
IPPT Reports on Fundamental Technological Research
2/2024

Zaawansowane badania materiałowe,
diagnostyczne i obliczeniowe:
wybrane osiągnięcia badawcze
w IPPT PAN w 2024 roku



Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

**Zaawansowane badania materiałowe,
diagnostyczne i obliczeniowe:
wybrane osiągnięcia badawcze
w IPPT PAN w 2024 roku**

IPPT Reports on Fundamental Technological Research

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Daria JÓŹWIAK-NIEDŹWIEDZKA – Redaktor Naczelną
Łukasz JANKOWSKI, Dariusz JARZĄBEK,
Dorota KOŁBUK-KONIECZNY, Mateusz KOPEĆ,
Piotr KORCZYK, Magdalena OSIAŁ,
Iwona POKORSKA-SŁUŻALEC, Agnieszka PRĘGOWSKA,
Norbert ŹOLEK
Bogna MATUSZEWSKA-MUNK – Sekretarz Redakcji

Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

IPPT Reports on Fundamental Technological Research
2/2024

**Zaawansowane badania materiałowe,
diagnostyczne i obliczeniowe:
wybrane osiągnięcia badawcze
w IPPT PAN w 2024 roku**

Pod redakcją naukową Darii Józwiak-Niedźwiedzkiej

Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

Warszawa 2024



Copyright © 2024 The Author(s).
Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License
CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Recenzenci:

dr inż. Dariusz ALTERMAN
prof. Andrzej M. BRANDT
dr inż. hab. Dariusz GARBIEC
prof. Zbigniew KOTULSKI
dr inż. hab. Waław KUŚ, prof. PŚ
dr inż. Beata LEŚNIAK-PLEWIŃSKA
dr hab. inż. Edwin MAKAREWICZ, prof. PBS
dr hab. inż. Danuta MATYKIEWICZ, prof. PP
dr hab. Piotr PROKOPOWICZ, prof. UKW
prof. Zbigniew RANACHOWSKI
dr inż. hab. Łukasz RAUCH, prof. AGH
dr inż. hab. Tomasz TRACZ, prof. PK

Korekta:

Dział Wydawnictw

Projekt okładki:

Eliza JEZIERSKA

ISSN 2299-3657

ISBN 978-83-65550-59-0 (online)

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590>

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk (IPPT PAN)
(Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences)
ul. Pawińskiego 5B, 02-106 Warszawa
tel. 22 826 60 22, e-mail: reports@ippt.pan.pl

Skład w systemie L^AT_EX: Katarzyna JEZIERSKA
Druk i oprawa: EXDRUK, 87-800 Włocławek, Rysia 6

Spis treści

1. Wpływ napełniacza mineralnego modyfikowanego związkami naturalnymi na właściwości przetwórcze i mechaniczne plastyfikowanego poli(chlorku winylu) Zuzanna Altmajer, Sławomir Wilczewski, Magdalena Osiał, Michael Giersig, Jolanta Tomaszewska	9
2. Struktura i właściwości cienkich pokryć na bazie trójskładnikowych borków wolframu: teoria i eksperyment Ewa Wojtiuk, Marcin Maździarz, Katarzyna Mulewska, Marcin Chmielewski, Jacek Hoffman, Tomasz Mościcki	27
3. Identyfikacja właściwości sprężystych kompozytu metalicznego AA2124+25%SiC na podstawie pomiarów rozkładów składowych odkształcenia przy wykorzystaniu techniki elektronicznej interferometrii plamkowej ESPI Mateusz Kopeć, Zbigniew L. Kowalewski	43
4. Wieloskalowa analiza kompozytów cementowych Iwona Pokorska, Mariusz Poński, Tadeusz Burczyński	59
5. Badanie gazoprzepuszczalności betonu osłonowego przeznaczonego do konstrukcji ochronnych w energetyce jądrowej Daria Józwiak-Niedźwiedzka, Wojciech Kubissa, Marta Choinska Colombel, Aneta Brachaczek, Marcin Pawlak	73
6. Jakość medycznych danych obrazowych a zautomatyzowana diagnostyka nowotworów Norbert Żolek	89
7. Optymalizacja tras pojazdów z wykorzystaniem algorytmów kwantowych Zofia Rudnicka, Agnieszka Pręgowska	97

Wstęp

Celem tej monografii jest przedstawienie najnowszych zainteresowań badawczych i osiągnięć naukowych pracowników Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk (IPPT PAN) w 2024 roku. W zebranych rozdziałach zawarto kluczowe wyniki badań, które zostały uzyskane w ramach projektów realizowanych zarówno indywidualnie przez pracowników Instytutu, jak i we współpracy z badaczami z krajowych oraz międzynarodowych jednostek naukowych. Współpraca ta, oparta na interdyscyplinarności i integracji różnych dziedzin wiedzy, jest fundamentem innowacyjnych rozwiązań technicznych oraz teoretycznych, które stanowią odpowiedź na wyzwania współczesnej nauki.

W monografii, która obejmuje siedem rozdziałów, zaprezentowano wyniki badań teoretycznych, doświadczalnych oraz obliczeniowych, odzwierciedlając szeroki zakres tematów badawczych podejmowanych w IPPT PAN. W poszczególnych rozdziałach ukazano różnorodność badań związanych z inżynierią materiałową, biomedyczną, mechaniczną, a także nowoczesnymi technologiami obliczeniowymi.

W rozdziale pierwszym przedstawiono wyniki badań dotyczących modyfikacji właściwości zaawansowanych materiałów polimerowych w celu poprawy parametrów użytkowych, jednocześnie otwierając dyskusję o znaczeniu innowacji w inżynierii materiałowej.

W rozdziale drugim Autorzy omawiają kluczowe wyniki dotyczące cienkich warstw ochronnych – pokryć na bazie trójskładnikowych borków wolframu. W swoich badaniach łączą podejście teoretyczne z eksperymentalnym, co umożliwia zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za doskonałe właściwości tych nowoczesnych powłok.

Kolejny rozdział dotyczy zaawansowanych metod badawczych. Przedstawiono w nim identyfikację właściwości sprężystych kompozytu metalicznego przy użyciu techniki interferometrii plamkowej ESPI, która umożliwia precyzyjną analizę deformacji w materiałach kompozytowych.

W rozdziale czwartym Autorzy koncentrują się na wieloskalowej analizie kompozytów cementowych, której celem jest optymalizacja właściwości tych materiałów. Wieloskalowe podejście umożliwia łączenie właściwości mikro- i makrostruk-

turalnych, co jest istotne dla opracowywania trwałych i ekologicznych materiałów konstrukcyjnych.

W rozdziale piątym podjęto aktualny temat związany z kompozytami o macierzy cementowej i zarazem bezpieczeństwem konstrukcji. Badania te mają szczególne znaczenie dla energetyki jądrowej, gdzie właściwości osłonne i trwałość materiałów są kluczowe dla bezpieczeństwa ludzi i ochrony środowiska.

W rozdziale szóstym ukazano potencjał zaawansowanej diagnostyki medycznej wspomaganą algorytmami analizy obrazu oraz podkreślono rosnącą rolę technologii obliczeniowych w medycynie, umożliwiających szybszą i precyzyjniejszą diagnostykę chorób nowotworowych. Położono również nacisk na dobór właściwych metod badawczych oraz na krytyczną analizę materiału dowodowego, co odgrywa znaczącą rolę w jakości prowadzonych badań i rozwoju nauki.

Ostatni, siódmy rozdział dotyczy zaawansowanych metod obliczeniowych – algorytmów kwantowych do optymalizacji tras pojazdów, co ma istotne znaczenie dla logistyki, zarządzania łańcuchem dostaw i systemów transportowych.

Przedstawione prace w pełni ukazują zaangażowanie Instytutu w prowadzenie innowacyjnych badań, których rezultaty mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w biomedycynie, energetyce, przemyśle czy usługach.

IPPT PAN od wielu lat pełni wiodącą rolę w rozwoju zaawansowanych technologii, przyczyniając się do postępu w takich dziedzinach, jak modelowanie komputerowe czy inżynieria materiałowa. Niniejsza monografia jest nie tylko świadectwem interdyscyplinarności i nowatorskiego podejścia w badaniach, ale także dowodem na potencjał Instytutu do inspirowania kolejnych pokoleń naukowców. Przedstawione wyniki badań stanowią zachętę do podejmowania nowych wyzwań, które stoją przed współczesną nauką i techniką.

Redaktor monografii składa wyrazy uznania i podziękowania współautorom wszystkich rozdziałów za ich niezawodny udział i przygotowanie tekstów. Podziękowania są również skierowane do Recenzentów za cenne uwagi i konstruktywne komentarze, które przyczyniły się do podniesienia jakości niniejszej publikacji.

Daria Józwiak-Niedźwiedzka
Redaktor Naczelna IPPT Reports

Warszawa, grudzień 2024

1. Wpływ napełniacza mineralnego modyfikowanego związkami naturalnymi na właściwości przetwórcze i mechaniczne plastyfikowanego poli(chlorku winylu)

Zuzanna Altmajer¹ (0009-0004-7171-6206)
Sławomir Wilczewski¹ (0000-0002-7615-7077)
Magdalena Osiał^{2*} (0000-0003-3076-3415)
Michael Giersig² (0000-0002-5394-0413)
Jolanta Tomaszewska¹ (0000-0003-1361-7942)

¹ Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej, Bydgoszcz

² Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
*Autor korespondencyjny: mosial@ippt.pan.pl

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych produkowanych na skalę przemysłową. Oprócz wielu korzystnych właściwości jedną z głównych zalet PVC jest jego podatność na fizyczną modyfikację, dzięki czemu wykorzystuje się go w różnych dziedzinach. W celu modyfikacji właściwości poli(chlorku winylu) stosuje się dodatki, m.in. smary, plastyfikatory, stabilizatory termiczne oraz napełniacze. W ramach niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie hydroksyapatytu (HAp) jako napełniacza mineralnego do modyfikacji poli(chlorku winylu) pokrytego stabilizatorem roślinnym pochodzącym z kurkumy. Dodatkowo oceniono wpływ modyfikacji HAp za pomocą kurkuminy na strukturę oraz właściwości przetwórcze i fizykomechaniczne otrzymanych kompozytów. Uzyskane wyniki wykazały, że zastosowanie modyfikatora roślinnego zapobiega agregacji napełniacza. Jego dodatek do plastyfikowanej mieszanki PVC wpłynął na wydłużenie czasu stabilności termicznej oraz zmniejszenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Stwierdzono ponadto istotny wpływ napełniacza na właściwości mechaniczne, tj. twardość, moduł sprężystości PVC oraz wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych kompozytów.

Słowa kluczowe: poli(chlorek winylu), hydroksyapatyt, kurkumina, napełniacz, kompozyt.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch1>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Symbole i skróty

- EOS – epoksydowany olej sojowy,
PVC-1%HAp – PVC domieszkowany 1% HA_p masowo,
PVC-5%HAp – PVC domieszkowany 5% HA_p masowo,
PVC-10%HAp – PVC domieszkowany 10% HA_p masowo,
PVC-1%*m*HAp – PVC domieszkowany 1% HA_p modyfikowanym kurkumina_m masowo,
PVC-5%*m*HAp – PVC domieszkowany 5% HA_p modyfikowanym kurkumina_m masowo,
PVC-10%*m*HAp – PVC domieszkowany 10% HA_p modyfikowanym kurkumina_m masowo,
HA_p – hydroksyapatyt,
*m*HA_p – hydroksyapatyt modyfikowany kurkumina_m,
PVC – poli(chlorek winylu),
PVC D333 – mieszanka poli(chloroku winylu) o składzie: suspensyjny PVC Neralit 601 100 phr; stabilizator Patstab (Patcham) 4 phr; smar Naftolube FTP(Naftosafe) 1 phr,
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa,
TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa,
TGA – analiza termograwimetryczna,
MFR – masowy wskaźnik szybkości płynięcia,
 E_t – moduł sprężystości,
 σ_M – maksymalne naprężenie,
 ε_M – wydłużenie przy maksymalnym naprężeniu.

1. Wstęp

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z najczęściej stosowanych tworzyw termoplastycznych w wielu gałęziach przemysłu, a jego światowa produkcja w 2022 roku przekroczyła 50 milionów ton rocznie [1–3]. Polimer ten wykazuje wysoką odporność chemiczną oraz odporność na działanie czynników atmosferycznych, wysoką ogniotrwałość w porównaniu do wielu innych polimerów [4, 5]. W celu poprawy właściwości przetwórczych i użytkowych PVC stosuje się różnego rodzaju modyfikatory, m.in. plastyfikatory, smary, stabilizatory termiczne i napelniacze [6]. W celu ograniczenia emisji substancji chemicznych do środowiska coraz częściej stosuje się modyfikatory naturalne, w tym związki izolowane z roślin. Do tej grupy zaliczają się barwniki naturalne, takie jak kurkumina, należąca do grupy kurkuminoidów, związków przyczyniających się do chemicznej aktywności kurkumy. Wśród kurkuminoidów oprócz kurkuminy wyróżnia się także demetoksykurkuminę, bisdemetoksykurkuminę oraz cyklokurkuminę, gdzie kurkumina stanowi około 77% z nich [7, 8] i wykazuje dobrą rozpuszczalność w etanolu, acetonie i metanolu [9]. Posiada ona wiele grup funkcyjnych, w tym grupę β -diketonową, podwójne wiązania węgiel-węgiel i pierścienie fenylowe za-

wierające różne ilości grup metoksylowych i hydroksylowych, przez co wykazuje wysoką aktywność biologiczną. Kurkumina wykazuje wysoką stabilność chemiczną w naturalnej postaci oraz stabilność termiczną do temperatury około 180°C [10, 11]. Stąd może być ona stosowana jako dodatek do tworzyw sztucznych. Modyfikacja PVC kurkumina, która wykazuje działanie plastyfikujące w stosunku do polimeru, może prowadzić do otrzymania materiałów do zastosowań biomedycznych ze względu na nietoksyczność, działanie przeciwdrobnoustrojowe i przeciwzapalne [12–14].

Niestety modyfikacja polimerów związkami organicznymi nie zawsze prowadzi do uzyskania materiału o pożądanych właściwościach. Z tego powodu poszukuje się materiałów o nowych właściwościach funkcjonalnych, w tym mechanicznych i termicznych, do których należą kompozyty polimerowe [15, 16]. Napełniacze, które stanowią fazę rozproszoną w osnowie polimerowej, mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, a wprowadzone do polimeru na różnych etapach jego przetwórstwa, pozwalają na uzyskanie materiału kompozytowego o poszerzonym zakresie użytkowania i niższych kosztach produkcji. Wśród napełniaczy pochodzenia naturalnego można wyróżnić grupę materiałów organicznych i nieorganicznych. Do tej drugiej grupy zalicza się m.in. napełniacze mineralne, które ze względu na dużą dostępność w przyrodzie są często stosowane w kompozytach polimerowych [17].

Jednym z napełniaczy mineralnych stosowanych jako modyfikator materiałów polimerowych jest hydroksyapatyt (HAp). Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, takie jak biokompatybilność i bioaktywność, posiada on wiele różnych zastosowań m.in. w przemyśle chemicznym i medycynie. Stosuje się go m.in. do regeneracji kości, naprawy i zastępowania twardych tkanek w stomatologii, w chirurgii kręgosłupa oraz w kosmetyce [18–20]. Łącząc hydroksyapatyt z biodegradowalnymi polimerami, można polepszyć właściwości fizykochemiczne polimerów [21, 22]. Oprócz polimerów biodegradowalnych do wytwarzania kompozytów z hydroksyapatytem stosuje się także polimery wielkotonazowe, np. polietylen (PE), polipropylen (PP), czy PVC [23, 24]. Kompozyty polimerowe wzmacniane hydroksyapatytem oferują interesujące właściwości dla zastosowań biomedycznych [25], jednakże w dostępnej literaturze jest niewiele doniesień na temat modyfikacji i zastosowania hydroksyapatytu jako napełniacza polimerów wielkotonazowych, których celem jest wytworzenie kompozytów do innych dziedzin np. w opakownictwie.

2. Materiały i metody badawcze

2.1. Odczynniki oraz metody badawcze

Do syntezy hydroksyapatytu zastosowano azotan wapnia (II) tetrahydrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monohydrofosforan diamonu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i wodorotlenek sodu NaOH cz.d.a. (Sigma-Aldrich, Berlin, Niemcy). Wodę dejonizowaną do przygo-

towania roztworów uzyskano z systemu filtrowania wody HYDROLAB (Gliwice, Polska). Surowcami do modyfikacji hydroksyapatytu była kurkumina (Sigma-Aldrich, Berlin, Niemcy) i metanol (MeOH) (96%) (Linegal Chemicals, Warszawa, Polska). Do otrzymywania kompozytów wykorzystano mieszanę PVC D333 (Anwil, Włocławek, Polska) oraz epoksydowany olej sojowy (EOS) (Boryszew, Warszawa, Polska).

2.2. Przygotowanie plastyfikowanej mieszanki PVC

Plastyfikowaną mieszanę typu dry-blend z dodatkiem EOS przygotowano w mieszalniku plastografometru Brabendera (Brabende, Duisburg, Niemcy). Mieszanę PVC D333 wsypało do komory mieszalnika nagrzanego do temperatury 110° i mieszano przez 10 minut bez dodatku plastyfikatora. Po tym czasie dodawano porcjami EOS w czasie 3 minut, a następnie całość mieszano przez 25 minut.

2.3. Synteza i modyfikacja napelniacza

Hydroksyapatyt otrzymano metodą współstrącania z roztworu zawierającego źródło jonów wapnia, stosując procedurę opisaną w poprzedniej pracy [26]. Celem wytworzenia HAp w pierwszej kolejności przygotowano roztwór zawierający jony wapnia: 5,90 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ rozpuszczono w 50 ml wody dejonizowanej a roztwór mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego z prędkością 800 obr./min. Następnie nad roztworem zawierającym jony wapnia umieszczono dwie biurety, w których znajdowały się odpowiednio roztwór zawierający $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3,1 g rozpuszczone w 50 ml wody dejonizowanej) oraz 0,5 M wodny roztwór NaOH. Oba roztwory dodawano kroplami jednocześnie do roztworu zawierającego jony wapnia, kontrolując pH w zakresie 10,5–11 i nadal mieszając roztwór z prędkością 800 obr./min. Po wkropleniu obu roztworów, wytrącone cząstki hydroksyapatytu mieszano przez 10 minut. Następnie mieszaninę odwirowano i kilkakrotnie płukano wodą dejonizowaną w celu usunięcia soli z roztworu. Zgodnie z przedstawioną metodą otrzymuje się hydroksyapatyt w postaci wydłużonych nanostruktur o długości około 100 nm i średnicy około 20 nm, którego gęstość wynosi ok. $2,8 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$.

Celem pokrycia HAp kurkumina, 1 g tego związku rozpuszczono w 200 ml metanolu, po czym dodano 20 g HAp zawieszono w 100 ml wody dejonizowanej i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 500 obr./min przez 4 godziny. Zawiesinę pozostawiono bez mieszania na 12 godzin, następnie odwirowano z prędkością 2000 obr./min i przepłukano wodą destylowaną w celu usunięcia niezaadsorbowanych kurkuminoidów. Płukanie powtórzono trzykrotnie. Po płukaniu hydroksyapatyt modyfikowany kurkumina (mHAp) suszono przez 24 godziny w temperaturze 50°C i rozdrobniono przy pomocy młynka mecha-

nicznego. Otrzymano materiał o podobnych wymiarach do HAp oraz gęstości $3,03 \pm 0,08 \text{ g cm}^{-3}$.

2.4. Otrzymywanie kompozytów

W pierwszym etapie przygotowano mieszaniny PVC dry-blend, zawierające kolejno 1%, 5% i 10% napelniacza niemodyfikowanego i modyfikowanego, stosując mieszadło mechaniczne z prędkością 1000 obr./min (Ika Eurostar 6000). Następnie mieszaniny przetwarzano z wykorzystaniem laboratoryjnej wyciarkarki jednoślismakowej Brabendera (Brabender, Duisburg, Niemcy) wyposażonej w ślimak o średnicy $D = 15$ i $L/D = 14$. Stosowano prędkość obrotową ślimaka 50 obr./min oraz temperaturę I strefy cylindra 165°C i II strefy wraz z głowicą 160°C . Otrzymane wyciarki zgranulowano, a następnie sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej w temperaturze 170°C i ciśnieniu 200 bar, otrzymując płytki o wymiarach $100 \times 100 \text{ mm}$ i grubości 2 mm, z których wycięto próbki do badań mechanicznych. Pozostały granulaty wykorzystano do badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia i stabilności termicznej metodą czerwieni Konga. Plastyfikowaną, nienapelnioną mieszankę PVC przetwarzano w identycznych warunkach.

2.5. Metody badawcze

2.5.1. Charakterystyka napelniacza

Transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) (Zeiss Libra 120 Plus, Stuttgart, Niemcy) wykorzystano do oceny morfologii napelniaczy w skali nanometrycznej, gdzie zawieszinę koloidalną HAp umieszczono na siatce miedzianej pokrytej Formvarem i wysuszono. Do oceny morfologii napelniacza w skali mikrometrycznej użyto mikroskop optyczny Nikon ECLIPSE E400 POL. Obserwacje przeprowadzono w świetle odbitym przy powiększeniu 4x. Widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni ($4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$) wykonano za pomocą aparatu firmy Bruker techniką ATR (odbiciową) z transformacją Fouriera. Stabilność termiczną niemodyfikowanego oraz modyfikowanego hydroksyapatytu zbadano metodą termogravimetryczną z wykorzystaniem aparatu TG 209 F3 Tarsus (Netzsch). Próbki o masie od 2 do 4 mg ogrzewano z prędkością $10^\circ \text{ min}^{-1}$ w otwartym ceramicznym tyglu w atmosferze azotu, w temperaturze od 30 do 900° . Wielkość cząstek hydroksyapatytu zbadano również za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Analysette 22 MicroTec Plus firmy Fritsch.

2.5.2. Charakterystyka kompozytów

Morfologię otrzymanych materiałów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (Merlin, ZEISS, Stuttgart, Niemcy). Metodą SEM obserwowano kriogeniczne przełomy otrzymanych kompozytów. Widma

FTIR kompozytów wykonano aparatem firmy Bruker, stosując takie same parametry jak w przypadku napełniaczy. Stabilność termiczną kompozytów zbadano metodą czerwieni Kongo w temperaturze 200°C, określając czas potrzebny do uwalniania chlorowodoru, co świadczy o zachodzącym procesie degradacji poli(chloroku winylu) i objawia się zmianą koloru papierka wskaźnikowego z czerwonego na niebieski [PN-EN ISO 182-1:1990]. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczono za pomocą plastometru obciążnikowego D4004DE (Dynisco, Morgantown, VW, USA). Pomiary przeprowadzono w cylindrze o temperaturze 160°C, przy obciążeniu tłoka 211,8 N stosując dyszę o długości i średnicy, odpowiednio 8,000 mm \pm 0,025 mm i 2,095 mm \pm 0,005 mm.

Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu wytworzonych kompozytów zbadano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1 i PN-EN ISO 527-2. Siła wstępna wynosiła 0,1 MPa, prędkość rozciągania stosowana do wyznaczenia modułu sprężystości 1 mm min⁻¹, a w dalszych etapach rozciągania 20 mm min⁻¹. Wykorzystano kształtki typu 1BA. Badania twardości metodą Shore'a typu D wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 868. W tym celu użyto twardościomierza typu D firmy Zwick/Roell o sile nacisku 50 N. Czas pomiaru wynosił 15 s. Wykonano 10 pomiarów dla każdej z próbek.

3. Wyniki i dyskusja

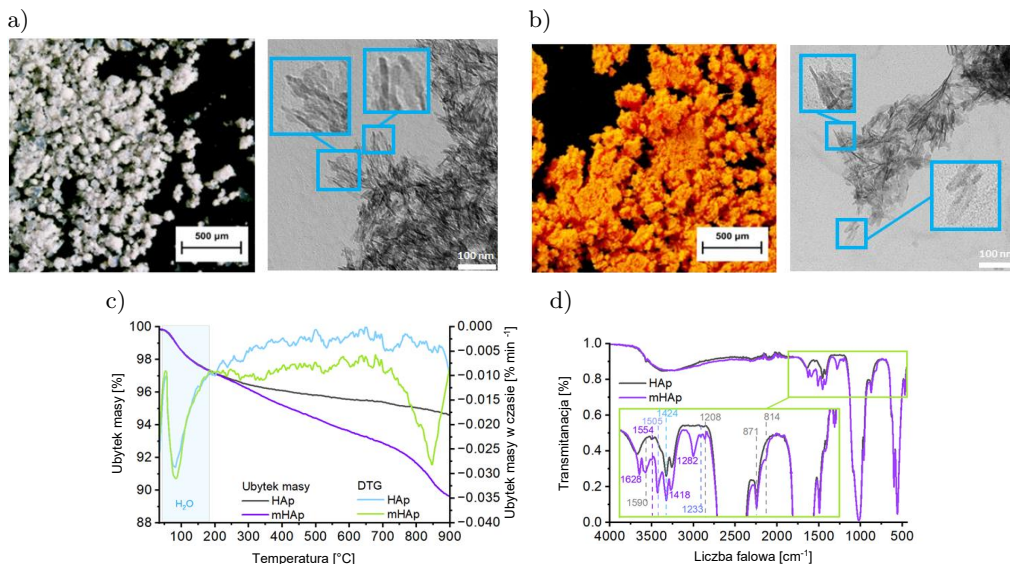
3.1. Charakterystyka napełniacza

Morfologię HAp przed i po modyfikacji kurkuminą oceniono za pomocą mikroskopii optycznej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (rys. 1). Jak widać na rysunku 1a, HAp tworzy białe granulki, które są agregatami mniejszych struktur o średnicy poniżej 20 nm i długości 100 nm zidentyfikowanych na podstawie obrazów TEM. Morfologia cząstek HAp jest podobna do struktur uzyskanych w podobnych warunkach eksperymentalnych [27].

Po modyfikacji kurkuminą HAp zmienia kolor na pomarańczowy przez adsorpcję barwnika na powierzchni oraz w porach cząstek (rys. 1b), lecz wyniki analizy mikroskopowej z użyciem TEM są zbliżone do HAp bez pokrycia kurkuminoidami.

Przeprowadzona analiza wielkości cząstek otrzymanych napełniaczy po procesie suszenia i rozdrabniania wykazała, że modyfikacja powierzchni hydroksyapatytu doprowadziła do zmniejszenia średniej wielkości agregatów suchych cząstek napełniacza. Wielkość ziaren HAp wynosiła średnio 41,44 μ m \pm 0,19 μ m, natomiast mHAp 13,60 μ m \pm 0,29 μ m.

Celem określenia obecności kurkuminoidów i ich wpływu na stabilność termiczną HAp przeprowadzono badania termiczne metoda termogravimetrii (TGA). Na rysunku 1c przedstawiono zmiany ubytku masy HAp i mHAp w funkcji temperatury oraz w funkcji czasu. Ubytek masy obu materiałów do 200°C jest iden-



Rysunek 1. Obrazy z mikroskopii optycznej i TEM: a) HAp, b) mHAp, c) zmiana masy próbki w funkcji temperatury i d) widmo FTIR dla HAp i mHAp.

tyczny i spowodowany odparowaniem wody z powierzchni materiału oraz z porów i wynosi około 3%.

Dalszy efekt zmiany masy hydroksyapatytu niemodyfikowanego jest bardziej łagodny w porównaniu do modyfikowanego. W przypadku HAp ubytek masy w zakresie temperatur do 900°C wynosi około 5%, a ubytek masy mHAp w tej temperaturze jest dwukrotnie większy. Jednocześnie ubytek masy w czasie w przypadku hydroksyapatytu modyfikowanego kurkuminą jest największy w temperaturze ok. 850°C, o czym świadczy występujące w tej temperaturze maksimum DTG. Należy jednak dodać, że z punktu widzenia bezpiecznego przetwórstwa PVC z dodatkiem mHAp istotna jest jego stabilność w zakresie temperatur, w którym plastyfikowane mieszanki PVC są przetwarzane, czyli najczęściej do 170°C. W tym zakresie temperatur nie ma istotnych różnic w przebiegu termogramów związanych z wpływem kurkuminoidów. Zarówno HAp jak i mHAp mogą być stosowane jako napelnacz w kompozytach otrzymywanych klasycznymi metodami przetwórczymi PVC w wysokich temperaturach, jednak wymagają suszenia przed procesem przetwórczym.

Efektywność modyfikacji hydroksyapatytu kurkuminą oceniono na podstawie analizy porównawczej widm FTIR obu próbek napelnaczy. Na obu widmach FTIR przedstawionych na rys. 1d widoczne są intensywne pasma występujące między 500–650 cm^{-1} odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom zginającym O-P-O, pasma w zakresie 1000–1200 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym P-O grup fosforanowych w strukturze HAp [28].

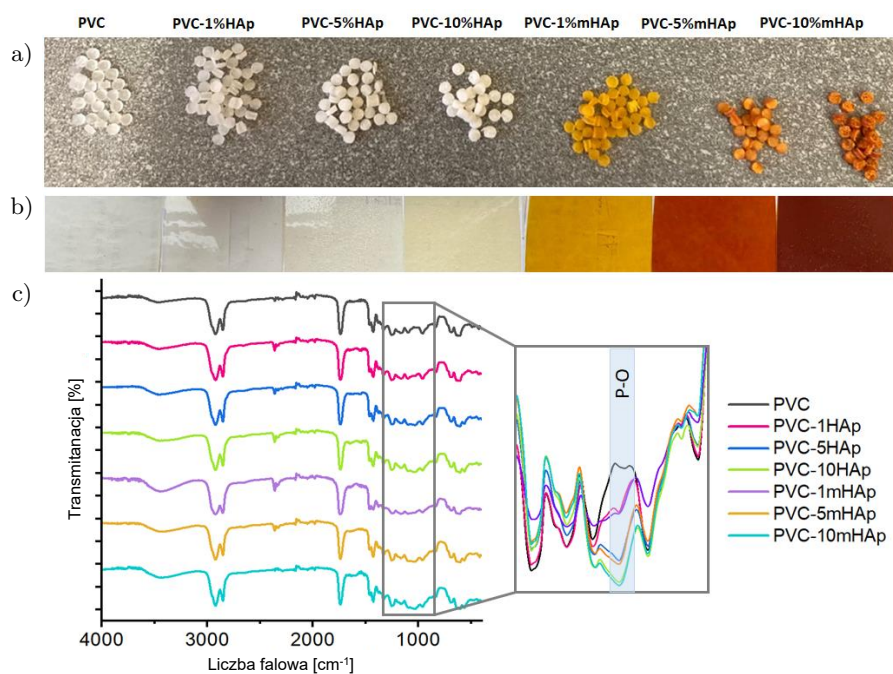
Nie stwierdzono zmian intensywności tych pasm na skutek obecności kurkuminy. Pasma obecne w obu próbkach HAp i mHAp przy około 1628 cm^{-1} pochodzą od drgań zginających O-H w cząsteczce wody, natomiast występowanie szerokiego pasma przy około 3440 cm^{-1} jest związane z rozciąganiem wewnątrzwarstwowych wiązań wodorowych i rozciągania O-H [26]. Pasma pojawiające się przy 1590 cm^{-1} można przypisać drganiom wiązań $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{O})$, a przy 895 cm^{-1} drganiom aromatycznych wiązań C-H w kurkuminoidach [29]. Piki widniejące przy 1424 cm^{-1} i 1233 cm^{-1} mogą pochodzić od drgań $\delta(\text{CH}_2)$ i $\delta(\text{CH}_3)$ grup alifatycznych, przy czym pik przy 1233 cm^{-1} można także przypisać drganiom grupy C=O lub $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})_{\text{enol}}$ [30]. Kolejny pik przy 1418 cm^{-1} jest charakterystyczny dla $\delta(\text{CH}_3)$, pik przy 1282 cm^{-1} można przypisać do $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, pik przy 1208 cm^{-1} pochodzi od drgania $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$. Z kolei pik przy 814 cm^{-1} pochodzi od drgania $\nu(\text{C}-\text{H})$ [31]. Obecność wyżej wymienionych pików charakterystycznych dla związku organicznego potwierdza adsorpcję kurkuminy na powierzchni hydroksyapatytu możliwie za pomocą wiązań wodorowych i oddziaływań elektrostatycznych.

3.2. Charakterystyka kompozytów

3.2.1. Struktura kompozytów na bazie PVC i HAp/mHAp

W kolejnym etapie prac badaniom poddano kompozyty wytworzone na bazie PVC z różną ilością napelnacza mineralnego (1, 5 i 10%) przed i po modyfikacji kurkumina. Na rysunku 2a przedstawiono granulaty otrzymane po zgranulowaniu materiałów po wytłoczeniu, na rysunku 2b zaś płytki, które powstały w wyniku prasowania granulatów.

