. 1339-1342.
35. Rabinowitz J., Cohen C., Shepard K.L., *An electrically actuated, carbon-nanotube-based biomimetic ion pump*, Nano Lett, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04552>, 2019.
36. Siria A., Bocquet M.-L., Bocquet L., *New avenues for the large-scale harvesting of blue energy*, Nat. Rev. Chem., 1, 0091, 2017.
37. Marbach S., Bocquet L., *Osmosis, from molecular insights to large-scale applications*, Chem. Soc. Rev., 48, 2019, s. 3102-3144.
38. Zhang Z., Wen L., Jiang L., *Nanofluidics for osmotic energy conversion*, Nature Reviews Materials, 6(7), 2021, s. 1-18, DOI:10.1038/s41578-021-00300-4.
39. Laucirica G., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Marmisollé W., Azzaroni O., DOI: 10.1039/D1SC03581A (Review Article) Chem. Sci., 12, 2021, s. 12874-12910. *Nanofluidic osmotic power generators – advanced nanoporous membranes and nanochannels for blue energy harvesting*.
40. Wan Ch.F., Chung T.-S., *Energy recovery by pressure retarded osmosis (PRO) in SWRO–PRO integrated processes*, Applied Energy, 162, 2016, s. 687-698.

41. Andrade E., *Osmotic energy, a little-known renewable energy source*, Int. J. of Energy Prod. & Mgmt., 1(3), 2016, s. 233-244, DOI: 10.2495/EQ-V1-N3-233-244.
42. Kruusenberg F., Vartsi T., Buisman C.J.N., *Osmotic Power Generation: From the Lab to Pilot Plant and Beyond*, Applied Energy, 126, 2019, s. 87-98.
43. Bargiacchi E., Desideri U., *Use of Pressure-Retarded-Osmosis to reduce Reverse Osmosis energy consumption by exploiting hypersaline flows*, Energy, 211, Article 118969, 2020.
44. Masliyah J.H., Bhattacharjee S., *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*, Wyd. Wiley, 2017.
45. Dongqing Li., *Electrokinetics in Microfluidics*, Wyd. Elsevier, 2010.
46. Ahn C.H., Baek Y., Lee C., Kim S.O., Kim S., Lee S., Kim S.H., Bae S.S., Park J., Yoon J., *Carbon nanotube-based membranes: fabrication and application to desalination*, J. Ind. Eng. Chem., 2012, 18(5), s. 1551-1559.
47. Amini M., Jahanshahi M., Rahimpour A., *Synthesis of novel thin film nanocomposite (TFN) forward osmosis membranes using functionalized multi-walled carbon nanotubes*, J. Membr. Sci., 2013, 435, s. 233-241.
48. *Nanotube Membranes Desalinate Water*, Science Technology, June 23, 2008, 86(25), s. 28-29, <https://pubs.acs.org/cen/science/86/8625scic.html#8> [data dostępu: 03.08.2023].
49. Liao J., Huang C.J., Chen C.J., Lai J.Y., *Recent advances in nanopore-based environmental applications*, Environmental Science: Nano, 5(4), 2018, s. 781-798.
50. Javanmard M., Davis R.W., *Label-free nanopore biosensors for environmental monitoring*, Current opinion in biotechnology, 51, 2018, s. 15-22.
51. Cao C., Liao J., Chen J., Xing W., Lai J.Y., *Nanopore-based detection of heavy metal ions for environmental monitoring*, Biosensors and Bioelectronics, 148, 2020, s. 1118-1132.
52. Lv W., Shao W., Meng Y., Zhang Y., Jin J., *Recent advances in nanopore-based DNA and protein analysis for environmental monitoring*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 118, 2019, s. 372-381.
53. Vezzoli M., Tocci E., Pica M., Palomba V., Vena P., Notargiacomo A., Bacci M., *Membrane Nanopore-Based Ion Sensing for Environmental Monitoring Applications*, Sensors, 21(6), 2021, 2164-2212.
54. Liao J., Huang C.J., Chen C.J., Lai J.Y., *Recent advances in nanopore-based environmental applications*, Environmental Science: Nano, 5(4), 2018, s. 781-798.
55. Vlassiok I., Smirnov S., *Nanopores and their applications in environmental sensing*, Chemical Society Reviews, 48(2), 2019, s. 826-842.
56. Sahariah P., Gonzalez J.M., Peterson D.S., Mani A., *Emerging applications of nanopore sequencing technology for environmental monitoring and pathogen detection*, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 8, 2021, s. 751-781.
57. Qiang X., *Nanoporous Materials: Synthesis and Applications*, edytor Wyd. CRC Press, 2013.
58. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N., *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*, Desalination, Vol. 356, 2015, s. 226-254, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.0432016>.
59. Wang Z., Wu A., Colombi Ciacchi L., Wei G., *Recent Advances in Nanoporous Membranes for Water Purification*, Nanomaterials, 2018, 8(2):65, <https://doi.org/10.3390/nano8020065>.
60. Rios G., Centi G., Kanellopoulos N. (eds.). *Nanoporous Materials for Energy and the Environment* (1st ed.), Jenny Stanford Publishing, 2011, <https://doi.org/10.1201/b11168>.
61. Wang X., Ma H., Jiang Z., Liu W., *Recent advances in nanomaterials for electrochemical water splitting*, Journal of Materials Chemistry A, 7(8), 2019, s. 3683-3704, DOI: 10.1039/C8TA10650G.
62. Tavakkoli M., Safdar M., Ziaei-Rad S., *Nanostructured materials for water splitting: a review of recent advances*, Journal of Materials Science, 53(13), 2018, s. 9303-9344, DOI: 10.1007/s10853-018-2151-0.

63. Ghasemi H., Huang K., Bashiri R., *Advances in nanomaterials for water splitting: From theory to applications*, Materials Today Energy, 9, 2018, s. 1-26, DOI: 10.1016/j.mtener.2018.06.002.
64. Strmcnik D., Kodan N., Subbaraman R., Stamenkovic V., Markovic N., *Nanostructured materials for electrochemical water splitting*, Current Opinion in Electrochemistry, 8, 2018, s. 114-119, DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.007.
65. Wu J., Xie J., Zeng Q., Guo L., *Recent advances in 2D materials for electrochemical water splitting*, Small, 13(37), 1701361, 2017, DOI: 10.1002/smll.201701361.
66. Rahimpour M.R., Madaeni S.S., *Nanoporous Membranes for Separation of Oil/Water Mixtures: A Review*, Separation and Purification Reviews, 48(1), 2019, s. 21-48, DOI: 10.1080/15422119.2018.1498167.
67. Li B., Xu Z.K., Gao C., *Polymer Membranes for High-Temperature Oil/Water Separation*, Accounts of Chemical Research, 49(2), 2016, s. 404-413, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00470.
68. Zhang Z., Cao C., Yang Y., *Applications of Nanoporous Membranes in Oil/Water Separation*, Membranes, 10(5), 2020, s. 102-120, DOI: 10.3390/membranes10050102.
69. Zhang R., Yin Y., Li J., Wang X., Liu M., Cao B., *Recent Advances in Nanoporous Membranes for Oil-Water Separation*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(5), 2020, s. 1937-1953, DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04234.
70. Duong H.T.T., Balkus Jr. K.J., *Recent Advances in Nanoporous Membranes for CO₂ Separation*, Materials Science for Energy Technologies, 2(1), 2019, s. 83-88.
71. Sujith A., Saljoughi E., *Review of the Applications of Membranes in the Petroleum Industry*, Membranes, 10(6), 2020, s. 118-156, DOI: 10.3390/membranes10060118.
72. Jain M., Olsen H.E., Paten B., Akeson M., *The Oxford nanopore MinION: delivery of nanopore sequencing to the genomics community*, Genome biology, 17(1), 2016, s. 1-11.
73. Deamer D.W., Branton D., Akeson M., *Three decades of nanopore sequencing*, Nature biotechnology, 34(5), 2016, s. 518-524.
74. Zhao Y., Zhang H., Lu C., Cui J., Gao J., *Fabrication and applications of nanoporous membranes*, RSC Advances, 9(1), 2019, s. 1-21, DOI: 10.1039/C8RA07310G.
75. Liu Q., Liu Z., Wang K., *Recent advances in fabrication and modification of nanoporous membranes*, Journal of Membrane Science, 523, 2017, s. 446-462, DOI: 10.1016/j.memsci.2016.10.034.
76. Hou L., Huang K., Bashiri R., *Fabrication techniques and applications of nanoporous membranes: A review*, Microporous and Mesoporous Materials, 247, 2017, s. 189-202, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.008.
77. Majumder M., Ghosh A., *Membrane-based separation processes using nanoporous materials: A review*, Separation and Purification Reviews, 47(1), 2018, s. 1-47, DOI: 10.1080/15422119.2017.1418015.

Perspektywy rozwoju nanofluidyki i systemów nanofluidycznych

Streszczenie

Nanofluidyka jest niezwykle dynamicznie rozwijającą się dziedziną badawczą. W rozdziale przedstawiono główne trendy rozwoju badań nanoprzepływów i zastosowań systemów nanoprzepływowych. W miarę rozwoju dziedziny nanofluidyki fundamentalne odkrycia są wykorzystywane do ich konstrukcji. Unikalne zachowanie materii w nanoskali pozwala na dodawanie nowej funkcjonalności do urządzeń nanofluidycznych integrujących nanopory lub nanokanały. Znajdują one szerokie zastosowanie w separacji chemicznej, biologicznej i cząstek, czujnikach, wytwarzaniu i pozyskiwaniu energii, rekultywacji środowiska, oczyszczaniu wody oraz na styku różnych dziedzin nauki. Była to motywacja do przedstawienia tej problematyki, najnowsze osiągnięcia wyszczególniono w wielu odniesieniach bibliograficznych.

Słowa kluczowe: nanofluidyka, nanoprzepływy, nanomembrany

Development prospects of nanofluidics and systems nanofluidics

Abstract

Nanofluidics is an extremely dynamically developing research field. The chapter presents the main trends in the development of nanofluidics research and applications of nanofluidic systems. As the field of nanofluidics develops, fundamental discoveries are being used to construct them. The unique behavior of matter at the nanoscale allows for the addition of new functionality to nanofluidic devices integrating nanopores or nanochannels. They are widely used in chemical, biological and particle separation, sensors, energy generation and recovery, environmental reclamation, water purification and at the interface between various fields of science. This was the motivation to present this issue, the latest developments are listed in many bibliographic references.

Keywords: nanofluidics, nanoflows, nanomembrans

Aktualny stan i perspektywy badań właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych

1. Słowo wstępne

Niniejsze opracowanie zostało przygotowane przez wieloletnich pracowników Sieci Badawcza Łukasiewicz – Warszawskiego Instytutu Technologicznego (dawniej Instytutu Mechaniki Precyzyjnej) specjalizujących się w tribologii materiałów konstrukcyjnych. Posiadają oni znaczący dorobek w tym zakresie [1-3]. Ich propozycja opracowania rozdziału w planowanej monografii Wydawnictwa TYGIEL została przyjęta przez to Wydawnictwo pismem z dnia 29.06.2023 roku. Aktualnie obaj są zatrudnieni w akredytowanym Laboratorium tego Instytutu [4].

2. Wprowadzenie

Sposoby poprawienia własności eksploatacyjnych części maszyn, w tym przede wszystkim właściwości tribologicznych można ująć następująco:

- stosowanie na te części materiałów o korzystnych właściwościach tribologicznych tj. np. odpornych na zużycie i na zatarcie, ewentualnie wykazujących małe opory tarcia przy współpracy;
- stosowanie różnego rodzaju obróbek umacniających, jak np. obróbka cieplna, powierzchniowa tych elementów.

Jedną z najbardziej efektywnych metod technologicznych, zapewniających korzystne właściwości tribologiczne elementów maszyn jest stosowanie obróbki cieplno-chemicznej, zapewniającej wytworzenie warstw dyfuzyjnych o wymaganych właściwościach tribologicznych. Wśród tego typu obróbek najwięcej uwagi poświęcono nawęglaniu, azotowaniu, borowaniu i metalizowaniu dyfuzyjnemu [5]. Wybór optymalnej odmiany procesu technologicznego obróbki cieplno-chemicznej uzależniony jest od szeregu czynników wynikających zarówno z określonych własności warstw dyfuzyjnych, warunków pracy obrobionej części, jak też i spodziewanych efektów techniczno-ekonomicznych. W Łukasiewicz – Warszawskim Instytucie Technologicznym (d. Instytucie Mechaniki Precyzyjnej) od wielu lat prowadzi się prace związane z opanowaniem procesów technologicznych, w wyniku których uzyskiwane są warstwy dyfuzyjne o dobrych właściwościach tribologicznych [6]. Szczególny nacisk położony jest na określenie zależności między budową warstw a ich właściwościami, w tym głównie tribologicznymi decydującymi o trwałości elementów maszyn pracujących w warunkach tarcia. W tym zakresie najwięcej prac poświęcono takim procesom obróbki cieplno-chemicznej, jak: azotowanie, nawęglanie, wytwarzanie warstw węglkowych i borowanie [7-9]. Poza badaniami dotyczącymi technologii wytwarzania różnego typu warstw dyfuzyjnych,

¹ jan.senatorski@wit.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny, Centrum Inżynierii Mechanicznej i Biomedycznej, www.wit.lukasiewicz.gov.pl

² pawel.maczynski@wit.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Warszawski Instytut Technologiczny, Centrum Inżynierii Mechanicznej i Biomedycznej, www.wit.lukasiewicz.gov.pl

rozwijane były w Łukasiewicz – WIT również zagadnienia obejmujące metody badań tych warstw. W tym zakresie realizowano prace dotyczące własności tribologicznych, a także oceny naprężeń własnych i kruchości warstw. Wartości tych czynników są ustalane z punktu widzenia trwałości eksploatacyjnej części maszyn [10]. W dalszym ciągu niniejszego opracowania zostaną przybliżone laboratoryjne metody badania właściwości tribologicznych różnego typu warstw dyfuzyjnych.

3. Cel pracy

Zasadniczym celem podjętej pracy była analiza i ocena właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych uzyskiwanych w procesach obróbki cieplno-chemicznej stosowanych w praktyce. Pobocznym celem podjętej pracy była chęć podzielenia się doświadczeniem autorów w zakresie badań posiadanych w szeroko pojętej dziedzinie inżynierii powierzchni.

4. Syntetyczny opis badanych warstw dyfuzyjnych

Warstwy dyfuzyjne o korzystnych właściwościach tribologicznych, m.in. wysokiej odporności na zużycie i zatarcie, są zróżnicowane pod względem budowy i własności materiałowej (tab. 1). Najbardziej rozpowszechniona jest warstwa nawęglana, w której stężenie powierzchniowe węgla powinno wynosić 0,8-0,9%. Jest ono też stosunkowo korzystniejsze z punktu widzenia odporności na zużycie przez tarcie [11]. Twardość powierzchniowa tej warstwy po zahartowaniu i niskim odpuszczaniu, zależnie od gatunku obrabianej stali, zawiera się w granicach 58-60 HRC. Strukturę tych warstw stanowi martenzyt z pewną ilością austenitu szczątkowego (max. 20%).

Tablica 1. Charakterystyka wybranych rodzajów warstw dyfuzyjnych [opracowanie własne]

Rodzaj warstwy	Temperatura procesu [°C]	Czas procesu [h]	Uzyskana struktura	Twardość powierzchni [HV]	Grubość warstwy [mm]
Azotowanie	500-800	1-40	Azotki i węgloazotki żelaza + strefa azotowania wewnętrznego	250-1100	0,2-0,8
Nawęglanie	900-930	2-20	Martenzyt po zahartowaniu	650-780	ok. 1
Chromowanie	900-1050	3-5	Węglik typu M_7C_3	1800-2000	0,01-0,02
Tytanowanie	980-1080	1-2,5	Węglik TiC	3500-4000	0,01-0,015
Borowanie	900-950	5-8	Borki FeB i Fe ₂ B	1100-1500	0,1-0,2

Warstwa azotowana ma bardziej złożoną budowę w porównaniu z warstwami nawęglanymi. Składa się ona z dwóch zasadniczych stref:

- powierzchniowej: azotków i węgloazotków żelaza;
- wewnętrznej: roztworu stałego azotu w żelazie α z azotkami pierwiastków azotkotwórczych (w przypadku stali stopowych). Twardość warstw azotowanych jest zróżnicowana zależnie od rodzaju stali i zawiera się w granicach 250-1100 HV (por. tabl. 1). W strefie powierzchniowej warstwy azotowane występują przeważnie azotki żelaza – γ' (Fe₄N) i węgloazotki żelaza – ϵ (Fe₂₋₃NC).

Warstwy węglików chromu, a ściślej węglików żelazowo-chromowych mają też złożoną budowę fazową. W warstwach tych dominującym węglikiem jest węglik typu

M_7C_3 . Ponadto w skład warstw może wchodzić węgiel typu $M_{23}C_6$ i azotek typu M_2N . Skład fazowy tych warstw zależy od składu atmosfery i gatunku stali obrabianej. Twardość warstw węglików chromu wynosi od 1800 do 2000 HV.

Warstwy węglików tytanu zbudowane są z węgla tytanu – TiC. Różnią się w zależności od metody ich wytwarzania zawartości węgla (13-19,5%). Ich twardość wynosi 3500-4000 HV.

Warstwy borowane składają się z jednego lub dwóch borków żelaza, tj. Fe_2B lub $FeB + Fe_2B$ tworzących charakterystyczną strukturę iglastą. Ich twardość wynosi od 1100 do 1500 HV.

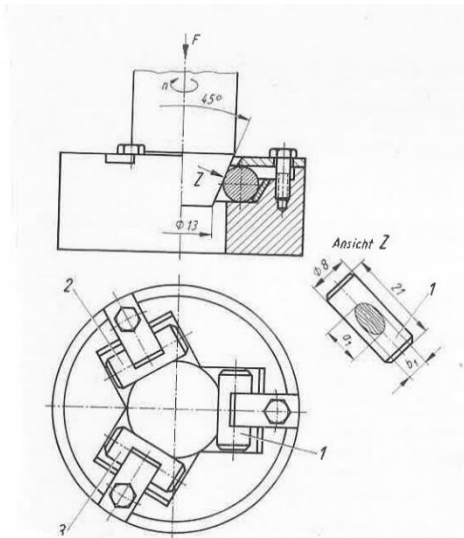
Poza omówionymi cechami budowy przedstawione warstwy różnią się również grubością. Przeciętna grubość warstwy nawęglanej jest rzędu 1 mm. Warstwy azotowane są cieńsze, a ich grubości w przypadku obrobionych stali stopowych rzędu 0,2-0,8 mm, a stali węglowych – 0,01-0,015 mm.

Warstwy chromowane i tytanowane są zwykle cieńsze, a ich grubość waha się w granicach 0,01-0,02 mm. Natomiast do grubszych warstw zaliczane są warstwy borków żelaza, których grubość osiąga 0,1-0,2 mm.

Przedstawione powyżej cechy budowy warstw dyfuzyjnych wskazują na możliwość zróżnicowania ich własności, z tym także ich własności tribologicznych. Dopiero takie badania mogą dostarczyć informacji o znaczeniu poszczególnych stref tych warstw i posłużyć do poszukiwania odpowiednich warunków ich wytwarzania. Do badań takich należy zaliczyć laboratoryjne metody badania odporności na zużycie przez tarcie. Metody takie są m.in. stosowane w akredytowanym laboratorium badawczym Łukasiewicz – Warszawskiego Instytutu Technologicznego [4]. Poniżej zostaną przedstawione te metody.

5. Wybrane metody laboratoryjnych badań właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych

W badaniach właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych zasadne jest, aby stosować znormalizowaną [12] metodę: 3 wałeczki-stożek, w której wyznacza się głównie zużycie liniowe badanych warstw (por. rys. 1). W próbie tej nieruchome trzy próbki (wałeczki) równomiernie dociskane są do obracającej się stożkowej przeciwpróbki, przy czym siła tego obciążenia może się wahać w granicach 0,187-126 daN. Badania tarciowo-zużyciowe mogą być realizowane dla takiej pary trącej zarówno z udziałem smaru, jak na sucho. Efektem realizacji takich prób jest możliwość wyznaczenia zarówno odporności na zużycie warstw dyfuzyjnych, jak i ich odporność na zatarcie.