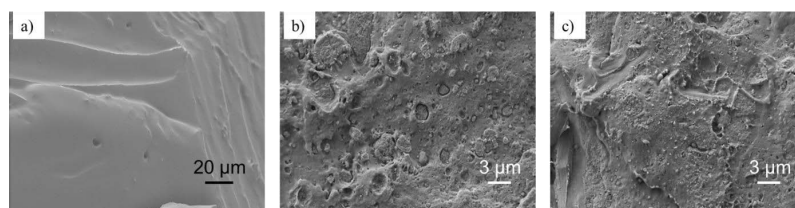
Strukturę kompozytów z HAp i mHAp oceniono na podstawie widm FTIR (rys. 2c). Na widmie niemodyfikowanego PVC obecne są pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C-Cl przy 563 , 611 , 688 i 840 cm^{-1} . Piki występujące przy 953 cm^{-1} i 1420 cm^{-1} pochodzą od drgań zginających CH_2 w polimerze, podczas gdy pik położony przy 1161 cm^{-1} pochodzi od drgań C-C szkieletu polimeru. Kolejne piki ulokowane przy 1252 cm^{-1} i 1322 cm^{-1} można przypisać drganiom zginającym C-H w strukturze CHCl . Piki przy liczbie falowej 2848 cm^{-1} oraz 2918 cm^{-1} można przypisać odpowiednio do drgań rozciągających C-H w CH_2 oraz do drgań rozciągających C-H w CHCl [32, 33]. Z kolei pik przy 1747 cm^{-1} pochodzi od drgań wiązań C=O i jest on charakterystyczny dla zastosowanego plastyfikatora, którym był epoksydowany olej sojowy [34]. Pik położony przy $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ pochodzi od drgań grupy hydroksylowej. Jak można zauważyć na rysunku 2c, przedstawione widma w niewielkim stopniu różnią się od siebie (na widmach kompozytów obserwowano jedynie pasma odpowiadające drganiom rozciągającym P-O grup fosforanowych struktury HAp w zakresie około 1030 cm^{-1}), pomimo zmiennej zawartości napelnacza mineralnego w osnowie polimeru oraz obecności kurkuminy. Brak zmiany w widmach świadczy o do-



Rysunek 2. a) Granulaty kompozytów, b) sprasowane kompozyty PVC-HAp oraz PVC-mHAp, c) widma FTIR dla PVC oraz kompozytów PVC-HAp i PVC-mHAp.

brym rozproszaniu napełniacza w polimerze, przez co HAp i mHAp pozostają w osnowie polimerowej, a nie w postaci odrębnej fazy na powierzchni próbek. Obserwowane niewielkie różnice w intensywności pików oraz brak nowych wiązań chemicznych wskazuje na fizyczny mechanizm oddziaływań pomiędzy napełniaczami a osnową.

Następnie przeprowadzone obserwacje mikroskopowe z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego kriogenicznych przełomów PVC oraz otrzymanych kompozytów, pozwoliły na identyfikację zróżnicowanych struktur poszczególnych materiałów (rys. 3). Powierzchnia przełomu nienapełnionego PVC jest typowa dla plastyfikowanych mieszanek, bez wyraźnie zaznaczonych ostrych krawędzi łamania PVC [35]. Widoczne na rysunku 3a niewielkie pory są związane

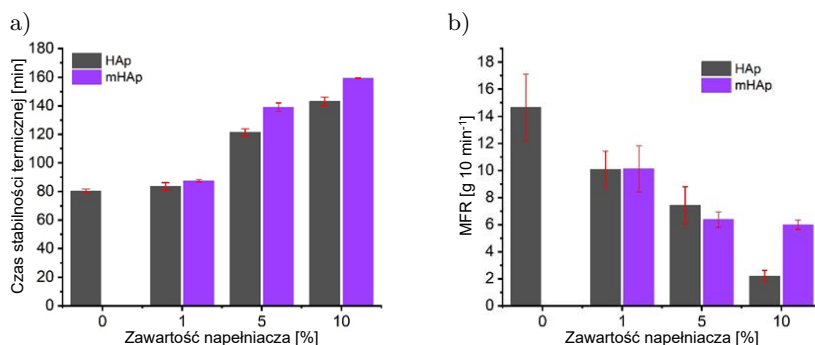


Rysunek 3. Obrazy SEM: a) PVC, b) kompozytu PVC-5%HAp, c) PVC-5%mHAp.

prawdopodobnie z obecnością w żelowanym materiale trwałych cząstek pierwotnych PVC, które wtopione w jednorodnie uplastycznioną masę polimeru pozostały na powierzchni drugiej części przełomu. Powierzchnia przełomów kompozytów jest odmienna od struktury, którą obserwowano w niemodyfikowanym materiale osnowy. Zastosowane cząstki napelniaczy są dobrze zdyspergowane w matrycy polimerowej. Porównanie struktur kompozytów przedstawionych na rysunkach 3b i 3c wskazuje na znaczne zmniejszenie aglomeratów syntetycznego hydroksyapatytu w osnowie PVC po zastosowaniu modyfikacji jego powierzchni. Zastosowanie mHAp jako napelniacza znacznie poprawiło jednorodność otrzymanych materiałów w stosunku do kompozytów z HAp. Biorąc pod uwagę wyniki analizy wielkości cząstek, można stwierdzić, że dla uzyskania homogenicznej struktury kompozytów na bazie plastyfikowanego PVC oraz hydroksyapatytu metodą wytłaczania, kluczowe jest zmniejszenie wielkości cząstek napelniacza przed jego wprowadzeniem do osnowy.

3.2.2. Właściwości przetwórcze

Wyniki badań stabilności termicznej przedstawione na rysunku 4a wykazały wzrost odporności termicznej kompozytów w stosunku do niemodyfikowanego materiału osnowy. Jednocześnie modyfikacja hydroksyapatytu kurkumina wpływała korzystnie na wydłużenie czasu stabilności termicznej kompozytów. Najdłuższym czasem stabilności termicznej, który wynosił 159,5 minut i był dłuższy odpowiednio o 79,2 i 16,4 minut od czasu dla PVC oraz PVC-10%HAp, charakteryzowały się materiały zawierające 10% mHAp. Poli(chlorek winylu) jest tworzywem wrażliwym na ciepło, może więc ulegać procesom degradacji termomechanicznej podczas przetwarzania z powodu postępującego dehydrochlorowania, które może zachodzić według różnych mechanizmów [36]. Dlatego wzrost stabilności termicznej PVC jest zjawiskiem korzystnym. Jednocześnie warto zwrócić uwagę na fakt, iż kurkumina może stanowić alternatywny zielony dodatek do kompozytów na osnowie PVC dodatkowo zwiększający ich stabilność termicz-



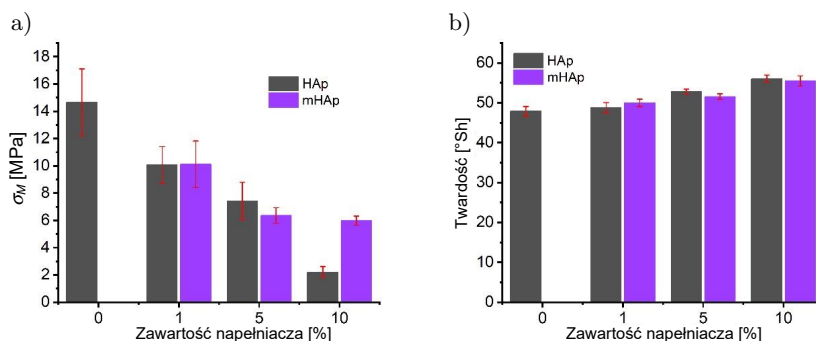
Rysunek 4. a) Stabilność termiczna, b) masowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów PVC-HAp oraz PVC-mHAp.

ną. Wynika to z jej przeciwutleniającego działania, a jak udowodniono w innych opracowaniach, stosowanie przeciwutleniaczy może skutecznie zapobiegać propagacji uwalniania HCl z poli(chlorku winylu), wpływając tym samym na wzrost jego stabilności termicznej [37].

Analiza masowego wskaźnika szybkości pływnięcia (rys. 4b) wykazała spadek wartości MFR kompozytów w stosunku do materiału osnowy. Zmniejszenie MFR wraz ze wzrostem udziału napelniacza mineralnego, które jest zjawiskiem znanym w przypadku stosowania napelniaczy mineralnych [38], może być spowodowane utrudnieniem swobodnego ruchu makrocząsteczek PVC w kapilarze plastometru [36]. Fakt ten dodatkowo potwierdza mniejszy spadek wartości MFR wraz ze wzrostem udziału mHAp w osnowie polimeru. Jak wykazała wcześniejsza analiza wielkości cząstek, modyfikowany hydroksyapatyt charakteryzował się znacznie zmniejszoną wielkością ziaren, stosowanie mHAp nie będzie zatem ograniczało swobodnego ruchu makrocząsteczek poli(chlorku winylu) w tak znacznym stopniu jak HAp. Zmniejszenie wartości MFR kompozytów, szczególnie zawierających 5% i 10% napelniacza, niezależnie od rodzaju, w stosunku do PVC, wskazuje, że ewentualne przetwarzanie otrzymanych kompozytów tradycyjnymi technikami przetwórczymi może być utrudnione, jednak nie niemożliwe. Konieczne jest zatem prowadzenie dalszych badań nad ustaleniem optymalnych parametrów przetwórczych nowych materiałów.

3.2.3. Właściwości mechaniczne

Przeprowadzona analiza właściwości mechanicznych przedstawiona na rysunku 5 oraz w tabeli 1 wykazała istotny wzrost modułu sprężystości i twardości materiałów zawierających powyżej 1% napelniacza mineralnego, niezależnie od rodzaju, w stosunku do niemodyfikowanego PVC. O ile twardość kompozytów zawierających HAp i mHAp jest zbliżona, o tyle w przypadku modułu sprężystości (E_t) obserwowano mniejszy wzrost E_t materiałów zawierających odpowiednio 5% i 10% mHAp w stosunku do materiałów zawierających taką samą ilość niemodyfikowanego HAp. Analiza wartości maksymalnego naprężenia (σ_M)



Rysunek 5. a) Maksymalne naprężenie, b) twardość kompozytów PVC-HAp oraz PVC-mHAp.

Tabela 1. Właściwości mechaniczne kompozytów PVC-HAp oraz PVC-mHAp.

Materiał	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_M [%]	Twardość [°Sh]
PVC	76,7 (5,17)	26,1 (1,08)	265,6 (12,6)	47,9 (1,20)
PVC-1%HAp	79,9 (4,79)	21,0 (1,19)	185,6 (23,7)	48,8 (1,23)
PVC-5%HAp	107,0 (6,16)	16,0 (1,26)	98,2 (18,9)	52,8 (0,63)
PVC-10%HAp	166,0 (15,6)	13,6 (0,82)	49,8 (9,2)	56,0 (0,94)
PVC-1%mHAp	70,5 (8,29)	21,3 (1,41)	184,9 (25,4)	50,0 (0,94)
PVC-5%mHAp	92,8 (6,56)	16,6 (1,07)	106,3 (13,6)	51,6 (0,70)
PVC-10%mHAp	138,0 (8,39)	15,5 (0,89)	86,6 (9,6)	55,5 (1,27)

oraz wydłużenia przy maksymalnym naprężeniu (ε_M) otrzymanych kompozytów wykazała istotne zmniejszenie ich wartości w stosunku do niemodyfikowanego materiału osnowy. Wartości σ_M oraz ε_M zmniejszały się wraz ze wzrostem napelnacza mineralnego w kompozytach w przypadku materiałów zawierających HAp. W przypadku kompozytów PVC-mHAp spadek wartości σ_M oraz ε_M jest mniejszy wówczas, gdy zawartość napelnacza w osnowie wynosi 5% i 10%.

Wzrost modułu sprężystości oraz twardości kompozytów w stosunku do niemodyfikowanego materiału osnowy wynika z właściwości zastosowanego napelnacza mineralnego [13, 39]. Hydroksyapatyt, jako napelnacz mineralny, charakteryzuje się wyższym modułem Younga oraz twardością [40, 41] w stosunku do osnowy polimerowej. Wzrost wytrzymałości mechanicznej oraz wydłużenia polimerowych materiałów kompozytowych jest zależny od zdyspergowania napelnacza w osnowie oraz od interakcji międzyfazowej napelnacz-osnowa [42]. Ograniczona homogeniczność kompozytów będzie skutkowałą pogorszeniem ich właściwości mechanicznych w następstwie ograniczonego ruchu makrocząsteczek łańcuchów polimerowych jako odpowiedzi na zadane naprężenie [39, 43]. Obniżenie wartości maksymalnego naprężenia oraz wydłużenia przy maksymalnym naprężeniu kompozytów może być efektem niewystarczającej jednorodności rozproszenia HAp i mHAp w matrycy PVC. Dodatkowo znacznie wyższe wartości σ_M , kompozytów zawierających 10% napelnacza, otrzymanych z wykorzystaniem modyfikowanego hydroksyapatytu wskazują, że rozproszenie napelnacza jest kluczowym parametrem warunkującym korzystne właściwości mechaniczne proponowanych materiałów. Kompozyty PVC-mHAp charakteryzowały się wyższą jednorodnością potwierdzoną na podstawie obserwacji SEM.

4. Wnioski

Na podstawie zaprezentowanych w pracy wyników badań stwierdzono, że możliwa jest skuteczna modyfikacja powierzchni hydroksyapatytu z wykorzystaniem kurkuminy. Modyfikacja HAp wpłynęła na lepsze mechaniczne rozdrob-

nienie napełniacza mineralnego. Stabilność termiczna mHap nie wyklucza jego zastosowania do otrzymywania kompozytów na osnowie PVC klasycznymi metodami przetwórczymi, takimi jak wytłaczanie czy wtryskiwanie. Zastosowanie modyfikacji korzystnie wpłynęło również na wydłużenie czasu stabilności termicznej kompozytów na osnowie plastyfikowanego PVC, co pozwala sądzić, że kurkumina może być stosowna jako zielony dodatek do kompozytów na osnowie poli(chlorku winylu) z hydroksyapatytem jako napełniaczem. Konieczne jest jednak prowadzenie dalszych badań ukierunkowanych na dobór odpowiednich parametrów przetwórczych zaproponowanych w pracy kompozytów ze względu na stwierdzone na podstawie pomiarów MFR pogorszenie ich właściwości przetwórczych na skutek wprowadzenia napełniacza mineralnego. Odpowiednio dobrane parametry przetwórstwa powinny też wpłynąć na poprawę homogeniczności kompozytów PVC-HAp, a w konsekwencji – na wzrost ich właściwości mechanicznych.

Literatura

1. Plastics Europe, *Plastics – the fast Facts 2023*, 2023, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>, dostęp 26.11.2024.
2. K. Lewandowski, K. Skórczewska, A brief review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) recycling, *Polymers*, **14**, 3035, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14153035>.
3. S. Wilczewski, K. Skórczewska, J. Tomaszewska, K. Lewandowski, Structure and properties of poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposites, *Polymer Testing*, **81**, 106282, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106282>.
4. P. Lieberzeit, D. Bekchanov, M. Mukhamediev, Polyvinyl chloride modifications, properties and applications: Review, *Polymers for Advanced Technologies*, **33**, 1809–1820, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/pat.5656>.
5. M. Edraki, M. Sheydaei, E. Alinia-Ahandani, E. Nezhadghaffar-Borhani, Polyvinyl chloride: Chemical modification and investigation of structural and thermal properties, *Journal of Sulfur Chemistry*, **42**, 397–409, 2021, doi: <https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1895996>.
6. P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl, Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer, *Polymer Degradation Stability*, **94**, 2275–2281, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.019>.
7. F. Rodrigues, I. Tavares, R. Aroso, L. Dias, C. Domingos, C. de Faria, G. Piccirillo, T. Maria, R. Carrilho, V. Bagnato, M. Calvete, M. Pereira, Photoantibacterial Poly(vinyl)chloride films applying curcumin derivatives as bio-based plasticizers and photosensitizers, *Molecules*, **28**, 2209, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28052209>.
8. A. Rohman, D. Sudjadi, D. Ramadhani, A. Nugroho, Analysis of curcumin in curcuma longa and Curcuma xanthorrhiza using FTIR spectroscopy and chemometrics, *Re-*

- search Journal of Medicinal Plants*, **9**, 4, 179–186, 2015, doi: <https://doi.org/10.3923/rjmp.2015.179.186>.
9. K. Priyadarsini, The chemistry of curcumin: From extraction to therapeutic agent, *Molecules*, **19**, 20091–20112, 2014, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules191220091>.
 10. S. Przybylska, Kurkumina – prozdrowotny barwnik kurkumy, *Problemy Higieny i Epidemiologii*, **96**, 414–420, 2015.
 11. M. Lestari, G. Indrayanto, Curcumin, w: *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, vol. 39, s. 113–204, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800173-8.00003-9>.
 12. R. Navik, Y. Gai, W. Wang, Y. Zhao, Curcumin-assisted ultrasound exfoliation of graphite to graphene in ethanol, *Ultrasonics Sonochemistry*, **48**, 96–102, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.010>.
 13. N. Kumari, C. Mohan, A. Negi, An investigative study on the structural, thermal and mechanical properties of clay-based PVC polymer composite films, *Polymers*, **15**, 1922, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/polym15081922>.
 14. P. Basnet, N. Skalko-Basnet, Curcumin: An anti-inflammatory molecule from a curry spice on the path to cancer treatment, *Molecules*, **16**, 4567–4598, 2011, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules16064567>.
 15. J. Bartoń, A. Niemczyk, K. Czaja, Ł. Korach, B. Sacher-Majewska, Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań, *Chemik*, **68**, 280–287, 2014.
 16. S. Thomas, K. Joseph, S. Malhotra, K. Goda, M. Sreekala, Macro- and microcomposites, w: *Polymer Composites*, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
 17. A. Fauzi, A. Osman, A. Alrazhdi, Z. Mustafa, K. Halim, On the use of dolomite as a mineral filler and co-filler in the field of polymer composites: A review, *Polymers*, **14**, 2843, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14142843>.
 18. A. Szczeń, L. Holysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, **249**, 321–330, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.
 19. C. Coelho, L. Grenho, P. Gomes, P. Quadros, M. Fernandes, Nano-hydroxyapatite in oral care cosmetics: Characterization and cytotoxicity assessment, *Scientific Reports*, **9**, 11050, 2019, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47491-z>.
 20. N. Pinchuk, P. Sobierajska, K. Szyszka, O. Bezkrovnyi, O. Wiglusz, Preparation of nano-hydroxyapatite with diverse morphologies and optimization of its effective aqueous colloidal dispersions for biomedical applications, *Ceramics International*, **50**, 15, 27426–27435, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.040>.
 21. G. Wei, P. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **25**, 4749–4757, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.005>.

22. N. Ramesh, S. Moratti, G. Dias, Hydroxyapatite–polymer biocomposites for bone regeneration: A review of current trends, *Journal of Biomedical Materials Research Part B – Applied Biomaterials*, **106**, 2046–2057, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33950>.
23. E. Ntege, H. Sunami, J. Denda, N. Futenma, Y. Shimizu, Effects of hydroxyapatite-coated nonwoven polyethylene/polypropylene fabric on non-mesodermal lineage-specific differentiation of human adipose-derived stem cells, *BMC Research Notes*, **13**, 471, 2020, doi: <https://doi.org/10.1186/s13104-020-05315-8>.
24. N. Venkatesh, H. Hanumanthraju, K. Prashanth, B. Venkatesha, L. Yuvaraj, Investigation on dynamic mechanical analysis of bio-active coating materials coated on Teflon, PVC and Nylon polymers, *Materials Today: Proceedings*, **54**, 421–427, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.524>.
25. D. Macuvele, J. Nones, J. Matsinhe, M. Lima, C. Soares, M. Fiori, H. Riella, Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review, *Materials Science and Engineering: C*, **76**, 1248–1262, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.070>.
26. M. Osial, S. Wilczewski, U. Godlewska, K. Skórczewska, J. Hilus, J. Szulc, A. Roszkiewicz, A. Dąbrowska, Z. Moazzami Goudarzi, K. Lewandowski, T. Wypych, P. Nguyen, G. Sumara, M. Giersig, Incorporation of nanostructural hydroxyapatite and curcumin extract from *Curcuma longa* L. rhizome into polylactide to obtain green composite, *Polymers*, **16**, 2169, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/polym16152169>.
27. M. Osial, S. Wilczewski, J. Szulc, H. Nguyen, T. Nguyen, K. Skórczewska, A. Majkowska-Pilip, K. Zelechowska-Matysiak, D. Nieciecka, A. Pregowska, T. Nguyen, A. Tymoszek, D. Kulus, M. Giersig, Nanohydroxyapatite loaded with 5-fluorouracil and calendula officinalis L. plant extract rich in myo-inositols for treatment of ovarian cancer cells, *Coatings*, **13**, 1944, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13111944>.
28. D. Thanh, T. Nguyen, D. Hai, H. Giang, N. Thom, P. Nam, T. Nguyen, M. Giersig, M. Osial, Influence of experimental conditions during synthesis on the physicochemical properties of the SPION/Hydroxyapatite nanocomposite for magnetic hyperthermia application, *Magnetochemistry*, **8**, 90, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8080090>.
29. T. Nguyen, S. Wilczewski, J. Lewandowski, A. Majkowska-Pilip, K. Zelechowska-Matysiak, D. Nieciecka, W. Studziński, S. Olusegun, M. Syczewski, M. Giersig, T. Dinh, P. Krysiński, M. Osial, 5-fluorouracil and curcuminoids extract from *Curcuma longa* L. loaded into nanohydroxyapatite as a drug delivery carrier for SKOV-3 and HepG2 cancer cells treatment, *Ceramics International*, **49**, 25775–25787, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.123>.
30. D. Kossyvaki, A. Barbetta, M. Contardi, M. Bustreo, K. Dziza, S. Lauciello, A. Athanassiou, D. Fragouli, Highly porous curcumin-loaded polymer mats for rapid detection of volatile amines, *ACS Applied Polymer Materials*, **4**, 4464–4475, 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00418>.

31. S. Olusegun, M. Osial, A. Majkowska-Pilip, K. Żelechowska-Matysiak, D. Nieciecka, M. Krajewski, M. Pękała, P. Kryszinski, Synthesis and characterization of Sr²⁺ and Gd³⁺ doped magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia and drug delivery application, *Ceramics International*, **49**, 19851–19860, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.102>.
32. S. Klemková, M. Oravec, K. Vizárová, Analysis of thermally and UV–Vis aged plasticized PVC using UV–Vis, ATR–FTIR and Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **294**, pp. 122541, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122541>.
33. H. Cai, Y. Wang, K. Wu, W. Guo, Enhanced hydrophilic and electrophilic properties of polyvinyl chloride (PVC) biofilm carrier, *Polymers*, **12**, 1240, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12061240>.
34. P. Saha, B. Kim, Preparation, characterization, and antioxidant activity of β -carotene impregnated polyurethane based on epoxidized soybean oil and malic acid, *Journal of Polymers and the Environment*, **27**, 2001–2016, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01492-1>.
35. H. Zhu, J. Yang, M. Wu, Q. Wu, J. Liu, J. Zhang, Biobased plasticizers from tartaric acid: Synthesis and effect of alkyl chain length on the properties of poly(vinyl chloride), *ACS Omega*, **6**, 13161–13169, 2021, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01006>.
36. Ł. Klapiszewski, J. Tomaszewska, K. Skórczewska, T. Jesionowski, Preparation and characterization of eco-friendly Mg(OH)₂/lignin hybrid material and its use as a functional filler for poly(vinyl chloride), *Polymers*, **9**, 258, 2017, doi: <https://doi.org/10.3390/polym9070258>.
37. W. Brostow, N. Hnatchuk, T. Kim, Preventing thermal degradation of PVC insulation by mixtures of cross-linking agents and antioxidants, *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, 48816, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/app.48816>.
38. H. Zhang, J. Zhang, Rheological behaviors of plasticized polyvinyl chloride thermally conductive composites with oriented flaky fillers: A case study on graphite and mica, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, 52186, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/app.52186>.
39. B. Pedro, E. Monteiro, J. Dweck, PVC and Agalmatolite composite characterization, *Polymer Testing*, **20**, 269–273, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00031-3).
40. Q. Chen, C. Zhu, G. Thouas, Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites, *Progress in Biomaterials*, **1**, 2, 2012, <https://doi.org/10.1186/2194-0517-1-2>.
41. M. Barabashko, A. Ponomarev, A. Rezvanova, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, Young's modulus and Vickers hardness of the HydroxyapatiteBioceramics with a small amount of the multi-walled carbon nanotubes, *Materials*, **15**, 5304, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15155304>.

42. J. Długosz, M. Wieczorek, J. Tomaszewska, T. Bajda, Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly(vinyl chloride) composites, *Chemical and Process Engineering*, **3**, 383–404, 2022, doi: <https://doi.org/10.24425/cpe.2022.142281>.
43. S. Malak, Tensile stress strain model of polyvinyl chloride/calcium carbonate (PVC/CaCO₃) nanocomposite plank, *Results in Materials*, **10**, 100193, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100193>.

Effect of mineral filler modified with natural compounds on processing and mechanical properties of plasticized poly(vinyl chloride)

Poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the oldest thermoplastics produced on an industrial scale. In addition to its many favorable properties, one of the main advantages of PVC is its susceptibility to various types of modification, which makes it exploited in many areas. Different types of additives such as lubricants, plasticizers, thermal stabilizers, and fillers are used to modify the properties of poly(vinyl chloride). Within the scope of this study, hydroxyapatite was proposed as a mineral filler based on the hydroxyapatite (HAp) modified with the green plant-derived coat for poly(vinyl chloride) modification. In addition, the effect of coat of hydroxyapatite with curcumin on the structure, as well as the processing properties and physicomaterial properties of the obtained composites. The obtained results showed that the use of a plant origin modifier influenced the reduction of filler particle size. Hydroxyapatite influenced an increase in thermal stability time and a decrease in mass flow rate. The mineral filler also affected the reduction of tensile strength. However, its significant effect on the hardness and elastic modulus of PVC was observed.

Keywords: poly(vinyl chloride), hydroxyapatite, curcumin, filler, composite.

2. Struktura i właściwości cienkich pokryć na bazie trójskładnikowych borków wolframu: teoria i eksperyment

Ewa Wojtiuk¹ (0009-0005-9610-7092)

Marcin Maździarz¹ (0000-0003-3696-0006)

Katarzyna Mulewska² (0000-0001-6863-9431)

Marcin Chmielewski² (0000-0003-4714-3466)

Jacek Hoffman¹ (0000-0002-1571-6808)

Tomasz Mościcki^{1*} (0000-0002-8407-903X)

¹ Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

² Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock

*Autor korespondencyjny: tmosc@ippt.pan.pl

Celem pracy jest porównanie właściwości cienkich pokryć W-Al-B oraz W-Ti-B naniesionych odpowiednio łączoną metodą magnetronową DC-HiPIMS z dwóch tarcz w przypadku domieszkowania WB_2 aluminium oraz HiPIMS z jednej tarczy dla stopowania tytanem. Do badań gęstości użyto oryginalnej metody wykorzystującej pomiary masowe oraz obserwacje mikroskopowe. Pomiary te następnie wykorzystano do wyznaczenia przewodności termicznej warstw. Zmierzone wartości przewodności zsyntezowanych ceramik rzędu 5–8 W/(mK) kwalifikują je jako materiały termoizolacyjne. Badania właściwości mechanicznych pokazują, że osadzone warstwy oprócz bardzo wysokiej twardości, odpowiednio ~30 GPa dla domieszki poniżej 10% at. aluminium oraz ~40 GPa dla stopowania tytanem poniżej 17% at., w obydwu przypadkach posiadają indeks plastyczności $H/E^* = \sim 0,1$. Gęstość, przewodność termiczną oraz właściwości mechaniczne porównano następnie z wynikami obliczeń teoretycznych wykonanych metodami DFT dla dwóch stabilnych struktur: α - WB_2 – P6/mmm i ω - WB_2 – P6₃/mmc.

Słowa kluczowe: borki metali przejściowych, osadzanie magnetronowe, gęstość warstw, przewodność cieplna, obliczenia ab initio.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch2>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Symbole i skróty

- DC MS – magnetronowe rozpylanie stałoprądowe (*direct current magnetron sputtering*),
DFT – teoria funkcjonału gęstości,
EDS – spektroskopia dyspersji energii,
HiPIMS – rozpylanie magnetronowe z użyciem impulsów o wysokiej mocy (*high-power impulse magnetron sputtering*),
PVD – osadzanie z fazy gazowej (*physical vapor deposition*),
SEM – skaningowy mikroskop elektronowy,
SPS – spiekanie iskrowe (*spark plasma sintering*),
% at. – zawartość pierwiastka ze względu na ilość atomową,
BIAS – napięcie polaryzacji podłoża [V],
 E^* – zredukowany moduł Younga [GPa],
 f – częstotliwość impulsów HiPIMS [Hz],
 H – twardość [GPa],
 lmp – odległość magnetronu od osadzanego podłoża [mm],
 M – metal,
 p – ciśnienie w komorze próżniowej [Pa],
 T – temperatura podłoża podczas osadzania [$^{\circ}\text{C}$],
 tp – czas trwania impulsu [μs],
 x – ilość pierwiastka domieszki obliczana z zależności metal/(metal + wolfram),
 z – ilość boru w stosunku do metalu,
 λ – przewodność cieplna [W/(mK)],
 ν – współczynnik Poissona,
 ρ – gęstość [g/cm^3].

1. Wstęp

1.1. Borki metali przejściowych na przykładzie dwuborku wolframu

W poszukiwaniu zaawansowanych materiałów o wyjątkowych właściwościach, borki wolframu zdobyły znaczną uwagę ze względu na ich niezwykłą twardość, stabilność termiczną oraz odporność na zużycie i korozję [1–3]. Wyznaczona na podstawie teorii funkcjonału gęstości (DFT) heksagonalna struktura α -WB₂ o grupie przestrzennej 191-P6/mmm jest metastabilna i została sklasyfikowana jako materiał ciągliwy, który jednocześnie charakteryzuje się stosunkowo niską twardością ($H = 10$ GPa) [4]. Inne badania dwuborków wykazały, że WB₂ krystalizuje również w drugiej strukturze heksagonalnej, tj. strukturze opartej na W₂B_{5-y} (ω -WB₂, grupa przestrzenna 194-P6₃/mmc) [5]. Struktura W₂B_{5-z} również składa się z komórki elementarnej o układzie heksagonalnym, ale z naprzemiennymi płaskimi i pofałdowanymi warstwami boru pomiędzy warstwami metalu [6]. Taka struktura wpływa na kruchość i twardość materiału, która w tym

wypadku wynosi $H = 39$ GPa [7], co jest bliższe wartościom eksperymentalnym uzyskiwanym podczas pomiaru warstw.

Struktura krystalograficzna materiału ma kluczowy wpływ na jego właściwości fizyczne, mechaniczne i termiczne. Ułożenie atomów w sieci krystalicznej determinuje, jak materiał będzie przewodził prąd elektryczny i ciepło oraz jak będzie się odkształcał pod wpływem obciążenia.

Wśród materiałów, które charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, znajdują się również borek wolframu z domieszką aluminium W-Al-B oraz borek wolframu z domieszką tytanu W-Ti-B, które wyróżniają się jako obiecujący kandydaci do szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych [8]. Warstwy te mają duży potencjał w zastosowaniach jako powłoki ochronne i materiały zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego przy zachowaniu stabilności w wysokiej temperaturze [9].

Dotychczas materiał $W_{1-x}Al_xB_{2-z}$ w formie warstw uzyskano metodami osadzania magnetronowego DC przy zastosowaniu dwóch tarcz wykonanych odpowiednio z W_2B_5 i AlB_2 [10]. Unikalne połączenie trzech składowych pierwiastków skutkuje materiałem, który wykazuje doskonałe właściwości mechaniczne i chemiczne. Atomy boru poprzez wiązania kowalencyjne tworzą solidny szkielet, który przeplata się z atomami wolframu i aluminium, nadając związkowi wyjątkową twardość i wytrzymałość. W przypadku litych materiałów najbardziej zauważalną cechą W-Al-B jest jego wysoka twardość 19,3 GPa [11], co sprawia, że jest idealny do zastosowań wymagających odporności na zużycie. Ta właściwość jest szczególnie korzystna w produkcji narzędzi tnących i materiałów ściernych, gdzie trwałość i niezawodność są kluczowe. Ponadto W-Al-B zachowuje swoją integralność strukturalną i właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze, co czyni go odpowiednim do zastosowań w wysokiej temperaturze. Ta stabilność termiczna zapewnia, że elementy pokryte $W_{1-x}Al_xB_2$ mogą wytrzymać ekstremalne warunki bez znaczącej degradacji, zachowując bardzo wysoką twardość [10]. Dodatkowo odporność materiału na utlenianie i korozję zwiększa jego przydatność w trudnych warunkach. Powłoki ochronne z $W_{1-x}Al_xB_{2-z}$ mogą wydłużyć żywotność elementów narażonych na działanie czynników korozyjnych i atmosfery utleniającej.

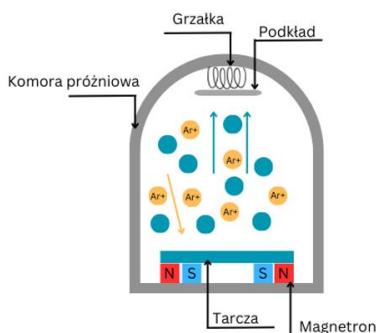
$W_{1-x}Ti_xB_{2-z}$ to związek trójskładnikowy powstający na przykład w przypadku nanoszenia warstw z użyciem HiPIMS z uzyskanych metodą SPS tarcz zawierających określony skład procentowy danych pierwiastków, tj.: $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ oraz $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$. Włączenie tytanu obok wolframu i boru skutkuje materiałem, który dzieli wiele korzystnych właściwości W-Al-B, wprowadzając jednocześnie unikalne zalety przypisywane dwuborkowi tytanu tj. wysoka twardość i temperaturę topnienia. Wytworzone cienkie powłoki $W_{1-x}Ti_xB_{2-z}$ charakteryzują się wyjątkową twardością ($H > 40$ GPa) przy zachowaniu wysokiej odporności na pękanie [3, 12]. Dodatkowo obecność tytanu przyczynia się do mechanicznej stabilności materiału, zachowując przy tym swoją wytrzyma-

łość w warunkach wysokiego naprężenia. Podobnie jak trójskładnikowe borki W-Al-B, W-Ti-B doskonale sprawdza się w podwyższonej temperaturze, utrzymując swoje właściwości. Czyni to materiał ten poważnym kandydatem do zastosowań w środowiskach o wysokiej temperaturze, takich jak warstwy ochronne na narzędziach do kształtowania na gorąco. Odporność na zużycie $W_{1-x}Ti_xB_2$ [12], w połączeniu z jego odpornością na korozję [3], sprawia, że jest on idealny do powłok ochronnych eksploatowanych w ekstremalnych warunkach. Wytrzymałość materiału zapewnia dłuższą żywotność i niezawodność komponentów w trudnych warunkach występujących na przykład podczas procesów kucia czy wyciskania elementów metalowych.

Dzięki swym właściwościom powłoki $W_{1-x}Ti_xB_2$ nakładane metodą magne- tronową znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, szczególnie tam, gdzie występują wysokie temperatury, duże naciski i intensywne tarcie. Przykładem mogą być narzędzia do obróbki plastycznej na gorąco, takie jak narzędzia do kucia, wyciskania, tłoczenia czy profilowania, gdzie powłoki te zwiększają trwałość powierzchni roboczych, ograniczają zużycie i poprawiają wydajność procesów technologicznych. Równie ważnym obszarem zastosowań są narzędzia skrawające, w tym wiertła i frezy, pokryte powłokami wytworzonymi metodą magne- tronową. Narzędzia te stają się wówczas bardziej odporne na zużycie podczas intensywnej eksploatacji. Dodatkowo cienkowarstwowe powłoki znajdują zastosowanie na powierzchniach bieżni elementów, takich jak łożyska, suwnice czy prasy, co pozwala zmniejszyć tarcie i wydłużyć żywotność tych komponentów, kluczowych w procesach przemysłowych.

1.2. Techniki osadzania magne- tronowego

Aby skutecznie wykorzystać właściwości W-Al-B i W-Ti-B, często osadza się cienkie warstwy tych materiałów na podłożach przy użyciu zaawansowanych technik, takich jak rozpylanie magne- tronowe. Rozpylanie magne- tronowe (MS) to technika fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), używana głównie do nanoszenia cienkich warstw materiałów na różne powierzchnie. Proces ten odbywa



Rysunek 1. Schemat osadzania magne- tronowego.

się w komorze próżniowej, gdzie dzięki niskiemu ciśnieniu możliwy jest prawie swobodny ruch jonów. Tarcza umieszczana w magnetronie jest źródłem atomów, które w trakcie procesu zostaną przeniesione na powierzchnię podłoża.

W czasie trwania procesu blisko powierzchni tarczy wytwarza się plazma, powstająca dzięki przyłożeniu wysokiego napięcia, które powoduje zderzenia elektronów z atomami gazu, prowadząc do ich jonizacji. Kluczową rolę w procesie odgrywa pole magnetyczne, generowane przez magnesy umieszczone blisko tarczy. Pole magnetyczne skierowane jest równoległe do jej powierzchni, co sprawia, że elektrony poruszają się spiralnie wzdłuż linii pola bez oddalania się od tarczy. Wydłuża to ich drogę, zwiększając liczbę zderzeń z atomami gazu i poprawiając efektywność jego jonizacji.

Wytworzone w ten sposób dodatnie jony argonu są przyspieszane przez pole elektryczne w kierunku tarczy. Zderzając się z nią, wybijają atomy materiału, które następnie przemieszczają się w stronę podłoża, gdzie osadzają się, tworząc cienką warstwę. Cały proces umożliwia precyzyjne kontrolowanie grubości oraz składu chemicznego powłoki, co pozwala na uzyskiwanie jednorodnych warstw o pożądanych właściwościach mechanicznych i chemicznych. Wydajność procesu rozpylania jonowego zależy od takich czynników, jak: materiał, z którego jest wykonana tarcza, masy oraz energii jonów bombardujących powierzchnię.

Istnieją różne formy zasilania magnetronu umożliwiające sterowanie właściwościami warstw. Do najpopularniejszych zalicza się metodę stałoprądową (DC-MS) oraz rozpylanie magnetronowe impulsami o dużej mocy (HiPIMS). Pierwsza z metod polega na przyłożeniu napięcia stałego do powierzchni tarczy, która staje się katodą, a podłoże, na które ma być osadzona warstwa, anodą. W przypadku HiPIMS energia podzielona jest na impulsy o długości od kilku do kilkuset mikrosekund, co powoduje gęstości mocy rzędu 1 kW/cm^2 . W związku z tym uzyskiwany jest wysoki stopień jonizacji rozpylanego materiału i duża szybkość dysocjacji cząsteczkowego gazu, co przyczynia się do wysokiej gęstości osadzanych cienkich warstw.

Staranny dobór parametrów rozpylania, takich jak moc, ciśnienie w komorze próżniowej i temperatura podłoża, jest kluczowy dla osiągnięcia optymalnych wyników wpływając na jakość i właściwości osadzanych warstw. Prawidłowa regulacja mocy, ciśnienia i temperatury podłoża ma kluczowe znaczenie dla uzyskania optymalnej przyczepności, gęstości i jednorodności warstwy [1, 13]. Poprzez precyzyjne dostosowanie tych parametrów możliwe jest wytwarzanie warstw, które w pełni wykorzystują doskonale właściwości trójskładnikowych borków W-Al-B i W-Ti-B, prowadząc do zaawansowanych materiałów spełniających rygorystyczne wymagania współczesnej technologii.

Celem tej pracy jest zsyntezowanie powłok borków wolframu stopowanych aluminium z użyciem łączonej metody magnetronowej HiPIMS + DCMS. Uzyskane wyniki pomiaru gęstości, przewodności cieplnej i właściwości mechanicznych warstw W-Al-B zostaną następnie porównane z wynikami obliczeń DFT

oraz z przykładowymi wynikami badań dla warstw W-Ti-B osadzanych metodą HiPIMS z jednej tarczy.

2. Metoda badawcza

2.1. Osadzanie powłok

W badaniu użyto podłoży krzemowych, na których osadzono magnetronowo cienkie warstwy materiałów takich jak: $W_{1-x}Ti_xB_2$, (gdzie $x = 0-0,2$) oraz $W_{1-x}Al_xB_2$ ($x = 0-1$). Wszystkie użyte tarcze miały średnicę dwóch cali. Warstwa $W_{1-x}Al_xB_2$ była osadzana z użyciem dwóch tarcz – AlB_2 oraz $WB_{2,5}$. Osadzanie magnetronowe AlB_2 przy zastosowaniu metody DC, natomiast $WB_{2,5}$ metodą HiPIMS. W przypadku tytanu trójskładnikowe tarcze spieczone techniką SPS [14] rozpylane były z użyciem jednego magnetronu metodą HiPIMS. Prędkość osadzania z każdej tarczy regulowano indywidualnie. Na początku należało wyznaczyć prędkość procesu rozpylania. W tym celu do pomiaru użyto wagi kwarcowej (Quartz Thickness Monitor) wbudowanej w komorę próżniową, gdzie dwoma metodami wyznaczono prędkość napyłania. Pierwsza metoda polegała na sczytaniu chwilowej wartości prędkości napyłania na wadze kwarcowej. Druga z metod polegała na wyznaczeniu wartości prędkości osadzania uśrednionej w okresie 3 minut.

W tabeli 1 zostały przedstawione poszczególne parametry, takie jak: rodzaj tarcz, metoda osadzania, moc, temperatura, odległość magnetronu od osadzane go podłoża. Czas osadzania wszystkich pokryć wynosił 120 minut.

Tabela 1. Dobór parametrów dla danego materiału.

Warstwa osadzona	Tarcza	Metoda osadzania	Moc [W]	lmp [mm]	T [°C]	tp [μs]	f [Hz]	p [Pa]	BIAS [V]
$WB_{2,5}$	$WB_{2,5}$	HiPIMS	250	8	400	200	700	0,9	-50
$W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$	$W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$	HiPIMS	250	8	400	200	700	0,9	-50
$W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$	$W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$	HiPIMS	250	8	400	200	700	0,9	-50
$W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$	$W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$	HiPIMS	250	8	400	200	700	0,9	-50
W-Al-B									
100% AlB_2	AlB_2	HiPIMS	250	8	400	200	700	0,9	-50
100% AlB_2	AlB_2	DC	140	14	400	-	-	-	-50
Z dwóch tarcz 20% AlB_2 + 80% $WB_{2,5}$	AlB_2	DC	120	14,5	400	-	-	-	-50
	$AlB_{2,5}$	HiPIMS	250	8,5		200	700	0,9	
Z dwóch tarcz 50% AlB_2 + 50% $WB_{2,5}$	AlB_2	DC	140	13,5	400	-	-	-	-50
	$WB_{2,5}$	HiPIMS	200	11		200	700	0,9	
Z dwóch tarcz 80% AlB_2 + 20% $WB_{2,5}$	AlB_2	DC	140	12,5	400	-	-	-	-50
	$WB_{2,5}$	HiPIMS	100	13,5		200	700	0,9	

2.2. Gęstość

W celu wyznaczenia gęstości warstw należało określić masę i objętość warstw. Przyrost masy warstwy w stosunku do podłoża wyznaczano za pomocą wagi analitycznej (Radwag MXA11/1, maksymalna masa 11 g, rozdzielczość 1 μg). Masę warstwy wyznaczono na podstawie różnicy mas podłoża krzemowych przed i po osadzeniu. Ostateczną masę uzyskano na podstawie średniej z dziesięciu pomiarów. Do określenia objętości niezbędna była grubość warstw, którą mierzono za pomocą mikroskopu SEM (JSM6010PLUS/LV JEOL) na przełomie podłoża z nałożoną warstwą oraz pola powierzchni warstwy, które zmierzono mikroskopem optycznym. W celu weryfikacji uzyskanych składów warstw została przeprowadzona mikroanaliza składu chemicznego (EDS) przy zastosowaniu mikroskopu SEM. Ze względu na duże błędy związane z jednoczesnym pomiarem pierwiastków lekkich jak bor oraz ciężkich jak wolfram, przed pomiarami metoda została skalibrowana na podstawie wzorca W_2B_5 (czystość 99,9%, TYR Material, Huizhou, Chiny).

2.3. Przewodnictwo cieplne

Przewodność warstw $\text{W}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}$ została zmierzona przy zastosowaniu systemu NanoTR firmy Netzsch. W celu dokonania pomiaru konieczne było wprowadzenie do oprogramowania wartości grubości i gęstości warstw oraz podanie ciepła właściwego badanych materiałów. Użyto gęstości i grubości wyznaczonych metodami opisanymi w podrozdziale 2.2. Ciepło właściwe ustalono na podstawie literatury [15]. Przed pomiarem na powierzchni próbek dodatkowo została naniesiona warstwa molibdenu o grubości 100 nm. Wynik pomiaru jest uśredniony z około 1000 pomiarów.

2.4. Własności mechaniczne

Osadzone warstwy zostały zbadane pod kątem twardości oraz modułu Younga. W pomiarze twardości zastosowano wgłębnik Berkovicha i obciążenie 10 mN. Obciążenie dobrano tak, aby maksymalna głębokość podczas pomiaru nie przekraczała 10% grubości warstwy. Zgodnie z teorią, pomiar modułu sprężystości powinien odbywać się przy jak najmniejszym obciążeniu. Dlatego też wartości modułu Younga zmierzono dla obciążenia 2 mN.

2.5. Obliczenia DFT

Modelowanie uzyskanych struktur przeprowadzono z użyciem obliczeń z pierwszych zasad, opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT) w ramach przybliżenia pseudopotencjału fali płaskiej (PP-PW) zaimplementowanego w oprogramowaniu ABINIT. Do przedstawienia oddziaływań jądra jonowego i elektronów

niewalencyjnych zastosowano pseudopotencjały formuły fali rozszerzonej (PAW). Dokładny opis metody można odnaleźć w pracy [4].

W trakcie obliczeń dwie struktury heksagonalne o grupie przestrzennej $P6_3/mmc$ w przypadku ω -WB₂ oraz $P3-P6/mmm$ dla α -WB₂ oraz α -AlB₂.

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 2 zostały przedstawione grubości nałożonych warstw wraz z wyznaczoną eksperymentalnie gęstością.

Tabela 2. Przedstawienie eksperymentalne grubości warstw oraz gęstości danych warstw.

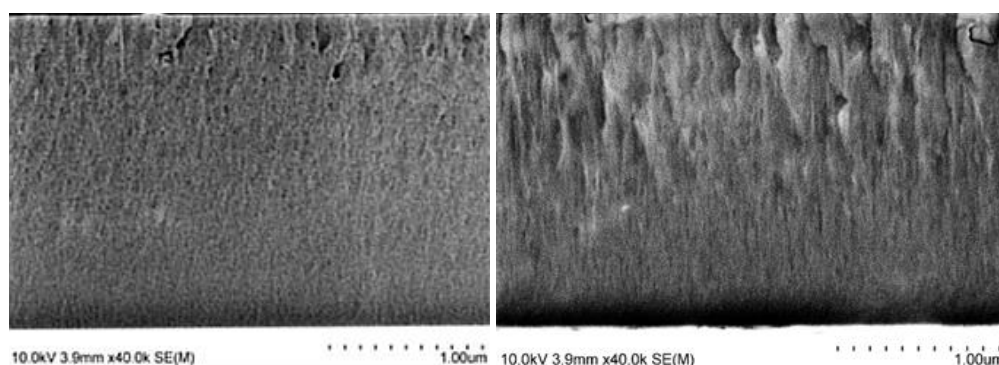
Rodzaj osadzanych warstw	Grubość warstwy [μm]	Gęstość [g/cm^3]
WB _{2,5}	2,939	10,17
W _{0,92} Ti _{0,08} B _{2,5}	2,346	11,65
W _{0,84} Ti _{0,16} B _{2,5}	2,412	11,46
W _{0,76} Ti _{0,24} B _{2,5}	3,001	9,41
20% AlB ₂ + 80% WB _{2,5} (DC + HiPIMS)	2,626	9,83
50% AlB ₂ + 50% WB _{2,5} (DC + HiPIMS)	1,047	10,34
80% AlB ₂ + 20% WB _{2,5} (DC + HiPIMS)	0,487	4,14
AlB ₂ HiPIMS	1,086	1,84
AlB ₂ DC	0,500	3,65

Wzrost zawartości zarówno aluminium, jak i tytanu powoduje obniżenie gęstości uzyskanych materiałów. Z porównania z wynikami DFT wynika jednakże, że dla zawartości aluminium powyżej 20% at. w stosunku do wolframu różnice są znacznie większe niż dla wyższych zawartości. Uzyskana gęstość dla niedomieszkowanego WB₂ wynosi 10,17 g/cm³, podczas gdy uzyskana z obliczeń dla struktury α -WB₂ 12,6 g/cm³ oraz ω -WB₂ 12,2 g/cm³. Dla próbki AlB₂ osadzonej metodą DCMS wartość ta wynosi 3,65 g/cm³ oraz teoretyczna 3,27 g/cm³. Rozbieżności pomiędzy wynikami teoretycznymi oraz eksperymentalnymi wynikają przede wszystkim z założeń obliczeń, gdzie jest analizowana idealna struktura bez defektów. Dodatkowo należy pamiętać, że obliczenia prowadzone są dla temperatury 0 K. Drugą przyczyną różnic jest to, że w osadzonych warstwach skład stechiometryczny jest mocno zaburzony. W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów udziału poszczególnych pierwiastków.

Tabela 3. Przedstawienie składu chemicznego.

Warstwa/Skład [at.%]	B	O	Al	W	Al/Al+W	B/Al+W
20% AlB ₂	48,11	7,71	2,21	24,79	0,081	1,781
50% AlB ₂	46,16	6,7	6,29	40,86	0,133	0,979
80% AlB ₂	52,87	11,41	20,85	14,88	0,583	1,479

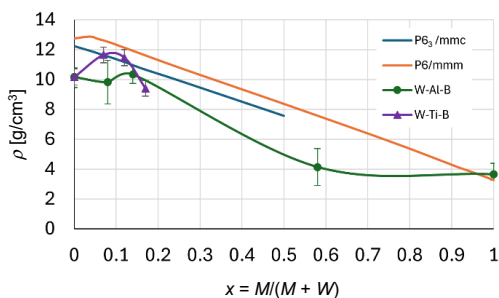
Rozpylanie pierwiastków mających znaczne różnice w masie, tj. ciężkiego wolframu oraz aluminium czy boru, powoduje, że do tarczy dociera znacznie mniej lżejszych pierwiastków. Wynika to ze zderzeń w obłoku próżniowym oraz ze związanego z tym rozpraszania. Dodatkowo na drodze rozpylonych atomów stoi resztkowy argon, który jest używany jako gaz roboczy. Może on wyhamowywać dążące do podłoża atomy pochodzące z tarczy. Atomy o niższej energii ulegają słabszej dyfuzji powierzchniowej i wolniej przyjmują pozycję w pożądanej strukturze, przez co łatwiej je ponownie wybić z powierzchni (*resputering*). Braki atomów w strukturze krystalicznej mogą obniżać gęstość eksperymentalną. Patrząc od strony mikrostruktury dla zawartości domieszki poniżej 20% at., jest obserwowana zmiana struktury z bezpostaciowej do krystaliczno-amorficznej kolumnowej zarówno w przypadku tytanu [12], jak i aluminium. Dotychczasowe wyniki badań nad borkami pokazują, że takie kolumny mogą być utworzone z rdzenia otoczonego płaszczem z boru lub metalu [16, 17], co także znacząco wpływa na właściwości mechaniczne warstw. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe przełomy warstw niedomieszkowanych oraz z 8% at. aluminium (próbka 20% AlB_2 + 80% $\text{WB}_{2,5}$ (DC + HiPIMS)).



Rysunek 2. Przekroje poprzeczne w formie przełomów próbek $\text{WB}_{2,5}$ (HiPIMS) oraz 20% AlB_2 + 80% $\text{WB}_{2,5}$ (DC + HiPIMS).

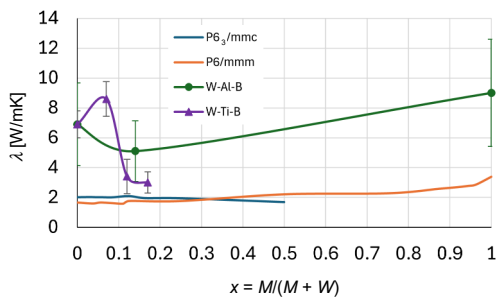
Dalszy wzrost ilości aluminium powyżej 20% at. powoduje ponowną zmianę mikrostruktury do bezpostaciowej. Dlatego też, biorąc pod uwagę bezpostaciową strukturę warstwy AlB_2 oraz mniejszą różnicę mas atomów Al i B w obłoku plazmowym, uzyskana w tym przypadku gęstość jest bliższa teoretycznej. Porównanie gęstości teoretycznych oraz zmierzonych eksperymentalnie przedstawiono na rysunku 3.

W materiałach przewodzących ciepło, takich jak metale, energia cieplna jest przenoszona głównie przez swobodne elektrony, które poruszają się swobodnie w sieci krystalicznej, przenosząc energię przez zderzenia z atomami. Metale, takie jak aluminium i jego stopy, mają wysokie przewodnictwo cieplne (od 200



Rysunek 3. Porównanie gęstości teoretycznej dla struktur P6₃/mmc i P6/mmm oraz rzeczywistej dla warstw domieszkowanych aluminium lub tytanem.

do 280 W/(mK)) ze względu na dużą liczbę swobodnych elektronów. W przypadku tytanu przewodność cieplna jest znacznie niższa i wynosi 15,24 W/(mK). Uzyskane zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie wyniki dla borków W-Al-B oraz W-Ti-B zostały przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4. Porównanie teoretycznej przewodności cieplnej dla struktur P6₃/mmc i P6/mmm oraz rzeczywistej dla warstw domieszkowanych aluminium lub tytanem.

Na rysunku 4 widać, że uzyskana eksperymentalnie przewodność warstw jest wyższa od wartości teoretycznych wyznaczonych metodą DFT. Obydwie teoretyczne struktury P6₃/mmc i P6/mmm mają zbliżone wartości, które nieznacznie rosną wraz z dodatkiem aluminium. W przypadku warstw domieszkowanych zarówno tytanem, jak i aluminium przy małej zawartości domieszki (<17%) można zaobserwować spadek przewodności. Może to wynikać z przebudowy struktury bezpostaciowej do kolumnowej. Jak wspomniano wcześniej, kolumny są zbudowane z rdzenia i płaszcza składającego się przede wszystkim z boru, który ma znacznie niższą przewodność cieplną. Takie cieniutkie bariery oprócz wprowadzania defektów liniowych mogą również stanowić rolę izolatora i utrudniać przepływ ciepła. Niższe wartości w przypadku tytanu mogą wynikać również z niższej jego przewodności w porównaniu do aluminium. Należy zauważyć również, że do pomiarów przewodnictwa cieplnego z użyciem systemu NanoTR konieczne było

wprowadzenie wartości gęstości i ciepła właściwego. W przypadku trójskładnikowych borków danych tych nie ma w literaturze, dlatego gęstości przyjęto zgodnie z wyżej opisanymi wynikami. Natomiast ciepło właściwe zostało przybliżone na podstawie danych dla WB_2 i AlB_2 . Zarówno wyniki obliczeń wykonane dla temperatury 0 K, jak i pomiary eksperymentalne pokazują, że uzyskane materiały te mają przewodność ciepną, która kwalifikuje je do grupy termo izolatorów i jest tylko 23-krotnie niższa od przewodności tytanu czy stali nierdzewnej. Przewodnictwo takie może mieć znaczenie w przypadku zastosowań przemysłowych, gdzie pracujące narzędzia są narażone np. na szoki termiczne. Nagłe zmiany temperatury mogą powodować szkodliwe naprężenia termiczne. Niskie przewodnictwo cieplne pomaga to złagodzić, spowalniając reakcję termiczną.

Następnie warstwy AlB_2 , $WB_{2,5}$ oraz $W_{1-x}Al_xB_{2-z}$ zostały zbadane pod kątem właściwości mechanicznych. Wyniki pomiaru twardości i modułu Younga zostały przedstawiona w tabelach 3 i 4.

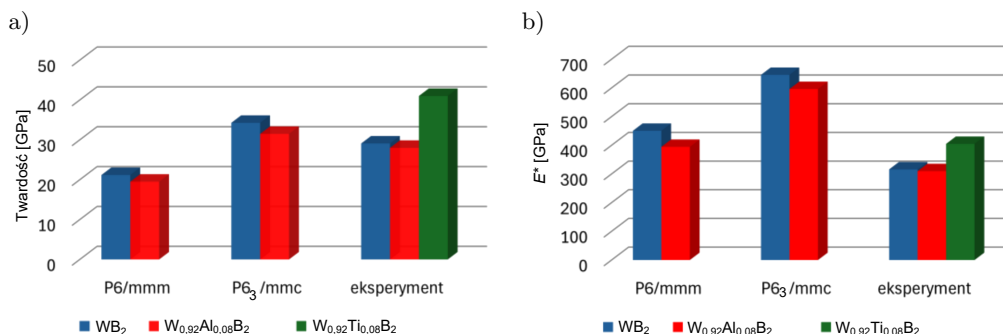
Tabela 4. Wyniki pomiarów modułu Younga wykonanych z obciążeniem 2 mN dla różnych zawartości aluminium.

2 mN						
Próbka	Maksymalna głębokość [nm]		Głębokość styku [nm]		Zredukowany moduł Younga (E^*) [GPa]	
AlB_2	62,88365	0,77286	44,13055	0,79202	205,1829	3,38534
$WB_{2,5}$	49,72734	4,05734	35,34097	3,44433	316,0644	36,89464
$AlB_2-W_2B_5_{.20}$	63,52074	0,62659	46,06397	0,71244	213,7806	3,99338
$AlB_2-W_2B_5_{.50}$	54,8614	0,35583	39,73088	0,43387	273,976	5,86855
$AlB_2-W_2B_5_{.80}$	48,59832	0,62018	33,57196	0,75971	310,1157	9,9156

Tabela 5. Wyniki pomiarów twardości wykonanych z obciążeniem 10 mN dla różnych zawartości aluminium.

10 mN						
Próbka	Maksymalna głębokość [nm]		Głębokość styku [nm]		Twardość [GPa]	
AlB_2	165,1614	1,25285	119,0418	1,6934	19,24587	0,45526
$WB_{2,5}$	85,06066	6,07259	59,63068	4,76134	29,09311	3,41111
$AlB_2-W_2B_5_{.20}$	168,5912	0,83679	124,8478	1,01157	17,76712	0,24205
$AlB_2-W_2B_5_{.50}$	144,7018	0,78518	107,1898	0,80549	22,88984	0,28316
$AlB_2-W_2B_5_{.80}$	131,1164	2,49652	94,82301	2,72907	27,99267	1,29678

Analizując wartości zredukowanego modułu Younga dla $W_{1-x}Al_xB$, można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości aluminium w warstwie, wartość modułu maleje. Na rysunku 5 pokazano dodatkowo porównanie właściwości mechanicznych



Rysunek 5. Porównanie własności mechanicznych niedomieszkowanego WB_2 oraz z domieszką 8% at. Al i 8% at. Ti uzyskanych teoretycznie i eksperymentalnie: a) twardość, b) zmodyfikowany moduł Younga.

niedomieszkowanego WB_2 oraz z domieszką 8% at. Al lub 8% at. Ti uzyskanych teoretycznie i eksperymentalnie. Wyniki te pokazują, że wartości E^* uzyskane eksperymentalnie są znacznie niższe niż z obliczeń. Z analizy wynika również, że wartości eksperymentalne zredukowanego modułu Younga są bliższe strukturze WB_2 P6/mmm, która charakteryzuje się współczynnikiem Poissona rzędu $\nu = 0,3$ uzyskiwanego zwykle dla materiałów elastycznych. Wzrost elastyczności potwierdza także indeks plastyczności wyznaczony na podstawie stosunku H/E^* , który ma wartość bliską 0,1 [18]. W przypadku twardości eksperymentalne wartości są zbliżone do twardszej fazy ω - WB_2 (P6₃/mmc) i dla zawartości poniżej 10% at. aluminium mają wartość około 30 GPa. Wraz ze wzrostem ilości aluminium twardość maleje, w przypadku AlB_2 spada poniżej 20 GPa. Efekt wyższych wartości twardości dla zdeformowanej struktury α - WB_2 był już omawiany w literaturze i wynika z kumulacji szeregu mechanizmów umacniania [4]. Wśród nich można wymienić: umacnianie w roztworze stałym czy efekt Halla–Petcha związany z wielkością ziaren [17].

Wprowadzenie domieszek, takich jak tytan (Ti), do cienkich warstw osadzanych metodą magnetronową znacząco wpływa na ich mikrostrukturę i właściwości mechaniczne. Poprzez dodatek Ti materiał ma tendencję do tworzenia twardych faz międzymetalicznych zwiększających twardość i wytrzymałość powłoki, podobnie jak w przypadku domieszkowania Zr [4]. Dzięki domieszkowaniu tytanem czy cyrkonem w warstwach mogą powstawać bardzo drobne ziarna oraz dodatkowe fazy umacniające.

Mechanizmy umacniania wynikające z obecności domieszkowania pierwiastkami, takimi jak Ti, obejmują kilka kluczowych efektów. Pierwszym z nich jest umacnianie przez rozdrobnienie ziarna. Domieszkowanie tymi pierwiastkami sprzyja tworzeniu drobnoziarnistej mikrostruktury, a obecność granic ziaren zwiększa wytrzymałość warstwy zgodnie z regułą Halla–Petcha, ograniczając ruch dyslokacji. Dodatkowo atomy domieszkowane w powłoce, powodują defor-

mację sieci krystalicznej, wywołując naprężenia sieciowe, które utrudniają przesuwaniu się dyslokacji, a tym samym umacniają powłokę. Naprężenia koherentne i nieregularne układy dyslokacji, niedopasowania sprężyste między materiałami warstw i zmiana charakterystyki wiązania wraz ze zmniejszaniem się grubości warstw mogą być odpowiedzialne za jednoczesny wzrost twardości i odporności na pękanie [4]. Za wzmocnienie materiału mogą również odpowiadać defekty struktury krystalicznej, tj. wakansy. Właściwości mechaniczne związków trójskładnikowych są bardzo wrażliwe na ich koncentrację. Tracenie znacznej ilości boru podczas osadzania powoduje powstanie tzw. luk w sieci, co skutkuje zmniejszeniem modułu Younga i mogą prowadzić do wzmocnienia α -WB₂.

Jak już wcześniej stwierdzono, dodatkowo budowa kolumnowa może również wpływać na twardość i elastyczność [19]. Wiązania kowalencyjne pomiędzy atomami boru znacznie poprawiają te własności.

Porównanie twardości w zależności od użytej domieszki jest bardziej korzystne dla tytanu, gdzie wielkość ta osiąga granicę super twardości (40 GPa). Więcej na temat tych warstw można odnaleźć w pracach [3, 12, 20].

4. Wnioski

Celem pracy było dokonanie analizy struktury i właściwości cienkich warstw na bazie trójskładnikowych borków wolframu. Wytworzono następujące warstwy materiałów: W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}, W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}, W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}, WB_{2,5}, AlB oraz W_{x-1}Al_xB_{2-z} (gdzie $x = 0-1$ i $z = 0-1$). Warstwy W_{1-x}Al_xB_{2-z} zostały osadzone, przy wykorzystaniu dwóch magnetronów z zasilaczami odpowiednio HiPIMS dla tarczy WB_{2,5} i DC dla tarczy AlB₂. Osadzone warstwy W_{1-x}Al_xB_{2-z} zostały poddane pomiarowi twardości, gęstości oraz przewodności cieplnej. Otrzymane wyniki porównano z wartościami teoretycznymi uzyskane metodą DFT. Wszystkie struktury W_{1-x}Al_xB_{2-z} wyznaczone metodą DFT są stabilne mechanicznie i termicznie. Wyznaczone wartości eksperymentalne twardości warstw W_{1-x}Al_xB_{2-z} są znacznie większe od tych uzyskanych metodą DFT, przy czym dodatek aluminium ma duży wpływ na uzyskane warstwy. Wraz ze wzrostem aluminium w warstwie W_{1-x}Al_xB_{2-z} maleje gęstość oraz twardość, natomiast zwiększa się nieznacznie przewodność cieplna. W pracy zaproponowano ponadto oryginalną, stosunkowo prostą metodę pomiaru gęstości warstw oraz po raz pierwszy przedstawiono wyniki eksperymentalne i teoretyczne przewodnictwa cieplnego dla niedomieszkowanych WB₂ i AlB₂. Dodatkowo przeanalizowano wpływ domieszki aluminium na tę własność w cienkich warstwach. Uzyskane wartości (5–9 W/(mK)) potwierdzają termoizolacyjną przewodność warstw borkowych. W przypadku właściwości mechanicznych uzyskano wysoki indeks plastyczności pozwalający zakwalifikować ceramikę W-Al-B zsyntezowaną w postaci warstw do grupy materiałów twardych o zwieszonych elastyczności, a co za tym idzie bardziej odpornych na pękanie i zużycie.

Analiza struktury i właściwości cienkich warstw pozwala zrozumieć, jak różne procesy nanoszenia wpływają na krystaliczność, teksturę czy inne cechy mikrostrukturalne, które mają bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne lub termiczne materiału. Optymalizacja warunków osadzania oraz dobór odpowiedniej domieszki do znanych już materiałów pozwoliły na opracowanie nowoczesnego materiału, jakim jest $W_{1-x}Al_xB_{2-z}$, który może znaleźć zastosowanie w przemyśle.

Podziękowania

Praca powstała w ramach projektu OPUS NCN nr 2022/47/B/ST8/01296.