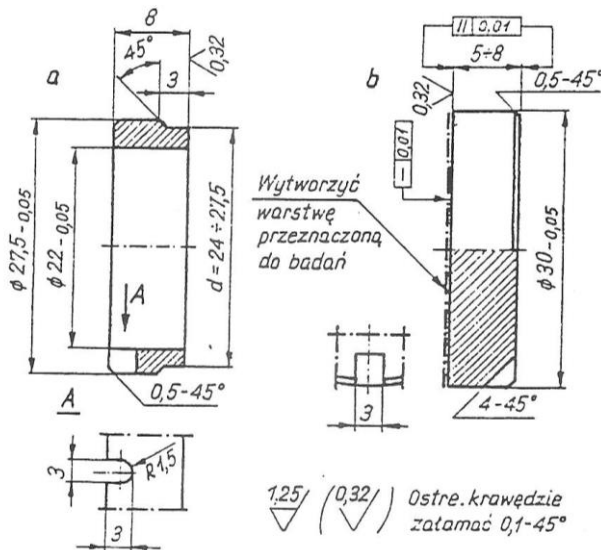


Rysunek 1. Kształt i ustawienie próbek do badań w układzie: 3 waleczki-stożek na maszynie I-47-K-54 [opracowanie własne]

5.1. Metoda czołowa na maszynie I-47-K-54

Inną, interesującą metodę takich badań, jest metoda tarcia czołowego, przy użyciu maszyny I-47-K-54. Do badań metodą czołową na maszynie I-47-K-54 przyjmuje się procedurę PB/2-22/LB-4 [12], dotyczącą badań tarcia w układzie „płytko-pierścień” (rys. 2) odpowiadającym rzeczywistemu układowi styku czołowego tj. nakładki (mocowane śrubami) z pierścieniem.

Próby w takim układzie przeprowadza się przy zmiennym nacisku, rzędu 2-100 MPa, a także różnej prędkości w zakresie 100-1000 obr./min. Próbkę można badać na sucho lub ze smarowaniem.



Rysunek 2. Wymiary przeciwpróbki (a) i próbki (b) [opracowanie własne]

5.2. Metoda badań na maszynie Falex

Maszyna typu Falex (rys. 4) jest przeznaczona głównie do badań znormalizowanych własności smarnych olejów, smarów plastycznych i emulsji smarujących. Modelowy węzeł tarcia stanowią: 2 pryzmy-wałek. Wałek mocowany jest w usytuowanym pionowo wrzecionie, zaś dwie nieruchome pryzmatyczne próbki dociskane są do obracającej się przeciwpróbki wałkowej. Zasada badania polega na sukcesywnym zwiększaniu nacisku na próbki, przy stałej prędkości ślizgania, aż do uzyskania wartości krytycznej zadawanego nacisku. Norma [6] przewiduje ponadto prowadzenie testów w zadanym czasie, przy stałej prędkości tarcia oraz ustalonym obciążeniu węzła tarcia. Przy wykorzystaniu tribometru Falex można m.in. prowadzić następujące oznaczenia:

- krytycznego obciążenia zatarcia;
- zużycia nieruchomych próbek pryzmatycznych (wymiary śladu wytarcia);
- zużycia ruchomej przeciwpróbki wałkowej (średnica wałeczka);
- wartości współczynnika tarcia;
- wpływu temperatury środka smarowego na wartości wskaźników tarciovo-zużyciowych.

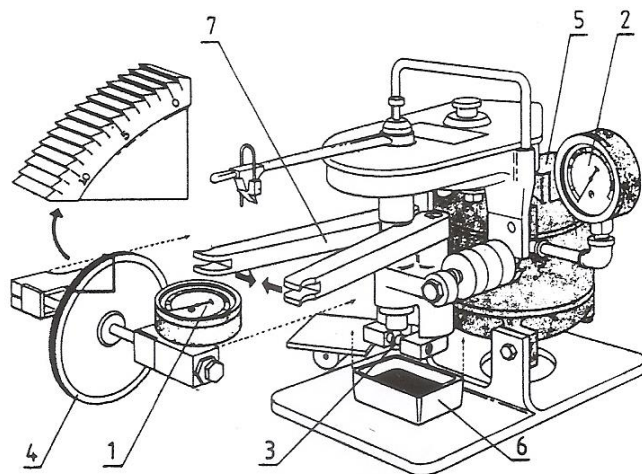
Podstawowe parametry techniczne maszyny Falex:

a) parametry z zakresu wymuszeń

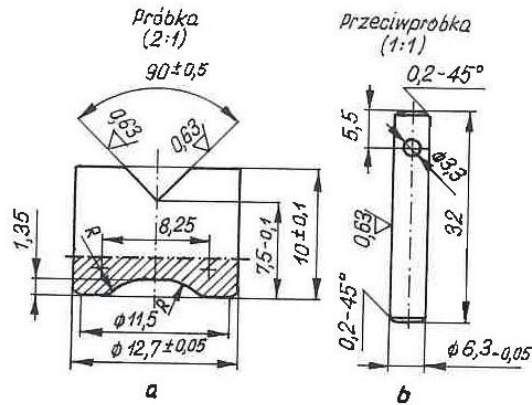
- prędkość obrotowa przeciwpróbki – $n = 290$ obr./min;
- siła docisku próbki do przeciwpróbki – P (z możliwością sukcesywnego zwiększania) w zakresie $= 0 \div 20100$ N;
- temperatura substancji smarującej (wartość zadawana) – $T_{ol} = 297 \div 383$ K;
- pojemność zbiornika z badanym środkiem smarowym – $V = 70 \pm 3$ cm³;
- liczba jednocześnie badanych elementów próbnych: 2 próbki i 1 przeciw próbka.

b) parametry mierzone

- moment tarcia – $M_t = 0,1 \div 20$ Nm;
- zużycie liniowe elementów próbnych – Z_l wykonywane mikrometrycznie z dokładnością 0,005 mm,
- czas próby tarcia – t rejestrowany sekundomierzem z dokładnością 0,5 s.



Rysunek 3. Schemat tribometru Falex gdzie: 1 – miernik siły, 2 – miernik momentu tarcia, 3 – zespół trący, 4 – koło zapadkowe, 5 – silnik, 6 – zbiornik z olejem, 7 – dźwignia zaciskowa [opracowanie własne]



Rysunek 4. Próbkki do badań na maszynie Falex [opracowanie własne]

5.3. Metodyka badań na maszynie Amslera

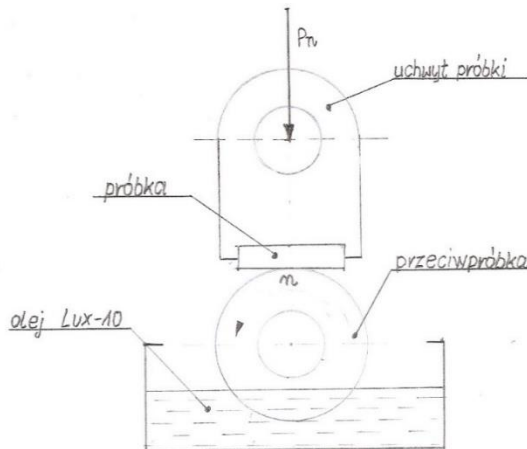
Metoda badań na maszynie Amslera to druga z najbardziej rozpowszechnionych i często wykorzystywanych w Łukasiewicz – WIT. Daje możliwość określenia wartości współczynnika tarcia i oprócz wartości zużycia liniowego także wartość zużycia wagowego w czasie próby.

W metodzie badań na maszynie Amslera (wg normy [15]) nieruchoma próbka, zamocowana w specjalnym uchwycie (rys. 5) dociskana jest ustawioną stałą siłą osiową P_n do obracającej się z prędkością $n = 200$ obr./min przeciwp próbki krążkowej, która jest częściowo zanurzona w oleju.

Do badań na maszynie Amslera przyjmuje się próbki w układzie:

- płytka-krążek;
- kostka-krążek;
- krążek-krążek.

gdzie próbkami są odpowiednio płytka o wymiarach 10 x 25 x 5 mm, kostka o wymiarach 10 x 10 mm czy krążek o wymiarach $\phi 35$ x 10 mm lub $\phi 40$ x 10 mm, a przeciwp próbka jest krążek o wymiarach $\phi 35$ x 10 mm lub $\phi 40$ x 10 mm.



Rysunek 5. Badanie na maszynie Amslera w układzie płytka-krążek. Schemat uproszczony [opracowanie własne]


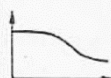

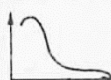
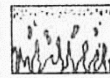
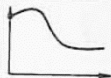
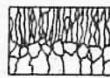

5.4. Ogólna charakterystyka badanych warstw dyfuzyjnych

Procesy azotowania i nawęglania przeprowadzono w atmosferach regulowanych, umożliwiających wytwarzanie warstw o określonym stężeniu powierzchniowym. Składy proszków do borowania i chromowania dobrano tak, aby otrzymać warstwy jednofazowe.

Azotowanie poprzedzało ulepszenie cieplne stosowane zwykle przed tym procesem, w celu podwyższenia własności wytrzymałościowych rdzenia. Nawęglanie prowadzono z hartowaniem bezpośrednim, umożliwiającym w praktyce przemysłowej skrócenia łącznego czasu procesu wytwarzania i utwardzania warstwy oraz zmniejszenia deformacji. Po borowaniu i chromowaniu stosowano hartowanie w celu umocnienia podłoża warstwy i rdzenia, miękkiego po procesie dyfuzyjnym.

Charakterystykę wytworzonych do badań warstw przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 2. Charakterystyka warstw dyfuzyjnych [16]

Rodzaj warstwy	Opis mikrostruktury	Obraz mikrostruktury	Grubość warstwy g /mm/	Twardość powierzchni, HV1	Charakter rozkładu twardości
nawęglana	Martenzyt /z austenitem szczątkowym przy powierzchni/		0,95	745	
azotowana	Strefa powierzchniowa węgiel-azotków i azotków $\epsilon + \gamma'$ Strefa roztworu stałego $Fe_{\gamma} /N/$		0,16 /strefa powierzchniowa - 0,006/	835	
borowana	Borek żelaza Fe_2B		0,20	1420	
chromowana	Węglik żelazowo-chromowy $/Cr, Fe/_{\gamma}C_3$		0,125	1980 HV0,02	

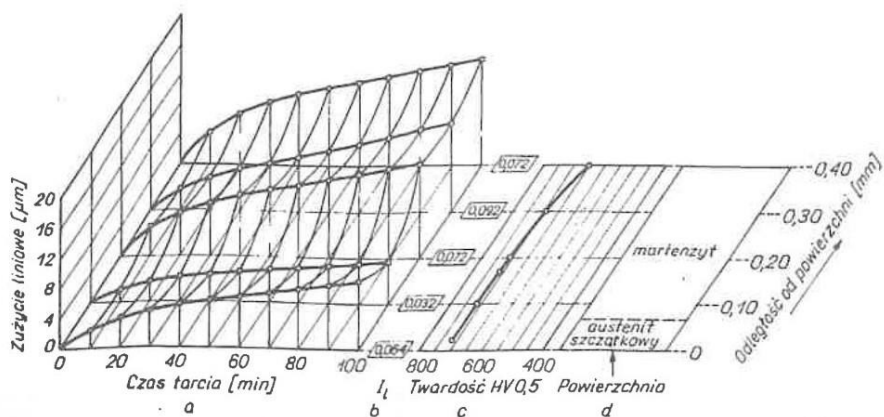
Podane w tabelicy 2 informacje wskazują, że różniły się one strukturą i twardością. Najgrubsza z badanych warstw, warstwa nawęglana o strukturze martenzytycznej ma najwyższą twardość powierzchniową. Warstwa azotowana, uzyskana w procesie krótkookresowym, odpowiadającym czasem procesowi nawęglania jest już kilkakrotnie cieńsza od warstwy nawęglonej. Ma nieco wyższą twardość powierzchniową, co związane jest z występowaniem przy powierzchni cienkiej strefy węgielazotków i azotków żelaza $\epsilon + \gamma'$ o twardości ok. 1200 HV0,02. Warstwa borowana o strukturze borku Fe_2B jest zbliżona grubością do warstwy azotowanej. Różni się jednak od niej znacznie wyższą twardością. Najcieńszą, a równocześnie najtwardszą jest węglkowa warstwa chromowana, o strukturze węglika żelazochromowego $/Cr, Fe/_{\gamma}C_3$. Omawiane warstwy różniły się również między sobą rozkładem twardości.

Badania własności tribologicznych wybranych warstw dyfuzyjnych prowadzono wg oryginalnej metodyki opracowanej w IMP [16]. Badania warstw nawęglanych, azotowanych i borowanych prowadzono na powierzchni próbek oraz w głębszych

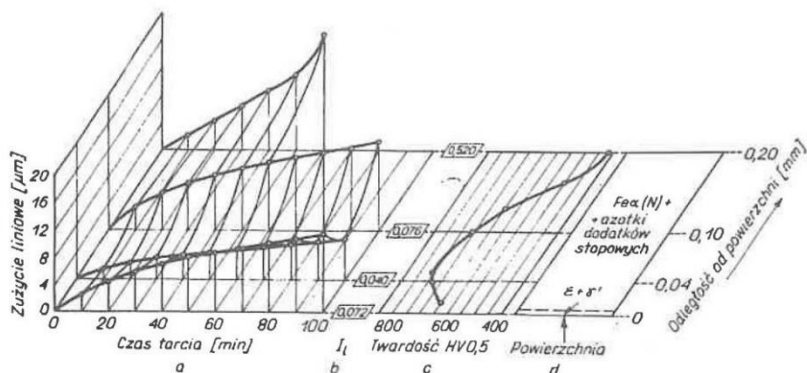
strefach warstwy, odpowiednio ją zeszlifowując. Badania cienkich, chromowanych warstw węglkowych przeprowadzono bez szlifowania. Charakterystyki tribologiczne badanych warstw dyfuzyjnych opracowano graficznie, w powiązaniu z ich strukturą i rozkładem twardości na przekroju warstw [17]. Własności tribologiczne warstwy nawęglanej, azotowanej, borowanej i chromowanej scharakteryzowano wykresami przestrzennymi, obrazującymi przebieg zużycia na powierzchni oraz w głębszych strefach warstw w funkcji czasu tarcia (rys. 6-8).

Wykresy te powiązano z danymi dotyczącymi intensywności zużycia oraz rozkładu twardości w warstwach i ich strukturą, tworząc tzw. Superpozycję własności.

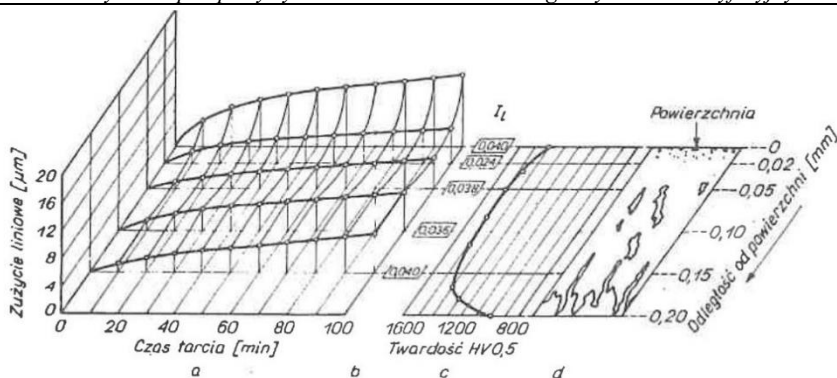
Własności tribologiczne węglkowej warstwy chromowanej scharakteryzowano wykresem funkcji zużycia liniowego i czasu tarcia, z równoczesnym obrazem struktury warstwy i rozkładem twardości w warstwie. Charakterystyki te podano na rysunku 9. Są to tzw. wykresy superpozycji własności warstw.



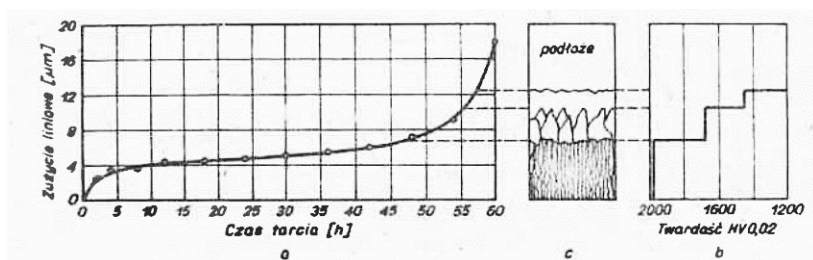
Rysunek 6. Zużycie przez tarcie warstwy nawęglonej w zależności od jej mikrostruktury [16].
 Nacisk powierzchniowy 200 MPa: a – zużycie liniowe w funkcji czasu tarcia i odległości od powierzchni,
 b – intensywność zużycia w funkcji odległości od powierzchni, c – rozkład twardości w warstwie,
 d – mikrostruktura warstwy



Rysunek 7. Zużycie liniowe przez tarcie warstwy azotowanej w zależności od jej mikrostruktury [16].
 Nacisk powierzchniowy 200 MPa: a – zużycie liniowe w funkcji czasu tarcia i odległości od powierzchni,
 b – intensywność zużycia w funkcji odległości od powierzchni, c – rozkład twardości w warstwie,
 d – mikrostruktura warstwy



Rysunek 8. Zużycie przez tarcie jednofazowej warstwy borowanej w zależności od jej mikrostruktury [16]. Nacisk powierzchniowy 200 MPa: a – zużycie liniowe w funkcji czasu tarcia i odległości od powierzchni, b – intensywność zużycia w funkcji odległości od powierzchni, c – rozkład twardości w warstwie, d – mikrostruktura warstwy



Rysunek 9. Zużycie przez tarcie węglikowej warstwy chromowanej [16]. Nacisk powierzchniowy 50 MPa: a – zużycie liniowe w funkcji czasu tarcia, b – rozkład twardości w warstwie, c – mikrostruktura warstwy

Przedstawione charakterystyki tribologiczne wskazują na zróżnicowane zużycie w poszczególnych obszarach warstw dyfuzyjnych. Wskazują one również, że np. w praktycznych zastosowaniach niezbędne jest zeszlifowanie porowatej strefy powierzchniowej warstw borowanych, po której usunięciu warstwa ta wykazuje dobre właściwości tribologiczne, aż do granicy z podłożem. Widoczne jest również, że stosowane często po nawęglaniu korygujące zmiany wymiarowe po procesie, umożliwia ponadto usunięcie strefy przypowierzchniowej o niższej odporności na zużycie przez tarcie.

6. Ocena właściwości tribologicznych wybranych warstw dyfuzyjnych

Syntetyczna ocena wybranych warstw dyfuzyjnych dotyczyła warstw: nawęglanych, azotowanych, borowanych i chromowanych dyfuzyjnie. Dotyczyła ona oceny podstawowych wskaźników tribologicznych, takich jak: zużycie liniowe, odporność na zużycie i współczynnik tarcia, wyznaczone wg polskiej normy [18].

Tablica 3. Wskaźniki tribologiczne badanych warstw dyfuzyjnych [opracowanie własne]

Rodzaj warstwy	Zużycie liniowe [μm]	Odporność na zużycie [$\text{m}/\mu\text{m}$]	Współczynnik tarcia
Nawęglana	17	8×10^2	0,12
Azotowana	13,5	14×10^2	0,10
Borowana	7	20×10^2	0,14
Chromowana	3	47×10^2	0,13

Porównawcza ocena własności tribologicznych badanych warstw dyfuzyjnych zestawiona w tablicy 3 potwierdza wysoką odporność węglkowych warstw chromowanych i też znaczną warstw azotowanych. Te ostatnie warstwy charakteryzuje również stosunkowo nieznaczną wartość współczynnika tarcia.