Literatura

1. B. Bakhit *et al.*, Strategy for simultaneously increasing both hardness and toughness in ZrB₂-rich Zr_{1-x}Ta_xB_y thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **37**, 3, 031506, 2019, doi: <https://doi.org/10.1116/1.5093170>.
2. J. Wang, C. Liu, K. Miao, K. Zhang, W. Zheng, C. Chen, Macroscale robust superlubricity on metallic NbB₂, *Advanced Science*, **9**, 13, 2103815, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202103815>.
3. T. Moscicki *et al.*, Influence of overstoichiometric boron and titanium addition on the properties of RF magnetron sputtered tungsten borides, *Surf Coat Technol*, **390**, 125689, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125689>.
4. M. Maździarz, R. Psiuk, A. Krawczyńska, M. Lewandowska, T. Mościcki, Effect of zirconium doping on the mechanical properties of W_{1-x}Zr_xB₂ on the basis of first-principles calculations and magnetron sputtered films, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **22**, 4, 193, 2022, doi: <https://doi.org/10.1007/s43452-022-00513-6>.
5. V. Moraes *et al.*, Ab initio inspired design of ternary boride thin films, *Scientific Reports*, **8**, 1, 9288, 2018, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27426-w>.
6. H. Euchner *et al.*, Solid solution hardening of vacancy stabilized Ti_xW_{1-x}B₂, *Acta Materialia*, **101**, 55–61, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.048>.
7. M. Maździarz, T. Mościcki, Structural, mechanical and optical properties of potentially superhard WB_x polymorphs from first principles calculations, *Materials Chemistry and Physics*, **179**, 92–102, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.014>.
8. H. Euchner, P.H. Mayrhofer, Designing thin film materials – Ternary borides from first principles, *Thin Solid Films*, **583**, 46–49, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.035>.

9. M. Magnuson, L. Hultman, H. Högberg, Review of transition-metal diboride thin films, *Vacuum*, **196**, 110567, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110567>.
10. R. Hahn, V. Moraes, A. Limbeck, P. Polcik, P.H. Mayrhofer, H. Euchner, Electron-configuration stabilized (W,Al)B₂ solid solutions, *Acta Materialia*, **174**, 398–405, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.056>.
11. C. Roy, S. Mondal, P. Banerjee, S. Bhattacharyya, Low temperature atmospheric synthesis of WAlB and Mn₂AlB₂ MAB phases by modified molten salt shielded synthesis method, *Advanced Powder Technology*, **34**, 4, 103983, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2023.103983>.
12. T. Mościcki *et al.*, Effect of titanium and deposition parameters on microstructure and mechanical properties of W-Ti-B thin films deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **485**, 130915, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130915>.
13. B. Bakhit, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, J. Rosén, G. Greczynski, Controlling the B/Ti ratio of TiB_x thin films grown by high-power impulse magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **36**, 3, 2018, doi: <https://doi.org/10.1116/1.5026445>.
14. T. Mościcki, R. Psiuk, J. Radziejewska, M. Wiśniewska, D. Garbiec, Properties of spark plasma sintered compacts and magnetron sputtered coatings made from Cr, Mo, Re and Zr alloyed tungsten diboride, *Coatings*, **11**, 11, 1378, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/coatings11111378>.
15. A.V. Blinder, A.S. Bolgar, Heat capacity and enthalpy of transition-metal borides in a broad range of temperatures, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **30**, 12, 1053–1056, 1991, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00794439>.
16. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films, *Applied Physics Letters*, **86**, 131909, 2005, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1887824>.
17. B. Bakhit *et al.*, Age hardening in superhard ZrB₂-rich Zr_{1-x}Ta_xB_y thin films, *Scripta Materialia*, **191**, 120–125, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.09.026>.
18. J. Musil, Flexible hard nanocomposite coatings, *RSC Advances*, **5**, 74, 60482–60495, 2015, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA09586G>.
19. C. Fuger *et al.*, Anisotropic super-hardness of hexagonal WB_{2±z} thin films, *Materials Research Letters*, **10**, 2, 70–77, 2022, doi: <https://doi.org/10.1080/21663831.2021.2021308>.
19. J. Chrzanowska-Giżyńska *et al.*, Thin WB_x and W_yTi_{1-y}B_x films deposited by combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition technique, *Applied Surface Science*, **478**, 505–513, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.006>.

Structure and properties of thin coatings based on ternary tungsten borides: theory and experiment

This study aims at comparing the properties of the thin films of W-Al-B and W-Ti-B produced using a combination of methods: DC-HiPIMS from two different targets for WB_2 doping with aluminium and using one target and HiPIMS method for titanium alloying. An original method combining weight measurements and microscopic observations was used to study the density of the films. These measurements were subsequently used to determine the thermal conductivity of the layers. The measured thermal conductivity values of the synthesized ceramics, approximately 5–8 W/(mK), qualify them as thermal insulation materials. The mechanical properties studies show that the deposited layers exhibit very high hardness, approximately ~ 30 GPa for aluminium doping below 10% at. and ~ 40 GPa for titanium alloying below 17% at. Additionally, both cases demonstrate a H/E^* ratio of ~ 0.1 . The density, thermal conductivity, and mechanical properties were then compared with theoretical calculations performed using DFT methods for two stable structures: α - WB_2 -P6/mmm and ω - WB_2 -P6₃/mmc.

Keywords: transition metal borides, magnetron deposition, layer density, thermal conductivity, ab initio calculations.

3. Identyfikacja właściwości sprężystych kompozytu metalicznego AA2124+25%SiC na podstawie pomiarów rozkładów składowych odkształcenia przy wykorzystaniu techniki elektronicznej interferometrii plamkowej ESPI

Mateusz Kopec* (0000-0001-9565-3407)

Zbigniew L. Kowalewski (0000-0002-8128-0846)

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

*Autor korespondencyjny: mkopec@ippt.pan.pl

Badany materiał kompozytowy wzmocniony cząstkami węgla krzemu na osnowie stopu aluminium o symbolu AA2124 charakteryzuje się strukturalną niejednorodnością, stąd proces rozwoju uszkodzeń pod wpływem obciążeń zmiennych w zakresie zmęczenia będzie również niejednorodny. Dlatego zależność stałych sprężystości, modułu Younga i współczynnika Poissona badanego kompozytu metalicznego od kierunku obciążenia została zbadana i potwierdzona przy wykorzystaniu elektronicznej interferometrii plamkowej (ESPI) w trakcie zadawanych obciążeń ściskających i rozciągających.

Słowa kluczowe: ESPI, kompozyty, właściwości sprężyste.

DOI: <https://doi.org/10.24425/9788365550590.ch3>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Wstęp

Kompozyty na osnowie aluminium wzmocniane cząstkami węgla krzemu (SiC) reprezentują nowoczesną grupę materiałów, które łączą właściwości aluminium z wyjątkową twardością i wytrzymałością węgla krzemu [1]. Aluminium, jako metal o niskiej gęstości i dobrej przewodności cieplnej oraz elektrycznej, jest szeroko stosowane w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i wielu innych dziedzinach. Jednak jego wytrzymałość mechaniczna i odporność na zużycie są ograniczone. Dodanie cząstek SiC do matrycy aluminiowej znacząco poprawia te właściwości, tworząc kompozyty, które oferują doskonały stosunek wytrzymałości

do wagi, zwiększoną twardość oraz lepszą odporność na ścieranie i korozję. Te zaawansowane materiały kompozytowe znajdują zastosowanie w wielu krytycznych aplikacjach, takich jak komponenty silników samochodowych, części konstrukcyjne samolotów, a także w produkcji sprzętu sportowego i elektroniki. Kluczową zaletą kompozytów aluminiowo-krzemowych jest ich zdolność do pracy w wysokich temperaturach i trudnych warunkach eksploatacyjnych, co czyni je atrakcyjnymi dla przemysłu poszukującego lekkich, ale wytrzymałych materiałów [1].

Twarde cząsteczki niemetalicznych wtrąceń węgla krzemu stanowią naturalną przeszkodę ruchu dyslokacji i w ten sposób powodują dodatkowe wzmocnienie odkształceniowe w zakresie plastycznym w porównaniu do wzmocnienia aluminiowej osnowy kompozytu. Uwidacznia się to innym przebiegiem krzywej naprężenie–odkształcenie, które jest zależne od procentowej zawartości fazy twardej wtrąceń SiC [2, 3]. Jednym z głównych wyzwań związanych z kompozytami na osnowie aluminium wzmocnianymi cząstkami węgla krzemu (Al/SiC) jest problem niejednorodności. Niejednorodność odnosi się do nierównomiernego rozkładu cząstek wzmocniających (SiC) w matrycy aluminiowej, co może znacząco wpłynąć na właściwości mechaniczne kompozytu. Wyraźna niesymetryczność właściwości sprężystych tych kompozytów uwidoczniła w badaniach zmęczenia [2–4] dzięki pełnej rejestracji kolejnych pętli obciążenia od pierwszego cyklu stanowiła motywację przeprowadzenia dodatkowej analizy właściwości sprężystych badanego kompozytu metalicznego w zakresie ściskania i rozciągania na podstawie rozkładów składowych odkształcenia zarejestrowanych techniką elektronicznej interferometrii plamkowej (ESPI – *electronic speckle pattern interferometry*).

Struktura metalograficzna badanych kompozytów metalicznych uwidoczniła w badaniach mikroskopowych wskazuje na tworzenie się w procesie wytwórczym obszarów milimetrowej wielkości o różnej zawartości procentowej twardej wtrąceń węgla krzemu [4]. Właściwości mechaniczne kompozytów metalicznych tego typu będą zależne nie tylko od procentowej zawartości twardej wtrąceń węgla krzemu w całej objętości materiału, ale również od wzajemnego oddziaływania sąsiadujących obszarów o różnej zawartości twardej wtrąceń i tym samym o różnych właściwościach wytrzymałościowych [5]. Ten dodatkowy mechanizm oddziałujący na właściwości mechaniczne badanych kompozytów metalicznych jest zależny od pola naprężenia, a więc jego wpływ będzie inny przy obciążeniach rozciągających, a inny przy obciążeniach ściskających. Tym samym właściwości sprężyste badanych kompozytów będą zależne od kierunku obciążenia. Zmiany składowych odkształcenia w obszarach o różnej zawartości twardej wtrąceń mogą być uwidocznione tylko za pomocą polowych technik pomiaru odkształcenia umożliwiającymi pomiary rozkładów odkształcenia w całym obszarze próbki. Z wielu technik interferometrycznych i korelacji obrazów intensywnie rozwijanych współcześnie, to elektroniczna interferometria plamkowa jest szczególnie przydatna do tego celu ze względu na dobrą rozdzielczość odkształ-

czenia. ESPI stanowi zaawansowaną technikę optyczną stosowaną w badaniach mechanicznych, która umożliwia bezkontaktowe i bardzo dokładne pomiary deformacji oraz przemieszczeń na powierzchni obiektów. Wykorzystuje zjawisko interferencji światła lasera rozproszonego od powierzchni badanego obiektu do tworzenia plamkowych obrazów interferencyjnych, które są analizowane w celu uzyskania informacji o przemieszczeniach. ESPI umożliwia dokładne pomiary małych przemieszczeń i deformacji na powierzchni obiektu pod wpływem obciążeń mechanicznych. Jest to szczególnie przydatne w badaniach wytrzymałości materiałów i struktur, gdzie wymagane są bardzo dokładne pomiary. Biorąc pod uwagę potencjalne możliwości tej techniki, w pracy podjęto próbę identyfikacji właściwości sprężystych kompozytu metalicznego AA2124+25%SiC na podstawie pomiarów rozkładów składowych odkształcenia w trakcie rozciągania i ściskania. Sprężystość kompozytów odnosi się do zdolności tych materiałów do odzyskiwania swojego kształtu po usunięciu obciążenia, a ich właściwości sprężyste są wynikiem synergii pomiędzy składnikami osnową (najczęściej polimerową, metalową lub ceramiczną) a wzmocnieniem (zazwyczaj włóknistym, takim jak włókna szklane, węglowe lub aramidowe). Właściwości sprężyste kompozytów są anizotropowe, co oznacza, że zależą od kierunku, w którym są badane, w przeciwieństwie do izotropowych materiałów jednorodnych, jak np. metale. Kluczową rolę odgrywa tu układ i proporcja wzmocnień, które mogą być jednoosiowe, wieloosiowe lub losowo rozmieszczone. Moduł sprężystości kompozytu (mówiący o jego sztywności) jest zazwyczaj obliczany przy użyciu zasad mieszania, uwzględniając udział objętościowy włókien oraz osnowy, jak i ich indywidualne moduły sprężystości. Ze względu na złożoność struktury, kompozyty mogą wykazywać wysoką wytrzymałość wzdłuż kierunku włókien, ale mniejszą w kierunkach poprzecznych, co wymaga specjalnych metod analizy i projektowania, takich jak teoria laminatów lub zaawansowane modele numeryczne (np. metoda elementów skończonych). W praktyce wybór odpowiednich proporcji oraz rodzaju komponentów pozwala na uzyskanie materiałów o pożądanych właściwościach mechanicznych, takich jak wysoka wytrzymałość, niska masa czy zdolność tłumienia drgań.

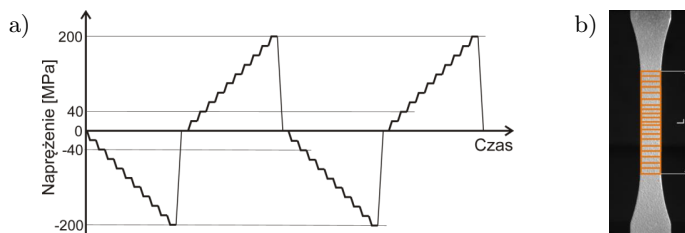
ESPI ma swoje ograniczenia, zwłaszcza w kontekście analizy materiałów o dużej niejednorodności. Metoda ta, opierająca się na interferometrii i analizie zmian w rozpraszaniu światła na powierzchni badanego obiektu, jest bardzo czuła na drobne przemieszczenia i odkształcenia, co sprawia, że doskonale nadaje się do analizy materiałów jednorodnych i powierzchni gładkich. Jednak w przypadku materiałów niejednorodnych, takich jak kompozyty czy materiały o złożonej strukturze ziarnistej, rozproszenie światła może być nieregularne, co utrudnia precyzyjne mapowanie deformacji. Dodatkowo duże różnice w lokalnych właściwościach mechanicznych (np. różna sztywność w miejscach osnowy i wzmocnień) mogą prowadzić do zakłóceń interferometrycznych, co wpływa na dokładność pomiarów. Z tego względu ESPI może wymagać specjalnych metod przygotowania próbki lub zaawansowanego przetwarzania danych, aby uzyskać wiary-

godne wyniki w przypadku materiałów o dużej niejednorodności. Niemniej jednak ESPI z powodzeniem jest wykorzystywane do pomiarów właściwości sprężystych kompozytów. Odistev [6] wykazał, że metoda ESPI może być zastosowana do pomiarów sprężystości kompozytów szklano-epoksydowych. Laminat składał się z 20 warstw tkaniny szklanej jako materiału wzmacniającego i żywicy epoksydowej jako matrycy. Autor podkreślił, że uzyskane wyniki mają znaczenie praktyczne, w szczególności w oszacowaniu żywotności elementów wykorzystywanych w lotnictwie. Kumar i współautorzy [7] zaproponowali cyfrową interferometrię plamkową (DSPI – *digital speckle pattern interferometry*) do pomiaru właściwości mechanicznych/sprężystych i termicznych tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknami (FRP – *fibre reinforced polymers*). Technika cyfrowej interferometrii plamkowej, będącej odmianą ESPI, została z powodzeniem użyta do scharakteryzowania stałych materiałowych (współczynnika Poissona i modułu Younga) materiału kompozytowego. Konnerth i współautorzy [8] wykorzystali ESPI do pomiarów modułu sprężystości i współczynnika Poissona siedmiu różnych polimerów, często stosowanych jako kleje do drewna i/lub polimery matrycowe w kompozytach wzmacnianych włóknami drzewnymi i naturalnymi. Odkształcenie próbki podczas próby jednoosiowego rozciągania mierzono za pomocą mechanicznego ekstensometru i ESPI. Wyniki obu metod wykazują doskonałą korelację dla modułu sprężystości.

Biorąc pod uwagę potencjalne możliwości systemu ESPI w efektywnym badaniu właściwości sprężystych kompozytów, zdecydowano się wykorzystać tę metodę do pomiaru współczynnika Poissona i modułu Younga kompozytu metalicznego AA2124+25%SiC.

2. Materiały i metody badawcze

Materiałem przeznaczonym do badań był kompozyt metaliczno-ceramiczny (MMC) na bazie stopu aluminium AA2124 wzmacniany 25% zawartością wagową cząstek SiC o średniej wielkości cząstek zbrojenia około 3 μm . Podczas produkcji MMC, proszki metali i cząstki SiC poddano mieszaniu o wysokiej energii, zagęszczeniu izostatycznemu na gorąco, kuciu i obróbce cieplnej T6. Badania właściwości sprężystych przy ściskaniu i rozciąganiu przeprowadzono według schematu (rys. 1a) na próbce wioselkowej (rys. 1b). Cała seria próbek była przeznaczona do badań zmęczeniowych. Próbkę obciążano do uzyskania naprężenia osiowego równego 200 MPa w dziesięciu etapach co 20 MPa. Pierwszy pomiar wykonano przy ściskaniu, drugi przy rozciąganiu, a w dwóch następnych etapach powtórzono pomiary przy ściskaniu i rozciąganiu (rys. 1a). W każdym etapie obciążenia co 20 MPa wykonywano zdjęcia dla wyznaczenia rozkładów przemieszczenia wzdłuż długości i szerokości próbki na jej powierzchni w obszarze określonym ramką o największej długości L na rysunku 1b. Po zakończeniu cyklu pomiarowego można uruchomić procedurę obliczeniową programu Istra dla każdego



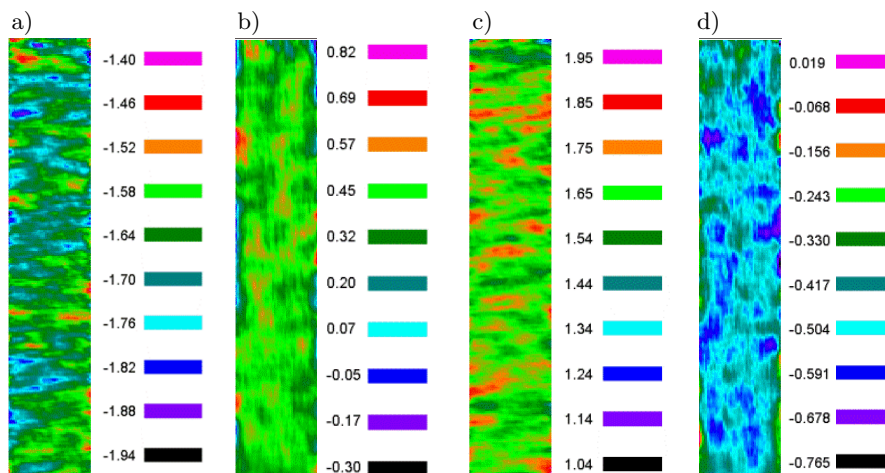
Rysunek 1. Schemat czterech cykli obciążenia przy badaniu zachowania się kompozytu w zakresie sprężystym (a); zdjęcie próbki z ramką pomiarową (b).

z etapów, w których wykonano zdjęcia. Program wyznacza kolejno rozkłady składowych przemieszczenia u_y i u_x w obszarze pomiarowym, rozkłady składowych odkształcenia ε_y i ε_x w obszarze pomiarowym i w miarę potrzeby rozkłady składowych naprężenia dla stanu sprężystego. W niniejszej analizie wykonano obliczenia dla dwóch etapów zdjęciowych, przy -40 MPa i -200 MPa i odpowiednio przy $+40$ MPa i $+200$ MPa dla uchwycenia nieliniowości sprężystego zachowania całej próbki w wyniku nieliniowych oddziaływań sąsiadujących obszarów o różnej zawartości twardych wtrąceń. Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS 858, pomiary ESPI wykonano zaś za pomocą Systemu Dantec Dynamics Q100 ESPI.

3. Wyniki

Program Istra tworzy trójwymiarowe rozkłady składowych przemieszczenia i odkształcenia obrazujące jakościowo niejednorodności materiałowe, ale trudne do wykorzystania w analizie ilościowej. Powstałe na tej podstawie mapy rozkładów składowych odkształcenia w postaci pokazanej przykładowo na rysunku 2a dla drugiego ściskania dla składowej ε_y , na rysunku 2b dla drugiego ściskania dla składowej ε_x , na rysunku 2c dla drugiego rozciągania dla składowej ε_y i na rysunku 2d dla drugiego rozciągania dla składowej ε_x , można odnosić do rozmiarów niejednorodności materiałowej związanej z obszarami o różnej zawartości węgla krzem. Wartości składowych odkształcenia odnoszą się do naprężenia wzdłuż osi próbki równego -200 MPa i $+200$ MPa, odpowiednio dla ściskania i rozciągania.

Różnice wartości poszczególnych składowych odkształcenia wzdłuż długości w środku próbki pokazano na rysunku 3a dla składowej ε_y w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa i odpowiednio na rysunku 3b dla składowej ε_x w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa. Analogiczne rozkłady składowej ε_y w drugim ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa pokazano na rysunku 3c i odpowiednio na rysunku 3d dla składowej ε_x w drugim ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa. Analogiczne

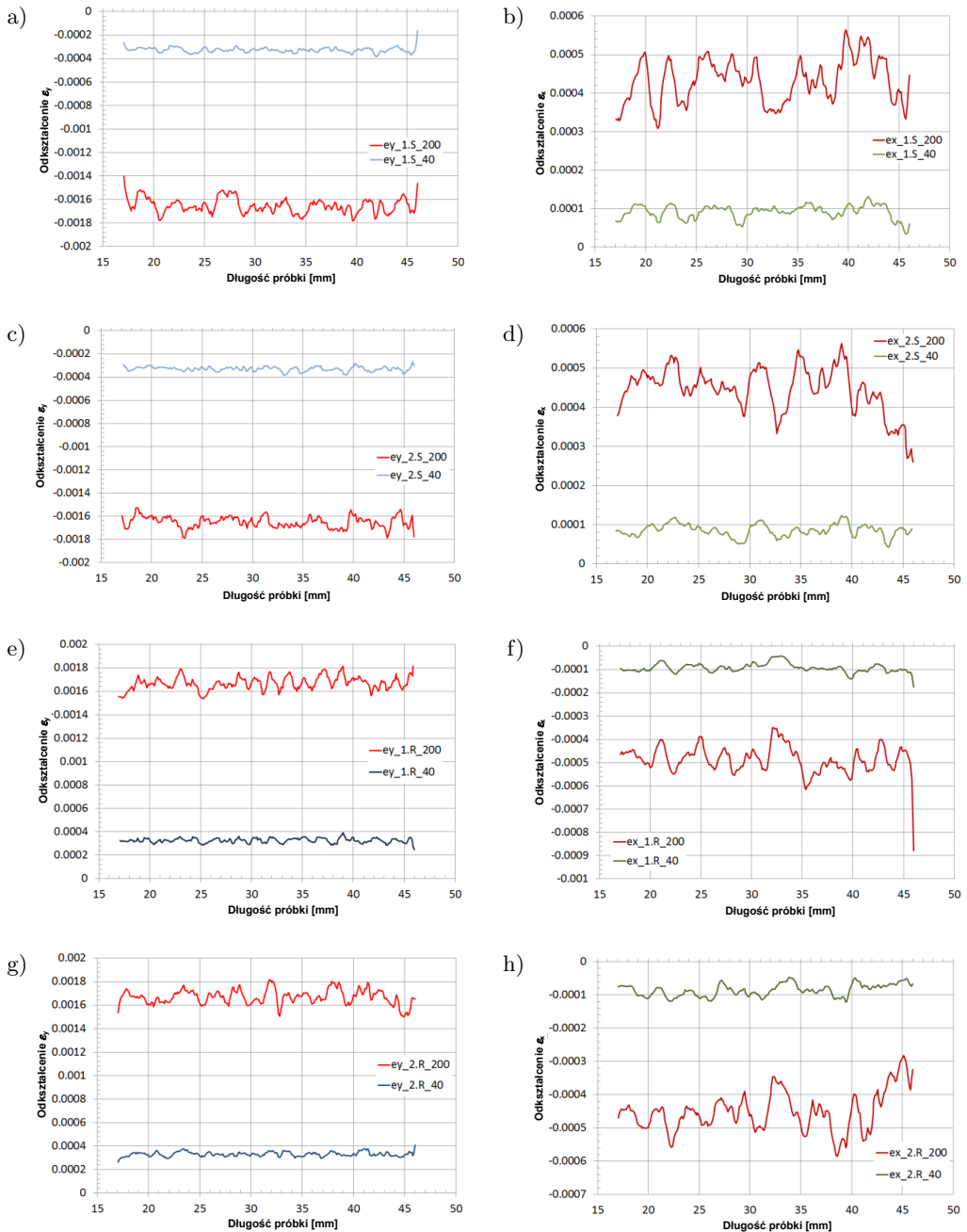


Rysunek 2. Mapy rozkładu składowych ε_y (a) oraz ε_x (b) dla drugiego ściskania oraz ε_y (c) i ε_x (d) dla drugiego rozciągania.

ne rozkłady składowej ε_y w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa pokazano na rysunku 3e i odpowiednio na rysunku 3f dla składowej ε_x w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa, oraz odpowiednio dla drugiego rozciągania pokazano te rozkłady na rysunku 3g dla składowej ε_y i na rysunku 3h dla składowej ε_x . Liniowy rozmiar obszarów najsłabszych o największej wartości odkształcenia i obszarów najmocniejszych o najmniejszej wartości odkształcenia wynika bezpośrednio z odległości pomiędzy kolejnymi pikami na wykresach rysunku 3. Średni rozmiar tych sąsiadujących obszarów jest rzędu 1 do 2 mm. Wartość ta jest dobrze potwierdzona dla obu kierunków obciążenia zarówno przy naprężeniu 40 MPa, jak i przy naprężeniu 200 MPa.

Wykresy rozkładów obu składowych odkształcenia wzdłuż osi próbki w jej środku pokazane na powyższych rysunkach są tylko ilustracją zmienności tych składowych wynikających z niejednorodności właściwości mechanicznych materiału w jego różnych miejscach. Tym niemniej jest to dobra ilustracja zakresu zmienności samych składowych odkształcenia i bezpośrednio z nich wyliczanych stałych sprężystości, modułu Younga obliczanego jako iloraz stały dla całej próbki naprężenia osiowego σ_y do składowej odkształcenia ε_y w danym miejscu próbki oraz współczynnika Poissona obliczanego jako wartość bezwzględna ilorazu składowej odkształcenia ε_x do składowej odkształcenia ε_y w danym miejscu próbki. Wykresy te umożliwiają też ocenę powtarzalności pomiarów poprzez bezpośrednie nałożenie analogicznych wykresów dla pomiarów z pierwszego i drugiego obciążenia przy tej samej wartości naprężenia osiowego.

Dobra zgodność w obu przypadkach zarówno w odniesieniu do średnich i ekstremalnych wartości odkształcenia, jak i odległości pomiędzy kolejnymi pikami odkształcenia określającej rozmiar obszaru o zróżnicowanej niejednorodności po-



Rysunek 3. Rozkład składowych: ϵ_y (a) i ϵ_x (b) w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa, ϵ_y (c) i ϵ_x (d) w drugim ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa, ϵ_y (e) i ϵ_x (f) w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu 40 MPa i 200 MPa, oraz ϵ_y (g) i ϵ_x (h) w drugim rozciąganiu przy naprężeniu 40 MPa i 200 MPa.

twierdza zasadność wykorzystania techniki elektronicznej interferometrii plamkowej do analizy właściwości sprężystych badanego kompozytu metalicznego.

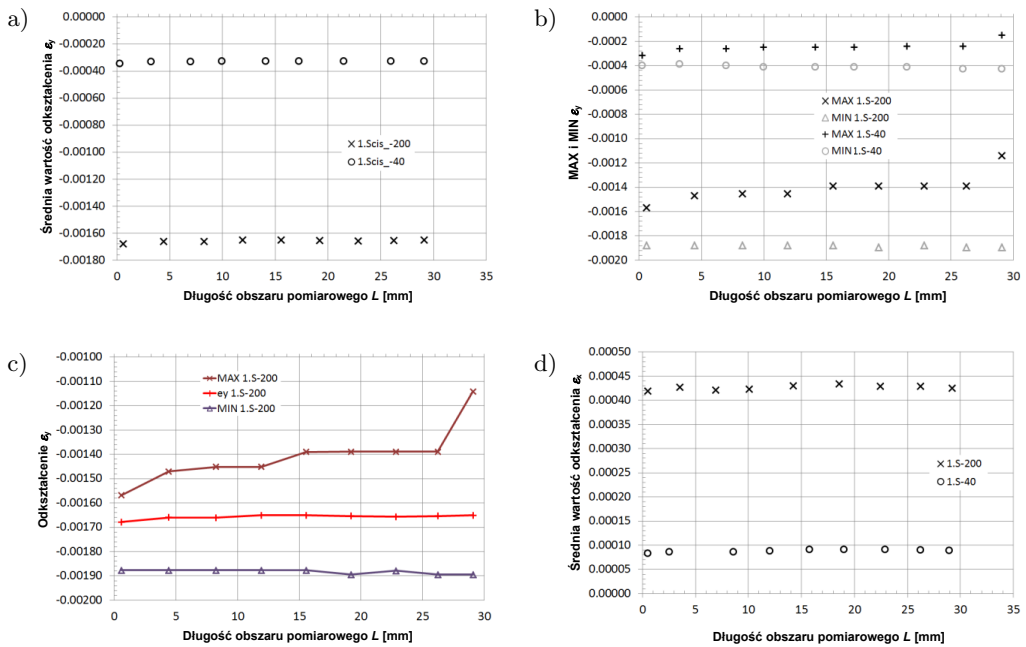
4. Dyskusja

Wykresy rozkładów składowych odkształcenia wzdłuż określonych linii próbki są tylko ilustracją zmienności mierzonych wielkości w rozpatrywanym przekroju. Liczbowa ocena właściwości sprężystych, a zwłaszcza ich różnice w zależności od kierunku obciążenia powinny uwzględniać cały obszar pomiarowy próbki określony przez szerokość i długość zdefiniowanej ramki pomiarowej zaznaczonej na rysunku 1b. Analizę właściwości sprężystych zdefiniowanych przez moduł Younga i współczynnik Poissona przeprowadzono na podstawie dostępnej w programie Istra funkcji wyznaczania wartości średniej, maksymalnej i minimalnej w zdefiniowanym obszarze ramki pomiarowej. Przyjęto dziesięć takich obszarów o szerokości równej szerokości pierwotnej ramki pomiarowej zdefiniowanej przed wykonaniem serii zdjęć i o stopniowo zmniejszanej długości z obu stron próbki, poczynając od długości ramki pierwotnej do długości ramki bliskiej zeru, co odpowiada przekrojowi w środku próbki. Przyjęte dziesięć ramek obszaru pomiarowego zilustrowano na rysunku 1b. Dla każdego obszaru wyznaczano wartości średnią, maksymalną i minimalną dla dwóch składowych odkształcenia, czynnej składowej odkształcenia ε_y i składowej odkształcenia poprzecznego ε_x wynikającej ze skurczu (przy rozciąganiu) lub powiększenia (przy ściskaniu) poprzecznego. Z wyznaczonych z programu Istra liczbowych wartości wyznaczono średnie wartości modułu Younga ze średnich wartości czynnej składowej odkształcenia i średnie wartości współczynnika Poissona. Zależność średniej składowej odkształcenia ε_y dla dwóch wartości naprężenia ściskającego w pierwszym cyklu obciążenia przedstawiono jako funkcję długości obszaru pomiarowego na rysunku 4a. Maksymalne i minimalne wartości składowej odkształcenia ε_y dla dwóch wartości naprężenia ściskającego w pierwszym cyklu obciążenia przedstawiono jako funkcję długości obszaru pomiarowego na rysunku 4b. Wartość średnia wykazuje stałość niezależnie od długości obszaru pomiarowego, wartości maksymalne i minimalne wykazują zmiany dla największego i najmniejszego obszaru pomiarowego.

Zbiorcze dane dla składowej odkształcenia ε_y pokazano w powiększonej skali na rysunku 4c, a na rysunku 4d przedstawiono średnie wartości składowej odkształcenia ε_x jako funkcji długości obszaru pomiarowego przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa dla pierwszego cyklu obciążenia przy ściskaniu.