7. Podsumowanie pracy i wnioski

W niniejszym opracowaniu dokonano przeglądu technologii wytwarzania warstw dyfuzyjnych głównie opracowanych w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Równocześnie zwrócono uwagę na metody badań właściwości tribologicznych tych warstw, stosowanych przede wszystkim w akredytowanym Laboratorium badawczym tego Instytutu [4]. Tego typu skondensowane, interesujące informacje mogą być przydatne konstruktorom i badaczom, zajmującym się projektowaniem elementów maszyn pracujących w eksploatacji i narażonych na zużycie tribologiczne.

Ponadto z przeprowadzonej pracy można wysnuć następujące wnioski:

1. Z przytoczonych w pracy różnych metod badań właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych należy wyróżnić metodę badań „trzy wałeczki-stożek”, jako najbardziej precyzyjnej w odniesieniu do badanych warstw dyfuzyjnych, a ponadto ujętej Polską Normą.
2. Spośród zbadanych metod obróbki cieplno-chemicznej stosowanych przemysłowo należy wyróżnić metodę wytwarzania warstw węglkowych, pozwalającą na uzyskiwanie wskaźników tribologicznych o najwyższej wartości.
3. Stosowanie zamiennych metod wytwarzania warstw dyfuzyjnych typu nawęglania i azotowania przemawia na korzyść stosowania tej ostatniej z uwagi choćby na korzyści uzyskiwane w badaniach odporności korozyjnej tych warstw.

Literatura

1. Senatorski J., Tacikowski J., Mączyński P., *New technological possibilities of producing die inserts for hot work*, Procedia Manufacturing, 50, 2020, s. 702-705.
2. Senatorski J., Tacikowski J., Roliński E., *Tribology of Nitrided and Nitrocarburized Steels*, ASM Handbook, v. 18, 2017, s. 638-652.
3. Senatorski J., Mączyński P., *The tribological aspect of cooperation of various surface – strengthened steels with heat – treated steels*, Tribologia, 3, 2020, s. 39-42.
4. Akredytowane Laboratorium IMP, LB-4, Laboratorium Badań i Oceny Własności Mechanicznych Materiałów, Części Maszyn i Konstrukcji.
5. Burakowski T., Senatorski J., Tacikowski J., *Aktualny stan i perspektywy przemysłowego stosowania warstw dyfuzyjnych o wysokich własnościach tribologicznych*, MOC, 59-60, 1982, s. 2-9.
6. Burakowski T., Szpunar E., *Entwicklungstendenzen in der Warmehandlung*, Härtereie – Technische Matteredlungen, 39, no 2, 1980, s. 45-52.
7. Burakowski T., *Rozwój, stan obecny i perspektywy azotowania i procesów pokrewnych*, Narada monotematyczna IMP, Rzeszów 1980, s. 5-23.
8. Zyśk J., *Obróbka cieplno-chemiczna*, MOC, 1980, s. 32-40.
9. Sobusiak T., *Obróbka cieplna w atmosferach regulowanych*, MOC, 1980, s. 28-32.
10. Sobociński E., Janowski S., *Rozwój metaloznawczych metod badań*, MOC, 1980, nr 45, s. 17-20.
11. Kolozsvary Z., *The study of Surface fatiguge in sliding wear*, Wear, 1973, no 2, s. 215-224.
12. PN-H-04302:1983, *Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki-stożek*.
13. Procedura Badawcza PB/2-22/LB-4, *Badanie odporności na zużycie elementów próbných przy tarcii ślizgowym w styku płaskim, stałowymiarowym na maszynie I-47-K-54*.

14. PN-M-04308:1976, Badanie odporności na zużycie przez tarcie metali na maszynie Falex.
15. PN-H-04332:1982, Badanie zużycia metali lub ich warstw dyfuzyjnych w procesie tarcia ślizgowego przy stałym nacisku na maszynie Amslera.
16. Senatorski J., *Opracowanie metodyki badań zużycia i zatarcia cienkich warstw dyfuzyjnych*, Sprawozdanie z pracy badawczej IMP, Warszawa 1975.
17. Senatorski J., *Instrumentalna analiza zużycia tribologicznego materiałów utwardzonych powierzchniowo*, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, zeszyt 4 (96), 1983.
18. PN-M-04301:1991, Tribologia. Terminologia podstawowa.

Aktualny stan i perspektywy badań właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych

Streszczenie

W pracy omówiono podstawowe technologie obróbki cieplno-chemicznej umożliwiające wytwarzanie warstw dyfuzyjnych o dobrych własnościach tribologicznych. Podano cechy budowy tych warstw i wpływ tej budowy na ich właściwości tribologiczne oraz uzyskane wskaźniki tribologiczne tych warstw. Omówiono kryteria doboru takich warstw na części maszyn pracujące w warunkach tarcia oraz kierunki rozwoju procesu obróbki cieplno-chemicznej.

Słowa kluczowe: warstwy dyfuzyjne, nawęglanie, azotowanie, borowanie, chromowanie, właściwości tribologiczne

Reality state and perspectives of study tribological properties of the diffusion layers

Abstract

In this work the much kinds of thermochemical treatment are discussed by means at which layers with good tribological properties are produced. Structural features of these layers and the influence of their structure on tribological properties as well as the tribological characteristics on the layers are presented. Criteria of selection of the layers for machine element operating under friction condition and the development trends of the thermochemical treatment are discussed.

Keywords: diffusion layers, carburizing, nitriding, borizing, chromizing, tribological properties

Kompozyty na bazie grafitu ekspandowanego i krzemionki do zastosowań jako nośnik enzymu

1. Wprowadzenie

1.1. Charakterystyka grafitu ekspandowanego

Materiały węglowe odgrywają istotną rolę w badaniach naukowych nad elektrodami elektrochemicznymi, sensorami, biosensorami [1], oczyszczaniem ścieków, superkondensatorami, a także magazynowaniem energii. Ze względu na doskonałe właściwości elektryczne, termiczne, mechaniczne, optyczne oraz chemiczne (wysoką odporność na działanie większości substancji chemicznych z wyłączeniem silnych utleniaczy), materiały węglowe oraz ich kompozyty są wykorzystywane w wielu dziedzinach komercyjnych [2].

Grafit jest jednym z najstarszych znanych materiałów i najbardziej rozpowszechnioną alotropową formą węgla, która w normalnych warunkach jest najbardziej stabilną formą węgla [2]. Grafity ekspandowane (EG, ang. *expanded graphite*) powstaje przez gwałtowne ogrzanie interkalowanego (najczęściej kwasem siarkowym lub azotowym) grafitu. Gwałtowne nagrzewanie powoduje rozerwanie słabych oddziaływań Van der Waalsa, co skutkuje złuszczeniem się materiału [2]. W ten sposób powstaje EG: warstwowy, elastyczny mezoporowaty nanomateriał węglowy, charakteryzujący się robakopodobną/akordeonową (ang. *worm-like particles*) morfologią. EG odznacza się wysoką

¹ anna.filipowska@polsl.pl, Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

² aleksandra.marzec-przyszlak@polsl.pl, Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska; Instytut Protez Serca, Fundacja Rozwoju Kardiologii im. prof. Zbigniewa Religi.

³ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁴ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁵ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁶ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁷ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁸ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

⁹ Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

¹⁰ Katedra Biosensorów i Przetwarzania Sygnałów, Biomedycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska.

¹¹ wojciech.filipowski@polsl.pl Katedra Telekomunikacji i Teleinformatyki, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Politechnika Śląska.

odpornością chemiczną [3, 4], doskonałą odpornością na szok termiczny [4] oraz dużą powierzchnią rozwiniętą, co umożliwi opracowanie funkcjonalnego materiału [3]. Jego porowata mikrostruktura [5] oraz obecność grup funkcyjnych na powierzchni płatków, takich jak $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$, sprawiają, że EG wykazuje lepsze właściwości fizyczne i chemiczne w porównaniu do tradycyjnego grafitu [6]. Dlatego też EG jest często stosowany jako materiał aktywny elektrochemicznie do konstrukcji nanokompozytów, czujników elektrochemicznych o wysokiej czułości, selektywności i powtarzalności [6], a także w biosensorach [1, 7] i elektrodach biokompozytowych [7]. Dodatkowo właściwości grafitu ekspandowanego można modyfikować, co prowadzi do zmiany parametrów chemicznych, mechanicznych i elektrycznych, poszerzając tym samym możliwości jego zastosowań.

1.2. Komponenty wykorzystywane do otrzymania nośników węglowych na bazie grafitu ekspandowanego

1.2.1. Alkohol furfurylowy

Alkohol furfurylowy (FA, ang. *furfuryl alcohol*) jest heterocyklicznym związkem organicznym, pochodną furanu z podstawioną grupą hydroksymetylową. W temperaturze pokojowej FA jest cieczą dobrze rozpuszczalną w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych [8]. Jego niska lepkość ułatwia przepływ i mieszanie z innymi substancjami. Obecność grupy hydroksylowej łańcucha bocznego i heteroatom tlenu w pierścieniu furanowym umożliwia stabilizację alkoholem zawiesin hydrofilowych nanocząstek, takich jak np. hydroksylowany montmorylonit [9]. Alkohol furfurylowy wykazuje zdolność do utwardzania w obecności odpowiednich reagentów lub katalizatorów, tworząc trwałe, termoutwardzalne żywice furanowe, które znajdują zastosowanie w produkcji materiałów kompozytowych. W wyniku polimeryzacji FA w środowisku kwasowym powstaje czarny, usieciowany poli(alkohol furfurylowy) (PFA, ang. *poly(furfuryl alcohol)*). Usieciowany alkohol nadal charakteryzuje się niską lepkością, ale zyskuje charakter hydrofobowy. W porównaniu do żywic fenolowych posiada dobrą wytrzymałość mechaniczną i odporność chemiczną [10]. PFA znajduje zastosowanie w przemyśle nie tylko jako klej i spoiwo. W wyniku karbonizacji PFA ulega utlenieniu z wytworzeniem chaotycznej, wysokoporowatej struktury zbudowanej z amorficznego węgla, co czyni go atrakcyjnym komponentem w syntezie kompozytów nanomateriałów węglowych [9].

1.2.2. Materiały do immobilizacji na bazie krzemionki

Spośród wielu możliwych nośników, mezoporowata krzemionka jest szczególnie atrakcyjnym materiałem do immobilizacji enzymów, ponieważ posiada uporządkowaną morfologię porów, wąski rozkład wielkości porów [11] i dużą powierzchnię właściwą [12, 13].

Krzemionka w postaci nanomateriału (ditlenek krzemu) jest stabilna chemicznie i mechanicznie [14], nietoksyczna, biokompatybilna [15], odporna na atak drobnoustrojów. Posiada dużą powierzchnię właściwą [16] oraz może być modyfikowana chemicznie różnymi grupami funkcyjnymi [17, 18]. Tego typu materiał został wykorzystany między innymi do immobilizacji lipazy [19].

Mezoporowate sfery krzemionkowe (HMSS, ang. *hollow mesoporous silica spheres*) posiadają dużą powierzchnię, małą gęstość i zapewniają wystarczającą przestrzeń dla unieruchomienia cząsteczek enzymów wewnątrz struktury [9, 20].

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemianowe (OMS, ang. *ordered mesoporous silica*) zapewniają wyjątkową możliwość unieruchamiania enzymów, ponieważ zawierają liczne powierzchniowe grupy silanolowe będące miejscami immobilizacji enzymu. Silany można funkcjonalizować różnymi łącznikami organicznymi, w tym grupami aminowymi, karboksylowymi, fenyłowymi i alkilowymi, w celu uzyskania wiązań kowalencyjnych z enzymami. Ponadto mogą pozwalać na fizyczną adsorpcję enzymu poprzez wtórne oddziaływania, takie jak wiązania wodorowe i siły elektrostatyczne. Porowata morfologia może chronić enzym przed trudnymi warunkami środowiska reakcji, takimi jak wysokie temperatury, skrajne pH czy obecność inhibitorów, tworząc idealne mikrośrodowisko zapewniające pożądaną aktywność enzymatyczną [21].

2. Cel pracy

W niniejszej pracy otrzymano nośniki enzymu na bazie grafitu ekspandowanego, ditlenku krzemu (SiO_2) oraz substancji spajających: alkoholu furfurylowego (FA) i wodnego roztworu krzemianu sodu (Na_2SiO_3). Celem pracy była ocena właściwości mechanicznych, elektrochemicznych, morfologicznych (takich jak chropowatość), nasiąkliwości wytworzonych kształtek, a także ich zdolności do immobilizacji enzymu glukooamylazy, w porównaniu do właściwości nośnika otrzymanego z niezmodyfikowanego EG.

Badania wpływu modyfikacji EG poprzez dodatnie substancji chemicznych na właściwości otrzymanego materiału mają na celu określenie potencjalnego zastosowania wytwarzanych kompozytów jako nośników enzymów. Ocena wydajności immobilizacji glukooamylazy na wytworzonych kształtkach została przeprowadzona dla zidentyfikowania najlepszej metody modyfikacji EG. Wybór optymalnego składu kompozytu jest kluczowy dla potencjalnego zastosowania tych materiałów jako nośników glukooamylazy, która pełni istotną funkcję w procesach hydrolizy skrobi w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak biotechnologia, przemysł spożywczy (konwersja skrobi na cukry proste, produkcja syropów glukozowych), przemysł tekstylny, browarnictwo czy medycyna. Rozważa się potencjalne zastosowanie otrzymanych nośników jako elektrod roboczych w biosensorach z przetwornikiem elektrochemicznym, umożliwiającym na przykład pomiar zawartości skrobi odpornej w produktach spożywczych.

3. Metodologia

3.1. Wykorzystane materiały

W badaniach wykorzystano następujące substancje i odczynniki chemiczne:

- grafit ekspandowany, proszek $\rho = 4,0 \text{ kg/m}^3$, ZEW Racibórz, Polska;
- ditlenek krzemu; SiO_2 , czysty w postaci proszku, Warchem Sp. z o.o.;
- roztwór krzemianu sodu (szkło wodne sodowe); Warchem Sp. z o.o.;
- alkohol furfurylowy 98% ALDRICH;
- enzym scukrzający glukooamylaza, Świat Drożdży S.C., Rzeszów (stężenie enzymu zostało określone na podstawie testu białkowego Bradforda); zakres temperatur 30-70°C, optymalne pH: 3-5,5;
- bufor octanowy pH 4,6: 80% kwas octowy czysty, Warchem Sp. z o.o., bezwodny octan sodu czysty, Warchem Sp. z o.o., woda destylowana;
- Albumina surowicy bydłowej 98%, POL-AURA;
- odczynnik Bradforda: 100 mg Coomassie Brilliant Blue G-250 POL-AURA, 50 ml 95% etanolu Warchem Sp. z o.o., 100 ml 85% kwasu fosforowego, woda destylowana.



Rysunek 1. Niesprasowany EG zobrazowany za pomocą mikroskopu optycznego, z uwidocznieniem robakowatej/akordeonowej mikrostruktury pojedynczych płatków [opracowanie własne]

3.2. Metody wytwarzania nośników opartych na graficie ekspandowanym

Próbki przeznaczone na nośniki węglowe zostały przygotowane zgodnie z poniższymi proporcjami:

- M0: EG bez dodatków – próbki referencyjne;
- M1: 0,5 g ditlenku krzemu i 0,75 ml alkoholu furfurylowego na 1 g EG;
- M2: 0,25 g ditlenku krzemu i 0,75 ml alkoholu furfurylowego na 1 g EG;
- M3: 1 ml krzemianu sodu i 0,25 g ditlenku krzemu rozcieńczonych w 2 ml wody destylowanej na 1 g EG.

Składniki próbek kompozytowych (M1, M2, M3) zostały dokładnie wymieszane za pomocą bagietki przez 15 minut.

Próbki na nośniki węglowe uzyskano poprzez odważenie 0,6 g EG lub mieszaniny EG. Materiał został następnie prasowany ręczną prasą pod obciążeniem 3,75 kilograma przez 2,5 minuty.

Po sprasowaniu próbki oznaczone symbolem M0 przechowywano w temperaturze pokojowej, natomiast próbki oznaczone symbolami M1, M2 i M3 poddano dwudniowemu wygrzewaniu w temperaturze 100°C.

3.3. Immobilizacja glukoamylazy na nośnikach grafitowych

W celu wyznaczenia nieokreślonego przez producenta stężenia glukoamylazy w preparacie gorzelnicznym zastosowano test białkowy Bradforda [8]. Krzywą wzorcową opracowano, korzystając ze stężeń albuminy surowicy bydłowej w zakresie 0-1 mg/ml przy pH 4,6. Pomiar absorpcji przeprowadzono przy użyciu jednowiązkowego spektrofotometru pracującego w zakresie widzialnym (V-5100, BIOSENS), dla długości fali $\lambda = 595$ nm.

Automatyczną pipetą (Eppendorf Research® Plus) dozowano 400 mikrolitrów enzymu glukoamylazy na powierzchnię nośnika prostopadłą do osi ściskania, zapewniając jednorodny rozkład enzymu na powierzchni. Próbki pozostawiono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki zostały wypłukane z niezwiązanej

glukoamylazy, poprzez przemywanie w zlewkach z 20 ml roztworu buforowego o pH 4,6 przez 20 min.

Proces immobilizacji doprowadził do uzyskania trzech nowych zmodyfikowanych wariantów poprzednich mieszanin:

- Próbki M0 immobilizowane (M0im);
- Próbki M1 immobilizowane (M1im);
- Próbki M2 immobilizowane (M2im);
- Próbki M3 immobilizowane (M3im).

Ilość unieruchomionej glukoamylazy (m_{eads}) obliczono jako różnicę pomiędzy początkową masą enzymu (m_e) a masą niezwiązanego enzymu (m_e). Masę m_e wyliczono na podstawie absorbancji roztworu buforu użytego do przemywania próbek wraz z dodanym odczynnikiem Bradforda w stosunku objętościowym 1 : 20. Absorbancję mierzono dla długości fali $\lambda = 595$ nm.

3.4. Metody charakteryzacji pozyskanych nośników węglowych opartych na graficie ekspandowanym i krzemionce

Parametry każdej próbki, takie jak: wymiary, masa, opór i prędkość ultradźwięków, zostały zarejestrowane przed i po każdym etapie wytwarzania nośników węglowych.

3.4.1. Badanie dynamicznego modułu sprężystości materiałów

Wartości dynamicznego modułu sprężystości (E) analizowanych materiałów wyznaczono poprzez pomiar prędkości rozchodzenia się ultradźwięków w próbkach za pomocą testera ultradźwiękowego (Tester CT1, Unipan-Ultrasonic, Polska) wykorzystującego metodę transmisji impulsowej. W ramach przeprowadzonych badań przyjęto podłużne fale ultradźwiękowe o częstotliwości 100 kHz.

Prędkość ultradźwiękowa została wyznaczona z zastosowaniem odpowiedniego wzoru, uwzględniającego czas, jaki wymaga fala dźwiękowa na przebycie badanej próbki oraz odległość, jaką pokonuje, tj. grubość próbki w kierunku, w którym mierzony jest czas. Dynamiczny moduł sprężystości (E) obliczono na podstawie stosowanego równania:

$$E = d_{app} \cdot v^2, \quad (1)$$

gdzie: d_{app} – gęstość pozorna próbek, v – prędkość ultradźwięków.

Prędkość rozchodzenia się ultradźwięków badano w kierunku równoległym do kierunku naprężenia ściskającego wywieranego na próbkę w procesie jej wytwarzania.

Zgodnie z danymi literaturowymi w trakcie pomiarów modułu sprężystości metodami akustycznymi obciążenia przykładane są w czasie krótszym od czasu relaksacji, a zmierzony moduł jest bliski modułowi niezrelaksowanemu [22, 23]. W czasie pomiarów akustycznych lokalne naprężenia towarzyszące falam akustycznym zawsze są dużo niższe od granicy sprężystości. Granica sprężystości w trakcie statycznego obciążania materiału zostanie przekroczona tym szybciej, im więcej wad materiałowych ma badane tworzywo. Pomiaru ultradźwiękowe są niewrażliwe na stosunkowo duże wady, ponieważ długość fali ultradźwiękowej jest większa niż rozmiar wad rzędu 1-2 mm [24], co jest wadą tej metody [22].

3.4.2. Badanie gęstości rzeczywistej i porowatości materiałów

W celu ustalenia porowatości objętościowej próbek, dokonano pomiarów gęstości pozornej i rzeczywistej. Gęstość rzeczywistą zmierzono za pomocą helowego piknometru (Ul-trapyc 1200e, Quantachrome®), natomiast gęstość pozorną (d_{app}) obliczono za pomocą wzoru:

$$d_{app} = \frac{w}{V}, \quad (2)$$

gdzie: w – waga próbki [g], V – objętość pozorna próbki [cm^3].

Porowatość objętościowa (P) została obliczona na podstawie równania:

$$P(\%) = \frac{d_{true} - d_{app}}{d_{true}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

gdzie: d_{app} – gęstość pozorna próbek, d_{true} – gęstość rzeczywista próbek.

3.4.3. Badanie rezystywności materiałów

Pomiar rezystancji (R) przeprowadzono z użyciem cyfrowego miernika wielofunkcyjnego (Labimed Electronics Ltd). Badania rezystancji przeprowadzono trzykrotnie dla każdej z przygotowanych próbek. Za pierwszym razem badaniu poddano próbki przed naniesieniem enzymu (przed immobilizacją), za drugim razem z naniesionym enzymem po 20-minutowym wyplukiwaniu niezaimobilizowanego enzymu z powierzchni próbek w roztworze buforu octanowego pH 4,6, czyli w środowisku optymalnym dla pracy glukoamylazy. Trzeci pomiar został dokonany po 20-minutowym suszeniu próbek w temperaturze 50°C po operacji zmywania nadmiaru enzymu. Pomiar rezystancji pozwala na określenie zdolności przewodzenia badanych próbek oraz dostarcza informacji na temat ich elektrycznych właściwości. Wartości rezystancji badanych próbek wskazują na zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Zmiany w rezystancji mogą wskazywać na transformacje zachodzące w badanych materiałach na skutek immobilizacji enzymu glukoamylazy na ich powierzchni. Pomiar rezystancji próbek w stanie mokrym (zaraz po wymywaniu nadmiaru enzymu w buforze octanowym) miał na celu sprawdzenie rezystancji badanych kształtek w środowisku pracy elektrod enzymatycznych. Rezystancja próbek ma wpływ na potencjalne ich zastosowanie jako elektrod zbierających sygnały elektryczne.

Wartości rezystancji (R) zostały przeliczone na wartości rezystywności (ρ):

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l}, \quad (4)$$

gdzie: R – rezystancja próbek [Ω], A – pole przekroju poprzecznego próbek [cm^2], l – długość próbek [cm].

3.4.4. Badanie chropowatości materiałów

Chropowatość powierzchni próbki ma wpływ na ilość enzymu, jaki ulega immobilizacji na jego powierzchni. Badania topografii powierzchni przeprowadzono z wykorzystaniem profilometru optycznego LEICA DCM8 wraz z oprogramowaniem LeicaMap. Wykorzystano tryb interferometrii Vertical Scanning Interferometry (VSI) przy powiększeniu 10x. Na podstawie uzyskanych map wyznaczono parametry średnią chropowatość liniową R_a i chropowatość powierzchniową S_a oraz wykonano wizualizacje 3D powierzchni.

3.4.5. Badania nasiąkliwości materiałów

Badanie nasiąkliwości uzyskanych materiałów miało na celu ocenę oddziaływania z płynami, szczególnie pod kątem wchłaniania lub wypierania płynów. Kontrola ilości i dostępności wody ma szczególne znaczenie w przypadku materiałów z zaimmobilizowanymi enzymami wykazującymi aktywność katalityczną w środowisku wodnym (aktywność enzymatyczną, rozpuszczalność substratów, stabilność enzymu oraz transport molekuł).

W pierwszym etapie badania każdą próbkę poddano zanurzeniu w 20 ml wody destylowanej na okres 10 minut, z odwróceniem próbki o 180° po 5 minutach od momentu zanurzenia. Woda destylowana została wybrana jako ciecz testowa ze względu na neutralność chemiczną. Próbki zważono zarówno przed, jak i po zanurzeniu w wodzie, a następnie wyliczono nasiąkliwość wagową (N) na podstawie równania:

$$N = \frac{G_n - G_s}{G_s} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie: G_n – masa próbki nasyconej wodą, G_s – masa próbki suchej.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Badanie skuteczności procesu immobilizacji

Masa glukoamylazy użytej do immobilizacji pojedynczej próbki wyniosła 24,78 g i została wyliczona ze stężenia białka (w mg/ml) wyznaczonego z równania z krzywej kalibracyjnej sporządzanej na rozcieńczeniach albuminy bydlęcej, przy wartości poprawionego współczynnika Pearsona R^2 równej 0,87:

$$y = 0,72x + 0,38 \quad (6)$$

gdzie: y – absorbancja, x – stężenie białka.

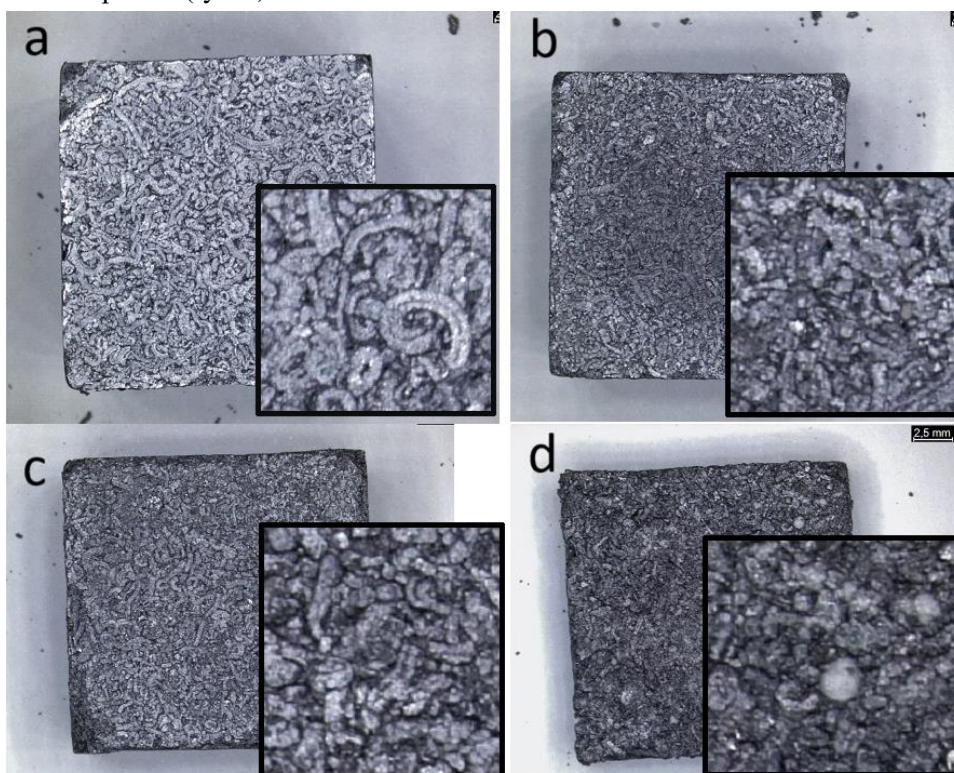
Skuteczność procesu immobilizacji wyznaczono na podstawie procentowego stosunku początkowej masy enzymu do masy unieruchomionego enzymu. Wyznaczone wartości przedstawiono w tabeli 1. Modyfikacje M1 i M2 znacząco zmniejszają zdolność adsorpcji glukoamylazy na powierzchni kształtek, w porównaniu do niemodyfikowanego materiału. Modyfikacja M3 nieznacznie zwiększa skuteczność immobilizacji w porównaniu do M0, co czyni ją najkorzystniejszą modyfikacją z punktu widzenia właściwości immobilizacyjnych grafitu. Należy podkreślić, że w przypadku M3 zadaną ilość początkową enzymu adsorbowano na nośniku o masie dwukrotnie niższej niż w pozostałych próbkach. Wyliczenie pojemności immobilizacyjnej, wyrażonej w mg zaimmobilizowanej glukoamylazy na 1 g materiału eksponuje wyróżniające się właściwości immobilizacyjne próbki M3. Otrzymany nośnik M3 charakteryzuje się znacznie wyższą pojemnością immobilizacyjną glukoamylazy (65,30 mg/g) niż nośniki węglowe badane w pracy Kovalenko [25]: Sibunit, węgiel CFC (ang. *catalytic filamentous carbon*) i węgiel aktywny (przedział od 4,3 do 24,1 mg/g).

Tabela 1. Wydajność immobilizacji mierzona testem Bradforda

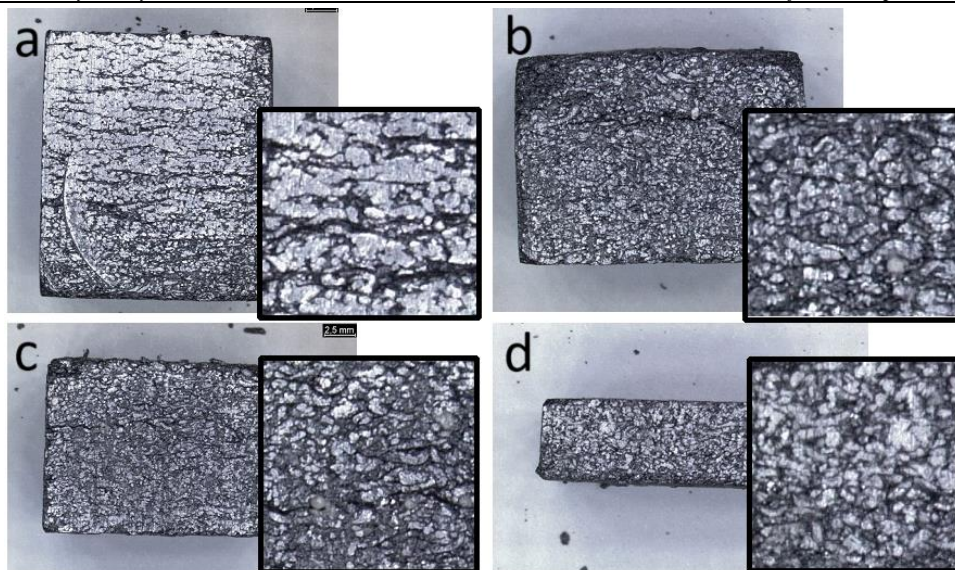
Parametr	Próbki			
	M0im	M1im	M2im	M3im
Abs $\lambda = 595$ nm	0,458 \pm 0,04	0,844 \pm 0,08	0,674 \pm 0,15	0,429 \pm 0,05
m_{e^-} [mg]	2,08	12,79	8,07	1,27
$m_{e_{ads}}$ [mg]	22,70	11,99	16,71	22,70
Wydajność immobilizacji [%]	91,60	48,40	67,43	94,86
Pojemność immobilizacyjna nośnika [mg/g]	37,83	19,99	25,32	65,30

4.2. Badanie własności fizycznych i mechanicznych nośników węglowych

Każda z wytworzonych próbek wykazuje właściwości anizotropowe, które przejawiają się m.in. różną morfologią powierzchni próbek. Powierzchnie próbek prostopadłe do osi prasowania (rys. 2) wykazują różnice w ułożeniu płatków grafitu w porównaniu do powierzchni równoległych do osi ściskania. Płatki ekspandowanego grafitu są bardziej chaotycznie ułożone na powierzchniach prostopadłych do osi ściskania. W przypadku powierzchni równoległych do osi ściskania płatki grafitu są ułożone warstwowo względem osi ściskania, a ich układ jest bardziej uporządkowany niż w przypadku powierzchni prostopadłych do osi ściskania, co obrazują poprzeczne linie na powierzchni próbki (rys. 3).

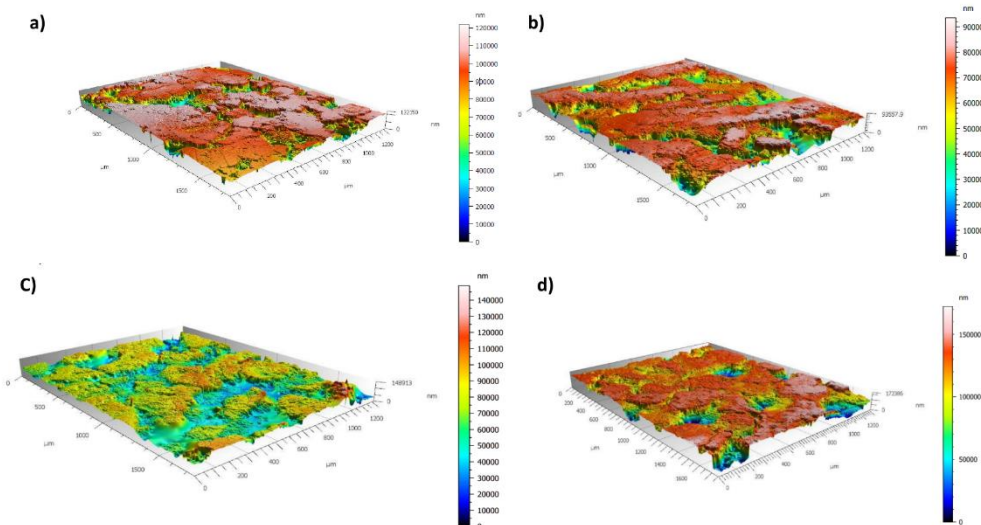


Rysunek 2. Próbki a) M0, b) M1, c) M2, d) M3 obrazowane za pomocą mikroskopu optycznego w płaszczyźnie prostopadłej do osi ściskania [opracowanie własne]



Rysunek 3. Próbkę a) M0, b) M1, c) M2, d) M3 obrazowane za pomocą mikroskopu optycznego w płaszczyźnie równoległej do osi ściskania [opracowanie własne]

Chropowatość powierzchni poddawanej immobilizacji ma znaczący wpływ na adsorpcję białka [26]. Wzrost wartości chropowatości wskazuje na większą nierówność morfologiczną oraz obecność wgłębień, szczelin, wypukłości badanej powierzchni. Taka morfologia może znacznie ułatwiać immobilizację enzymów, ze względu na wnikanie enzymu w nierówności powierzchniowe [27]. W przeprowadzonym badaniu powierzchni próbek, przy użyciu profilometru optycznego, wyznaczono średnie parametry chropowatości powierzchni (S_a), a także wygenerowano wizualizacje 3D powierzchni (rys. 4).



Rysunek 4. Wizualizacja 3D powierzchni próbek przed immobilizacją kolejno a) M0, b) M1, c) M2, d) M3 [opracowanie własne]

Wytworzone próbki zwymiarowano oraz zważono przed i po przeprowadzeniu immobilizacji. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono gęstość pozorną oraz dynamiczny moduł sprężystości (E). Za pomocą piknometru helowego zmierzono gęstość rzeczywistą próbek oraz wyznaczono porowatość objętościową próbek. W tabeli 2 przedstawiono średnie wartości wybranych parametrów fizycznych oraz mechanicznych wraz z odchyleniem standardowym dla badanych próbek.

Tabela 2. Właściwości próbek w dwóch wariantach: przed i po immobilizacji (przed suszeniem) [opracowanie własne]

Parametry	Próbki							
	M0	M0im	M1	M1im	M2	M2im	M3	M3im
Dynamiczny moduł sprężystości [MPa]	10,67 ±0,16	30,91 ±2,18	4,05 ± 2,80	16,94 ±3,09	8,17 ±1,26	23,08 ±5,91	3,45 ±1,32	72,53 ±2,75
Masa [g]	0,60 ±0,01	0,83 ±0,06	0,60 ±0,00	0,59 ±0,00	0,66 ±0,00	0,58 ±0,00	0,36 ±0,02	0,60 ±0,01
Objętość [cm ³]	7,34 ±0,12	7,34 ±0,12	5,42 ±0,12	5,12 ±0,37	3,56 ±0,02	3,48 ±0,13	2,56 ±0,65	3,55 ±0,27
Gęstość pozorną [$\frac{g}{cm^3}$]	0,08 ±0,00	0,11 ±0,00	0,11 ±0,00	0,11 ±0,01	0,18 ±0,00	0,17 ±0,01	0,14 ±0,03	0,17 ±0,01
Gęstość rzeczywista [$\frac{g}{cm^3}$]	1,87 ±0,02	-	0,56 ±0,14	-	0,49 ±0,07	-	0,34 ±0,02	-
Porowatość objętościowa próbek [%]	95,72	-	80,36	-	63,27	-	58,82	-
Nasiakliwość [%]	33,82	-	256,70	-	136,47	-	189,00	-
Ra [μm]	9,83 ±0,46	-	11,77 ±0,42	-	12,10 ±1,04	-	14,67 ±2,27	-
Sa [μm]	17,78	-	13,08	-	16,80	-	22,22	-

Wyznaczone wartości dynamicznego modułu sprężystości w zakresie od 3 MPa do 11 MPa badanych nośników węglowych są charakterystyczne dla materiałów o budowie porowatej, takich jak gąbki lub porowate elastomery. Tego typu materiały są powszechnie stosowane jako nośniki enzymatyczne [21, 28]. Najwyższą wartość 10,67 MPa, a tym samym największą sztywność wykazują próbki M0 bez dodatku modyfikatorów, natomiast najniższą (3,45 MPa) próbki oznaczone jako M3 z dodatkiem krzemionki i roztworu krzemianu sodu. Dodanie krzemionki oraz lepszyczy w postaci alkoholu furfurylowego czy roztworu krzemianu sodu skutkuje uzyskaniem materiału o gorszych właściwościach wytrzymałościowych, w porównaniu z materiałem wyjściowym w postaci kształtek z EG. Porównując wartości dynamicznego modułu sprężystości dla próbek M1, M2 z wcześniej opublikowanymi wynikami [27], gdzie badane były kształtki wykonane z EG i FA (0,75 ml FA na 1 g EG), dla których dynamiczny moduł sprężystości przed procesem immobilizacji glukoamylazy wynosił 28 MPa, można wnioskować, że dodatek ditlenku krzemu pogarsza właściwości mechaniczne nośnika. Immobilizacja enzymu wpływa na wartości dynamicznego modułu sprężystości. Najbardziej sztywne stają się próbki modyfikacji M3im ($E = 72,53$ MPa), które są ponad dwa razy sztywniejsze od próbek M0im ($E = 30,91$ MPa). Tego typu wyniki mogą świadczyć o wypełnianiu pustych przestrzeni zaimobilizowanym enzymem i wiążą się

z dużą pojemnością immobilizacyjną nośnika M3. Próbkę M3 oraz M0 charakteryzują się największą chropowatością, co może wskazywać, że mają również największą powierzchnię właściwą, czyli stosunek powierzchni zewnętrznej do objętości materiału. Większa powierzchnia dostępna powoduje zwiększoną adsorpcję enzymu. Podobny efekt został opisany przez Galine Kovalenko [25] w pracy poświęconej immobilizacji glukoamylazy na nośnikach węglowych, gdzie zaobserwowano, że dwukrotny wzrost dostępnej powierzchni nośnika prowadzi do 2-krotnego lub nawet 3-krotnego wzrostu adsorpcji enzymów. W pracy tej również wyliczono, że ilość zaadsorbowanego enzymu wpływa na pozorną wielkość cząsteczek zaadsorbowanego enzymu. Im więcej zaadsorbowanego enzymu tym wielkość cząsteczek jest mniejsza, a warstwa adsorpcyjna staje się gęstsza. W badanych materiałach może zachodzić podobny efekt, który w pozytywny sposób wpływa na sztywność badanych próbek. Dużo niższy wzrost wartości dynamicznego modułu sprężystości dla próbek M1im i M2im jest najprawdopodobniej związany z mniejszą ilością zaimmobilizowanego enzymu. Zwiększenie sztywności próbek M1im, M2im może wynikać również z dodatkowego sieciowania alkoholu furfurylowego pod wpływem przemywania kształtek buforem octanowym o kwaśnym pH.