Maksymalne i minimalne wartości składowych odkształcenia wykorzystano do wyznaczenia liczbowego parametru względnej rozpiętości składowej odkształcenia ε_y i odpowiednio ε_x w przyjętym obszarze pomiarowym:

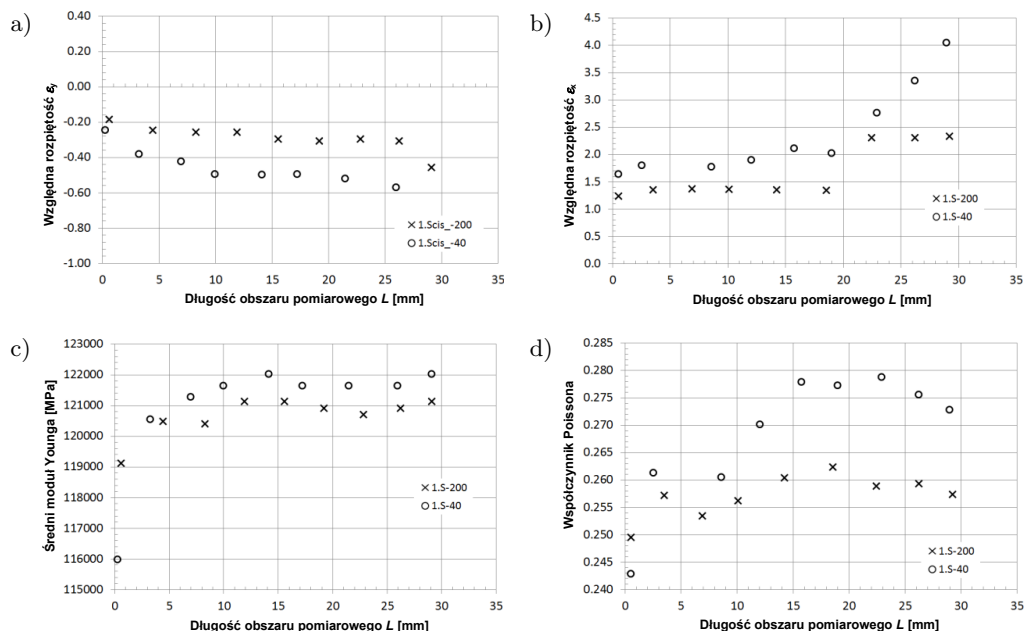
$$R_{\varepsilon_y} = \frac{\varepsilon_y^{\max} - \varepsilon_y^{\min}}{\varepsilon_y^{\text{śr}}}. \quad (1)$$



Rysunek 4. Średnie wartości składowej ε_y (a) oraz maksymalne i minimalne wartości składowej ε_y (b) w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa; średnie, maksymalne i minimalne wartości składowej ε_y w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -200 MPa (c), oraz średnie wartości składowej ε_x w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa (d).

Względna rozpiętość składowej odkształcenia ε_x jest zdefiniowana analogicznie, a ich graficzny obraz jako funkcji długości przyjętego obszaru pomiarowego przedstawiono na rysunkach 5a i 5b. Wartości średniego modułu sprężystości jako funkcji długości obszaru pomiarowego w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa przedstawiono na rysunku 5c. Uwypuklenie skali modułu Younga uwidacznia zależność od długości obszaru pomiarowego, zwłaszcza przy zmniejszaniu obszaru pomiarowego, jak i większe wartości modułu sprężystości przy mniejszym naprężeniu, co wskazuje na nieliniową sprężystość. Współczynnik Poissona pokazany na rysunku 5d jako funkcja długości obszaru pomiarowego w cyklu pierwszego ściskania również wykazuje zależność od długości obszaru pomiarowego i większe wartości dla mniejszego naprężenia ściskającego, co potwierdza wniosek o nieliniowości właściwości sprężystych.

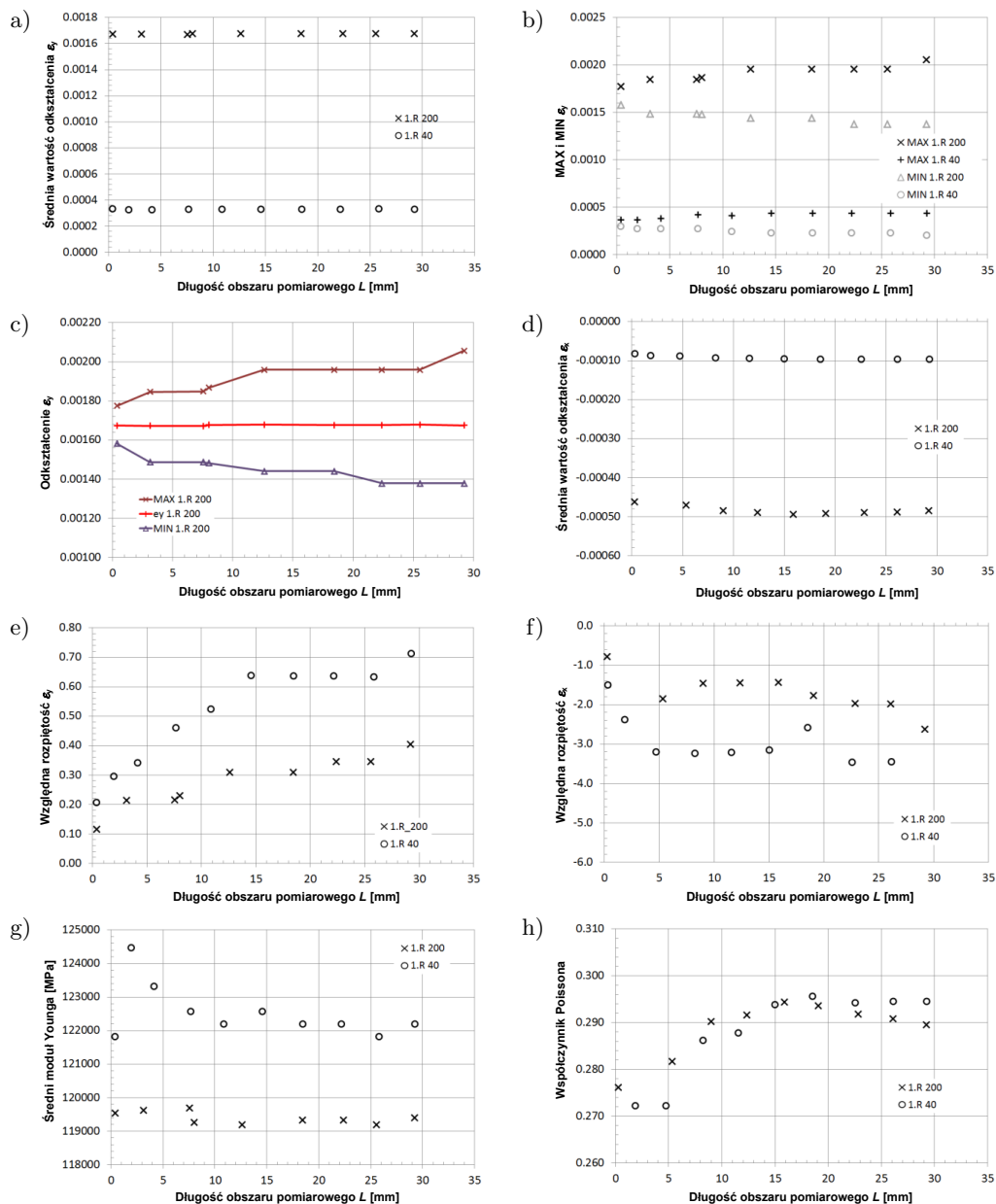
Zależność średniej składowej odkształcenia ε_y dla dwóch wartości naprężenia rozciągającego w pierwszym cyklu rozciągania przedstawiono jako funkcję długości obszaru pomiarowego na rysunku 6a. Maksymalne i minimalne wartości składowej odkształcenia ε_y dla dwóch wartości naprężenia rozciągającego w pierwszym cyklu obciążenia przedstawiono jako funkcję długości obszaru pomiarowego na rysunku 6b. Wartość średnia wykazuje stałość niezależnie od długości obszaru



Rysunek 5. Względna rozpiętość składowej ε_y (a) oraz ε_x (b) w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa; średnia wartość modułu Younga (c) oraz współczynnika Poissona (d) jako funkcja długości obszaru pomiarowego w pierwszym ściskaniu przy naprężeniu -40 MPa i -200 MPa.

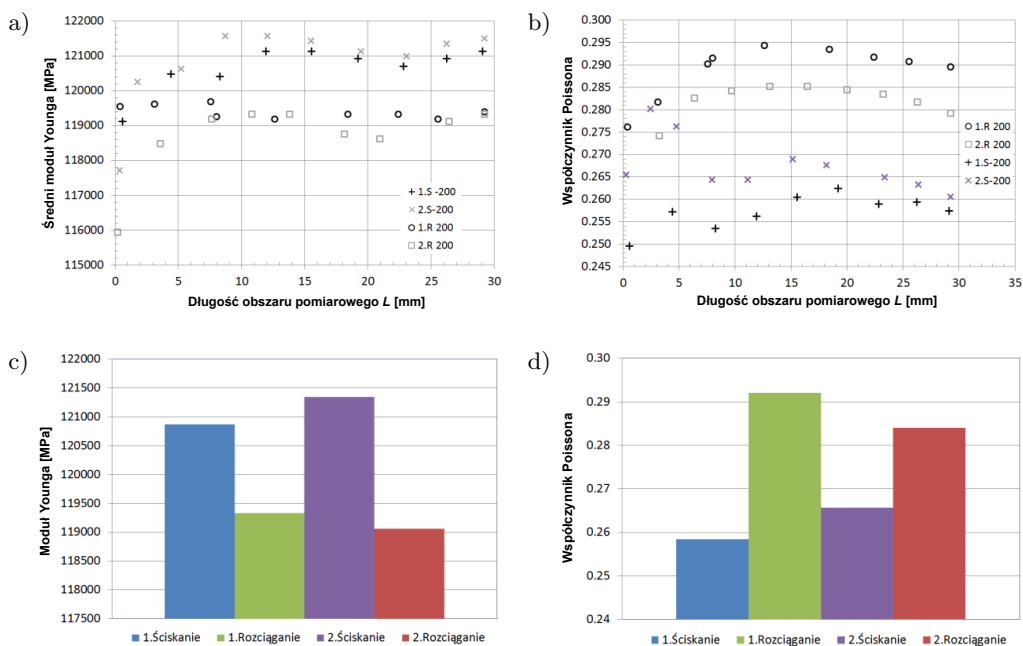
pomiarowego, wartości maksymalne i minimalne wykazują zmiany dla największego i najmniejszego obszaru pomiarowego. Taką samą zależność zaobserwowano również w cyklu ściskania. Zbiorcze dane dla składowej odkształcenia ε_y pokazano w powiększonej skali na rysunku 6c, a na rysunku 6d przedstawiono średnie wartości składowej odkształcenia ε_x jako funkcji długości obszaru pomiarowego przy naprężeniu $+40$ MPa i $+200$ MPa dla pierwszego cyklu obciążenia przy rozciąganiu.

Względną rozpiętość składowej odkształcenia ε_y oraz składowej odkształcenia ε_x jako funkcje długości przyjętego obszaru pomiarowego przedstawiono na rysunkach 6e i 6f dla pierwszego rozciągania przy naprężeniu osiowym równym $+40$ MPa i $+200$ MPa. Wartości średniego modułu u sprężystości jako funkcji długości obszaru pomiarowego w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu $+40$ MPa i $+200$ MPa przedstawiono na rysunku 6g. Uwypuklenie skali modułu Younga uwidacznia zależność od długości obszaru pomiarowego, zwłaszcza zmniejszaniu obszaru pomiarowego, jak i większe wartości modułu sprężystości przy mniejszym naprężeniu, co wskazuje na nieliniową sprężystość. Współczynnik Poissona pokazany na rysunku 6h jako funkcja długości obszaru pomiarowego w cyklu pierwszego rozciągania również wykazuje zależność od długości obszaru pomiarowego i prawie jednakowe wartości dla obu wartości naprężenia rozciągającego.



Rysunek 6. Średnie (a) oraz maksymalne i minimalne (b) wartości składowej ϵ_y w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa; średnie, maksymalne i minimalne wartości składowej ϵ_y w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +200 MPa (c); średnie, maksymalne i minimalne wartości składowej ϵ_x w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa (d); względna rozpiętość składowej ϵ_y (e) oraz ϵ_x (f) w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa; średnia wartość modułu Younga (g) oraz współczynnika Poissona (h) jako funkcja długości obszaru pomiarowego w pierwszym rozciąganiu przy naprężeniu +40 MPa i +200 MPa.

Porównując wartości modułu Younga i współczynnika Poissona przy ściskaniu (rys. 5) z wartościami otrzymanymi przy rozciąganiu (rys. 6), należy podkreślić większą różnicę modułów sprężystości dla mniejszego i większego naprężenia przy rozciąganiu w porównaniu do ściskania i odwrotny efekt w odniesieniu do współczynnika Poissona – większe różnice w zależności od naprężenia przy ściskaniu w porównaniu do rozciągania. Zestawienie wyników średniego modułu sprężystości jako funkcji długości obszaru pomiarowego dla dwóch cykli obciążeń ściskających i dwóch cykli obciążeń rozciągających przedstawiono na rysunku 7a. Różnice w kolejnych cyklach ściskania są nieznaczne, podobnie nieznaczne są różnice dwóch pomiarów przy rozciąganiu. Średnie wartości obliczone dla środkowego zakresu długości obszaru pomiarowego (od 10 do 25 mm) są większe przy ściskaniu w porównaniu do wartości przy rozciąganiu. Zmiana współczynnika Poissona przedstawiona na rysunku 7b jako funkcja długości obszaru pomiarowego wyznaczona dla dwóch pomiarów przy rozciąganiu i dla dwóch pomiarów przy ściskaniu wykazuje wprawdzie większe różnice w kolejnych pomiarach dla tego samego kierunku obciążenia, ale i tak wniosek końcowy o wyższych wartościach współczynnika Poissona przy rozciąganiu w porównaniu do ściskania nie budzi wątpliwości. Średnie wartości modułu sprężystości obliczone dla środkowej części długości obszaru pomiarowego w zakresie od 10 mm do 25 mm przedsta-



Rysunek 7. Zmiana modułu sprężystości (a) oraz współczynnika Poissona (b) jako funkcja długości obszaru pomiarowego wyznaczona w dwóch cyklach obciążeń ściskających i rozciągających; wartości modułu sprężystości (c) oraz współczynnika Poissona (d) ze średniej długości obszaru pomiarowego wyznaczona w dwóch cyklach obciążeń ściskających i rozciągających.

wiono na rysunku 7c dla kolejnych cykli pierwszego ściskania i rozciągania oraz dla drugiego ściskania i rozciągania. Zależności modułu sprężystości od kierunku obciążenia jest niewielka, ale dwa kolejne pomiary wyraźnie wskazują na wyższy moduł sprężystości przy ściskaniu w porównaniu do rozciągania. Średnie wartości współczynnika Poissona pokazane na rysunku 7d wykazują większe różnice w kolejnych pomiarach przy tym samym kierunku obciążenia, ale również wykazują pewną różnicę w zależności od kierunku obciążenia. Współczynnik Poissona przy ściskaniu jest mniejszy niż przy rozciąganiu.

Zakres zastosowania wyników badań nad właściwościami sprężystymi materiałów kompozytowych z wykorzystaniem techniki ESPI obejmuje szerokie spektrum zaawansowanych konstrukcji inżynierskich, gdzie kluczowe są właściwości mechaniczne materiałów w trudnych warunkach pracy. Badania modułu Younga i współczynnika Poissona dla kompozytu AA2124+25%SiC znajdują zastosowanie w projektowaniu elementów konstrukcyjnych samolotów, samochodów i innych pojazdów, gdzie materiał jest poddawany zarówno rozciąganiu, jak i ściskaniu. Wiedza o zachowaniu się tych materiałów pod różnymi obciążeniami pozwala na przewidywanie ich trwałości, co jest kluczowe przy optymalizacji wydajności i bezpieczeństwa konstrukcji. Na przykład w przemyśle lotniczym, poprawa wytrzymałości materiałów kompozytowych przy zmniejszeniu ich wagi może prowadzić do zwiększenia efektywności paliwowej samolotów. Również w motoryzacji takie badania umożliwiają projektowanie bardziej niezawodnych i lekkich komponentów, co przekłada się na poprawę osiągnięć pojazdów. Wyniki badań sprężystości mają szczególne znaczenie przy tworzeniu elementów poddawanych zmiennym obciążeniom, takich jak struktury nośne czy komponenty pracujące w wysokiej temperaturze.

Długoterminowa trwałość kompozytu AA2124+25%SiC zależy od złożonej interakcji między jego właściwościami sprężystymi, które są anizotropowe i zmienne w zależności od obciążeń. Badania wykazały wyższy moduł Younga przy ściskaniu w porównaniu do rozciągania, co sugeruje, że materiał lepiej znosi obciążenia ściskające, a mniejsze wartości współczynnika Poissona przy ściskaniu potwierdzają tę większą odporność na deformacje. Nieliniowe zmiany sprężystości mogą jednak prowadzić do nierównomiernego rozwoju uszkodzeń, zwłaszcza przy zmiennych cyklach obciążeniowych, co wpływa na trwałość materiału.

Wyższy moduł Younga przy ściskaniu oznacza, że kompozyt może lepiej wytrzymywać cykliczne obciążenia ściskające, co z kolei minimalizuje ryzyko przedwczesnych pęknięć lub uszkodzeń mechanicznych w tych warunkach. Jednakże wyższe wartości współczynnika Poissona przy rozciąganiu sugerują, że pod obciążeniami rozciągającymi kompozyt może być bardziej podatny na odkształcenia poprzeczne, co może sprzyjać powstawaniu mikropęknięć.

Pod kątem zmęczenia różnice te mają duże znaczenie. W miejscach o większej podatności na odkształcenia, jak obszary z wyższym współczynnikiem Poissona, mogą rozwijać się mikropęknięcia, które prowadzą do degradacji

materiału. Wraz z liczbą cykli obciążeń, nierównomierne naprężenia mogą powodować lokalne koncentracje naprężenia, co przyspiesza procesy zmęczeniowe i degradacyjne. Tym samym, aby zwiększyć trwałość, należy uwzględnić te właściwości przy projektowaniu elementów z tego materiału, szczególnie w zastosowaniach, gdzie występują cykliczne obciążenia lub znaczne różnice w naprężeniu ściskających i rozciągających.

W długoterminowej eksploatacji, szczególnie w środowiskach o zmiennych warunkach klimatycznych czy obciążeniowych, nieliniowość sprężystości może prowadzić do niespodziewanych uszkodzeń. Szczególną uwagę należy zwrócić na projektowanie komponentów narażonych na powtarzalne obciążenia dynamiczne, np. w lotnictwie, gdzie różnice w sprężystości mogą skutkować nierównomiernym zużyciem poszczególnych partii materiału.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- Wyniki rozkładów składowych odkształcenia są ilustracją zmienności mierzonych wartości w badanym materiale.
- Moduł Younga i współczynnik Poissona zależą od długości obszaru pomiarowego próbki.
- Zmniejszanie obszaru pomiarowego powoduje większe różnice w zmierzonych wartościach sprężystości.
- Zależność stałych sprężystości, modułu Younga i współczynnika Poissona badanego kompozytu metalicznego AA2124+25%SiC od kierunku obciążenia została potwierdzona przy wykorzystaniu elektronicznej interferometrii plamkowej ESPI. Wartości te wynosiły odpowiednio 121 GPa ($\pm 0,5$ GPa) i 0,26 ($\pm 0,005$) przy ściskaniu i 119 GPa ($\pm 0,2$ GPa) i 0,28 ($\pm 0,005$) przy rozciąganiu.
- Zaobserwowano większą różnicę modułów sprężystości dla mniejszego i większego naprężenia przy rozciąganiu w porównaniu do ściskania i odwrotny efekt w odniesieniu do współczynnika Poissona – większe różnice w zależności od naprężenia przy ściskaniu w porównaniu do rozciągania.

Literatura

1. U. Aybarc, D. Dispinar, M.O. Seydibeyoglu, Aluminum metal matrix composites with SiC, Al₂O₃ and Graphene – Review, *Archives of Foundry Engineering*, **18**, 2, 5–10, 2018, doi: <https://doi.org/10.24425/122493>.
2. A. Rutecka, M. Kursa, K. Pietrzak, K. Kowalczyk-Gajewska, K. Makowska, M. Wyszowski, Damage evolution in AA2124/SiC metal matrix composites under tension

- with consecutive unloadings, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **20**, 4, 135, 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00134-x>.
3. A. Rutecka *et al.*, Damage development of Al/SiC metal matrix composite under fatigue, creep and monotonic loading conditions, *Procedia Engineering*, **10**, 1420–1425, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.236>.
 4. A. Rutecka, Z.L. Kowalewski, K. Makowska, K. Pietrzak, L. Dietrich, Fatigue damage of Al/SiC composites – Macroscopic and microscopic analysis, *Archives of Metallurgy and Materials*, **60**, 1, 101–105, 2015, doi: <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0016>.
 5. A. Rutecka, P. Grzywna, L. Dietrich, Damage detection of AA2124/SiC metal matrix composites using electronic speckle pattern interferometry, *Solid State Phenomena*, **240**, 122–127, 2015, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.240.122>.
 6. I.N. Odintsev, Investigation of elastic properties of composite materials with use of ESPI, *Materials Today: Proceedings*, **38**, 1919–1924, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.051>.
 7. M. Kumar, G.S. Khan, C. Shakher, Measurement of elastic and thermal properties of composite materials using digital speckle pattern interferometry, w: *Proceedings of SPIE 9660, SPECKLE 2015: VI International Conference on Speckle Metrology*, 966011, 2015, doi: <https://doi.org/10.1117/12.2196390>.
 8. J. Konnerth, W. Gindl, U. Müller, Elastic properties of adhesive polymers. I. Polymer films by means of electronic speckle pattern interferometry, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 6, 3936–3939, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/app.24434>.

Identification of the elastic properties of the AA2124+25%SiC metal composite based on measurements of the strain component distributions using the ESPI electronic speckle interferometry technique

The AA2124 composite, reinforced with silicon carbide particles, exhibits inherent heterogeneity, which leads to a similarly heterogeneous process of damage development under cyclic loading. Consequently, the relationship between the elastic constants – modulus of elasticity and Poisson's ratio – and the loading direction in the tested metal composite was investigated and confirmed through the use of electronic speckle pattern interferometry (ESPI) under both compressive and tensile loads.

Keywords: ESPI, composites, elastic properties.

4. Wieloskalowa analiza kompozytów cementowych

Iwona Pokorska^{1,2*} (0000-0003-4262-0315)

Mariusz Poński¹ (0000-0002-5173-0930)

Tadeusz Burczyński¹ (0000-0001-9083-3003)

¹ Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

² Politechnika Częstochowska, Częstochowa

*Autor korespondencyjny: ipokorsk@ippt.pan.pl

Niniejsza praca jest poświęcona modelowaniu wieloskalowemu kompozytów cementowych. Konieczność takiego podejścia wynika ze złożonej i niejednorodnej struktury wewnętrznej tych materiałów. W pracy opracowano model wieloskalowy kompozytu cementowego oraz przedstawiono wyniki symulacji komputerowych dla przyjętych parametrów mikrostruktury kompozytu, co pozwala na dokładniejszą analizę jego właściwości mechanicznych i strukturalnych.

Słowa kluczowe: modelowanie wieloskalowe, analiza niejednorodności struktury kompozytu cementowego, symulacje komputerowe.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch4>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Wstęp

Kompozyty cementowe, w tym przede wszystkim beton, odgrywają kluczową rolę w sektorze budowlanym będąc najczęściej stosowanym materiałem konstrukcyjnym. Ich złożona struktura, wynikająca z interakcji materiałów składowych, takich jak: cement, kruszywo, woda oraz dodatki chemiczne, a także coraz powszechniej różnorodne materiały pucolanowe, sprawia, że przewidywanie ich właściwości mechanicznych i trwałości w różnych warunkach eksploatacyjnych stanowi wyzwanie dla inżynierów i naukowców, gdyż nawet pierwsze zarysowania czy pęknięcia mogą mieć miejsce we wczesnej fazie podczas twardnienia mieszanki betonowej [1]. Tradycyjne modele makroskopowe, choć użyteczne, często nie są wystarczająco dokładne, aby uwzględnić złożoną mikrostrukturę kompozytów cementowych, co prowadzi do rozbieżności pomiędzy wynikami

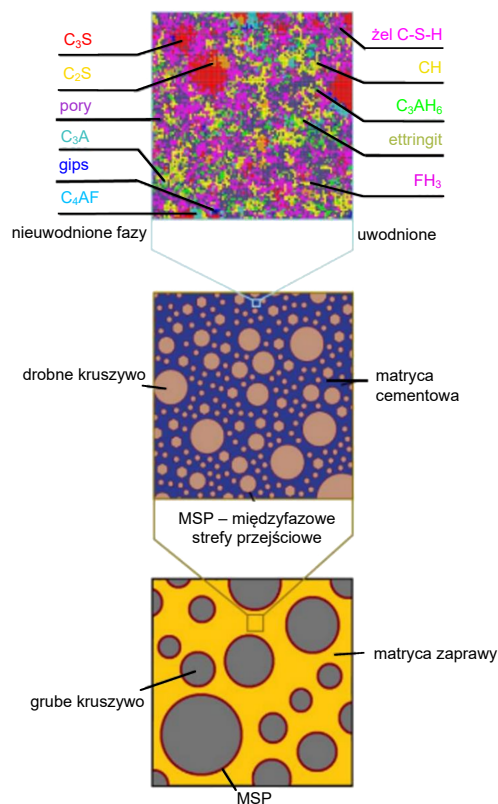
doświadczalnymi i numerycznymi. Dokładne przewidywanie właściwości betonu zależy w dużym stopniu od dobrego zrozumienia zachowania hydratyzowanego zaczynu cementowego (HCP – *hydrated cement paste*). Dlatego symulacja komputerowa i przewidywanie właściwości mechanicznych HCP stanowią główny temat badań numerycznych dotyczących materiałów o matrycy cementowej. Powszechnie przyjmuje się, że mikroskala jest kluczowa do badania HCP, ponieważ na tym poziomie można rozróżnić poszczególne składniki, takie jak uwodniony krzemian wapnia (CSH), wodorotlenek wapnia (CH), niehydratyzowane ziarna cementu oraz różnego rodzaju pory, które opisano w tabeli 1. Aby lepiej zrozumieć związek między mikrostrukturą a makroskopowymi właściwościami mechanicznymi, często stosuje się modele mechaniczne, które wykorzystują informacje o mikrostrukturze jako dane wejściowe. Takie modele są więc uważane za oparte na mikrostrukturze. Analiza modelu wieloskalowego [2] betonu opartego na mikrostrukturze próbek została wykorzystana w pracy [3], pozwalając na prognozowanie wysokodynamicznego wzrostu wytrzymałości betonu. Autorzy pracy przyjmując podejście wieloskalowego modelowania betonu [4], uzyskali bardziej precyzyjne określenie pojawienia się pęknięć niż to wykazują badania makroskopowe. W drugim podejściu autorzy stosują wieloskalową analizę termosprężystą nawierzchni betonowej nagrzewanej energią słoneczną. W ten sposób przeprowadzają analizę wrażliwości wewnętrznej wilgotności betonu do oceny ryzyka wystąpienia mikropęknięć. Natomiast w kolejnym przykładzie w analizie statyczno-wytrzymałościowej segmentowego pierścienia tulei betonowej wykazują, że również modelowanie wieloskalowe umożliwia bardziej wiarygodną ocenę powstania przemieszczeń i otworów rys w tym obszarze niż modele makroskopowe. Do zbadania nieliniowej odpowiedzi betonu przy pękaniu Chaudhuri [5] zastosował współbieżną metodę wieloskalową. W opisie mezoskopowym, wokół strefy pęknięcia betonu, uwzględniono liniowo sprężyste zachowanie się betonu dla kruszywa, natomiast dla matrycy cementowej zastosowano metodę pęknięć kohezyjnych. Obszar odległy od strefy pęknięcia został opisany w skali makro. Wykazano, że zastosowany model interfejsu ma istotny wpływ na wyniki końcowe. Do modelowania wykorzystano tu rozszerzoną metodę bezelementową Galerki-na. Podejście wieloskalowe dla fibrobetonu w celu określenia strefy kohezyjnej dla interfejsu kompozyt–beton zaproponował Palmieri i inni [6], przyjmując model mezomechaniczny. Model ten skupiał się na opisie samego kompozytu cementowego oraz opisie uszkodzeń ciągłych dla strefy matryca–kruszywo i dla matrycy cementowej.

Niniejsza praca jest poświęcona analizie wieloskalowej kompozytu cementowego. Ze względu na fakt, że kompozyt jest niejednorodną strukturą materialną, zastosowano modelowanie wieloskalowe. Kluczowym zagadnieniem było zbudowanie reprezentatywnej komórki elementarnej, która zawierała reprezentatywne niejednorodności na poziomie mikro. Do symulacji rozwoju mikrostruktury cementu wybrano oprogramowanie VCCTL (*Virtual Cement and Concrete Te-*

sting Laboratory). Wieloskalowy problem mikro-makro rozwiązywano, stosując podejście homogenizacyjne. Omówiono komputerową implementację ustalonego podejścia i analizę przyjętych terminów. Zastosowanie opracowanej metodologii przedstawiono w przykładzie numerycznym. Praca stanowi pierwszy etap szerszego zakresu badań, których celem są badania eksperymentalne [7, 8] oraz modelowanie wieloskalowe kompozytów cementowych z nanoinkluzjami grafenowymi [9].

2. Modelowanie wieloskalowe kompozytu cementowego

Kompozyt cementowy ma niejednorodną strukturę i do jego opisu należy zastosować podejście wieloskalowe, które zilustrowano na rysunku 1. Betono-








Rysunek 1. Poszczególne składniki i produkty hydratacji w kompozytach cementowych [4]. Przyjęte oznaczenia: C_3S – krzemian trójwapniowy (alite), C_2S – krzemian dwuwapniowy (belite),

C_3A – glinian trójwapniowy, C_4AF – glinożelazian czterowapniowy (braunmillerit), CH – wodorotlenek wapnia (portlandyt), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – dwuwodny siarczan wapnia (gips), AFt – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ (ettringit), C_3AH_6 – hydrogranat, FH_3 – fluorek trójwodoru, C-S-H – uwodniony krzemian wapnia.

wa mezostruktura (o rozmiarach od 10^{-3} do 10^{-1} m) jest przedstawiona jako materiał trójfazowy z dużymi ziarnami kruszywa w matrycy zaprawy ze strefą przejściową między tymi fazami. Matryca zaprawy (w skali od 10^{-4} do 10^{-3} m) jest rozdzielona na drobny piasek, strefę przejściową oraz matrycę cementową, która działa jako spoiwo. Natomiast w matrycy cementowej (w zakresie od 10^{-6} do 10^{-4} m) znajdują się niezhydratowane cząstki klinkieru osadzone w matrycy złożonej z różnych hydratów. Szczegółowe informacje o frakcjach materiałów cementowych są przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Struktura i mikrostruktura betonu z uwzględnieniem porowatości i faz stałych [10]. Przyjęte oznaczenia: AFt – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ettringit), AFm – $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (monosiarczan).

POROWATOŚĆ	FAZY STAŁE	STRUKTURA
	Zaprawa, kruszywo i stal zbrojeniowa	<p>BETON</p>  <p>$10^{-2} - 10^{-1}$ m</p>
Uwięzione powietrze	Zaprawa cementowa z kruszywem i ITZ	<p>ZAPRAWA</p>  <p>$10^{-3} - 10^{-2}$ m</p>
Duże kapilarnie pory	Matryca C-S-H, UNHP i kryształy CH	<p>ZACZYN CEMENTOWY</p>  <p>$10^{-6} - 10^{-3}$ m</p>
Duże żelowe pory (małe kapilary), średnie kapilary, duże kapilarnie pory	LD C-S-H, HD C-S-H, AFt i AFm	<p>C-S-H MATRYCA</p>  <p>$10^{-9} - 10^{-6}$ m</p>
Intraglobularne pory, małe żelowe pory	C-S-H	<p>C-S-H GRANULAT</p>  <p>$10^{-10} - 10^{-9}$ m</p>

Stwardniałe kompozyty cementowe zawierające cement portlandzki mają złożoną, porowatą mikrostrukturę, która wykazuje niejednorodny skład i strukturę w wielu skalach. Ta skomplikowana, wieloskalowa struktura, która ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia właściwości i wydajności materiału w skali makro, składa się z produktów procesu hydratacji cementu, nieprzereagowanych cząstek, porowatych obszarów oraz ziaren kruszywa:

- Krzemian w formie hydratu (C-S-H) stanowi część uwodnionego cementu portlandzkiego, zajmując od 50% do 70%. Ta faza cementu pełni kluczową

rolę w tworzeniu mocnych połączeń między składnikami zaczynu. Właściwości stwardniałego zaczynu cementowego są w dużym stopniu niezależne od charakterystyki samego C-S-H oraz jego rozmieszczenia.