Przeprowadzone badania nad nośnikami enzymu na bazie EG wykazały również, że wprowadzenie domieszek w postaci ditlenku krzemu i alkoholu furfurylowego oraz ditlenku krzemu i roztworu krzemianu sodu znacząco zmniejsza gęstość rzeczywistą badanych materiałów w porównaniu do gęstości rzeczywistej próbek wykonanych z czystego EG (M0).

Próbki M3 charakteryzują się 58,82% porowatością objętościową i jest to najmniejsza wartość wśród badanych próbek (tab. 2). Taka porowatość materiału może być bardzo korzystna dla immobilizacji glukoamylazy, ponieważ umożliwia skuteczne wchłanianie enzymu i dostępność substratów (łańcuchów skrobi) dla miejsc aktywnych enzymu [25]. Zbyt niska porowatość może ograniczać dostępność skrobi do enzymu, a zbyt duża porowatość może prowadzić do niskiej stabilności nośnika i elucji enzymu. Porowatość na poziomie 60% dla próbek M3, zdecydowanie mniejsza od próbek M0, gdzie wynosi prawie 90% również może wyjaśniać zwiększenie wytrzymałości próbek M3im po procesie adsorpcji enzymu poprzez zajęcie pustych przestrzeni w materiale przez zaimmobilizowany enzym. W próbkach M0 pustych przestrzeni jest dużo więcej i nie zostały one całkowicie wypełnione przez zaimmobilizowany enzym, stąd znaczna różnica w wartościach dynamicznego modułu sprężystości, gdzie dla próbek M3 po immobilizacji glukoamylazy wynosi 72,53 MPa natomiast dla próbek M0im 30,91 MPa.

Próbki M0 ze względu na obecność porów wykazują największe różnice pomiędzy gęstością rzeczywistą a gęstością pozorną, która jest aż 23,4-krotnie mniejsza od zbadanej gęstości rzeczywistej. Próbki M0, M1 charakteryzują się bardzo wysoką porowatością na poziomie 95% i 80%, przez co nośniki w postaci próbek M0 i M1 mogą okazać się mało stabilne.

Badanie nasiąkliwości wykazało, że domieszkowanie EG badanymi modyfikatorami wpłynęło na zwiększenie poziomu wchłaniania wody przez próbki na bazie EG (tab. 2). Największą nasiąkliwość zaobserwowano dla próbek M1, w której dodano największą ilość ditlenku krzemu (SiO_2) – substancji znanej z silnych właściwości higroskopijnych. Zdolność do wchłaniania wody jest istotnym parametrem materiałów wykorzystywanych jako nośniki enzymów. Stanowi kluczowy czynnik wpływający zarówno na efektywne adsorbowanie oraz utrzymanie cząsteczek enzymu, jak i na ostateczną wydajność

całego procesu katalitycznego. Im większa nasiąkliwość materiału, tym większa ilość enzymu może zostać zaimmobilizowana [26]. Z drugiej strony, jeśli nasiąkliwość materiału jest zbyt wysoka, może to prowadzić do wypłukiwania enzymu z nośnika. Aby osiągnąć optymalne rezultaty, należy znaleźć właściwe wyważenie tego parametru.

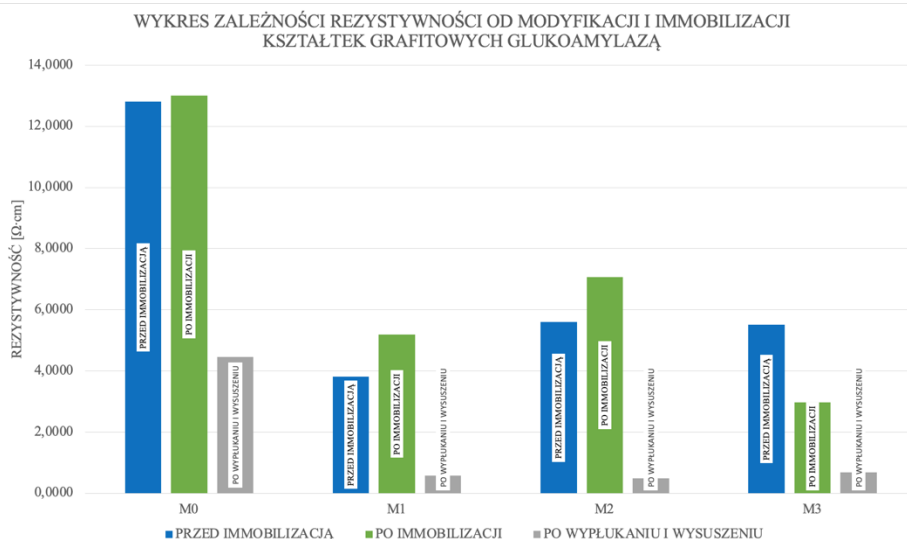
Jak wskazują otrzymane wyniki, wszystkie badane mieszaniny modyfikujące EG wpływają pozytywnie na nasiąkliwość całego materiału. Zastosowanie odpowiednich modyfikacji zmienia charakter hydrofobowego grafitu ekspandowanego na hydrofilowy. Dalsze badania w tej dziedzinie mogą przyczynić się do opracowania innowacyjnych materiałów grafitowych o zwiększonej nasiąkliwości, które znajdą zastosowanie np. w przemyśle czy medycynie.

4.3. Rezystywność

Próbki wykonane z EG (M0) charakteryzują się największą zmierzoną wartością rezystywności. Wykres średnich wartości rezystywności w osi zgniotu badanych próbek przedstawiono na rysunku 5. Rezystancja próbek z domieszkami jest o jeden rząd wielkości mniejsza od próbek bez domieszek, przy założeniu, że tworzymy próbki z tej samej ilości (masa 0,6 g) mieszaniny wyjściowej. Takie wartości rezystywności próbek M1, M2, M3 mogą być związane z występowaniem mniejszych przestrzeni pomiędzy płatkami grafitu ekspandowanego, który w głównej mierze odpowiada za przewodnictwo badanych próbek. Probki M1, M2, M3 charakteryzują się mniejszą porowatością objętościową w porównaniu do próbek M0, dla których wynosi ona 95%. Mniejsza porowatość objętościowa materiału już na poziomie 80% może wpływać na występowanie większej ilości ścieżek (większa liczba ścieżek na jednostkę objętości), którymi może przepływać prąd.

Po immobilizacji i wysuszeniu mierzona rezystywność próbek M0 wynosiła w przybliżeniu $4 \Omega \cdot \text{cm}$, co jest największą uzyskaną wartością w stosunku do wartości rezystywności pozostałych próbek, jednak wartość ta jest około trzy razy mniejsza od wartości rezystywności próbek M0 przed immobilizacją enzymu. Zaadsorbowany enzym również może wpływać na zmniejszenie porowatości objętościowej, co wpływa na zwiększenie ilości przewodzących ścieżek w materiale i łatwiejszy przepływ prądu między przewodzącymi płatkami grafitowymi. Zmierzone wartości rezystywności po immobilizacji i wysuszeniu dla pierwszych dwóch próbek miały zbliżoną wartość bliską $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$, a w przypadku modyfikacji trzeciej próbki była ona nieco większa i wynosiła $0,68 \Omega \cdot \text{cm}$. Jest to wartość na tyle niska, że można założyć, że badany materiał jest przewodnikiem – rezystywność wody morskiej uznawanej za przewodnik jest o dwa rzędy wielkości większa od badanych próbek [29].

Tak zmodyfikowany materiał może znaleźć zastosowanie w procesach tworzenia elektrod z naniesionym enzymem, zbierających i przenoszących sygnały elektryczne z mierzonego medium. Warto zauważyć, że próbki modyfikacji oznaczonej jako M3 jako jedyne zmniejszyły swoją rezystancję po procesie immobilizacji enzymu bez odparowanego buforu, czyli w środowisku, w którym mają pracować elektrody z naniesionym enzymem.



Rysunek 5. Wykres średnich wartości rezystywności w osi zgniotu od modyfikacji i immobilizacji kształtek grafitowych glukoamylazą [opracowanie własne]

5. Podsumowanie

Domieszkowanie próbek grafitu ekspandowanego substancjami, takimi jak: alkohol furfurylowy, ditlenek krzemu oraz krzemian sodu, mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne badanych materiałów. Wprowadzenie higroskopijnego ditlenku krzemu zdecydowanie poprawia nasiąkliwość próbek, co stwarza potencjał na zastosowanie tego typu nośników enzymatycznych jako sorbenty wykorzystywane w oczyszczaniu wody. Zastosowanie alkoholu furfurylowego (FA) oraz ditlenku krzemu prowadzi do obniżenia gęstości rzeczywistej nośników węglowych na bazie grafitu ekspandowanego. Zastosowanie ditlenku krzemu jako modyfikatora wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych badanych nośników poprzez zmniejszenie ich sztywności. Immobilizacja enzymu na badanych nośnikach poprawia ich właściwości mechaniczne poprzez zwiększenie ich sztywności, najprawdopodobniej w wyniku wypełnienia enzymem pustych przestrzeni w materiale. Wprowadzenie domieszek w postaci FA, ditlenku krzemu oraz roztworu krzemianu sodu wpływa na poprawę rezystywności badanych próbek nośniki węglowe o mniejszej porowatości objętościowej w porównaniu do nośników z czystego EG, co wpływa na zwiększenie ilości przewodzących ścieżek w materiale i ułatwia przepływ prądu między przewodzącymi płatkami grafitu ekspandowanego.

Wyliczenie pojemności immobilizacyjnej otrzymanych nośników, wyrażonej w mg zaimmobilizowanej glukoamylazy na 1 g materiału, eksponuje wyróżniające się właściwości immobilizacyjne próbki M3. Wykazuje ona również najniższą rezystywność po immobilizacji enzymu, dlatego taka mieszanina rozpatrywana jest przez nas jako najlepszy potencjalny nośnik enzymatyczny. Planujemy kontynuację badań nad aktywnością enzymatyczną uzyskanych nośników w warunkach optymalnych dla zastosowanego enzymu, jak również w trudnych warunkach, takich jak skrajnie wysokie i niskie wartości temperatur i pH.

Literatura

1. Tao Y., Liu Q., Li W., Xue H., Qin Y., Ge J., Kong Y., *A novel electrochemical immunosensor based on poly(m-aminophenol) modified expanded graphite electrode*, Synthetic Metals, 183, 2013, s. 50-56.
2. Leelakrishna S., Arthi P., Bakhavatchalam S., Mahalingam S., *A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications*, Inorganic Chemistry Communications, 152, 2023.
3. Filipowska A., Majewska J., Marzec-Przyszlak A., Kania P., Kowal B., Nowotarska K., Hüpsch M., Antonowicz M., Filipowski W., *Piezoresistive behavior of carbon/carbon composite based on expanded graphite and polyfurfuryl alcohol*, 2022.
4. Zhao T., She S., Ji X., Guo X., Jin W., Zhu R., Dang A., Li H., Li T., Wei B., *Expanded graphite embedded with aluminum nanoparticles as superior thermal conductivity anodes for high-performance lithium-ion batteries*, Scientific Reports, 6, 2016.
5. Zhao Y., Zhang Z., Ling Z., Gao X., Fang X., *Shape-stabilized low melting-point alloy/expanded graphite composite thermal pad with excellent chip heat dissipation performance*, Applied Thermal Engineering, 217, 2022.
6. Wissler M., *Graphite and carbon powders for electrochemical applications*, Journal of Power Sources, 156, 2006, s. 142-150.
7. Chen X., Zhang Y., Li C., Li C., Zeng T., Wan Q., Li Y., Ke Q., Yang N., *Nanointerfaces of expanded graphite and Fe₂O₃ nanomaterials for electrochemical monitoring of multiple organic pollutants*, Electrochimica Acta, 329, 2020.
8. Bradford M.M., *A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*, Analytical Biochemistry, 72, 1976, s. 248-254.
9. Wang H., Yao J., *Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(19), 2006.
10. Silva R.S.R. da, Oishi S.S., Conejo L dos S., Botelho E.C., Ferreira N.G., *Processing of carbon-polymer porous composite from expanded graphite addition on poly(furfuryl alcohol)*, Matéria (Rio J), 27(2), 2022.
11. Zhu G.T., Li X.S., Fu X.M., Wu J.Y., Yuan B.F., Feng Y.Q., *Electrospinning-based synthesis of highly ordered mesoporous silica fiber for lab-in-syringe enrichment of plasma peptides*, Chemical Communications, 48(80), 2012.
12. Li X.S., Pan Y.N., Zhao Y., Yuan B.F., Guo L., Feng Y.Q., *Preparation of titanium-grafted magnetic mesoporous silica for the enrichment of endogenous serum phosphopeptides*, Journal of Chromatography A, 1315, 2013, s. 61-69.
13. Ding J., Wu J.H., Liu J.F., Yuan B.F., Feng Y.Q., *Improved methodology for assaying brassinosteroids in plant tissues using magnetic hydrophilic material for both extraction and derivatization*, Plant Methods, 10:39, 2014.
14. Zhu G.T., He X.M., Cai B.D., Wang H., Ding J., Yuan B.F., Feng Y.Q., *In-syringe dispersive solid phase extraction: A novel format for electrospun fiber based microextraction*, Analyst, 23, 2014.
15. Ali Z., Tian L., Zhao P., Zhang B., Ali N., Khan M., Zhang Q., *Immobilization of lipase on mesoporous silica nanoparticles with hierarchical fibrous pore*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 134 (Part A), 2016.
16. Magner E., *Immobilisation of enzymes on mesoporous silicate materials*, Chemical Society Reviews, 42(15), 2013.
17. Kim M.I., Ham H.O., Oh S.-D., Park H.G., Chang H.N., Choi S.-H., *Immobilization of Mucor javanicus lipase on effectively functionalized silica nanoparticles*, J. Mol. Catal., B Enzym., 39, 2006.
18. Hartmann M., Kostrov X., *Immobilization of enzymes on porous silicas – Benefits and challenges*, Chemical Society Reviews, 42(15), 2013.

19. Mohammadi N.S., Khiabani M.S., Ghanbarzadeh B., Mokarram R.R., *Improvement of lipase biochemical properties via a two-step immobilization method: Adsorption onto silicon dioxide nanoparticles and entrapment in a polyvinyl alcohol/alginate hydrogel*, Journal of Biotechnology, 323, 2020.
20. Feng J., Yin Y., *Self-Templating approaches to hollow nanostructures*, Advanced Materials, 31(38), 2018.
21. Mohammed I., Werner A., Schubert M., Hampel U., *Enzymatic decolourization of water using loofa sponge as cellular carrier: Immobilization and dye degradation performance*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 96(11), 2018.
22. Rećko W.M., *Ocena tworzyw ceramicznych I. Moduł Younga*, Szkło i Ceramika, 2006, r. 57, s. 4-6.
23. Gerle A., Podwórny J., *Comparing of young's modulus of shamoto refractories determined by static and dynamic methods*, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 6, 2013,
24. Malecki I., Polesiński Z., Rećko W.M., *Dynamiczne i statyczne moduły sprężystości ceramiki*, Szkło i Ceramika, 52, 2001.
25. Kovalenko G.A., Perminova L.V., *Immobilization of glucoamylase by adsorption on carbon supports and its application for heterogeneous hydrolysis of dextrin*, Carbohydrate Research, 343(7), 2008.
26. Niu Y., Yu M., Meka A., Liu Y., Zhang J., Yang Y., Yu C., *Understanding the contribution of surface roughness and hydrophobic modification of silica nanoparticles to enhanced therapeutic protein delivery*, Journal of Materials Chemistry B, 4(2), 2016, 212-219.
27. Filipowska A., Marzec-Przyszlak A., Skwarek E., Bodak J., Bryzik K., Ferst P., Mieszczanin J., Pieniążek M., Pilarski K., Taratuta A., Majewska J., Filipowski W., *Preparation and characterization of materials based on expanded graphite as an enzyme carrier*, Talent Detector Summer, 2023.
28. Hevilla V., Sonseca A., Echeverría C., Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M., *Enzymatic Synthesis of Polyesters and Their Bioapplications: Recent Advances and Perspectives*, Macromolecular Bioscience, 21, 2021.
29. Fassbinder S., *Miedź w elektrotechnice, praktyczne zastosowania materiałów przewodzących*, Leonardo Energy, 2010, s. 2, 10-12.

Kompozyty na bazie grafitu ekspandowanego i krzemionki do zastosowań jako nośnik enzymu

Streszczenie

Grafit ekspandowany (EG) stanowi obiecujący materiał o rosnącym znaczeniu w badaniach naukowych nad elektrodami, sensorami, biosensorami, oczyszczaniem ścieków oraz magazynowaniem energii. Jego charakterystyczna morfologia, doskonale właściwości elektryczne, termiczne, mechaniczne i chemiczne, włączając w to odporność na działanie większości substancji chemicznych, otwierają szerokie perspektywy dla zastosowań komercyjnych. EG staje się powszechnie wykorzystywanym materiałem w tworzeniu biosensorów. W tej roli pełni funkcje zarówno elektrody, jak i nośnika materiałów biologicznych, takich jak enzymy, przeciwciała czy bakterie, które działają jako receptory sygnałowe.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań dotyczące otrzymywania węglowych nośników enzymu na bazie grafitu ekspandowanego, ditlenku krzemu (SiO_2), oraz substancji spajających: alkoholu furfurylowego (FA) i wodnego roztworu krzemianu sodu (Na_2SiO_3). Próbkki zostały uzyskane przez prasowanie jednoosiowe, a następnie poddane obróbce termicznej. Na uzyskanych nośnikach unieruchamiano enzym glikoamylazę za pomocą metody immobilizacji fizycznej. Analiza właściwości fizycznych, mechanicznych oraz elektrycznych wykazała, że otrzymane nośniki kompozytowe charakteryzują się niższym dynamicznym modułem sprężystości, niższą gęstością rzeczywistą, mniejszą porowatością objętościową, znacznie większą nasiąkliwość oraz niższą rezystywnością w porównaniu do nośników wykonanych z czystego EG. Nośniki EG modyfikowane ditlenkiem krzemu i roztworem krzemianu sodu charakteryzują się najwyższą spośród badanych materiałów pojemnością immobilizacji enzymu na poziomie 65,3 mg/g. Kompozyty na

bazie EG, ditlenku krzemu i alkoholu furfurylowego wykazują zdecydowanie niższą wydajność immobilizacji enzymu w porównaniu do nośników wykonanych z niemodyfikowanego EG.

Wyniki przeprowadzonych badań sugerują, że modyfikacja grafitu ekspandowanego za pomocą ditlenku krzemu i roztworu krzemianu sodu prowadzi do uzyskania nośników enzymów o znacząco zwiększonej zdolności immobilizacji enzymu, otwierając nowe perspektywy dla rozwoju efektywnych biosensorów i innych aplikacji w dziedzinie inżynierii biomedycznej.

Słowa kluczowe: grafit ekspandowany, ditlenek krzemu, krzemian sodu, glukoamylaza, nośniki enzymów, elektrody z grafitu ekspandowanego

Preparation and characterization of materials based on expanded graphite as an enzyme carrier

Abstract

Expanded graphite (EG) is a promising material of growing significance in scientific research on electrodes, sensors, biosensors, wastewater treatment, and energy storage. Its characteristic morphology and excellent electrical, thermal, mechanical, and chemical properties, including resistance to the majority of chemical substances (excluding strong oxidizers), open up wide prospects for commercial applications. EG is increasingly used in the development of biosensors, where it serves both as an electrode and a carrier for biological signal receptors such as enzymes, antibodies, or bacteria.

In this study, the results of research on the production of carbon-based enzyme carriers using expanded graphite, silicon dioxide (SiO_2), and binding substances such as furfuryl alcohol (FA) and an aqueous solution of sodium silicate (Na_2SiO_3) are presented. The samples were obtained through uniaxial pressing and subsequent thermal processing. Enzyme immobilization was achieved through physical immobilization method. Analysis of the physical, mechanical, and electrical properties revealed that the obtained composite carriers exhibit a lower dynamic elastic modulus, lower real density, lower volume porosity, significantly higher water adsorption, and lower resistivity compared to carriers made from pure EG. EG carriers modified with silicon dioxide and sodium silicate solution are characterized by the highest enzyme immobilization capacity among the studied materials, reaching 65.3 mg/g. Composites based on EG, silicon dioxide, and furfuryl alcohol exhibited significantly lower enzyme immobilization efficiency compared to carriers made from unmodified EG.

The research findings suggest that the modification of expanded graphite with silicon dioxide and sodium silicate solution leads to the creation of enzyme carriers with significantly enhanced enzyme immobilization capabilities, opening new avenues for the development of effective biosensors and other applications in the field of biomedical engineering.

Keywords: expanded graphite, silicon dioxide, sodium silicate, glucoamylase, expanded graphite electrodes

Projektowanie nowoczesnych obiektywów filmowych – ujęcie mechatroniczne

1. Wprowadzenie

Nowoczesne projektowanie obiektywów fotograficznych to proces multidyscyplinarny, wymagający współpracy specjalistów z wielu dyscyplin nauki i inżynierii. Obecnie proces ten jest wspierany przez profesjonalne oprogramowanie CAD. Przykładami programów tego typu są produkty firmy Synopsys, takie jak Code V i LightTools [1], które w procesie projektowania elementów optycznych wykorzystują numeryczną symulację propagacji promieni świetlnych przez układ ogniskowania soczewki. Połączenie wyników eksperymentów numerycznych z możliwościami współczesnej grafiki komputerowej pozwala na tworzenie fotorealistycznych scen syntetycznych wraz z efektami optycznymi, takimi jak odbicia i rozproszenie światła na elementach konstrukcyjnych obiektywu. Jedną z możliwości innowacji w komputerowym wspomaganie projektowania jest wprowadzenie nowoczesnych metod sztucznej inteligencji. Metody te znajdują zastosowanie w algorytmach optymalizacji parametrów optycznych układów obiektywów. Połączenie tego typu algorytmów z metodami tworzenia syntetycznych obrazów i komputerowym przetwarzaniem i analizą obrazów umożliwia przyjęcie jako kryterium optymalizacji nie tylko wartości jednego z kluczowych parametrów optycznych obiektywu (np. współczynników dystorsji, aberracji), ale również jakości tworzonego obrazu jako całości.

Zmniejszenie masy obiektywu również stało się ważną kwestią w projektowaniu. Z biegiem lat coraz więcej wizyjnych systemów pomiarowych umieszcza się na satelitach [2] lub robotach latających (UAV) [3]. Systemy te służą nie tylko do wykonywania zdjęć, ale także do uzyskiwania ważnych danych dotyczących fotografowanych obiektów, np. pojawienia się pęknięć w konstrukcjach inżynierskich czy wartości ugięć ich elementów pod przyłożonym obciążeniem [4, 5]. W tego typu zastosowaniach kluczowa jest dobrej jakości optyka. Zmniejszenie masy obiektywu pozwala na montaż na pokładzie bezzałogowców innych czujników, co zwiększa możliwości pomiarowe. W przypadku rozwoju układów automatycznego pozycjonowania elementów obiektywu istotny jest rozwój mikroukładów elektromechanicznych umożliwiających uzyskanie wysokiej precyzji pozycjonowania. Bardzo ważne jest także badanie zjawisk tarcia działającego na elementy mechaniczne oraz dążenie do jego redukcji. Badania te wymagają współpracy specjalistów z zakresu mechaniki, mechatroniki, inżynierii powierzchni i inżynierii materiałowej.

Z drugiej strony analiza rozwoju rynku sprzętu fotograficznego podsumowana w najnowszym raporcie CIPA [6] wyraźnie pokazuje, że w 2022 roku rynek ten podniósł

¹ holak@agh.edu.pl, Katedra Robotyki i Mechatroniki, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.

² h.adamczyk@next77.pl, Q Media Renata Adamczyk, ul. Nad Potokiem 25/28, 30-830 Kraków.

³ d.kawka@next77.pl, Q Media Renata Adamczyk, ul. Nad Potokiem 25/28, 30-830 Kraków.

⁴ p.paruch@next77.pl, Q Media Renata Adamczyk, ul. Nad Potokiem 25/28, 30-830 Kraków.

się po pandemii. Wartość produkcji sprzętu fotograficznego wzrosła aż o 23%. Wartość dostaw wzrosła aż o 39%, a na niektórych rynkach nawet o 50-60%. Raport Global Outlook & Forecast 2020-2025, dotyczący rynku sprzętu fotograficznego [7] opublikowany w sierpniu 2022 roku, informuje, że w okresie prognozy 3% wzrostu rynku będzie pochodzić z Bliskiego Wschodu i Afryki. Wzrost rynku w tych regionach będzie szybszy niż w regionach Europy. Jednym z kluczowych czynników globalnego rozwoju rynku aparatów fotograficznych jest rosnąca na całym świecie pasja do fotografii wśród użytkowników końcowych, taka jak fotografia ślubna i komercyjna oraz bardzo szybko rozwijający się rynek nagrań wideo do Internetu.

Na podstawie analizy konkurencji specjaliści z firmy Q Media zidentyfikowali lukę w postaci ograniczonej oferty obiektywów fotograficznych i filmowych o ogniskowych od 20 do 22 milimetrów i wartości przysłony bliskiej $f/1.4$, jednocześnie zapewniających koło obrazowe o średnicy minimum 43,3 mm, czyli pokrywające matrycę małoobrazkową. Doświadczenia Q Media zdobyte podczas pracy nad obiektywem 15 mm T2.6 oraz obiektywem fotograficznym 150 mm $f/2.8$ wskazały, że możliwe jest wypełnienie tej luki produktami, których wysokie parametry jakościowe i użytkowe mogłyby zapewnić odpowiednią przewagę konkurencyjną na rynku fotograficznym i filmowym. Dlatego też głównym celem projektu było zaprojektowanie elementów mechanicznych, elektronicznych i optycznych innowacyjnych obiektywów małoobrazkowych serii IRIX o ogniskowej 21 mm (fotograficzny i kinowy) oraz o ogniskowej 30 mm (fotograficzny), bazujących na opracowanej przez autorów konstrukcji tubusu obiektywu typu Blackstone. W artykule, jako przykład ilustrujący nowoczesny proces projektowania obiektywów, przedstawiono szczegółowe wyniki tego procesu oraz badań numerycznych i laboratoryjnych dla obiektywu filmowego z serii IRIX $f = 21$ mm.

2. Opracowanie prototypu obiektywu filmowego z serii IRIX $f = 21$ mm

Na etapie projektowania i symulacji numerycznej ścieżki optycznej układu soczewek wielokrotnie wykonywano następujący iteracyjny cykl projektowania: symulacyjne śledzenie promieni, ocena wyników, ulepszanie i zmiana typu/kształtu soczewek i ponownie śledzenie promieni. Opracowana procedura projektowa ma na celu uzyskanie struktury części optycznej obiektywu, a następnie numeryczną optymalizację jej parametrów. Pierwszy krok prowadzi do wyeliminowania aberracji powodowanych przez ruch pierwszej grupy soczewek związany z regulacją ostrości. W tym celu do pierwszej grupy dodawany jest jeden element. Ponieważ na drugiej grupie spoczywa największy ciężar związany z powiększeniem, musi być ona wydajna; odpowiada ona również za regulację ostrości, dlatego należy starannie wyeliminować błędy aberracji i dystorsji powodowane przez ogniskowanie. Po dodaniu dwóch elementów: skupiającego i rozpraszającego, grupa staje się trzelementowa. Trzecia grupa pochłania rozproszone światło z drugiej grupy, dlatego dodawana jest soczewka rozpraszająca, która służy do korygowania osiowej aberracji chromatycznej oraz aberracji sferycznej. W ten sposób określana jest minimalna liczba elementów obiektywu. Na koniec, w celu skorygowania komatycznej aberracji astygmatycznej w trybach szerokokątnych, do czwartej grupy jest dodawany element asferyczny. Po ustaleniu przez projektanta struktury obiektywu zostaje przeprowadzony proces optymalizacji numerycznej parametrów jego elementów. W ramach tego iteracyjnego procesu z wykorzystaniem symulacji komputerowej, program metodycznie zmienia poszczególne parametry, na przykład krzywiznę powierzchni

każdej soczewki, interwał powierzchniowy (grubość) każdej soczewki oraz właściwości materiału każdej soczewki, stopniowo przybliżając się do optymalnego rozwiązania, w którym każdy typ aberracji jest ograniczony do minimum. Oprogramowanie projektowe, takie jak Code V, Rhinoceros czy Adobe, pozwala na wprowadzenie wartości docelowych parametrów optycznych całego obiektywu i jego aberracji w celu automatycznego uzyskania optymalnego rozwiązania konstrukcyjnego. Projektanci mogą dokładnie sprawdzić efekt zastosowania soczewek asferycznych lub specjalnych materiałów, takich jak fluoryt czy szkło ED.

2.1. Projekt układu optycznego i symulacja numeryczna obiektywu filmowego IRIX f = 21 mm

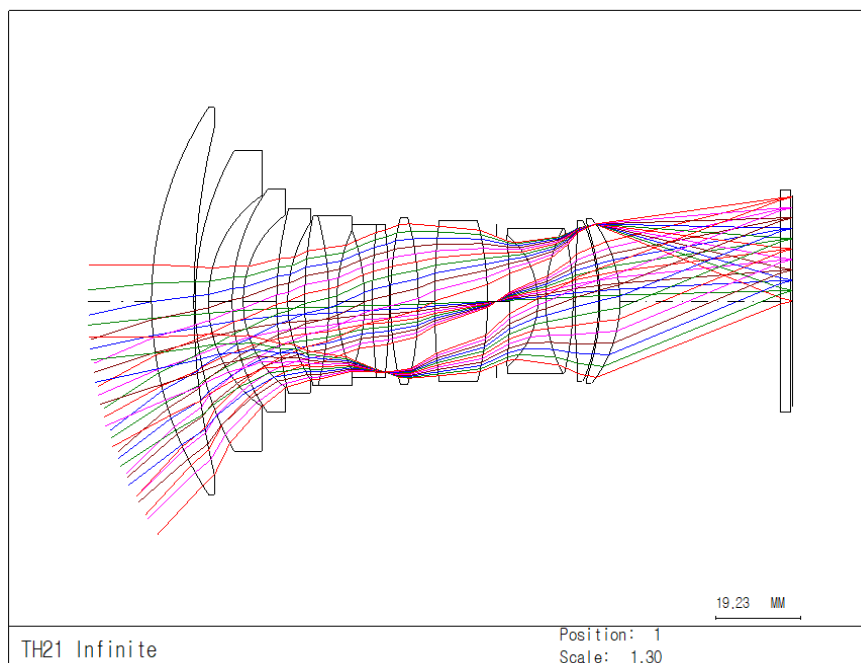
W dalszej części artykułu przedstawiono wyniki badań symulacyjnych. Przyjęto następujące założenia projektowe, które musi spełniać finalny prototyp tego obiektywu:

- Układ soczewek charakteryzujący się dystorsją $\leq 2,0\%$;
- Światłosiła (f) równa lub lepsza od wartości f/1.4;
- Zakres przysłon f/1.4-f/22;
- Transmitancja T1.5;
- Waga całego obiektywu < 1000 g.

W projekcie do wszystkich symulacji numerycznych zastosowano narzędzia programistyczne firmy Synopsis: Code V – do projektowania systemów optycznych i Light-Tools – do projektowania oświetlenia, a sposób projektowania wyglądał jak opisano we wstępie do podrozdziału 2. Zgodnie z ogólnie przyjętą normą stosowaną w przemyśle optycznym, ocena jakościowa konstrukcji optycznych obiektywów fotograficznych przeprowadzana jest dla układów skupionych na punkcie w nieskończoności, co pozwala na bezpośrednie porównania między nimi. Na potrzeby projektowania mechanizmu ogniskującego przeprowadzane są dodatkowe badania symulacyjne dla innych odległości ogniskowania.

W toku prowadzonych prac badawczych rozpatrywane były różne warianty układu optycznego (łącznie 22 konfiguracje), spośród których do dalszej analizy wybrane zostały te, które w najbliższym stopniu odpowiadały przyjętym założeniom projektowym. Na ich podstawie dokonywana była ocena możliwości poprawy poszczególnych parametrów pod kątem wpływu na funkcjonalność obiektywu. Wybór wersji do dalszego etapu projektu dokonywany był na podstawie parametrów, które mają największy wpływ na ogólną wydajność i funkcjonalność obiektywu – liczbowo opisywanych przez wartości aberracji i dystorsji. Dla rozwiązań konstrukcyjnych układu optycznego obiektywu została opracowana punktacja od 0 do 2 wystawiana na podstawie oceny danego rozwiązania, opartej na badaniach symulacyjnych oraz doświadczeniu pracowników i reprezentowała następujące kryteria: 0 – poziom nieakceptowalny, 1 – poziom akceptowalny dający podstawę do dalszych prac, 2 – poziom oczekiwany lub lepszy niż oczekiwany, dający zielone światło do dalszych prac. Pierwotnie wybrano projekt składający się z 15 soczewek w tym dwóch asferycznych. Ogniskowanie odbywało się na zasadzie zmiany pozycji przysłony i tylnej grupy fokusującej. Na dalszym etapie badań przemysłowych projektu okazało się, że opracowany projekt optyczny wymaga modyfikacji kształtu niektórych soczewek. Spowodowane to było trudnością wykonania elementów asferycznych przez dostawców wg zadanych parametrów. Aby ograniczyć wynikające z tego zmiany w parametrach optycznych oraz konstrukcji obiektywu, mo-

dyfikacja układu optycznego przeprowadzona została przy możliwym zachowaniu uzyskanych wcześniej parametrów optycznych. Ostatecznie wybrano wariant rozwiązania pokazany na rysunku 1. Układ składa się z 15 soczewek (w tym dwóch asferycznych) podzielonych na trzy grupy. Przedstawiony układ optyczny odpowiada ustawieniu na odległość ogniskowania w nieskończoności.



Rysunek 1. Układ optyczny zaprojektowanego obiektywu fotograficznego IRIX $f = 21$ mm
[opracowanie własne]

2.1.1. Długość ogniskowa

Według normy przyjętej w branży fotograficznej i filmowej odchylenie rzeczywistej ogniskowej układu optycznego od wartości deklarowanej jest dopuszczalne i wynosi około 5%. W wyniku symulacji układu optycznego, dla odległości ogniskowania wynoszącej nieskończoność, oprogramowanie Code V zwróciło ogniskową (EFL) wynoszącą 22,04 milimetra. Wartość ta mieści się w standardzie stosowanym w branży fotograficznej. Uzyskane wartości ogniskowych dla różnych odległości ogniskowania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wynik testów symulacyjnych układu optycznego 21 mm. Pomiar ogniskowej

Pozycja ostrości	1	2	3	4	5
Efektywna ogniskowa [mm]	22,04	22,03	22,0	21,98	21,87
Odległość [mm]	Inf.	2000	1000	600	300

Źródło: Opracowanie własne.

2.1.2. Światłosiła obiektywu

W programie Code V obliczono światłosiłę obiektywu układu optycznego dla różnych odległości punktów ogniskowania. W wyniku symulacji uzyskano dane przed-

stawione w tabeli 2. Z tabeli wynika, że uzyskana w symulacji numerycznej wartość światłosiły obiektywu układu optycznego wynosi $f/1.46$. Różnica pomiędzy wartością uzyskaną w teście symulacyjnym a wartością przewidywaną przez projektantów jest mniejsza niż rozdzielczość pomiaru światłomierza fotograficznego, która wynosi co najmniej 0,3 stopnia przysłony.

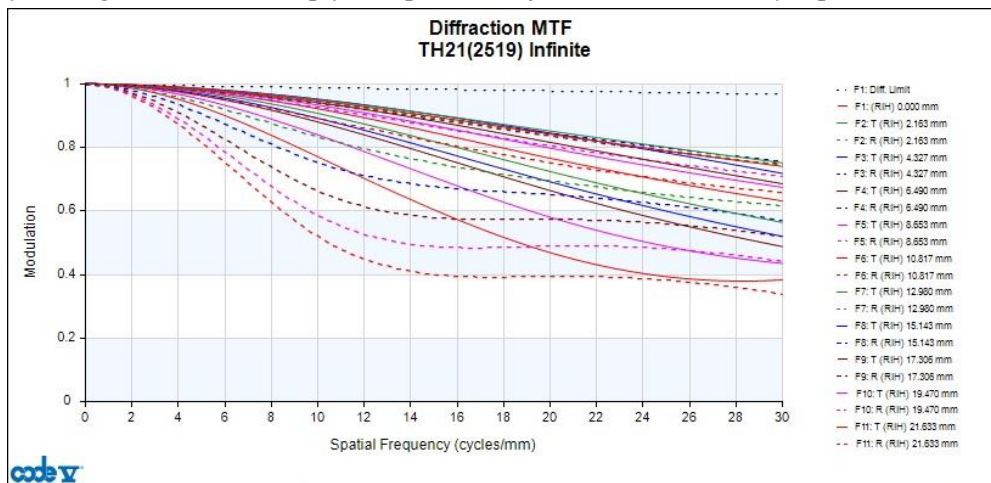
Tabela 2. Wyznaczone numerycznie wartości przysłony dla wybranych odległości punktów ogniskowania

Pozycja ostrości	1	2	3	4	5
Światłosiła obiektywu [f no.]	1,46	1,46	1,45	1,44	1,42
Odległość [mm]	inf	2000	1000	600	300

Źródło: Opracowanie własne.

2.1.3. Rozdzielczość

Rozdzielczość zaprojektowanego układu optycznego została wyznaczona na podstawie symulacji przeprowadzonej w programie Code V. Wynikiem tej symulacji jest wykres (na rys. 2) przedstawiający funkcję transferu modulacji (MTF) uzyskaną dla punktów płaszczyzny obrazowej położonych w różnych odległościach od osi optycznej. Krzywe MTF wyznaczono oddzielnie dla płaszczyzn prostopadłych do siebie, oznaczonych jako promieniowa i strzałkowa (*radial and saggittal*). Ich uśredniona wartość określa rzeczywistą rozdzielczość optyczną wyrażoną w parach linii na milimetr (LP/mm). Wyniki symulacyjne pokazują, że nawet przy przyjętym przez producentów optyki minimalnym dopuszczalnym kontraście 30% (MTF30), konstrukcja optyczna zapewnia bardzo dobrą rozdzielczość optyczną przekraczającą 45 LP/mm w całym polu obrazowym. Przy kontraście 20% (MTF20), odpowiadającym rozdzielczości wizualnej przy użyciu projektora testowego lub algorytmów cyfrowego wyostrażania obrazu, obiektyw osiąga rozdzielczość optyczną przekraczającą 50 LP/mm w całym polu obrazu.



Rysunek 2. Wykres rozdzielczości optycznej układu w funkcji MTF dla różnych odległości od środka obrazu oraz w dwóch płaszczyznach prostopadłych [opracowanie własne]

2.1.4. Transmitancja

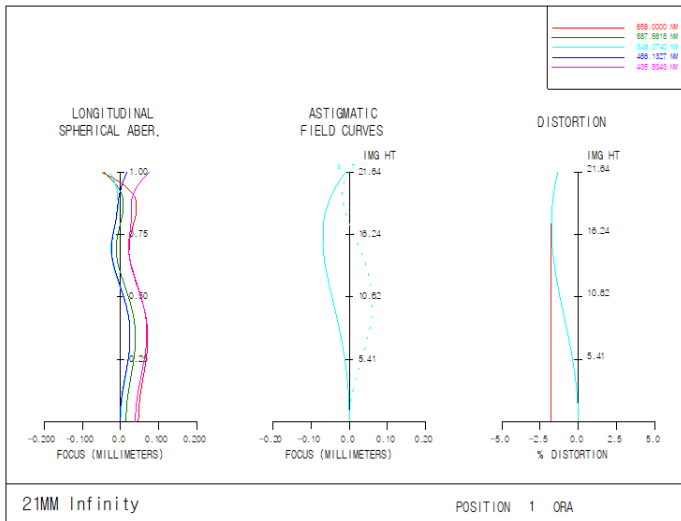
Przy projektowaniu układów optycznych przeznaczonych dla przemysłu fotograficznego i filmowego strata światła w torze optycznym wynosi zazwyczaj 14%, co wynika z powszechnie stosowanych materiałów do produkcji soczewek oraz dostępnych technologii powłok antyrefleksyjnych. Do obliczenia teoretycznej transmitancji soczewki wykorzystuje się wzór matematyczny (1):

$$T = \frac{f}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

gdzie T – transmitancja obiektywu, f – światłosiła, t – sumaryczna transmitancja elementów optycznych. Obliczenia wykonane ze wzoru (1) pokazują, że układ optyczny 21 mm może mieć teoretyczną transmitancję $T = 1,57$, co po zaokrągleniu do jednego miejsca po przecinku daje T1,6. Ze względu na brak możliwości symulacji działania powłok antyrefleksyjnych w programie Code V, dalsze badania wpływu innych rodzajów powłok AR na transmitancję obiektywu przeprowadzono w ramach badań laboratoryjnych z wykorzystaniem kamery i zewnętrznego źródła światła.