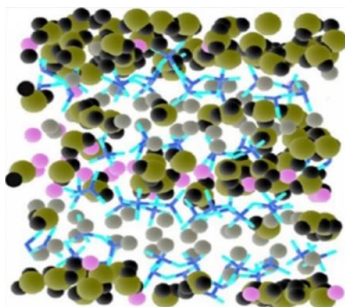
- Wodorotlenek wapnia (CH), zwany też portlandytem, powstaje jako drugi produkt obok C-S-H podczas procesu hydratacji składników cementu. CH charakteryzuje się krystaliczną strukturą o kształcie płytek, które zwykle mają rozmiar kilku mikronów i szerokość przekraczającą 1 μm . Tworzy się w porowatych przestrzeniach matrycy cementowej i stanowi do 10% objętości hydratyzowanego zaczynu cementowego.
- Ettringit (AFt) i monosiarżan (AFm) to produkty powstające w stwardniałym zaczynie cementowym w wyniku hydratacji glinianów i ferrytów, jednak nie mają one znacznego wpływu na właściwości zaczynu cementowego w skali makro. Ettringit składa się z charakterystycznych wydłużonych kryształów w postaci igieł o wymiarach od około 250 nm do kilkadziesiąt mikronów.
- Porowatość – w typowym stwardniałym zaczynie cementowym porowatość stanowi około 20% całkowitej objętości kompozytu i występuje we wszystkich skalach (tj. od <1 nm do 1 mm), tworząc złożoną, połączoną ze sobą sieć porów 3D.
- Nieprzereagowane cząstki ziaren cementu (*unhydrated cement particles*, UNHP) to pozostałości klinkieru cementowego, które na ogół stanowią około 5% objętości uwodnionego zaczynu cementowego; ich zawartość zależy m.in. od stosunku wody do cementu.

W celu określenia właściwości mechanicznych poszczególnych faz w materiałach cementowych można wykorzystać kryteria oparte na symulacjach atomistycznych. Metody takie jak *ab initio*, Monte Carlo czy dynamika molekularna pozwalają na zastosowanie tych kryteriów w różnych przypadkach, umożliwiając dokładną analizę materiałów cementowych.

W pierwszym etapie modelowania wieloskalowego kompozytu betonowego stosuje się molekularne podejście do nanoskali. Właściwości sprężyste roztworu pierwszego stopnia wykorzystuje się do otrzymania roztworu w mikroskali, który składa się z zaczynu cementowego zawierającego fazę C-S-H, portlandyt, ettringit, pory powietrzne i niehydratyzowane ziarna cementu. Procedurę tę powtarza się do momentu obliczenia właściwości mechanicznych reprezentatywnego elementu objętościowego w makroskali (zaczyn cementowy w połączeniu z kruszywem).

Model molekularny C-S-H, przedstawiony na rysunku 2, składa się z następujących elementów:

- zielone i czarne kule to odpowiednio atomy tlenu i wodoru cząsteczek wody,

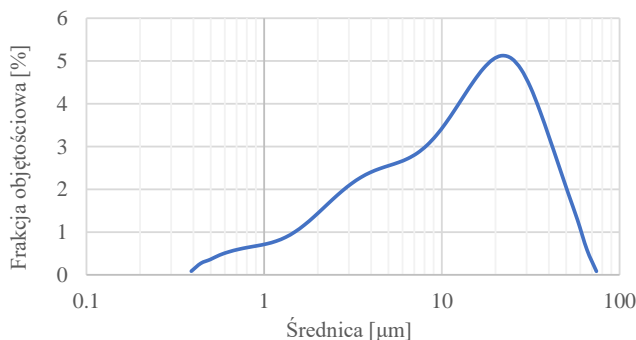


Rysunek 2. Model molekularny C-S-H [11].

- różowe i szare kule to odpowiednio międzywarstwowe i wewnątrzwarstwowe jony wapnia,
- niebieskie i fioletowe pałeczki to atomy krzemu i tlenu w czworościennej krzemionce.

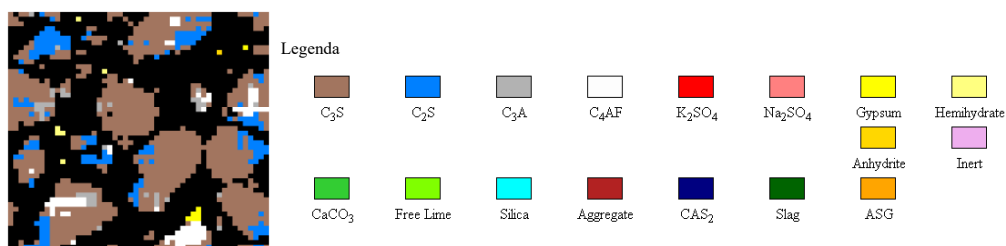
3. Symulacja rozwoju mikrostruktury zaczynu cementowego

Ze względu na swoje zalety w modelowaniu rozwoju mikrostruktury zaczynu cementowego wykonanego z cementu portlandzkiego (rys. 3) oraz możliwości włączenia wyników dotyczących procesu hydratacji cementu z kalorymetrii izotermicznej do symulacji rozwoju mikrostrukturalnego cementu zastosowano oprogramowanie VCCTL (*Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory*). Parametry cementu 140 użyte do analizy w oprogramowaniu VCCTL przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Rozkład wielkości cząstek cementu 140 z programu VCCTL przyjętego do analizy.

Dla cementu 140 z bazy VCCTL (rys. 4) przeprowadzono hydratację, przyjmując sześcián o wymiarach $100 \times 100 \times 100$ mikronów.



Rysunek 4. Przykładowa sekcja mikrostruktury cementu z bazy VCCTL z legendą. Przyjęte oznaczenia: C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF – objaśnienia pod rys. 1, K₂SO₄ – siarczan potasu, Na₂SO₄ – siarczan sodu, CaCO₃ – węgiel wapnia, Free Lime – wolne wapno, Silica – krzemionka, Aggregate – kruszywo, CAS₂ – szkło glinokrzemianowo-wapniowe (w popiele lotnym), Slag – żużel, ASG-ziarno żużla, Gypsum – gips, Hemihydrate – gips półwodny, Anhydrite – siarczan wapnia, Inert – materiały inertne.

W tabeli 2 przedstawiono statystykę fazy porowatości, jak i C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, K₂SO₄, Na₂SO₄ przyjętych do dalszej analizy.

Tabela 2. Statystyka faz cementu.

Fazy	Objętość pikseli	Powierzchnia pikseli	Objętość frakcji	Powierzchnia frakcji	Masa frakcji
Porowatość	74473	0	0	0	0
C ₃ S	32919	17672	0,68676	0,68509	0,67948
C ₂ S	7666	4129	0,15993	0,16007	0,16168
C ₃ A	3916	2070	0,0817	0,08025	0,0756
C ₄ AF	3433	1924	0,07162	0,07459	0,08234
K ₂ SO ₄	0	0	0	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0	0	0	0
Ogółem	47934	25795	0,94868	1	0,95776

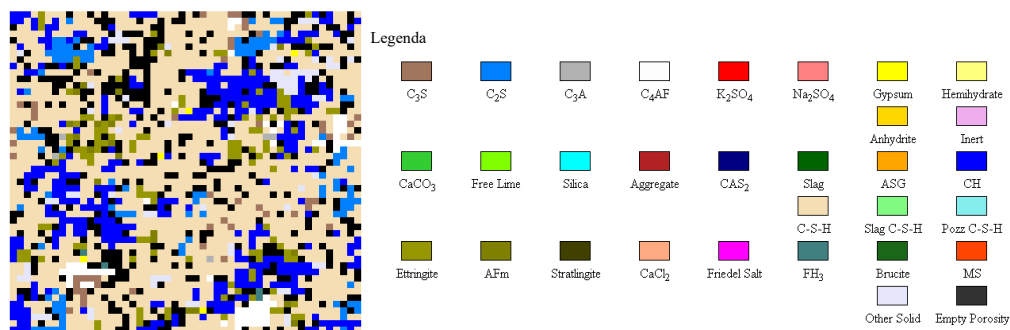
Rozkład faz cementu w wyniku hydratacji po 28 dniach przedstawiono na rysunku 5.

Dane wykorzystane do symulacji komputerowych zostały zaprezentowane w tabelach 3 i 4.

Udziały poszczególnych faz cementu są przedstawione w tabeli 4, gdzie mniej istotne produkty (16%) zostały pominięte ze względu na to, że mają niewielkie parametry wytrzymałościowe.

Udział poszczególnych faz składników cementu oraz porowatości w elemencie 50 × 50 × 50 μm pokazano na rysunku 6.

Dane i rozkład składowych w próbce 50 × 50 × 50 μm są stosowane w budowaniu modelu numerycznego za pomocą programu ANSYS. W celu zbudowania



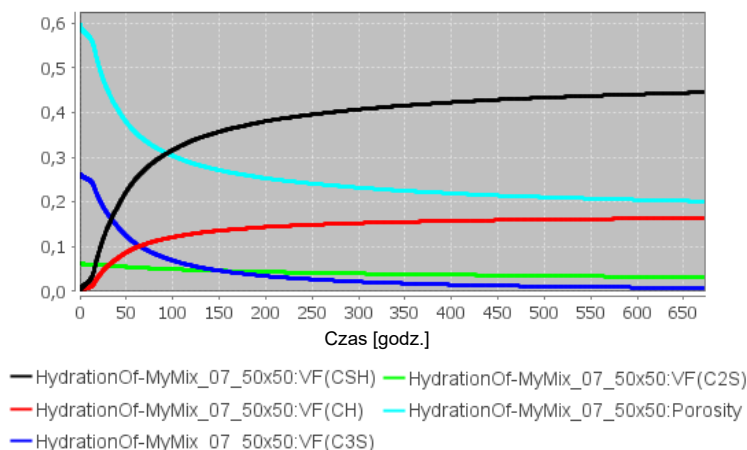
Rysunek 5. Przykładowa sekcja mikrostruktury cementu po 28 dniach z legendą. Oznaczenia jak przyjęte wcześniej.

Tabela 3. Porowatość cementu przy całkowitej objętości porów równej $26288 \mu\text{m}^3$ i gęstości $3,1 \text{ g/cm}^3$.

Średnica [μm]	Liczba	Frakcja
1,000000	26252	0,998631
3,000000	36	0,001369
5,000000	0	0,000000
7,000000	0	0,000000
9,000000	0	0,000000
11,000000	0	0,000000

Tabela 4. Udział poszczególnych faz w cemencie/matrycy cementowej.

Faza cementu	Krzemian trójwapniowy C_3S	Krzemian dwuwapniowy C_2S	Wodorotlenek wapnia CH	Uwodniony krzemian wapnia C-S-H	Porowatość
Objętość frakcji fazy w cemencie	0,007152	0,030200	0,163872	0,445040	0,201416
Moduł objętościowy	0,248817	0,990407	3,805238	6,583145	0,637753
Frakcja modułu objętościowego	0,016595	0,066054	0,253786	0,439056	0,042534
Moduł ścinania	0,149860	0,590719	1,966467	3,776670	–
Frakcja modułu ścinania	0,018591	0,073281	0,243949	0,468512	–
Moduł Younga	0,374412	1,478260	5,032504	9,511191	–
Frakcja modułu Younga	0,018257	0,072083	0,245394	0,463784	–

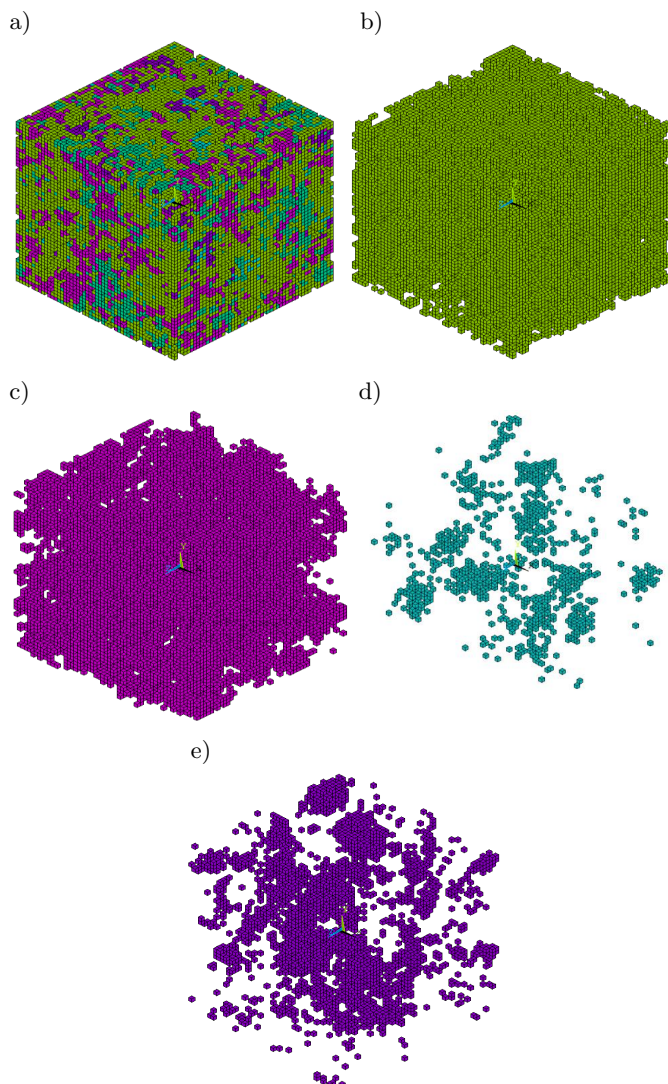


Rysunek 6. Objętościowy udział składników w próbce.

Przyjęte oznaczenia: VF – ułamek objętościowy, C₂S – krzemian dwuwapniowy, C₃S – krzemian trójwapniowy, CH – wodorotlenek wapnia, C-S-H – hydrat krzemianu wapnia.

modelu próbki sześcienniej, stanowiącej podstawę homogenizacji w mikroskali, wykorzystano dane otrzymane z symulacji komputerowych przeprowadzonych za pomocą programu VCCTL. W pierwszym kroku dane z plików wyjściowych z programu VCCTL przetransformowano za pomocą algorytmu z programu Matlab do skrypu programu ANSYS APDL, który jest programem metody elementów skończonych. W rezultacie utworzono matrycę topologii z automatycznym przypisaniem właściwości czterech podstawowych składników matrycy cementowej, z uwzględnieniem porów.

Uzyskane rezultaty budowy modelu przedstawiono na rysunku 7: (a) model łączny, (b) C-S-H – hydrat krzemianu wapnia, (c) CH – wodorotlenek wapnia, (d) C₃S – krzemian trójwapniowy, (e) C₂S – krzemian dwuwapniowy. W analizie numerycznej przeprowadzonej za pomocą programu ANSYS rozwiązano przestrzenne zagadnienie brzegowe dla sześcianu $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$ z zastosowaniem elementów skończonych typu SOLID185. Na tak zbudowanym modelu z pojedynczych pikseli w postaci sześciennych elementów skończonych z indywidualnie przypisanymi właściwościami mechanicznymi przeprowadzono symulację ściskania i ścinania, otrzymując globalne właściwości mechaniczne badanego elementu (tabela 5), które można wykorzystać do zbudowania modelu struktury „wyższego rzędu”, w której bazą jest wyżej opisana próbka. Model ten może posłużyć również do analizy wpływu dodatków, np. różnego rodzaju włókien oraz wykorzystania modeli mechanicznych przeniesienia sił tarcia, analogicznie do zaczynu cementowego wzmocnianego włóknami stalowymi czy polipropylenowymi. Model ten może również posłużyć do szczegółowej analizy powierzchni styku z włóknami, tzw. strefy ITZ.



Rysunek 7. Wyniki symulacji modelowania z wykorzystaniem programu ANSYS: a) model początkowy – łączny, b) C-S-H – hydrat krzemianu wapnia, c) CH – wodorotlenek wapnia, d) C₃S – krzemian trójwapniowy, e) C₂S – krzemian dwuwapniowy.

Tabela 5. Własności mechaniczne i materiałowe zaczynu cementowego.

Moduł sprężystości zaczynu cementowego	
Moduł objętościowy	14,99 GPa
Moduł ścinania	8,06 GPa
Moduł Younga	20,51 GPa
Współczynnik Poissona	0,24

4. Uwagi końcowe

Z przeprowadzonych badań wynika kilka ważnych konkluzji:

- Analiza z wykorzystaniem wirtualnej matrycy cementowej zbudowanej za pomocą oprogramowania VCCTL pozwala na wykorzystanie w analizie rzeczywistej struktury zaczynu cementowego.
- Dobór właściwości reprezentatywnego elementu o boku 50 μm może posłużyć do wykorzystania danych z programu VCCTL do analizy mikrostruktury kompozytu cementowego z nanoinkluzjami.
- Symulacja potwierdziła globalne własności mechaniczne wyznaczone za pomocą VCCTL.
- Dane uzyskane z analizy numerycznej mogą być bezpośrednio wykorzystane w połączeniu z zastosowaniem homogenizacji dla wyższych skal.
- Przyjęty model może być rozszerzony do analizy nieliniowej i metody homogenizacji dla wyższych skal (mezoskala, makroskala).

Otrzymane wyniki są dobrą podstawą do sformułowania kierunków dalszych badań z uwzględnieniem w modelu podstawowym nanowłókien. Obecnie coraz częściej stosuje się domieszki w skali nano, takie jak nanorurki węglowe (CNT) i nanopłytki grafenu (GP) w celu polepszenia właściwości mechanicznych kompozytów cementowych. Aglan i in. [12] oraz Shebl i in. [13] potwierdzili skuteczność wzmocnienia zaczynu cementowego. Poprzez tworzenie wielu miejsc zarodkowania w zawiesinie, nanoinkluzyje prowadzą do zagęszczenia struktury i poprawy właściwości mechanicznych materiału, co zwiększa jego odporność na powstawanie i rozprzestrzenianie się pęknięć. Modelownie wieloskalowe kompozytów betonowych z nanocząsteczkami pozwala na ocenę w różnych skalach wpływu nanocząstek dodawanych do reakcji oraz na przewidywanie skutków procesu [14]. Dokładne zrozumienie wpływu nanoinkluzyji na relacje międzycząsteczkowe kompozytu umożliwi celowe sterowanie ich aplikacji, co do rodzaju i liczby, które będą miały wpływ na poprawę właściwości kompozytu cementowego/betonowego. Modelowanie wieloskalowe daje możliwość projektowania nowych materiałów kompozytowych o pożądanym właściwościach.

Podjęto już wstępne badania związane z modelowaniem wieloskalowym kompozytów cementowych z nanoinkluzjami. Wyniki tych badań przedstawiono w [9]. Przeprowadzono także badania eksperymentalne kompozytów cementowych z nanoinkluzjami.

Stosując nanoidentację, badano wpływ nandodatków, w postaci płatków grafenu XG, grafenu pokrytego monosilanem GN+Si, utlenionego grafenu pokrytego monosilanem GN-OX+Si oraz nanorurek węglowych CNT w ilości 0,05% i 0,10% wagowo, na właściwości nanokompozytu zaczynu cementowego w czasie. Stwierdzono poprawę właściwości mechanicznych, a wyniki tych badań zaprezentowano w [7] oraz [8].

Literatura

1. A. Długosz, I. Pokorska, R. Jaskulski, M.A. Glinicki, Evolutionary identification method for determining thermophysical parameters of hardening concrete, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **21**, 1, 35, 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00154-7>.
2. T. Burczyński, M. Pietrzyk, W. Kuś, Ł. Madej, A. Mrozek, Ł. Rauch, *Multiscale Modelling and Optimisation of Materials and Structures*, Wiley, 2022.
3. J. Zhang *et al.*, On the added value of multi-scale modeling of concrete, *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, **16**, 1, 1–23, 2022, doi: <https://doi.org/10.1007/s11709-021-0790-0>.
4. A. Rhardane, A microscopically-informed modelling approach of damage in cement-based materials, w: *Proceedings of the 10th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, IA-FraMCoS*, 2019, doi: <https://doi.org/10.21012/FC10.235648>.
5. P. Chaudhuri, Multi-scale modeling of fracture in concrete composites, *Composites Part B: Engineering*, **47**, 162–172, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.10.021>.
6. V. Palmieri, L. De Lorenzis, Multiscale modeling of concrete and of the FRP–concrete interface, *Engineering Fracture Mechanics*, **131**, 150–175, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2014.07.027>.
7. I. Pokorska-Służalec, Z. Nowak, H. Grzywacz, S. Wilczewski, M. Giersig, Characterizations of graphene reinforced cement matrix composites using nanoindentation, w: *43rd Solid Mechanics Conference, SolMech 2024*, s. 22, Wrocław, 2024.
8. I. Pokorska, Z. Nowak, M. Poński, S. Wilczewski, H. Grzywacz, M. Giersig, Nanoindentation response of graphene reinforced cement mortar composites, w: *40th Danubia-Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics (DAS 2024)*, s. 119–120, Gdańsk, 2024.
9. M. Poński, I. Pokorska, T. Burczyński, Multiscale modeling of concrete with nano-ingredients, w: *Proceedings of the XVII International Conference on Computational Plasticity, COMPLAS 2023*, Barcelona, 2023.
10. A.J.N. MacLeod, Microstructure and durability of Portland cement-carbon nanotube composites, rozprawa doktorska, Monash University, Monash, 2016.
11. R.J.-M. Pellenq *et al.*, A realistic molecular model of cement hydrates, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 38, 16102–16107, 2009, doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>.
12. H. Aglan, M. Morsy, A. Allie, F. Fouad, Evaluation of fiber reinforced nanostructured perlite-cementitious surface compounds for building skin applications, *Construction and Building Materials*, **23**, 1, 138–145, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.01.010>.

13. S.S. Shebl, L. Allie, M.S. Morsy, H.A. Aglan, Mechanical behavior of activated nano silicate filled cement binders, *Journal of Materials Science*, **44**, 6, 1600–1606, 2009, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3214-9>.
14. V. Papadopoulos, M. Impraimakis, Multiscale modeling of carbon nanotube reinforced concrete, *Composite Structures*, **182**, 251–260, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.09.061>.

Multiscale analysis of cement composites

This paper is devoted to multiscale modeling of cement composites. The rationale for adopting this approach stems from the heterogeneous complex internal structure of the composite. A multiscale model of the composite was developed and the results of computer simulations for the adopted parameters of the microstructure of the composite were presented, enabling a more detailed analysis of its mechanical and structural properties.

Keywords: multiscale modeling, analysis of heterogeneity of cement composite structure, computer simulations.

5. Badanie gazoprzepuszczalności betonu osłonowego przeznaczonego do konstrukcji ochronnych w energetyce jądrowej

Daria Józwiak-Niedźwiedzka^{1*} (0000-0003-3681-0817)

Wojciech Kubissa² (0000-0001-5626-7917)

Marta Choinska Colombel³ (0000-0003-4799-7226)

Aneta Brachaczek¹ (0000-0002-8272-4138)

Marcin Pawlak¹ (0009-0003-0426-2024)

¹ Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

² Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, Płock

³ Nantes Université, École Centrale Nantes, Nantes

*Autor korespondencyjny: djozwiak@ippt.pan.pl

Praca dotyczy badania gazoprzepuszczalności betonu osłonowego przy użyciu trzech różnych metod. W badaniach porównano betony z kruszywem serpentytowym i magnetytowym oraz cementami CEM I i CEM III. Wyniki wykazały, że beton z kruszywem magnetytowym cechuje się niższą gazoprzepuszczalnością oraz wyższą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu do betonu z kruszywem serpentytowym. Z kolei betony wykonane z cementu hutniczego charakteryzowały się większą szczelnością niż te z cementu portlandzkiego. Określono korelacje między wskaźnikami przepuszczalności powietrza i azotu, które mogą być użyteczne w niestandardnym szacowaniu gazoprzepuszczalności betonu w kluczowych konstrukcjach, takich jak przyszłe elektrownie jądrowe w Polsce.

Słowa kluczowe: beton osłonowy, kruszywo specjalne, gazoprzepuszczalność, metody badawcze, mikrostruktura, strefa kontaktowa kruszywo-zaczyn.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch5>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Wstęp

Zapewnienie najwyższego poziomu bezpieczeństwa w elektrowniach jądrowych wymaga ciągłego rozwoju technologii oraz materiałów stosowanych do

ochrony przed promieniowaniem. Jednym z kluczowych materiałów w osłonach biologicznych jest beton specjalny, który odgrywa fundamentalną rolę w konstrukcjach ochronnych. Masywne konstrukcje betonowe są projektowane i wykonywane w celu oddzielenia reaktora oraz innych urządzeń emitujących promieniowanie radioaktywne od otoczenia. Beton stanowi zewnętrzną barierę, zapobiegającą rozprzestrzenianiu się materiałów radioaktywnych zarówno w czasie normalnej pracy reaktora, jak i w przypadku awarii, takiej jak utrata chłodzenia, stopień rdzenia czy znaczny wzrost temperatury wewnątrz konstrukcji osłonowej. Ze względu na dużą skalę stosowanych elementów, beton jest jedynym materiałem, który musi być produkowany w pobliżu miejsca budowy elektrowni jądrowej, w lokalnych wytwórniach, z lokalnie dostępnych surowców [1, 2]. W przypadku nowych inwestycji w energetyce jądrowej, takich jak planowane elektrownie w Polsce, precyzyjna charakterystyka właściwości materiałowych betonu osłonowego staje się priorytetem. Pomimo powszechnego zastosowania betonu w budownictwie, jego specyficzne wykorzystanie w konstrukcjach jądrowych wymaga szczegółowych badań, aby spełniał rygorystyczne normy bezpieczeństwa. Zasadnicze kryteria projektowania składu betonu przeznaczonego na konstrukcje osłonowe obejmują zarówno ochronę przed promieniowaniem jonizującym, jak i właściwości mechaniczne, fizyczne oraz trwałość w określonych warunkach środowiskowych, w tym przede wszystkim szczelność w odniesieniu do gazów.

Dobór składników betonu uwzględnia zarówno trwałość betonu w warunkach eksploatacji obiektu, jak i właściwości osłonowe przed promieniowaniem gamma i neutronowym. Beton musi charakteryzować się również niską przepuszczalnością w całym okresie eksploatacji obiektu, aby zapobiec wydostawaniu się szkodliwych cieczy i gazów [1, 3, 4], chroniąc tym samym środowisko zewnętrzne. Nieprzepuszczalność betonu wobec potencjalnie skażonego radioaktywnie powietrza i wody, np. w przypadku nieszczelności układu chłodzenia reaktora, jest kluczowym wskaźnikiem funkcjonalności osłony biologicznej. Dlatego ocena przepuszczalności betonu powinna odbywać się w warunkach środowiskowych reprezentatywnych dla jego zastosowania.

Badania przepuszczalności gazów przez beton w reaktorach drugiej generacji we Francji wykazały, że niektóre konstrukcje betonowe są bliskie dopuszczalnej granicy przecieku [5, 6], co podkreśla potrzebę opracowania precyzyjnych metod badawczych do szybkiego i dokładnego określania szczelności tych konstrukcji.

Rekomendacje Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (IAEA) [2] dotyczące obudów jądrowych sugerują trzy metody określania przepuszczalności gazu przez beton, tj. metodę Torrenta [7], metodę Autoclam [8] oraz metodę *surface airflow* [9]. Analiza porównawcza różnych metod, która została przedstawiona w [10] wskazała, że kryteria oceny przepuszczalności są definiowane w odniesieniu do próbek suszonych w temperaturze 105°C do stałej masy. Dotyczy to metod Torrent i Autoclam, a także metody Cembureau [10]. Jednakże w trakcie

normalnej eksploatacji reaktora jądrowego beton pracuje w temperaturze od 50 do 65°C [1], a 80°C to krytyczna temperatura, w której beton osłonowy może funkcjonować [2, 11]. Sugerowana temperatura 105°C, może mieć znaczący wpływ na mikrostrukturę betonu [32], wpływając na ilość wody związanej chemicznie [33]. Może również powodować mikropęknięcia, co znacząco wpływa na wyniki pomiarów gazoprzepuszczalności [16].

Specyfikacja i kontrola na miejscu przepuszczalności betonu została określona w szwajcarskiej normie SIA 262 (SIA 262/1 załącznik E) [12]. Naukowcy zwracają uwagę na przydatność pomiaru przepuszczalności powietrza przez beton metodą Torrenta do oceny potencjalnej trwałości konstrukcji w różnych warunkach eksploatacji [13]. Postulowane jest wprowadzenie wymagań podobnych do Swiss Standard SIA 262 w innych krajach [14]. Autorzy zwracają uwagę na słabości obecnie stosowanych w większości krajów sposobów zapewnienia właściwej trwałości konstrukcji z betonu. Wykazują przepuszczalność gazu jako jedną z metod umożliwiających badanie jakości betonu w konstrukcji.

Szczelność betonu może być oceniana za pomocą różnych metod, które powinny umożliwiać ocenę betonu na każdym etapie – od projektowania, poprzez kontrolę jakości podczas budowy, aż po okresowe badania konstrukcji eksploatowanych. W związku z tym różnorodność stosowanych metod pomiarowych może prowadzić do zróżnicowanych wyników, co utrudnia ich bezpośrednie porównanie. Celem niniejszej pracy jest porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami pomiarowymi oraz ocena ich wpływu na interpretację właściwości betonu osłonowego. Różne metody pomiarowe mogą dawać odmienne wyniki, co wynika z faktu, że wzory na przeliczanie nie są doskonałe, więc nie można bezpośrednio porównywać wyników.

2. Materiały i metody badawcze

Badania przeprowadzono na próbkach z betonu zaprojektowanego z użyciem dwóch rodzajów kruszywa, mając na uwadze ochronę przed promieniowaniem gamma i neutronowym. Zgodnie z zasadami projektowania betonu osłonowego [15, 16, 17, 18], wybrano kruszywo magnetytowe o frakcji 0/16 mm i 0/5 mm (gęstość 4800 kg/m³) oraz kruszywo serpentynitowe o frakcji 0/2 mm, 2/8 mm i 8/16 mm (gęstość 2600 kg/m³). Jako kruszywo drobne zastosowano piasek kwarcowy 0/2 mm (gęstość 2650 kg/m³).

Zastosowano dwa rodzaje cementu, CEM I 42,5 N LH/SR3/NA oraz CEM III/A 42,5 N LH/HSR/NA, które charakteryzują się niskim ciepłem hydratacji, wysoką odpornością na siarczany i obniżoną zawartością alkaliów. Skład chemiczny cementu i kruszywa został przedstawiony w tabeli 1.

W celu optymalizacji składu mieszanki betonowej zawierającej kruszywo magnetytowe oraz serpentynitowe zastosowano metodę absolutnych objętości zgodnie z wytycznymi ACI [18]. Metoda ta została dostosowana do lokalnych wyma-

Tabela 1. Skład chemiczny zastosowanego w badaniach cementu i kruszywa, metoda XRF (% wt) oraz straty prażenia (LOI).

Składnik	Cement		Kruszywo drobne	Kruszywo grube	
	CEM I	CEM III	piasek	magnetytowe	serpentynitowe
SiO ₂	19,69	30,30	89,98	2,19	38,51
Al ₂ O ₃	4,82	6,25	2,98	0,51	0,73
Fe ₂ O ₃	3,28	1,54	0,59	91,72	7,99
CaO	61,19	51,84	1,38	0,72	0,54
MgO	2,94	4,55	0,39	0,84	38,97
SO ₃	3,19	3,07	0,08	0,00	0,06
Na ₂ O	0,22	0,44	0,57	0,19	0,11
K ₂ O	0,95	0,63	1,05	0,10	0,00
TiO ₂	0,25	0,28	0,17	0,34	0,00
Mn ₂ O ₃	0,09	0,12	0,49	0,11	0,12
SrO	0,06	0,07	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
P ₂ O ₅	0,13	0,16	0,08	0,85	0,00
LOI	3,10	0,74	1,70	2,42	12,96

gań, a uziarnienie kruszywa zostało dopasowane zgodnie z [19]. Aby zapewnić zgodność z normowymi krzywymi przesiewu kruszywa [19] i zarazem osiągnąć optymalne uziarnienie kruszywa, kruszywo drobne stanowiło 20% udziału objętościowego w mieszance betonowej.

W mieszankach betonowych przyjęto jednakowy współczynnik woda/cement $w/c = 0,48$. W celu zachowania zbliżonej konsystencji mieszanek, zastosowano różną ilość superplastyfikatora. Skład mieszanek betonowych z cementami CEM I oraz CEM III podano w tabeli 2.

Tabela 2. Skład mieszanki betonowej w kg/m³.

Oznaczenie	Cement		Woda	Piasek	Kruszywo magnetytowe		Kruszywo serpentynitowe			Plastyfikator % masy cementu
				0/2	0/5	0/16	0/2	2/8	8/16	
M_1	CEM I	350	168	371	839	1846	0	0	0	0,64
S_1	CEM I	350	168	371	0	0	273	909	273	3,00
MS_1	CEM I	350	168	371	895	0	0	485	485	1,97
M_3	CEM III	350	168	371	839	1846	0	0	0	0,57
S_3	CEM III	350	168	371	0	0	273	909	273	1,71
MS_3	CEM III	350	168	371	895	0	0	485	485	1,24

Mieszanki betonowe wykonano w warunkach laboratoryjnych w betoniarnie o pojemności 50 litrów, używając kruszyw w stanie powietrzno-suchym. Konsystencję mieszanek betonowych określono za pomocą testu opadu stożka zgodnie z PN-EN 12350-2 [20].