2.1.5. Dystorsja optyczna i aberracje

W wyniku symulacji obliczono dystorsję optyczną układu, która w odległości 16,11 mm od osi optycznej osiągnęła maksymalną wartość równą 1,74% (-1,74%), co okazało się wartością znacząco lepszą niż 2% założone przez projektantów. Średnie zniekształcenia dla całego systemu wyniosły 1,19%. Dystorsja obiektywu, a także wyznaczone aberracje zostały przedstawione na rysunku 3.



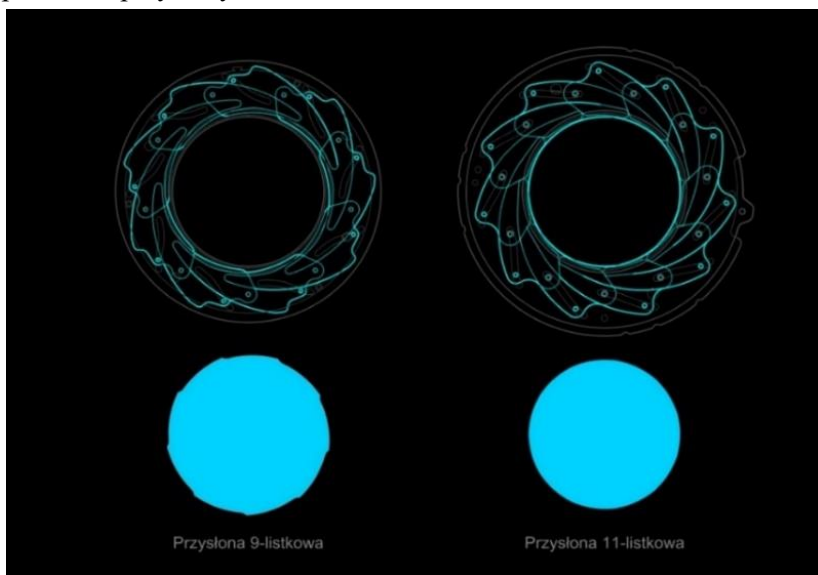
Rysunek 3. Aberracje i zniekształcenia geometryczne układu optycznego 21 mm [opracowanie własne]

2.2. Projekt części mechanicznej

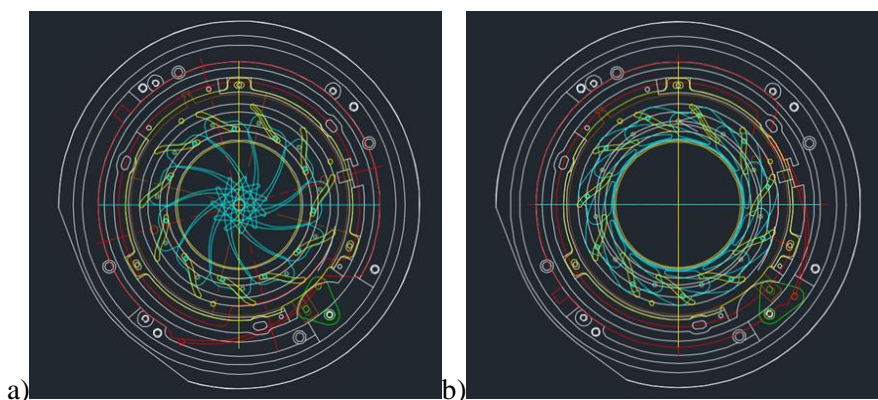
Podczas prac rozwojowych przeprowadzono dokładne testy i walidację wstępnych prototypów w środowisku będącym modelem rzeczywistych warunków pracy. Umożliwiło to dalsze udoskonalenia techniczne. Na tym etapie, po stworzeniu wstępnej wersji prototypu obiektywu, na podstawie uzyskanych informacji zwrotnych dokonano oceny założeń projektowych, co umożliwiło wprowadzenie zmian skutkujących opracowaniem finalnych prototypów nowej serii obiektywów IRIX.

2.2.1. Konstrukcja mechanizmu przysłony

Założenia konstrukcyjne obiektywu filmowego IRIX $f = 21$ mm przewidywały, że przysłona będzie się składać z 9 zaokrąglonych listków. Od tego czasu pojawiły się nowe możliwości techniczne, pozwalające na tworzenie cieńszych listków i zastosowanie znacznie bardziej zaawansowanej 11-listkowej przysłony wytworzonej w Japonii, która zapewnia bardziej okrągłą aperturę niż 9-listkowa. Zaletą stosowania 11-listkowej przysłony jest nie tylko bardziej pożądaný kształt rozogniskowanych źródeł światła (zjawisko *bokeh*), ale także możliwość opóźnienia powstawania efektu dyfrakcyjnego na krawędziach listków w całym zakresie pracy przysłony, czyli od $f/1.4$ do $f/22$. Obie zaprojektowane przysłony pokazano na rysunku 4. Dodatkowo, na rysunku 5 pokazano dwa skrajne położenia przysłony.



Rysunek 4. Porównanie geometrycznego kształtu otworu 9-listkowej membrany pierwszej generacji i ulepszonej 11-listkowej membrany nowej generacji [opracowanie własne]

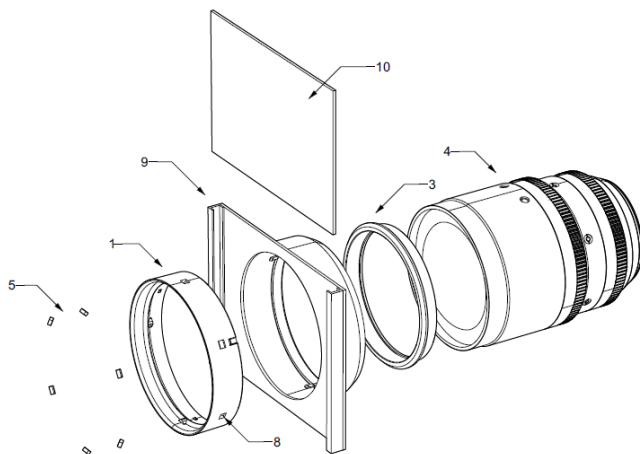


Rysunek 5. Konstrukcja przysłony: a) Przysłona otwarta – odpowiednik $f/1.4$, b) Przysłona przymknięta – odpowiednik $f/22$ [opracowanie własne]

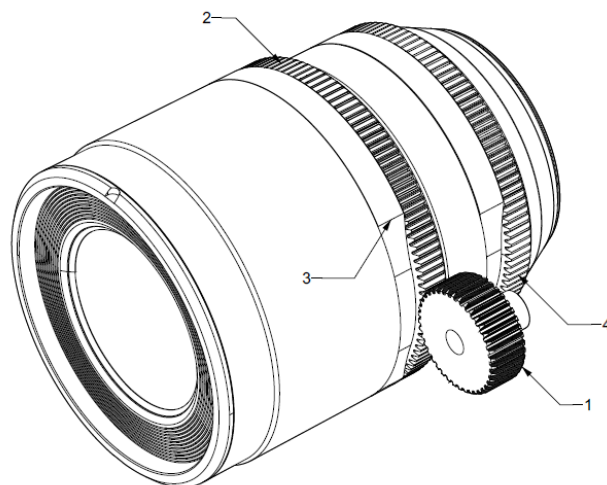
2.2.2. Projekt tubusu

Projekt wykonawczy tubusu obiektywu filmowego IRIX $f = 21$ mm wykorzystuje stworzone i opatentowane przez Q Media rozwiązanie w postaci „Modularnego systemu mocowania filtrów i osłony przeciwsłonecznej”. Poniżej przedstawiono ilustrację przykładowej konfiguracji systemu (rys. 6 i 7) oraz wyciąg z opisu wniosku patentowego:

Przedmiotem wynalazku jest rozwiązanie pozwalające zwiększyć uniwersalność obiektywu fotograficznego i filmowego poprzez zastosowanie w nim modularnego systemu mocowania filtrów i osłony przeciwsłonecznej, ułatwiającego fotografowanie w dowolnych warunkach atmosferycznych i oświetleniowych. Istota wynalazku polega na tym, że obiektyw posiada pierścień wykonany z materiału ferromagnetycznego niebędącego magnezem, który jest scalony trwale z obudową obiektywu i stanowi podstawę modularnego systemu mocowania filtrów i osłony przeciwsłonecznej. Uniwersalność oraz innowacyjność tego rozwiązania polega na możliwości stosowania łącznie lub wymiennie zarówno akcesoriów zaprojektowanych do modułowego systemu mocowania magnetycznego, jak i akcesoriów mocowanych klasycznie poprzez gwint filtrowy lub opaskę zaciskaną na tubusie obiektywu. Opracowana od podstaw metoda działania modułowego systemu mocowania magnetycznego pozwala zachować możliwość stosowania nakręcanych filtrów fotograficznych, gdyż element 3 może posiadać standardowy gwint fotograficzny. Co również ważne, jednocześnie możliwe jest stosowanie akcesoriów filmowych mocowanych obejmą zaciskową do zewnętrznej części tubusu (kołnierza), gdyż element ferromagnetyczny może posiadać taką samą średnicę zewnętrzną jak korpus obiektywu, co ułatwia nasuwanie kołnierza na obiektyw. (...) Konstrukcja modułowego systemu mocowania magnetycznego filtra i osłony przeciwsłonecznej zapewnia bezpieczeństwo akcesoriów i urządzeń wrażliwych na działanie pola magnetycznego, gdyż jedyne źródło pola magnetycznego znajduje się po stronie dołączanego akcesorium i może być w każdej chwili odsunięte od obiektywu (...).



Rysunek 6. Modularny system mocowania filtrowego i osłony przeciwsłonecznej w konfiguracji z mocowaniem filtrów filmowych prostokątnych. Numerem 3 oznaczony pierścień ferromagnetyczny z gwintem filtrowym 86 mm [opracowanie własne]



Rysunek 7. Rotacyjny System Adaptacyjny *follow focus*. Pierścień na pozycji bazowej, zgodnej z pozycją wycięcia na pierścieniu przysłony [opracowanie własne]

Ze względu na konieczność zapewnienia maksymalnej wytrzymałości korpusu obiektywu, jego konstrukcja wewnętrzna i zewnętrzna wykonana została głównie ze stopu aluminium-magnezowego A6063. Wyjątkami materiałowymi są w przypadku tego obiektywu przedni i tylny pierścień dekoracyjny wykonany z tworzywa sztucznego ABS oraz gumowe uszczelki mocowania do aparatu, pierścieni ostrości i przysłony. Na podstawie modelu komputerowego wstępnie oszacowana została masa obiektywu w rozbiciu na elementy wykonane z tego samego materiału. W obiektywie filmowym 21 mm konstrukcja mechaniczna wykonana jest w 95% ze stopu aluminium-magnezowego o gęstości $2,69 \text{ g/cm}^3$. Znając objętość elementów z tego materiału wynoszącą $265,427 \text{ cm}^3$, obliczono, że masa obudowy i mechaniki obiektywu wyniesie 714 g. Taki sam schemat obliczeń zastosowano do układu optycznego, który wykonany jest ze szkła o gęstości średnio $2,51 \text{ g/cm}^3$. Objętość soczewek wynosi $110,73 \text{ cm}^3$, co daje wagę 277,93 g. Sumując wagę wszystkich elementów konstrukcyjnych obiektywu, uzyskaliśmy 992 g. Po zmontowaniu egzemplarza prototypowego dokonano zważenia całego obiektywu. Zgodnie z przewidywaniami, masa elementów łącznych, jak śruby oraz uszczelki stanowiła zaledwie 1% masy obiektywu i nie wpłynęła znacząco na zwiększenie wagi obiektywu. Ostatecznie, egzemplarz prototypowy osiągnął wagę wynoszącą 984 g.

W ramach prac nad konstrukcją mechaniczną obiektywu zaprojektowane zostało także tylne mocowanie na filtry wsuwane formatu 30 x 30 mm. Konstrukcja mocowania oparta została na rozwiązaniu zastosowanym w obiektywie fotograficznym 21 mm oraz wcześniej w obiektywach Irix 11 mm f/4.0 oraz Irix 15 mm f/2.4. Mocowanie przewiduje stosowanie filtrów foliowych o grubości od 0,05 do 0,3 mm, przyciętych do formatu 29 x 29 mm. Przednie mocowanie filtrowe w obiektywie filmowym 21 mm ma postać kołnierza pełniącego jednocześnie rolę osłony przeciwsłonecznej oraz ochronną dla przedniej soczewki. W obiektywach filmowych filtry mocuje się za pośrednictwem gwintu lub kołnierza, do którego zamocowane są uchwyty filtrowe. W przypadku obiektywu filmowego 21 mm zastosowany został kołnierz o średnicy

zewnętrznej 95 mm, będącej standardem w optyce filmowej, a także standardem w kolejnych obiektywach filmowych Irix Cine.

Etap scalania elementów składających się na obiektyw poprzedzony był analizą jakościową z wykorzystaniem urządzeń pomiarowych, takich jak mikroskop pomiarowy Hexagon OptivLite, interferometr optyczny Fujifilm F601 oraz spektrofotometr OTTO Photonics SD2020. Mikroskop pomiarowy użyto do pomiaru odchyłeń rozmiarów elementów mechanicznych składających się na obiektyw i dostarczonych przez podwykonawców. Innym testem była kontrola jakości powłok antyrefleksyjnych pod kątem spektrum transmisji. Do tego celu wykorzystano spektrofotometr, który umożliwia zbadanie zarówno transmitancji, jak i reflektancji elementów optycznych. Render zaprojektowanego obiektywu został przedstawiony na rysunku 8.



Rysunek 8. Tubus obiektywu filmowego IRIX $f = 21$ mm [opracowanie własne]

2.3. Projektowanie układu sterującego

Układ sterowania w obiektywie filmowym $f = 21$ mm różni się od zastosowanego w obiektywach fotograficznych. Wynika to wprost z przeznaczenia obiektywu i sposobu sterowania przysłoną. W obiektywach filmowych pierścień przysłony musi być ruchomy, dając możliwość sterowania ręcznie lub za pośrednictwem napędu, tzw. *follow-focus*. W obiektywie filmowym 21 mm, tak jak w przypadku innych obiektywów filmowych IRIX, zastosowane są pierścienie zębate w standardzie MOD = 0,8 umieszczone na takiej samej odległości względem płaszczyzny mocowania bagnetowego aparatu. Ułatwia to korzystanie z różnych obiektywów na planie zdjęciowym bez konieczności każdorazowego dostosowywania pozycji napędu.

2.4. Testy eksperymentalne opracowanego prototypu obiektywu

W ramach badań laboratoryjnych obiektywu filmowego 21 mm przeprowadzone zostały testy wydajności układu optycznego i mechanicznego w zakresie podstawowych parametrów optycznych i funkcjonalnych związanych z mechanizmem ogniskowania. Zgodnie z ogólnie przyjętym standardem stosowanym w branży optycznej, wydajność optyczną obiektywów fotograficznych i filmowych deklaruje się dla układu optycznego zogniskowanego na punkt ostrości znajdujący się w nieskończoności. W ten sposób możliwe jest dokonywanie bezpośrednich porównań wydajności poszczególnych obiektywów, które mogłyby wynikać z różnych odległości ogniskowania. Ostrzenie na nie-

skończoność nie stanowi problemu w badaniach symulacyjnych wykonywanych z użyciem takiego oprogramowania optycznego jak Code V. Może jednak stanowić wyzwanie w przypadku badań laboratoryjnych, gdzie powtarzalność wyników wymusza zastosowanie równomiernie oświetlonych tablic testowych.

2.4.1. Laboratoryjne badanie rozdzielczości optycznej

Badanie rozdzielczości układu optycznego przeprowadzone zostało na podstawie zdjęć tablicy testowej w rozmiarze 150 x 100 cm zawierającej siedem pól pomiarowych w kształcie prostokątów. Sześć z nich zlokalizowanych jest na brzegu kadru dla formatu 3 : 2 oraz jeden znajduje się w centrum. Stanowią one punkty pomiarowe dla programu Imatest Master, który mierzy spadek kontrastu na krawędziach, zwracając wartości LW/PH oraz LP/mm. Do pomiaru rozdzielczości optycznej wykorzystany został aparat Canon EOS 5DsR dysponujący 50 milionami pikseli i efektywną rozdzielczością optyczną 60 LP/mm, wynikającą z interpolacji oraz filtra antyaliasingowego. W celu uzyskania ostrości w punktach pomiarowych tablica umieszczona została w odległości 10 metrów, odpowiadających odległości hiperfokalnej tego obiektywu na w pełni otwartej przysłonie f/1.4. Ze względu na duży kąt widzenia obiektywu i znaczne oddalenie tablicy, została ona umieszczana wprawdzie w centrum kadru, a następnie na jego brzegu. Pomiar rozdzielczości zrobiono osobno dla punktu w centrum i dla punktów na brzegu kadru. Analiza zdjęć tablicy wykonana z użyciem programu Imatest Master wykazała, że obiektyw w centrum dysponuje rozdzielczością wynoszącą co najmniej 60 LP/mm (ograniczoną rozdzielczością sensora), natomiast na brzegu kadru rozdzielczość wynosi 42 LP/mm.

2.4.2. Badania laboratoryjne dystorsji geometrycznych

Do pomiaru dystorsji optycznej wykorzystana została tablica formatu 200 x 150 cm zawierająca siatkę pochyłonych prostokątów, wymaganą przez program Imatest Master. Wiedząc, że dystorsja obiektywu nie zmienia się wraz z przysłonieniem przysłony, a odległość hiperfokalna obiektywu 21/1.4 (T1.5) na przysłonie f/16 zaczyna się od 0,9 metra, umieszczono tablicę testową w odległości 1 metra i ustawiono ostrość na nieskończoność. Dzięki temu możliwe było uzyskanie ostrego obrazu tablicy dla obiektywu zogniskowanego na nieskończoność, a w rezultacie wykonanie pomiaru na ustawieniach zgodnych z branżowym standardem. Test dystorsji obiektywu fotograficznego 21 mm wykonany został z pomocą aparatu fotograficznego Canon EOS 5DsR. Zdjęcie tablicy zostało poddane analizie w programie Imatest Master, który dokonał pomiaru zniekształcenia siatki testowej. Z uzyskanych w programie danych wynika, że obiektyw charakteryzuje się dystorsją mniejszą niż teoretyczna, wynoszącą $-0,92\%$ o charakterze beczkowym (znak ujemny).

2.4.3. Badanie laboratoryjne transmitancji

Transmitancja obiektywu odpowiada rzeczywistej światłosile układu optycznego uwzględniającej straty światła na soczewkach i powłokach antyrefleksyjnych. Opracowana procedura testowa pomiaru transmitancji opiera się na pomiarze różnicy ilości światła padającego na sensor aparatu bez obiektywu, a następnie z obiektywem. Do pomiaru światłosiły rzeczywistej wykorzystany został światłomierz wbudowany w aparat Sony A7R IV. Badanie polegało na ustawieniu jednolitego źródła światła w postaci panelu LED oświetlającego sensor aparatu z odległości równej płaszczyźnie bagnetu,

czyli 18 mm i ustawieniu takiej czułości i czasu naświetlania, by wartość korekty ekspozycji wyniosła 0.0 EV. Następnie do aparatu zamocowany został obiektyw fotograficzny 21 mm z ustawioną wartością $f/1.4$, co spowodowało spadek ekspozycji o $-1,85$ EV. Do wyznaczenia korekty niezbędnej do zniwelowania niedoświetlenia wykorzystano wzór (2).

$$EV = \log_2 \left(\frac{N^2}{t} \right) \quad (2)$$

gdzie: N – liczba przysłony, t – czas ekspozycji.

Z przeprowadzonych obliczeń wykazano, że wartość korekty ekspozycji odpowiada układowi optycznemu o światłosile $f/1.44$ i transmitacji wynoszącej po zaokrągleniu $T1.5$.

2.4.4. Badania laboratoryjne zakresu przysłony

Badanie zakresu pracy przysłony wykonano w oparciu o wyniki pomiaru światła i wynikające z nich korekty ekspozycji. Dla niektórych zakresów wymagane było wprowadzenie drobnych korekt stopnia przymknięcia przysłony, co jest normalne na tym etapie prac i dla każdego obiektywu opuszczającego linię montażową stosowna korekta wprowadzana jest indywidualnie. Konieczność wprowadzania korekt wynika z tolerancji mechanicznej elementów przysłony, których praca musi być kompensowana na etapie kontroli jakości złożenia.

2.4.5. Testy skali ostrości

Testowanie skali ostrości miało na celu weryfikację precyzji złożenia i działania mechanizmu ostrości w odniesieniu do wartości naniesionych na skali ostrości obiektywu. Do przeprowadzenia testu wykorzystano kalibrator liniowy Lumacon. Jego ława optyczna oraz zaawansowane oprogramowanie pozwalają symulować obecność fotografowanego celu w odległości od kilkunastu centymetrów do nieskończoności, zarówno dla odległości predefiniowanych, jak i wprowadzonych przez operatora. Pomiar z jego użyciem polega wpieryw na określeniu, w jakiej odległości znajduje się cel (w tym przypadku tzw. gwiazda Siemens), a następnie ustawienie pierścienia ostrości na tę odległość obserwując wskazania kontrastu. Najwyższa wartość kontrastu wskazuje położenie punktu ostrości dla wybranej w urządzeniu odległości. Ta metoda zwraca informację o ile należy przesunąć pierścień ostrości, by wartość rzeczywista pokrywała się z nominalną. W przypadku kalibracji z użyciem odległości bagnetowej BF ustawia się pierścień ostrości na pozycję zgodną z wartością naniesioną na pierścieniu ostrości i za pomocą oprogramowania koryguje odległość ogniskowania aż do uzyskania ponownie maksymalnego kontrastu. Oprogramowanie automatycznie zwraca wartość korekty BF (*Back Focus*), jaką należy wprowadzić w mocowaniu bagnetowym obiektywu (rys. 9). W przypadku testowanego obiektywu obliczona korekta wyniosła $+0,037$ mm i wymagała skompensowania z użyciem dwóch podkładek o grubości 0,02 mm.

Rzeczywiste pozycje ostrości względem pozycji nominalnej..	
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.34 →
	0.4 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	0.45 →
	0.5 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.35 →
	0.4 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	0.5 →
	0.6 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.8 →
	1.0 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	1.5 →
	2 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	3 →
	5 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	∞ →
	m →

Obiektyw filmowy 21mm	
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.34 →
	0.4 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	0.45 →
	0.5 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.35 →
	0.4 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	0.5 →
	0.6 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	0.8 →
	1.0 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	1.5 →
	2 →
Obrót pierścienia ostrości w lewo	3 →
	5 →
Obrót pierścienia ostrości w prawo	∞ →
	m →

Rysunek 9. Porównanie rzeczywistych pozycji ostrości względem wartości nominalnych [opracowanie własne]

Testy kalibracji przeprowadza się, kręcąc pierścieniem w obu kierunkach, by ocenić histerezę działania mechanizmu ostrości. Z przeprowadzonych pomiarów wynikło, że histereza praktycznie nie występowała, a przesunięcie ostrości było niewielkie i mogło być swobodnie korygowane na etapie produkcyjnym. Dokonano go za pomocą podkładek foliowych o grubościach od 0,02 do 0,1 mm.

2.5. Testy obiektywu w rzeczywistych warunkach pracy

W ramach prac przeprowadzono również testy obiektywu w rzeczywistych warunkach pracy, zarówno dla oświetlenia dziennego, jak i w warunkach nocnych z występującymi sztucznymi światłami.

2.5.1. Test aberracji chromatycznej

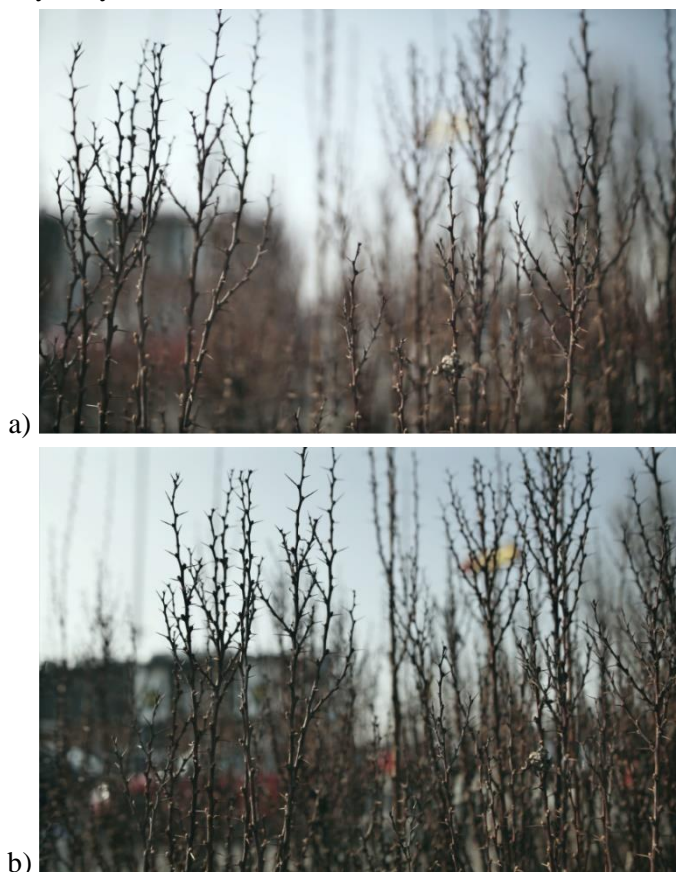
Aberracja chromatyczna to zjawisko powodujące spadek rozdzielczości obiektywu i powstawanie fioletowo-niebieskiej poświaty, która jest widoczna na granicy obszarów jasnych i ciemnych. Wykonane zdjęcia testowe w plenerze nie wykazały nadmiernego poziomu aberracji chromatycznej, zarówno w okolicach centrum, jak i na brzegu kadru, niezależnie od wartości przysłony. Poziom aberracji nawet na kontrastowych elementach (rys. 10) jest znikomy, zarówno w centrum, jak i na skraju kadru.



Rysunek 10. Przykład zdjęć wykonanych do analizy aberracji chromatycznych [opracowanie własne]

2.5.2. Test rozmycia obrazu na jasnym tle

Test rozmycia na jasnym tle ma na celu sprawdzenie estetyki rozmytych obrazów. Test ten wykonywany jest przy całkowicie otwartej przysłonie, a następnie przymkniętej o dwa lub trzy stopnie, aby ocenić zależność rozmycia od przysłony. Test rozmycia wykonano w świetle dziennym dla czterech różnych wartości przysłony, tj. od T1.5 do T4.0, dla których rozmycie jest najbardziej zauważalne. Jak widać na załączonych fotografiach, dla maksymalnych wartości przysłony (rys. 12), rozmycie nieostrości jest bardzo gładkie i pozbawione detali wskazujących na takie wady optyczne jak aberracja chromatyczna czy sferyczna.



Rysunek 12. Testy rozmycia w plenerze obiektywu fotograficznego Irix $f = 21$ mm, a) zdjęcie wykonane obiektywem z przysłoną ustawioną na T1.5, b) zdjęcie wykonane tym samym obiektywem z wartością przysłony T4.0 [opracowanie własne]

2.5.3. Test rozmycia obrazu na ciemnym tle

Test rozmycia obrazu na scenach nocnych służy głównie ocenie precyzji mechanizmu przysłony pod kątem kształtu otworu, jaki tworzy dla danej pozycji. W tym celu stosowane są punktowe źródła światła. W przypadku obiektywu filmowego $f = 21$ mm punktowym źródłem światła były LED (ang. *Light-Emitting Diode*), które symulowały nocną scenerię miasta. Na podstawie wykonanych zdjęć w zakresie przysłon T1.5 – T4.0 (dwie skrajne na rys. 13), można ocenić, że krążki świetlne mają delikatny charakter

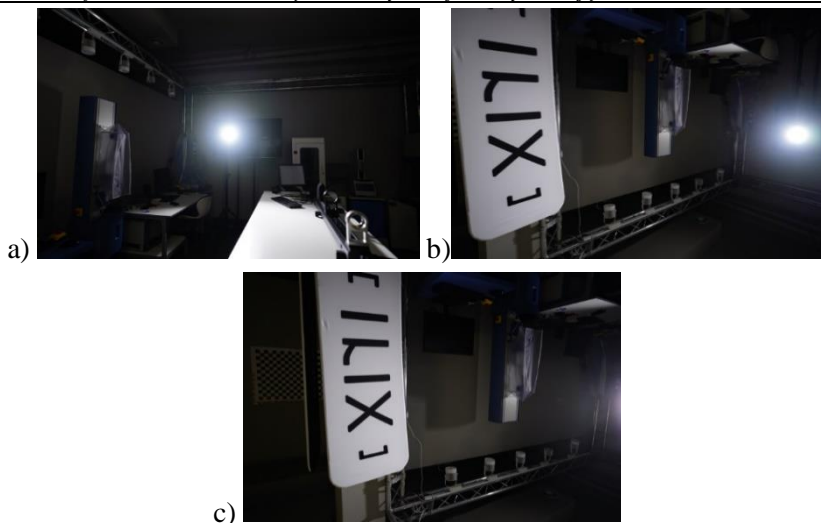
i są pozbawione obwóddek, co wskazuje dobrą kolimację układu optycznego i niski poziom aberracji chromatycznej. Udowodniono, że 11-listkowa przysłona zapewnia kołowy kształt rozmytych punktów świetlnych oraz miękkie rozmycie tła.



Rysunek 13. Testy rozmycia studyjnego obiektywem fotograficznym 21 mm, a) zdjęcie wykonane obiektywem z przysłoną ustawioną na T1.5, b) zdjęcie wykonane tym samym obiektywem z wartością przysłony T4.0 [opracowanie własne]

2.5.4. Test odporności na refleksy świetlne w nocy i w dzień

Test odporności na refleksy świetlne wykonywany jest w warunkach studyjnych przy użyciu silnego źródła światła oraz w warunkach terenowych w świetle słonecznym. Test ten przeprowadza się w celu sprawdzenia skuteczności działania powłok antyrefleksyjnych soczewek oraz powłok wyciemniających na elementach utrzymujących i pozycjonujących soczewki. Na poniższych zdjęciach (rys. 14) zaprezentowane są wyniki dla różnych pozycji źródła światła względem osi optycznej. Gdy źródło światła znajduje się w centrum i poza kadrem, odbłaski nie są widoczne i obiektyw charakteryzuje się dobrym kontrastem. W przypadku gdy źródło światła oddalone jest od osi optycznej, pojawiają się zielonkawe refleksy świetlne. Ich kolor oraz delikatny charakter wskazuje, że są to refleksy powstałe na powierzchni soczewki. Ich natężenie zależne jest od ekspozycji i w warunkach studyjnych są bardziej widoczne niż w codziennym użytkowaniu.



Rysunek 14. Badania studyjne odporności na olśnieniu obiektywu fotograficznego 21 mm ze źródłem światła a) w centrum, b) na brzegu i c) na zewnątrz kadru [opracowanie własne]

W warunkach światła dziennego (rys. 15) efekt flary nie jest już tak widoczny jak w warunkach studyjnych, które wzmacniają efekt poprzez nadmierną ekspozycję. Na podstawie zdjęć plenerowych i studyjnych można ocenić, że obiektyw charakteryzuje się dobrą odpornością na refleksy świetlne i nie wymaga wprowadzania poprawek na obecnym etapie.



Rysunek 15. Badania zewnętrzne odporności na olśnieniu a) w środku i b) na krawędziach ramy [opracowanie własne]

3. Podsumowanie

W wyniku prowadzonych prac badawczych i rozwojowych udało się pomyślnie zrealizować wszystkie założenia dotyczące opracowywanych obiektywów fotograficznych 21 mm i 30 mm oraz obiektywu filmowego 21 mm. Opracowano trój etapowy proces projektowania obiektywu składający się z symulacji numerycznej, a następnie testów laboratoryjnych i testów w warunkach rzeczywistej pracy zbudowanego fizycznego prototypu obiektywu, którego konfiguracja przeszła finalną selekcję. Dzięki zastosowaniu symulacji numerycznej możliwe było przetestowanie wielu możliwych konfiguracji układu optycznego i do dalszych prac konstrukcyjnych wybranie tylko tej, która najbardziej odpowiadała założeniom projektowym i charakteryzowała się najlepszymi wartościami parametrów pracy. W przypadku konstrukcji mechanicznej obu obiektywów wprowadzone zostały pewne modyfikacje. Na etapie opracowywania mechanizmu przysłony okazało się, że dostępna jest już technologia pozwalająca wykonać przysłonę pracującą w tym samym zakresie, ale zbudowaną z 11 listków. Korzyści wynikające z zastosowania przysłony 11-listkowej nad 9-listkową są zauważalne zarówno dla konstruktorów, jak i dla konsumentów. Rozwinięto również projekt tubusu obiektywu typu Dragonfly, zapewniający niską masę całkowitą. W ramach badań laboratoryjnych wykonano szereg procedur pomiarowych, aby ocenić wartości parametrów obiektywu w stosunku do wartości założonych i uzyskanych w badaniach numerycznych. Oceniono również subiektywną jakość fotografii wykonywanych z użyciem obiektywu w różnych warunkach oświetlenia i nie znaleziono artefaktów świadczących o nieprawidłowościach montażu układu optycznego. W projekcie opisanego w artykule obiektywu filmowego uwzględniono również chronione patentem rozwiązanie w postaci modularnego systemu mocowania filtrów i osłony przeciwsłonecznej, który w zależności od potrzeb może współpracować także z innymi akcesoriami wyposażonymi w odpowiadające kształtem złącze magnetyczne. Obecnie stosowane na rynku mocowania magnetyczne są rozwiązaniami prostszymi, gdyż ukierunkowanymi na zamocowanie dedykowanego akcesorium, np. filtra fotograficznego lub osłony przeciwsłonecznej. Przeprowadzone szczegółowe badania laboratoryjne oraz w warunkach rzeczywistych pozwoliły ocenić, że parametry optyczne obiektywów mieszczą się w wartościach zadanych przez założenia projektowe i spełniają wszystkie przyjęte przez branżę fotograficzną standardy.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach projektu POIR.01.01.01-00-0179/18 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

1. Shieh J., Min-Nen L., *Optical Design of Full View Lens based on Energy Luminance Analysis Chart of Stray Light*, International Journal of Engineering and Technology Innovation, 1, 2011, 27-34.
2. Jo J., Hwang J.H., Bae J., *Optical Design for Satellite Camera with Online Optical Compensation Movements*, Journal of The Korean Society for Aeronautical & Space Sciences, 43, 2015, 265-271.
3. Gurtner A., Greer D.G., Glasscock R., Mejias L., *Investigation of Fish-Eye Lenses for Small-UAV Aerial Photography*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 47 (3), 2009, 709-721.

4. Kapoor M., Katsanos E., Nalpantidis L., Winkler J., Thöns S., *Structural Health Monitoring and Management with Unmanned Aerial Vehicles: Review and Potentials*, Technical Report, Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering, 2021.
5. Kai Z., Zequn W., Yi-Ching N., Zhang Y., Tang J., *Unmanned aerial vehicle-based computer vision for structural vibration measurement and condition assessment: A concise survey*, Journal of Infrastructure Intelligence and Resilience, 2(2), 2023, 100031.
6. CIPA Report on the World Demand Market On Full-Frame Fixed Focal Lenses, Camera & Imaging Product Association in Japan, 2023.
7. The Photography Equipment Market Global Outlook & Forecast 2020-2025, Report, 2022.
8. <https://www.synopsys.com/optical-solutions/codev.html>.
9. <https://www.synopsys.com/optical-solutions/lighttools.html>.

Projektowanie nowoczesnych obiektywów filmowych – ujęcie mechatroniczne

Streszczenie

W artykule przedstawiono proces projektowania, wykonania prototypu oraz badania numeryczne, laboratoryjne i operacyjne współczesnych obiektywów fotograficznych i filmowych. W artykule opisano aktualny stan wiedzy na temat technologii soczewek oraz zapotrzebowanie rynku na nowe produkty tego typu. Przedstawiono narzędzia komputerowe stosowane w procesie projektowania, ze szczególnym uwzględnieniem numerycznych badań parametrów optycznych soczewek. Omówiono znaczenie testów eksploatacyjnych produktów. Jako przykład przedstawiono etapy projektowania obiektywów filmowych z serii IRIX $f = 21$ mm do lustrzanek cyfrowych oraz innowacyjnych bezlusterkowców. Opisano numeryczny projekt układu optycznego, jego badania symulacyjne oraz uzyskane wyniki. Omawiając części mechaniczne i elektroniczne prototypu, pokazano opatentowane innowacyjne rozwiązania opracowane w ramach projektu. Zaprezentowano dane uzyskane w badaniach laboratoryjnych i eksploatacyjnych oraz odniesiono je do wyników wcześniejszych symulacji numerycznych. Artykuł kończy się krótkim podsumowaniem.

Słowa kluczowe: projektowanie obiektywów filmowych, projektowanie układów optycznych, symulacja układów optycznych

Design of modern video lens – a mechatronic approach

Abstract

The paper presents a process of designing, making a prototype as well as numerical, laboratory and operational tests of modern photographic and film lenses. The article describes the state of the art regarding lens technology and market demand for new products of this type. Computer tools used in the design process are presented, with particular emphasis on numerical tests of lenses' optical parameters. The importance of the products' operational tests are discussed. As an example, design stages of IRIX $f = 21$ mm series photographic lenses for DSLR cameras and innovative mirrorless cameras are presented. The numerical design of the optical system, its simulation tests and the obtained results are described. While discussing the mechanical and electronic parts of the prototype, patented innovative solutions developed as part of the project are shown. The data obtained in laboratory tests and operational tests is presented, and related to previous numerical simulations results. The paper ends with a short summary.

Keywords: photographic lens design, optical systems design, optical systems simulation

Indeks Autorów

Adamczyk H.....	194
Bodak J.....	178
Bryzik K.....	178
Bugaj M.....	47
Chodyka M.....	133
Domoń A.....	142
Ferst P.....	178
Filipowska A.....	178
Filipowski W.....	178
Golovko V.....	133
Grudniewski T.....	133
Hołak K.....	194
Kachel S.....	26
Kawka D.....	194
Kucaba-Piętal A.....	154
Lichograj P.....	133
Łasica W.....	66, 100
Marzec-Przyszlak A.....	178
Mączyński P.....	167
Mieszczanin J.....	178
Papciak D.....	142
Paruch P.....	194
Pieniążek M.....	178
Pilarski K.....	178
Rogólski R.....	26
Różański S.A.....	7
Senatorski J.....	167
Skwarek E.....	178
Syta B.....	26
Szumielewicz K.....	47
Taratuta A.....	178
Wróbel K.....	47
Zdeb M.....	142