Z uwagi na wcześniejsze doświadczenie badawcze [21] wykonano próbki sześciennie o krawędzi 150 mm do określenia wytrzymałości na ściskanie oraz gazoprzepuszczalności metodą Torrenta i Autoclām. W przypadku metody Cembureau zamiast próbek o średnicy 150 mm zastosowano walce o średnicy 100 mm. Próbkę o średnicy 100 mm w betonach z kruszywem o uziarnieniu do 16 mm były wystarczająco miarodajne, a ponadto nieco mniejsze próbki wymagały krótszego czasu suszenia do stałej masy, a także taki wymiar wynikał z dalszego badania odnośnie do osłonności.

Dojrzewanie próbek przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 12390-2 [22] w wodzie oraz temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez okres 28 dni.

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12390-3 [23] po 28 dniach dojrzewania betonów, na trzech kostkach z każdego składu.

Zastosowano trzy różne metody pomiaru gazoprzepuszczalności (rys. 1):

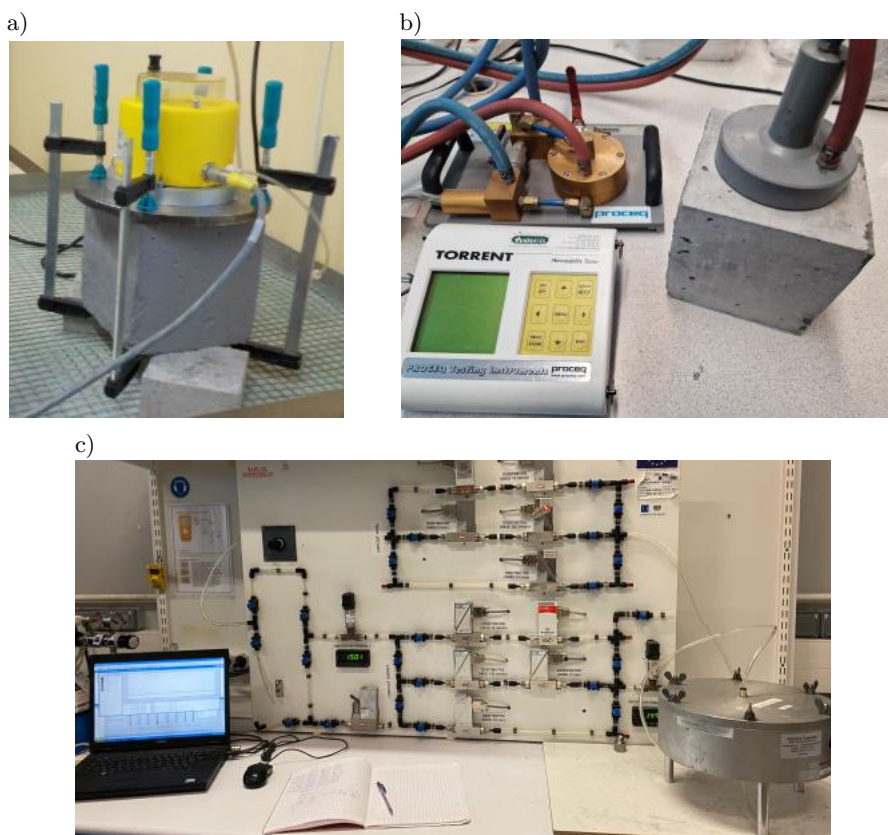
- API (*Air Permeability Index*) z zastosowaniem aparatu Autoclām,
- Torrent,
- Cembureau.

Metoda badania przepuszczalności powietrza API z wykorzystaniem aparatu Autoclām [24] koncentruje się na pomiarze przepływu powietrza przez beton przy określonym gradiencie ciśnienia. Przy badaniu przepuszczalności powietrza metodą API, po uzyskaniu w komorze pomiarowej aparatu ciśnienia 500 mbar badanie rozpoczyna się automatycznie, a spadek ciśnienia jest monitorowany co minutę przez 15 minut. Logarytm naturalny ciśnienia powietrza jest nanoszony na wykres w zależności od czasu, a współczynnik kierunkowy prostej, dopasowanej do ostatnich pięciu wyników pomiaru, jest podawany jako wskaźnik przepuszczalności powietrza (API) w $\ln(\text{mbar})/\text{min}$. Badanie przeprowadzono na trzech sześciennych próbkach dla każdej serii betonu.

W metodzie Torrenta [7] przepływ powietrza jest wywoływany podciśnieniem wytwarzanym w głowicy za pomocą pompy próżniowej. Po osiągnięciu podciśnienia od 30 do 50 hPa i zaprzestaniu próżniowania, następuje wyrównanie podciśnienia do ciśnienia atmosferycznego. Intensywność i przebieg wyrównywania ciśnień, rejestrowane przez urządzenie, zależą od przepuszczalności betonu i stanowią podstawę do obliczenia współczynnika przepuszczalności kT [25]. W przypadku badania w stanie powietrzno-suchym stosuje się pięciostopniową ocenę jakości betonu pod względem gazoprzepuszczalności, opartą na kT [26]. Badanie przeprowadzono na trzech sześciennych próbkach, a wynik podano jako wartość średnią kT z czterech oznaczeń na każdej próbce.

Metoda Cembureau polega na pomiarze ilości azotu przepływającego przez całą grubość próbki pod wpływem gradientu ciśnienia. W badaniach zastosowano betonowe próbki o średnicy 100 mm i grubości 50 mm wycięte z walców o wysokości 200 mm. Wyniki przepuszczalności gazu uzyskano przy użyciu regresji Klinkenberga [27] na podstawie przepuszczalności pozornej, mierzonej przy czterech różnych ciśnieniach wlotowych. Wyniki badania gazoprzepuszczalności metodą Cembureau stanowią średnią z trzech pomiarów próbek walcowych.

Przed przystąpieniem do pomiarów według wszystkich metod, próbki zostały wysuszone do stałej masy w temperaturze 80°C , a następnie kondycjonowane przez 48 godzin w temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ w ekssykatorze. Zrezygnowano z suszenia w wyższej temperaturze (105°C), zalecanej w metodach API czy Cembureau, ze względu na możliwy wpływ na mikrostrukturę betonu [28]. Przyjęte warunki suszenia gwarantują równomierne rozłożenie wilgoci w betonie, nie pogarszając jednocześnie mikrostruktury matrycy cementowej [29]. Ideę pomiarów według zastosowanych metod przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Zastosowane urządzenia do określenia gazoprzepuszczalności betonu metodami:
a) API, b) Torrent, c) Cembureau.

Po przeprowadzeniu badań gazoprzepuszczalności na próbkach walcowych, przeprowadzono analizę mikrostruktury betonu, która była oceniana na wypolerowanych próbkach za pomocą SEM-EDS. Przygotowanie obejmowało cięcie próbek ($25 \times 40 \times 10$ mm), suszenie przez 3 dni w 50°C i impregnację żywicą epoksydową. Próbki szlifowano na tarczach diamentowych ($125 \div 18$ μm) i polewano pastami diamentowymi ($9 \div 0,25$ μm). Po ponownym suszeniu, nałożono powłokę węglową (20 nm). Badania przeprowadzono skaningowym mikroskopem elektronowym JEOL JSM-6460LV z detektorem EDS, co umożliwiło analizę jakościową i ilościową pierwiastków przy napięciu 20 kV, aperturze 110 μm i odległości roboczej $8 \div 9$ mm.

3. Wyniki

W tabeli 3 przedstawiono wyniki dotyczące mieszanki betonowej – opadu stożka oraz gęstości i wytrzymałości na ściskanie betonu po 28 dniach dojrzewania. Natomiast w tabeli 4 zaprezentowano wyniki gazoprzepuszczalności betonu osłonowego określone trzema różnymi metodami.

Tabela 3. Wyniki badania konsystencji mieszanki oraz gęstości i wytrzymałości na ściskanie betonu po 28 dniach dojrzewania.

Oznaczenie	Opad stożka [mm]	Gęstość [kg/m^3]	f_{c28} [MPa]
M_1	120	3538	70
S_1	90	2329	58
MS_1	150	2723	67
M_3	130	3499	73
S_3	140	2309	62
MS_3	140	2712	69

Tabela 4. Wyniki gazoprzepuszczalności betonu osłonowego.

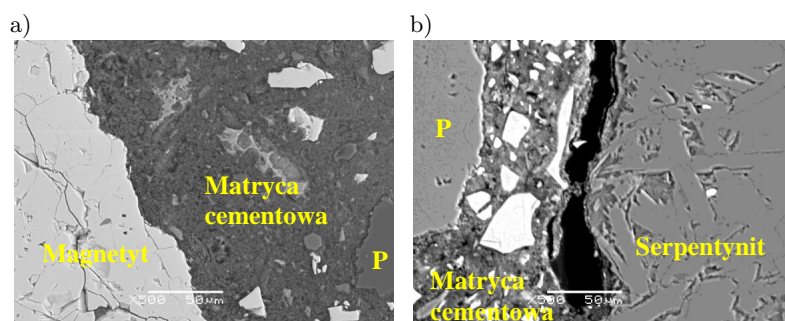
Oznaczenie	API		kT		Cembureau	
	średnie	SD	średnie	SD	średnie	SD
	[ln(mbar)/min]		$\times 10^{-16}$ [m^2]		$\times 10^{-17}$ [m^2]	
M_1	0,121	0,011	0,644	0,018	1,48	0,27
S_1	0,160	0,009	2,154	0,076	2,58	0,36
MS_1	0,135	0,015	1,418	0,072	2,20	0,30
M_3	0,108	0,010	0,094	0,011	0,95	0,26
S_3	0,133	0,007	0,897	0,071	2,10	0,32
MS_3	0,125	0,008	0,752	0,025	1,80	0,31

SD – odchylenie standardowe.

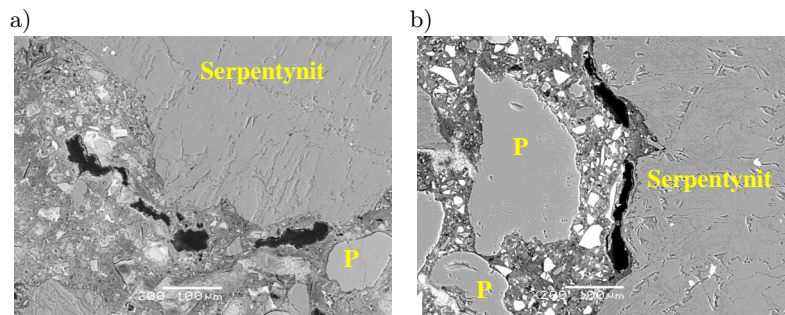
We wszystkich betonach zarówno z cementem portlandzkim CEM I, jak i z cementem hutniczym CEM III, zamierzona konsystencja plastyczna S3 została osiągnięta bez przekraczania maksymalnej dawki domieszki określonej w karcie technicznej. Zgodnie z oczekiwaniami, betony z kruszywem magnetytowym wykazały najwyższą gęstość, wynoszącą 3583 kg/m^3 dla CEM I i 3499 kg/m^3 dla CEM III. Najniższa gęstość była charakterystyczna dla betonów z kruszywem serpentynitowym, wynosząca około 2319 kg/m^3 . Betony wykonane z cementu portlandzkiego CEM I wykazały wytrzymałość na ściskanie w zakresie od 58 do 70 MPa, natomiast betony z cementu hutniczego CEM III osiągnęły wytrzymałość od 62 do 73 MPa. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie wykazał beton z kruszywem magnetytowym, osiągając 70 MPa przy CEM I i 73 MPa przy CEM III. Widoczny jest spadek wytrzymałości na ściskanie przy zastosowaniu kruszywa serpentynitowego w porównaniu z kruszywem magnetytowym. Dla cementu portlandzkiego CEM I spadek wynosi 17%, podczas gdy dla cementu hutniczego CEM III spadek wynosi 15%.

Betony wykonane z cementu hutniczego CEM III wykazywały mniejszą przepuszczalność gazu w porównaniu z tymi wykonanymi z cementu portlandzkiego CEM I, niezależnie od zastosowanej metody badawczej. Spośród wszystkich betonów, te z kruszywem serpentynitowym charakteryzowały się najwyższą przepuszczalnością powietrza i azotu, podczas gdy te z kruszywem magnetytowym miały najniższą, dla obu rodzajów cementu. Betony zawierające kruszywo serpentynitowe wykazały wyższą przepuszczalność gazu o około 1,3 razy (API) i 2 razy (Cembureau) niż betony z kruszywem magnetytowym. Natomiast przepuszczalność powietrza według metody Torrenta była 3 razy i prawie 10 razy większa dla betonu z kruszywem serpentynitowym w porównaniu z betonem z kruszywem magnetytowym, odpowiednio dla cementu CEM I i CEM III.

Analiza mikroskopowa SEM betonu osłonowego dostarczyła szczegółowych informacji na temat mikrostruktury matrycy cementowej oraz strefy kontaktowej kruszywo-matryca cementowa (ITZ) (rys. 2 i 3). W każdym z analizowanych betonów były widoczne równomiernie rozmieszczone ziarna kruszywa



Rysunek 2. Mikrostruktura betonu osłonowego: a) kruszywo magnetytowe, b) kruszywo serpentynitowe; powiększenie $500 \times$ (P-ziarno piasku).



Rysunek 3. Mikrostruktura betonu osłonowego z kruszywem serpentynitowym:
a) CEM I, S.1, b) CEM III, S.3; powiększenie $200\times$ (P-ziarno piasku).

grubego i drobnego. Niezależnie od zastosowanego rodzaju cementu i kruszywa grubego, warstwa kontaktowa ziaren piasku z matrycą cementową była jednorodna i zwarta. W betonie wykonanym z kruszywem magnetytowym również wyraźnie była widoczna zwarta warstwa ITZ, w przeciwieństwie do licznych stref nieciągłości i pustek zaobserwowanych w betonie z kruszywem serpentynitowym. Defekty w mikrostrukturze w obrębie ziaren kruszywa serpentynitowego były widoczne niezależnie od zastosowanego rodzaju cementu (rys. 3).

4. Dyskusja

Betony zawierające kruszywo serpentynitowe wymagały zastosowania większej ilości domieszki upłynniającej w celu osiągnięcia założonej konsystencji S3, co znajduje potwierdzenie w obserwacjach Lehnera i Gołaszewskiego [30] oraz Awadeena i in. [31]. Zostało to wytłumaczone obecnością drobnej frakcji kruszywa serpentynitowego, którą charakteryzuje duża zdolność do absorpcji wody oraz szorstka powierzchnia [31].

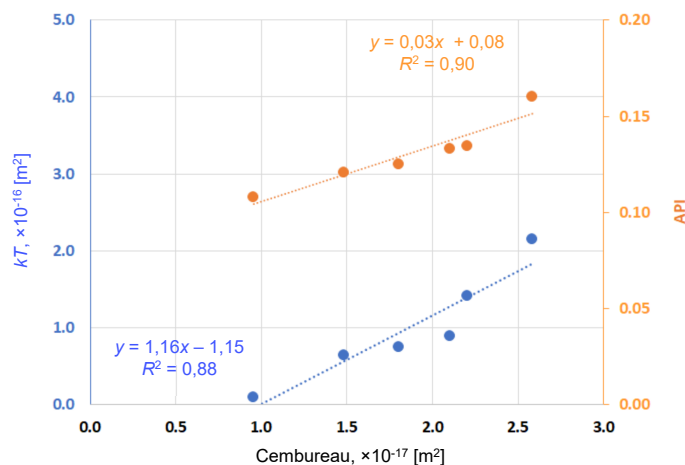
Zgodnie z oczekiwaniami, beton z kruszywem magnetytowym charakteryzował się największą gęstością $\sim 3500 \text{ kg/m}^3$, a najmniejszą beton z kruszywem serpentynitowym $\sim 2300 \text{ kg/m}^3$. Nieco wyższe gęstości uzyskano w betonach zawierających cement portlandzki CEM I w porównaniu do cementu hutniczego CEM III. Zbliżone wartości gęstości betonu magnetytowego oraz serpentynitowego uzyskali odpowiednio Horszczaruk i Brzozowski [32] oraz Ouda [33], a także Lehner i Gołaszewski [31].

Zastosowanie kruszywa serpentynitowego obniżyło wytrzymałość betonu na ściskanie o 16% w porównaniu do betonu z kruszywem magnetytowym. Podobną wielkość wytrzymałości na ściskanie uzyskali Kubissa i in. [21] oraz Dąbrowski i in. [16], natomiast Jain i in. [37] potwierdzili, że serpentynit obniża wytrzymałość betonu. Sayyadi i in. [35] odnotowali spadek wytrzymałości na ściskanie przy zawartości serpentynitu powyżej 25%, co tłumaczyli niską hydratacją i niską

adhezją między zaczynem a kruszywem serpentynitowym. Natomiast Dąbrowski i in. [16] przypisali to zwiększonej porowatości w strefie kontaktowej kruszywo matryca cementowa. Abdullah i in. [35] stwierdzili, że wysoka absorpcja wody przez serpentynit wpłynęła na tworzenie się porowatej strefy ITZ. Badania Dąbrowskiego i in. [16], wykazały, że szerokość strefy ITZ między ziarnami kruszywa serpentynitowego a zaczynem wahała się od 40 do 60 μm . Przeprowadzone badania potwierdzają obecność strefy nieciągłości wokół ziaren kruszywa serpentynitowego (rys. 2).

Wyniki badania gazoprzepuszczalności betonu osłonowego pokazują, że beton z kruszywem magnetytowym i cementem CEM III (M.3) wykazał najwyższą szczelność, charakteryzując się najniższymi wartościami przepuszczalności powietrza (API: 0,108 $\ln(\text{mBar})/\text{min}$), kT ($0,094 \times 10^{-16} \text{ m}^2$) oraz azotu według metody Cembureau ($0,95 \times 10^{-17} \text{ m}^2$). Z kolei beton z kruszywem serpentynitowym S_1 charakteryzował się najwyższą przepuszczalnością w każdej z tych metod.

Zależność między współczynnikami przepuszczalności powietrza kT i API a przepuszczalnością azotu przez beton osłonowy przedstawiono na rysunku 4. Jak podaje Cagnon i in. [36] na podstawie badań przeprowadzonych na betonach zawierających kruszywo żwirowe, problematyczne było porównanie wyników przepuszczalności otrzymanej metodą Cembureau i metodą Torrenta, ponieważ istniała tendencja do zawyżania wartości współczynnika kT . Z kolei Śliwiński i Tracz [25] wykazali, że czynnikiem najwyraźniej różnicującym zależność między współczynnikami przepuszczalności betonów określonymi metodą Cembureau i metodą Torrenta był rodzaj zastosowanego cementu. Natomiast na podstawie otrzymanych wyników badań betonów osłonowych (rys. 4) widoczna



Rysunek 4. Zależność między współczynnikami przepuszczalności powietrza kT i API a przepuszczalnością azotu przez beton osłonowy.

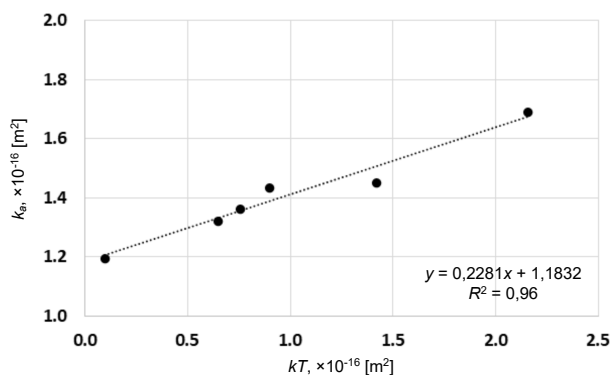
jest liniowa zależność współczynników przepuszczalności powietrza kT i API od przepuszczalności azotu mierzona metodą Cembureau.

W celu porównania wyników otrzymanych metodą Torrenta, API i Cembureau, zastosowano wzory (1) i (2):

$$k_a = \text{API}^{0,8754} \times 8,395 \times 10^{-16}, \quad (1)$$

$$k_c = 2,5 \times kT^{0,7}. \quad (2)$$

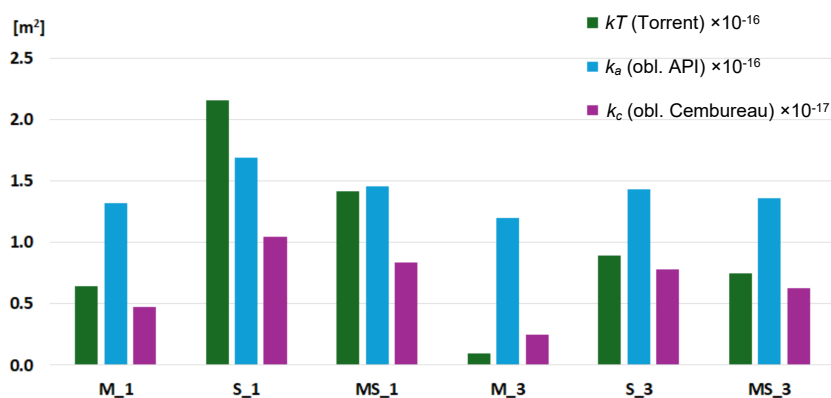
Stosując wzór (1), przeliczono wartości API na k_a , którego wartość jest wyrażona w m^2 i porównano z wynikami kT (rys. 5). Natomiast za pomocą wzoru (2) przeliczono wartości gazoprzepuszczalności otrzymanej metodą Cembureau na k_c [m^2], porównywalne z kT . W odróżnieniu od wyników przedstawionych w [25], gdzie nie potwierdzono zależności podanej przez Torrenta i Frenzera [7], w niniejszych badaniach dotyczących betonu osłonowego uzyskano liniową zależność między przepuszczalnością powietrza kT i przeliczona wartością k_a . Jednak dopasowanie dotyczy otrzymanych wyników i nie może być uogólnione, gdyż prawdopodobnie większa liczba wyników wpłynie na R^2 .



Rysunek 5. Zależność między współczynnikiem przepuszczalności powietrza k_a w funkcji kT .

Na rysunku 6 przedstawiano wyniki gazoprzepuszczalności betonów osłonowych przeliczone wg zależności podanych przez Torrenta i Frenzera [7]. Chociaż przeliczona gazoprzepuszczalność dla betonu M_3 określona trzema metodami była najniższa, a dla S_1 najwyższa, to jednak widoczne są znaczące różnice między poszczególnymi wynikami.

Pomimo zastosowania wzorów (1) i (2) [7] obliczone z nich wartości k_a i k_c różnią się od współczynnika kT . Dlatego też, jeżeli wymagane jest stosowanie badania gazoprzepuszczalności do badania i potem kontroli betonu w elektrowni jądrowej, trzeba wybrać jedną albo dwie metody, nie przeliczając wyników między metodami. Metoda Torrenta jest bardziej praktyczna w ocenie przepuszczalności w warunkach eksploatacji, podczas gdy metoda Cembureau jest bar-



Rysunek 6. Porównanie gazoprzepuszczalności betonów osłonowych, wartości przeliczone wg (1) i (2).

dziej szczegółowa i precyzyjna, ale mniej reprezentatywna dla warunków pracy betonu.

5. Wnioski

Przeprowadzono badania gazoprzepuszczalności betonu osłonowego na próbkach za pomocą trzech metod badawczych. Na podstawie przeprowadzonych badań i pomiarów wskaźnika przepuszczalności powietrza API i kT , przepuszczalności azotu Cembureau oraz analizy mikrostruktury można wyciągnąć następujące wnioski:

- Zastosowanie kruszywa serpentynitowego obniżyło wytrzymałość betonu na ściskanie o około 16% w porównaniu do betonu z kruszywem magnetytowym.
- Zastosowane różnorodne metody gazoprzepuszczalności umożliwiły ocenę przepuszczalności betonów osłonowych w zależności od ich składu.
- Najmniejszą gazoprzepuszczalnością charakteryzowały się betony z kruszywem magnetytowym.
- Betony z cementem hutniczym CEM III charakteryzowały się większą szczelnością w porównaniu do betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I.
- Betony z kruszywem serpentynitowym charakteryzowały się obecnością licznych stref nieciągłości i pustek w warstwie kontaktowej kruszywo-zaczyn cementowy wpływających na pogorszenie gazoprzepuszczalności betonu.
- Określono korelacje pomiędzy współczynnikami przepuszczalności powietrza kT i API a przepuszczalnością azotu według Cembureau dla betonów osłonowych.

- Ogólna zależność współczynników przepuszczalności gazu określanych metodami Torrenta i API może być stosowana do betonów osłonowych.

W kontekście budowy pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce, wykazane korelacje liniowe mogą umożliwić zastosowanie metod nieniszczących do oszacowania gazoprzepuszczalności betonu osłonowego w konstrukcjach inżynierskich, gdzie pobranie próbek jest niemożliwe. Takie korelacje pozwolą również na prognozowanie gazoprzepuszczalności betonu osłonowego w otulinie zbrojenia na podstawie znanej przepuszczalności określanej metodą laboratoryjną.

Podziękowania

Realizacja części przedstawionych badań była możliwa dzięki dofinansowaniu otrzymanemu od Ambasady Francji w Polsce w ramach stypendiów Rządu Francuskiego S \acute{e} jour Scientifique de Haut Niveau w 2023 r., które umożliwiło wizytę badawczą Darii Józwiak-Niedźwiedzkiej.

Literatura

1. M.A. Glinicki, *Długotrwała funkcjonalność betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowych*, IPPT PAN, Warszawa, 2015.
2. IAEA, *Ageing Management of Concrete Structures in Nuclear Power Plants*, IAEA Nuclear Energy Series, No. NP-T-3.5, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2016.
3. G. Nahas, J.M. Torrenti, Durability and safety of concrete structures in the nuclear context, w: *Concrete Under Severe Conditions, Two Volume Set*, s. 31–46, 2020, doi: <https://doi.org/10.1201/b11817-2>.
4. I. Remec, K.G. Field, D.J. Naus, J.T. Busby, Concrete aging and degradation in NPPs: LWRS program R&D progress report, *Transactions of the American Nuclear Society*, **109**, 403–406, 2014.
5. F. Agostini, F. Skoczylas, B. Masson, Sealing of concrete confining structures of French nuclear reactors, w: *11th International Symposium on Brittle Matrix Composites BMC 2015*, A.M. Brandt, J. Olek, M.A. Glinicki, Ch.K.Y. Leung, J. Lis (red.), s. 343–352, IPPT PAN, Warszawa, 2015.
6. Y. Pei, S. Li, F. Agostini, F. Skoczylas, B. Masson, Sealing of concrete confining structures of French nuclear reactors, *Engineering Structures*, **197**, 109283, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2019.109283>.
7. R. Torrent, G. Frenzer, A method for rapid determination of the coefficient of permeability of the “covercrete”, w: *International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering*, s. 985–992, 1995.

8. P.A.M. Basheer, F.R. Montgomery, A.E. Long, Clam' tests for measuring in-situ permeation properties of concrete, *Nondestructive Testing and Evaluation*, **12**, 1, 53–73, 1995, doi: <https://doi.org/10.1080/10589759508952835>.
9. D. Whiting, P.D. Cady, *Condition Evaluation of Concrete Bridges Relative to Reinforcement Corrosion, Volume 7: Method for Field Measurement of Concrete Permeability. Strategic Highway Research Program*, Washington, DC, 1992.
10. Final Report, *Material Structures*, **32**, 163–173, 1999, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02481509>.
11. ASME, *2017 ASME Boiler and Pressure Vessel Code. An International Code*, The American Society of Mechanical Engineers, 2017.
12. F. Jacobs, A. Leemann, T. Teruzzi, R. Torrent, E. Denarie, Specification and site control of the permeability of the cover concrete: The Swiss approach Dedicated to Professor Dr. Bernhard Elsener on the occasion of his 60th birthday, *Materials and Corrosion*, **63**, 12, 1127–1133, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/maco.201206710>.
13. M.H. Nguyen, K. Nakarai, Y. Kubori, S. Nishio, Validation of simple nondestructive method for evaluation of cover concrete quality, *Construction and Building Materials*, **201**, 430–438, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.109>.
14. H. Beushausen, R. Torrent, M.G. Alexander, Performance-based approaches for concrete durability: State of the art and future research needs, *Cement and Concrete Research*, **119**, 11–20, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.01.003>.
15. M.F. Kaplan, *Concrete Radiation Shielding Nuclear Physics, Concrete Properties, Design and Construction*, Longman Scientific & Technical, Wiley, 1989.
16. M. Dąbrowski, D. Józwiak-Niedźwiedzka, K. Bogusz, M.A. Glinicki, Influence of serpentinite aggregate on the microstructure and durability of radiation shielding concrete, *Construction and Building Materials*, **337**, 127536, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127536>.
17. ANS-6.4. Nuclear analysis and design of concrete radiation shielding for nuclear power plants, La Grange Park, IL, 2006.
18. ACI 211.1-91, Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete, American Concrete Institute, 2002.
19. PN-B-06265:2018, Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016-12, Polski Komitet Normalizacyjny, 2018.
20. PN-EN 12350-2, Badanie mieszanki betonowej. Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka, Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.
21. W. Kubissa, M.A. Glinicki, M. Dąbrowski, Permeability testing of radiation shielding concrete manufactured at industrial scale, *Materials and Structures*, **51**, 4, 83, 2018, doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1213-0>.
22. PN-EN 12390-2, Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych, Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.

23. PN-EN 12390-3:2019, Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań, Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.
24. M. Basheer, A. Long, F.R. Montgomery, The Autoclam – A new test for permeability, *Concrete*, **28**, 4, 27–29, 1994.
25. J. Śliwiński, T. Tracz, Przepuszczalność betonu określana przy przepływie gazu metodą laboratoryjną i polową-porównanie wyników i ich korelacja, w: *Konferencja Dni Betonu*, s. 949–958, Wisła, 2012.
26. M.A. Glinicki, D. Józwiak-Niedźwiedzka, K. Gibas, Ocena przepuszczalności betonu z popiołem lotnym wapniowym – koncepcja badań, w: *V Konferencja Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, s. 229–240, Ustroń, 2010.
27. L.J. Klippenberg, *The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases. Drilling and Production Practice*, New York, 1941.
28. Q.B. Travis, B. Mobasher, Correlation of elastic modulus and permeability in concrete subjected to elevated temperatures, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **22**, 7, 735–740, 2010, doi: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000074](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000074).
29. M. Choinska, A. Khelidj, G. Chatzigeorgiou, G. Pijaudier-Cabot, Effects and interactions of temperature and stress-level related damage on permeability of concrete, *Cement and Concrete Research*, **37**, 1, 79–88, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.015>.
30. P. Lehner, J. Gołaszewski, Relationship of Different Properties from Non-Destructive Testing of Heavy Concrete from Magnetite and Serpentine, *Materials*, **14**, 15, 4288, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14154288>.
31. M. Awadeen, M. Amin, R.H. Bakr, A.M. Tahwia, Mechanical properties, attenuation coefficient, and microstructure of ultra high-performance heavyweight concrete for radiation shielding applications, *Journal of Building Engineering*, **82**, 108395, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.108395>.
32. E. Horszczaruk, P. Brzozowski, Investigation of gamma ray shielding efficiency and physicomaterial performances of heavyweight concrete subjected to high temperature, *Construction and Building Materials*, **195**, 574–582, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.113>.
33. A.S. Ouda, Development of high-performance heavy density concrete using different aggregates for gamma-ray shielding, *Progress in Nuclear Energy*, **79**, 48–55, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.11.009>.
34. A. Sayyadi, Y. Mohammadi, M.R. Adlparvar, Effect of serpentine aggregates on the shielding, mechanical, and durability properties of heavyweight concrete, *International Journal of Engineering*, **35**, 11, 2256–2264, 2022, doi: <https://doi.org/10.5829/IJE.2022.35.11B.21>.
35. M.A.H. Abdullah *et al.*, Recent trends in advanced radiation shielding concrete for construction of facilities: Materials and properties, *Polymers (Basel)*, **14**, 14, 2830, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14142830>.

36. H. Cagnon, J. Verdier, A. Nehme, S. Multon, Towards a harmonization of permeability measurements under pressure and in vacuum, w: *NDE NucCon 2023 – International Conference on Non-destructive Evaluation of Concrete in Nuclear Applications*, s. 137–147, 2023.
37. A. Jain, V. Agrawal, R. Gupta, Using serpentine in concrete: A literature review, *Materials Today: Proceedings*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.138>.

The study of gas permeability of shielding concrete intended for protective structures in nuclear energy

The research conducted focuses on investigating the gas permeability of shielding concrete using three different methods. The study compared concretes made with serpentinite and magnetite aggregates, as well as those made with slag and Portland cement. The results indicated that concrete containing magnetite aggregate displayed lower gas permeability and higher compressive strength compared to concrete with serpentinite aggregate. Furthermore, concretes made with slag cement CEM III demonstrated greater tightness than those made with Portland cement CEM I. Additionally, correlations were established between air and nitrogen permeability indices, which could be valuable for non-destructive estimation of gas permeability in actual structures, such as future nuclear power plants in Poland.

Keywords: shielding concrete, special aggregate, gas permeability, testing methods, microstructure, interfacial transition zone.

6. Jakość medycznych danych obrazowych a zautomatyzowana diagnostyka nowotworów

Norbert Żołek (0000-0002-2416-7783)

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
e-mail: nzolek@ippt.pan.pl

W pracy zostało przedstawione podsumowanie analiz przydatności publicznych danych obrazowych zawierających ultradźwiękowe obrazy nowotworów piersi do automatyzacji diagnostyki.

Słowa kluczowe: obrazowanie ultradźwiękowe, dokładność danych, uczenie maszynowe, wiarygodność badań.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch6>



Copyright © 2024 The Author(s).
Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License
CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Wstęp

Obrazowanie medyczne pozwala diagnozować struktury z dużą dokładnością i często na wczesnym etapie rozwoju nieprawidłowości, co zwiększa potencjał wyleczenia możliwie najmniej inwazyjnymi metodami. Rozwój technologiczny daje możliwość wykorzystania wielu metod analizy danych do automatyzacji niektórych zadań związanych z procesem diagnostyki obrazowej począwszy od akwizycji danych, poprzez ich analizę, aż do wsparcia decyzji diagnostycznej. Takie trendy są wykorzystywane przez zarówno producentów sprzętu, jak i uczonych opracowujących nowe metody analizy danych. Nie inaczej jest w przypadku obrazowania ultradźwiękowego, które ze względu na nieinwazyjność, poręczność i – co za tym idzie – dużą dostępność, jest szeroko analizowane pod kątem automatyzacji wspierającej diagnostykę.

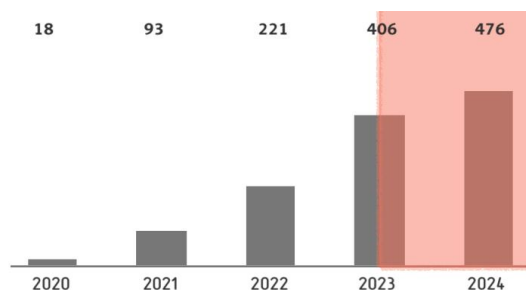
Tysiące publikacji dotyczy analizy obrazów ultradźwiękowych, czy to tkanek zdrowych, czy zmienionych nowotworowo, jak na przykład obrazów nowotworów piersi – jednego z najbardziej rozpowszechnionych nowotworów na świecie [1]. Nie mamy wiedzy na temat tego, jakich danych używają producenci sprzętu podczas optymalizacji algorytmów opartych na sztucznej inteligencji, zapewnia-

jących automatyczne konturowanie zmian piersi i automatyczne pomiary podejrzanych obszarów jak [2], ale już publikacje naukowe zawierają pewne informacje na temat wykorzystywanych danych. Podczas wcześniejszych, wstępnych badań w ramach projektu Infostrateg (realizowanego w IPPT PAN, a wspieranego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju) dotyczącego opracowania systemu wsparcia diagnostyki nowotworów piersi, zostały przeanalizowane dostępne publicznie, dla środowiska naukowego, zbiory obrazów zawierających ultradźwiękowe obrazy tkanek piersi pod kątem możliwości ich wykorzystania do automatyzacji diagnostyki. Istotność zagadnienia wymusiła niejako dodatkowe zwiększenie czujności w ocenie. Zgodnie z zasadą zorganizowanego sceptycyzmu, zaproponowaną przez amerykańskiego socjologa Roberta K. Mertona [3], opisującą kulturę nauki, a dotyczącą tego, iż uczeni powinni krytycznie oceniać i kwestionować twierdzenia i teorie naukowe, dane poddano krytycznej analizie, zanim zostały one zaakceptowane do dalszych badań.

Aby nie zniekształcać statystyk, opisane publikacje zawierające błędy nie są bezpośrednio cytowane w tym artykule, ale na podstawie pośrednich cytowań można je dokładnie zidentyfikować.

2. Wyniki i dyskusja

W publikacji [4], poza prezentacją opublikowanych danych obrazowych nowotworów piersi, wymieniliśmy kilka kluczowych ogólnodostępnych zbiorów danych, dodatkowo wskazując znalezione w nich niedokładności. Na pierwszy plan wysuwa się zestaw obrazów, który do października 2024 r. osiągnął ponad 800 cytowań (wg wydawcy czasopisma *Data in Brief*), a nawet liczba ta według Google Scholar przekroczyła 1200 cytowań. Rozkład cytowań (do 15 października 2024 r.) w poszczególnych latach został przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 1. Histogram cytowań, w poszczególnych latach, zbioru danych zawierającego ponad 40% niedokładności przeanalizowanego w [5]. Czerwonym obszarem zaznaczono okres, w którym jest dostępna niezależna korekta do opublikowanych danych.

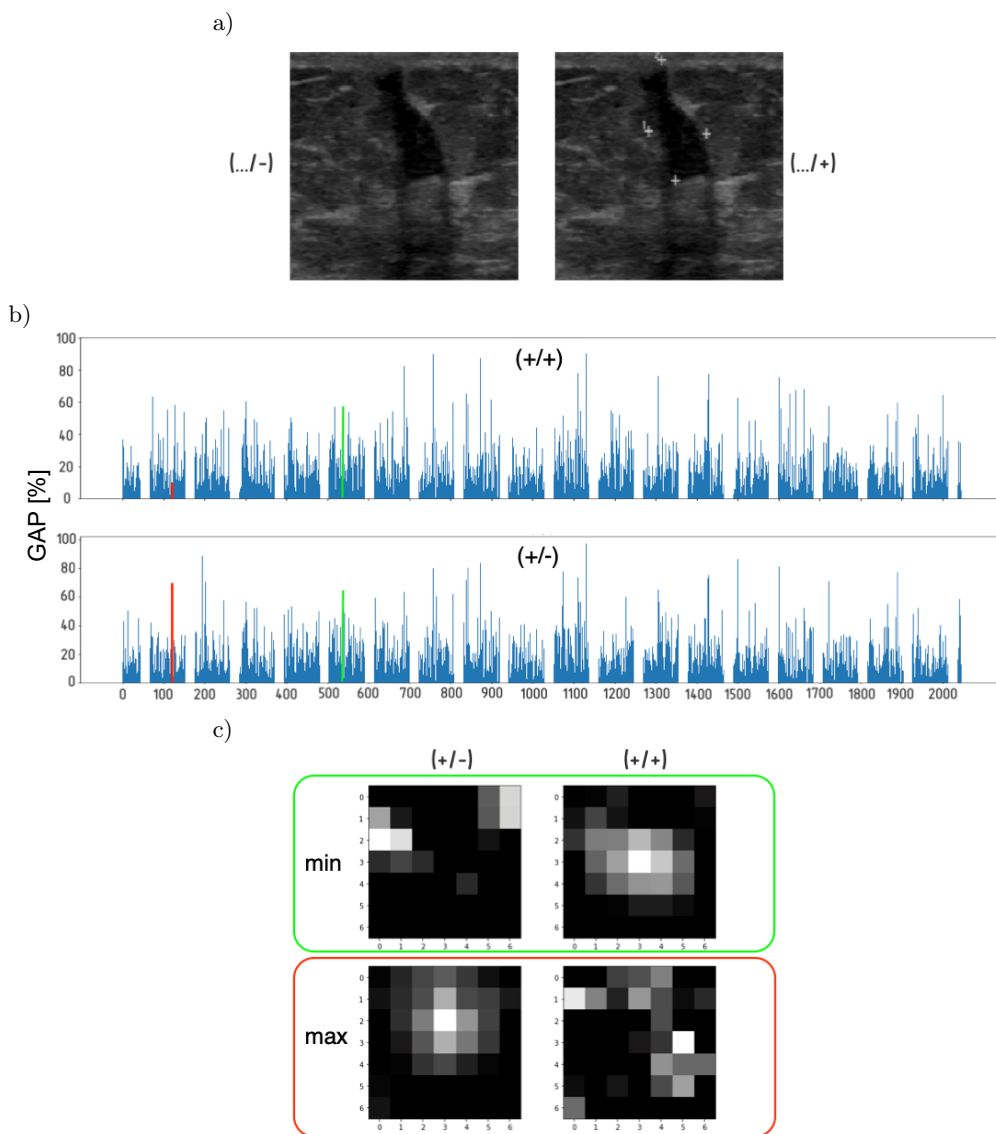
Tak wiele cytowań niestety nie idzie w parze z jakością. Dane te, jak się okazało, zawierają wiele błędów i niedokładności, które skrupulatnie zostały wy-

mienione w [5]. Liczba duplikatów zaklasyfikowanych raz jako zmiany łagodne, a za innym razem jako zmiany złośliwe, obrazy tkanki spoza piersi zaliczone jako tkanki z nowotworami piersi oraz obrazy z ciałami obcymi stanowią łącznie około 40% elementów całego udostępnionego zbioru. Nie przeszkodziło – i zważywszy na prawie niesłabnący trend cytowań – nie przeszkadza to wielu autorom używać tego zbioru bezkrytycznie do badań. Niestety tak spreparowany zbiór danych, szczególnie gdy bezkrytycznie użyty w procedurach uczenia maszynowego, w naturalny sposób prowadzi do przecieku danych [6] i wyników o trudnym do określenia poziomie wiarygodności. Metody opracowywane przy użyciu tego zbioru są przede wszystkim dalekie od wyjaśnialnych i trudne do uogólnienia.

Spośród szeregu cytujących ten zbiór danych można zauważyć pojawiające się nieliczne przypadki, w których autorzy zauważają problemy w używanych danych i nawet próbują podjąć kroki mające na celu naprawienie dostrzeżonych błędów. Niestety przyjęta przez nich metodologia zawiera wiele błędów logicznych, co zostało przedstawione w [7]. Na przykład zaproponowana została ponowna ocena przez radiologów pojedynczych obrazów bez uwzględnienia jakichkolwiek dodatkowych informacji. Mając na uwadze, że efektywność badań ultrasonograficznych w istotny sposób zależy od operatora, to opracowanie wiarygodnej referencji w żaden sposób nie może opierać się na ocenie wyrwanego z kontekstu pojedynczego obrazu. Dowodem na nieprawidłowe podejście są choćby przypadki przeklasyfikowania jednego z duplikatów, a pozostawienie bez zmian innego duplikatu [7].

Dlatego stosując błędną metodologię, autorzy byli w stanie wskazać na pewne błędy w danych, ale tylko wyszczególnili niewielki odsetek błędów wykrytych wcześniej w [5].

Aby zilustrować, w jaki sposób zaburzona kolekcja danych może wpłynąć na ostateczne wyniki, przeprowadziliśmy badania na ściśle określonym przypadku [8]. Z oryginalnego zbioru danych ultrasonograficznych, zawierającego obrazy ze znacznikami ustawionymi przez diagnostę podczas badania i używanymi do wskazania klinicznie istotnego obiektu wraz z jego wymiarami (przykład na rys. 2a), znaczniki zostały usunięte w celu utworzenia nowego „oczyszczonego” zbioru danych. Okazuje się, że znaczniki te (choć niewielkiej wielkości w stosunku do wielkości obrazu) znacząco wpływają na wyniki automatycznej klasyfikacji zmian widocznych na obrazach, a także na wyniki automatycznej oceny kształtu zmian. Różnice w ocenie obrazów (klasyfikacja na zmiany łagodne i złośliwe oraz wyznaczanie kształtów zmian) zawierających znaczniki i niezawierających znaczników sięgają 10% [8, 9]. Algorytmy oparte na uczeniu maszynowym w istotnym stopniu są wprowadzane w błąd przez znaczniki, a sieć neuronowa opiera wnioskowanie, nie na zmianie jako takiej, ale na położeniu znaczników. Przykład trudności w ocenie wyjaśnialności klasyfikacji, na podstawie wartości końcowych struktur sieci neuronowej przedstawiono na rysunku 2. Analizując obrazy na rysunku 2a z wykorzystaniem sieci wytrenowanej na obra-



Rysunek 2. Dwa rodzaje obrazów użyte w analizie: a) lewy obraz z usuniętymi znacznikami, prawy oryginalny obraz ze znacznikami. b) Wartości końcowe używane do podejmowania decyzji związanej z klasyfikacją obrazów na łagodne zmiany i złośliwe zmiany. Oznaczenia $(+/+)$ i $(+/-)$ wskazują, na którym zbiorze sieć była trenowana oraz testowana: $(+/+)$ trenowanie na zbiorze ze znacznikami i testowanie na obrazie ze znacznikami, $(+/-)$ trenowanie na zbiorze ze znacznikami i testowanie na obrazie bez znaczników. Czerwony element – maksymalna różnica w wartościach pomiędzy przypadkami $(+/+)$ i $(+/-)$, zielony element – minimalna różnica. c) Obrazy charakterystyk wpływających na maksymalną i minimalną różnicę w wartościach końcowych przy różnych charakterystykach testowania $(+/+)$ i $(+/-)$.

zach ze znacznikami (+/...), otrzymujemy dwa różne zestawy wartości powstających z przekształcenia każdej z map aktywacyjnych splotowych sieci z ostatniego z szeregu splotów w pojedynczą wartość (*global average pooling*). Wartości te są wykorzystywane do końcowej klasyfikacji (rys. 2b). Największa różnica pomiędzy wartościami służącymi do oceny obrazu bez znaczników (.../-) i obrazu ze znacznikami (.../+) występuje w przedstawionym przykładzie dla cechy o numerze 112, a najmniejsza dla cechy 533. Cechy te zostały przedstawione na rysunku 2c i ukazują najbardziej wyraźne różnice w charakterystyce ostatnich warstw sieci i ich wpływ na wartości końcowe (*global average pooling*), które są używane do końcowej klasyfikacji obrazu. Sieć trenowana na obrazach ze znacznikami i stosowana na obrazie ze znacznikami (+/+) podejmuje decyzje na podstawie innych cech niż sieć trenowana na obrazach ze znacznikami i zastosowana na obrazie bez znaczników (+/-), co oczywiście stanowi błąd, bo znaczniki nie powinny mieć znaczenia w prawidłowej klasyfikacji.

3. Wnioski

Uczni powinni stosować właściwe metody badań, opierać wnioski na krytycznej analizie materiału dowodowego oraz przedstawiać swoje wnioski i interpretacje w sposób dokładny i obiektywny.

W przedstawionych przypadkach brakuje niestety wymienionych elementów, a ciągle rosnąca liczba cytowań nieskorygowanego (mimo precyzyjnego opisu korekty w [5]) pełnego niedokładności zbioru danych wskazuje, że wielu uczonych nie prowadzi dokładnej i przejrzystej dokumentacji badań w taki sposób, aby umożliwić ich weryfikację i replikację przez innych badaczy. Co więcej, nie aktualizuje przeglądu literatury i stanu wiedzy (jako że wiele spośród cytujących artykułów było przesyłanych do publikacji długo po ukazaniu się korekty).

Opisane przykłady, a co gorsza, liczone już w tysiącach bezkrytyczne cytowania, tylko w tym rozpatrywanym przypadku, wskazują wyraźnie, że główne dwie pierwsze zasady deklaracji singapurskiej [10]: Uczciwość we wszystkich aspektach badań i odpowiedzialność w prowadzeniu badań, w sytuacjach operowania danymi są bardzo trudne do osiągnięcia i wymagają od badaczy wielokrotnie uwagi i wysiłku. Te wysiłki powinny być, zgodnie z podstawowymi zasadami rzetelności [10], szczególnie wzmożone, w związku ze znaczeniem jakości danych obrazowych dla efektów wspomagania diagnostyki raka piersi.

Warto przypomnieć tutaj dyskusję o zadaniach uczonych w kontekście ich prac i publikowanych rezultatów sformułowaną w [11]: „Instytucje naukowe i interesariusze wychodzą z założenia o uczciwości. Recenzenci, agencje przyznające granty, redaktorzy czasopism, komercyjni menedżerowie ds. badań i rozwoju, decydenci polityczni i inni uczestnicy przedsięwzięcia naukowego wychodzą z założenia, że uczone i zespół badawczy są godni zaufania. Nieuczciwość podważa

nie tylko wyniki konkretnych badań, ale także całe przedsięwzięcie naukowe, ponieważ zagraża wiarygodności przedsięwzięcia naukowego.

Bycie uczciwym nie zawsze jest proste. Nie jest łatwo zdecydować, co zrobić z danymi odstającymi, na przykład, gdy podejrzewa się oszustwo w opublikowanych badaniach. Pojedynczy odstający punkt danych może być słusznie interpretowany jako nieprawidłowo działający instrument lub zanieczyszczona próbka. Jednak prawdziwa rzetelność naukowa wymaga ujawnienia wykluczenia punktu danych i skutków tego wykluczenia, chyba że zanieczyszczenie lub nieprawidłowe działanie jest udokumentowane, a nie tylko domniemane. Istnieją przyjęte metody statystyczne i standardy postępowania z danymi odstającymi, choć pojawiają się pytania o to, jak często są one przestrzegane w niektórych dziedzinach”.

Mertonowskie normy [3], z których dwie ostatnie najbardziej dotyczą poruszanego tematu: (3) bezinteresowność (uczeni powinni pracować dla dobra przedsięwzięcia naukowego, a nie dla osobistych korzyści), oraz wspomniany już (4) zorganizowany sceptycyzm (wyniki powinny być badane krytycznie zanim zostaną zaakceptowane) powinny być w dobie uczenia maszynowego dobitnie stosowane przez każdego badacza.

Wydaje się, że uczeni powinni stosować właściwe metody badań, opierać wnioski na krytycznej analizie materiału dowodowego oraz przedstawiać swoje wnioski i interpretacje w sposób dokładny i obiektywny. W przedstawionych przypadkach brakuje niestety wymienionych elementów, a rosnąca liczba cytowań wskazanego jako błędny zbiór danych wskazuje, że uczeni nie prowadzą dokładnej i przejrzystej dokumentacji badań w taki sposób, aby umożliwić ich weryfikację i replikację przez innych badaczy, co spowalnia w istotnej mierze rozwój.

Literatura

1. World Health Organization, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>, 2023, dostęp 14.10.2024.
2. Esaote, Breast Cancer Imaging, <https://www2.esaote.com/ultrasound/clinical-solutions/breast-ultrasound-imaging/>, dostęp 14.10.2024.
3. R.K. Merton, *The normative structure of science. The Sociology of Science Theoretical and Empirical Investigations*, The University of Chicago Press, 1973.
4. A. Pawłowska *et al.*, Curated benchmark dataset for ultrasound based breast lesion analysis, *Scientific Data*, **11**, 1, 148, 2024, doi: <https://doi.org/10.1038/s41597-024-02984-z>.
5. A. Pawłowska, P. Karwat, N. Żolek, Letter to the Editor. Re: “[Dataset of breast ultrasound images by W. Al-Dhabyani, M. Gomaa, H. Khaled & A. Fahmy, Data in

- Brief, 2020, 28, 104863]”, *Data in Brief*, **48**, 109247, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2023.109247>.
6. M. Kuhn, K. Johnson, *Feature Engineering and Selection: A Practical Approach for Predictive Models*, Chapman and Hall/CRC, 2019.
 7. N. Żolek, A. Pawłowska, Comment on: “CAM-QUS guided self-tuning modular CNNs with multi-loss functions for fully automated breast lesion classification in ultrasound images by J. Tasnim and M.K. Hasan, *Physics in Medicine & Biology*, 69, 015018, 2024”, *Physics in Medicine & Biology*, w druku.
 8. M. Gunawardhana, A. Yermakova, N. Żolek, Influence of size markers in ultrasound images on breast lesion classification, w: *IEEE International Symposium on Biomedical Imaging, ISBI 2024*, Athens, 2024.
 9. F.G. Waldamichael, A. Yermakova, N. Żolek, On influence of size markers in ultrasound images on breast lesion segmentation accuracy, w: *Artificial Intelligence in Medicine, AIME 2024*, Salt Lake City, 2024.
 10. D.B. Resnik, A.E. Shamoo, The Singapore Statement on Research Integrity, *Accountability in Research*, **18**, 2, 71–75, 2011, doi: <https://doi.org/10.1080/08989621.2011.557296>.
 11. M.S. Thiese, Z.C. Arnold, S.D. Walker, The misuse and abuse of statistics in biomedical research, *Biochemia Medica (Zagreb)*, **25**, 1, 5–11, 2015, doi: <https://doi.org/10.11613/BM.2015.001>.

Quality of medical imaging data versus automated cancer diagnostics

A summary of analyses of the usefulness of public imaging data containing ultrasound images of breast cancer for diagnostic automatization is presented in this chapter.

Keywords: ultrasound imaging, data accuracy, machine learning, research integrity.

7. Optymalizacja tras pojazdów z wykorzystaniem algorytmów kwantowych

Zofia Rudnicka (0000-0001-9073-7644)

Agnieszka Pręgowska* (0000-0001-9163-9931)

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

*Autor korespondencyjny: aprego@ippt.pan.pl

Problem marszrutyzacji (optymalizacji trasy) jest kwintesencją problemu optymalizacji kombinatorycznej w badaniach operacyjnych, który ma głębokie implikacje dla logistyki, zarządzania łańcuchem dostaw i systemów transportowych. Jego celem jest określenie najbardziej efektywnych tras dla floty pojazdów do obsługi grupy klientów, biorąc pod uwagę różnego rodzaju ograniczenia, takie jak pojemność pojazdu, okna czasu dostawy i długość trasy. Skuteczne rozwiązanie problemów marszrutyzacji ma kluczowe znaczenie dla minimalizacji kosztów operacyjnych, skrócenia czasu dostaw i łagodzenia wpływu na środowisko. Jednakże złożoność tego typu obliczeń rośnie wykładniczo wraz z liczbą klientów i pojazdów, co sprawia, że znalezienie optymalnych rozwiązań w rozsądnych ramach czasowych dla klasycznych algorytmów staje się wyzwaniem obliczeniowym. Z drugiej strony, obliczenia kwantowe, oferując nowatorski paradygmat rozwiązywania złożonych problemów optymalizacyjnych, takich jak problem marszrutyzacji. W artykule zbadano zastosowanie algorytmów kwantowych do optymalizacji tras pojazdów, koncentrując się na ich potencjale w zakresie przewyższania ograniczeń klasycznych metod w obsłudze eksplozji kombinatorycznej charakterystycznej dla problemów marszrutyzacji. Zaproponowano podejście hybrydowe, łączące algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej z algorytmem optymalizacji za pomocą roju cząstek. Analizowano zagadnienie związane z wyznaczeniem optymalnych tras pojazdów, które miały obsługiwać 250 klientów. W implementacji kwantowego algorytmu optymalizacyjnego wykorzystano łącznie 251 kubitów. Uzyskane wyniki pokazują, że przy wykorzystaniu metod hybrydowych można skutecznie planować trasy pojazdów.

Słowa kluczowe: obliczenia kwantowe, problem wyznaczania tras pojazdów, algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej.

DOI: <https://doi.org/10.24423/9788365550590.ch7>



Copyright © 2024 The Author(s).

Published by IPPT PAN. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Wstęp

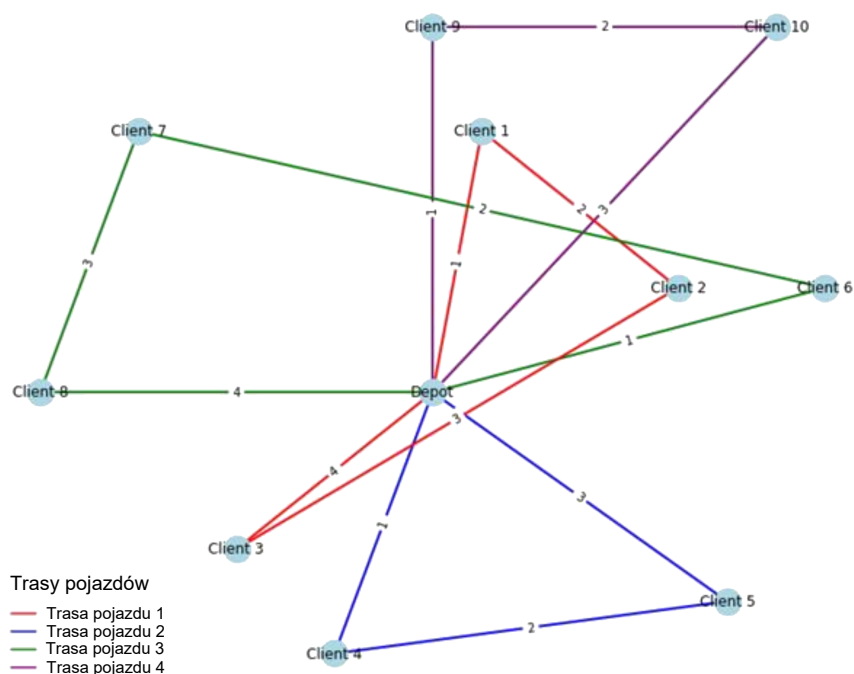
Optymalizacja tras pojazdów jest podstawowym problemem w logistyce i transporcie, mającym zastosowanie od usług dostawczych po transport publiczny. Efektywne planowanie tras może znacznie obniżyć koszty, poprawić jakość usług i zminimalizować wpływ na środowisko. Tradycyjnie podejście (VRP – *vehicle routing problems*) opiera się na klasycznych algorytmach, które często borykają się ze złożonością obliczeniową w miarę wzrostu rozmiaru problemu [1, 2]. Obliczenia kwantowe reprezentują zmianę paradygmatu w naukach obliczeniowych, wykorzystując zasady mechaniki kwantowej do przetwarzania informacji w całkowicie nowy sposób [3]. Podstawą obliczeń kwantowych są bity kwantowe, czyli kubity, które różnią się od bitów klasycznych tym, że występują w superpozycji stanów, co oznacza, że mogą reprezentować jednocześnie 0 i 1. Ta właściwość, w połączeniu ze splątaniem kwantowym i tunelowaniem kwantowym, pozwala komputerom kwantowym badać i przetwarzać równolegle ogromną liczbę możliwych rozwiązań, potencjalnie oferując wykładnicze przyspieszenie niektórych klas problemów. Algorytmy kwantowe wykorzystują te unikalne właściwości kwantowe do rozwiązywania problemów niemożliwych do rozwiązania w przypadku klasycznych komputerów (ze względu na duże koszty obliczeniowe). Warto zauważyć, że algorytmy, takie jak algorytm Shora do rozkładu na czynniki dużych liczb całkowitych [4] i algorytm Grovera do wyszukiwania nieustrukturyzowanego, wykazują zdolność obliczeń kwantowych do przewyższania metod klasycznych w określonych zadaniach [5]. W przypadku problemów optymalizacji kombinatorycznej, które często wymagają przeszukiwania ogromnej liczby możliwych rozwiązań w celu znalezienia najlepszego, obliczenia kwantowe oferują obiecujące podejścia. Algorytmy takie jak algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej (QAOA – *quantum approximate optimization algorithm*) [6] i wyżarzanie kwantowe (*quantum annealing*) zaprojektowano tak, aby efektywnie poruszać się po złożonych krajobrazach rozwiązań poprzez wykorzystanie kwantowej superpozycji i splątania, umożliwiając im uniknięcie lokalnych minimów i zbieżność w kierunku globalnie optymalnych rozwiązań [7].

W kontekście problemu marszrutyzacji, kombinatoryczny charakter optymalizacji tras (a w związku z tym olbrzymia liczba możliwości) czyni ją głównym kandydatem do kwantowych technik obliczeniowych. Klasyczne metody, takie jak metody podziału i ograniczeń B&B (*branch and bound*) [8], programowanie dynamiczne (*dynamic programming*) [9] i algorytmy heurystyczne (*heuristic algorithms*) [10], obciążone są wykładniczym wzrostem przestrzeni problemowej w miarę wzrostu liczby pojazdów i miejsc docelowych. Obliczenia kwantowe, dzięki możliwości jednoczesnego przetwarzania wielu możliwości, oferują potencjał efektywniejszego znajdowania optymalnych lub prawie optymalnych rozwiązań, rewolucjonizując w ten sposób podejście do złożonych wyzwań logistycznych. W miarę ciągłego rozwoju sprzętu kwantowego zastosowanie obli-

czeń kwantowych do rozwiązywania problemów, takich jak zagadnienia związane z marszrutyzacją, może prowadzić do znacznej poprawy wydajności obliczeniowej i jakości rozwiązań, torując drogę do jego integracji z zadaniami optymalizacyjnymi w świecie rzeczywistym. Projektowanie algorytmów kwantowych specjalnie dostosowanych do problemu wyznaczania trasy pojazdów jest złożonym zagadnieniem [11]. Wyzwanie polega na przedstawieniu ograniczeń i celów problemu w strukturze kwantowej. Klasyczne rozwiązania wiążą się z ograniczeniami, takimi jak pojemność pojazdów, okna czasowe dostaw i długości tras, które należy przełożyć na operacje kwantowe. Badacze rozpoczęli adaptację algorytmów kwantowych ogólnego przeznaczenia, takich jak algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej i wyzarzanie kwantowe na potrzeby problemów wyznaczania tras pojazdów. Jednakże adaptacje te znajdują się w fazie eksperymentalnej i nie w pełni udowodniono, że algorytmy kwantowe przewyższają klasyczne podejścia w tym obszarze na dużą skalę.

Podejścia czysto kwantowe są obecnie ograniczone zaawansowaniem sprzętu i algorytmów. Proponuje się podejścia hybrydowe, które łączą obliczenia kwantowe i klasyczne, aby wykorzystać mocne strony obu paradygmatów [12, 13]. Jednakże skuteczna integracja tych dwóch podejść stanowi wyzwanie. Aktywnie są badane hybrydowe algorytmy kwantowo-klasyczne, takie jak wariacyjne kwantowe solwery własne (VQE – *variational quantum eigensolvers*) w połączeniu z klasycznymi technikami optymalizacji [14]. Z kolei w [15] zaproponowano połączenie podejścia klasycznego z obliczeniami kwantowymi, tj. kwantowe maszyny wektorów nośnych. Do obliczeń wykorzystano odpowiednio 6 i 12 obwodów kubitowych dla scenariuszy obejmujących 3 i 4 miasta. W eksperymencie numerycznym zastosowano wiele strategii kodowania, aby przekonwertować formułę problemu wyznaczania tras pojazdów na kwantowe maszyny wektorów nośnych. Zaproponowane podejście przewyższa tradycyjne metody obejmujące wiele faz optymalizacji. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż sprzęt komputerowy jest ograniczony liczbą kubitów, współczynnikiem błędów i czasem koherencji. Ograniczenia te utrudniają rozwiązywanie dużych, rzeczywistych problemów, takich jakich wyznaczanie tras pojazdów. Wyzwanie polega na opracowaniu algorytmów, które będą mogły skutecznie działać w ramach tych ograniczeń sprzętowych, lub udoskonaleniu sprzętu kwantowego do poziomu, na którym będzie on w stanie poradzić sobie z bardziej złożonymi obliczeniowo zagadnieniami.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat ogólnego problemu optymalizacji trasowania pojazdów. Centralnie umieszczony magazyn (Depot) pełni rolę punktu początkowego i końcowego dla tras obsługiwanych przez kilka pojazdów. Wokół magazynu są rozmieszczeni klienci, do których pojazdy muszą dostarczyć towary. Każdy pojazd ma swoją trasę, która zaczyna się i kończy w magazynie, przebiegając przez wyznaczone punkty obsługi klientów. Różnokolorowe linie reprezentują trasy różnych pojazdów, co pozwala łatwo odróżnić ich przebiegi i zrozumieć sposób realizacji dostaw. Na każdej trasie znajdują się oznaczenia liczbowe, które



Opis:

- Magazyn (Depot) znajduje się w centrum
- Klienci (Client) są rozmieszczeni wokół magazynu
- Każda trasa prowadzi z magazynu do klienta i z powrotem do magazynu
- Liczby na krawędziach reprezentują odległość trasy między węzłami

Cel VRP: Zminimalizować całkowitą odległość przejechaną przez pojazdy, aby odwiedzić wszystkich klientów

Rysunek 1. Schemat ogólnego problemu optymalizacji trasowania pojazdów.

wskazują odległości pomiędzy poszczególnymi węzłami, czyli między magazynem a klientami.

2. Materiały i metody badawcze

2.1. Podstawy teoretyczne

Do planowania tras pojazdów zaproponowano hybrydowe podejście, łączące algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej i algorytm klasyczny, tj. algorytm optymalizacji za pomocą roju cząstek (PSO – *particle swarm optimization*) (rys. 2a). Zasada działania pierwszego jest oparta na znajdowaniu przybliżonych rozwiązań problemów, które można sformułować jako znalezienie stanu podstawowego klasycznego hamiltonianu [16]. Stan systemu jest reprezentowany przez kubity, gdzie każdy kubit odpowiada możliwej konfiguracji trasy (np. który pojazd odwiedza jakiego klienta). Stan kwantowy w układzie n kubitów można

ogólnie wyrazić jako superpozycję wszystkich możliwych stanów bazowych. Każdy stan bazowy odpowiada ciągowi bitów reprezentującemu określoną konfigurację decyzji dotyczących trasy. Zatem, dla n kubitów stan kwantowy $|\psi\rangle$ jest superpozycją stanów bazowych 2^n w przestrzeni Hilberta:

$$|\psi\rangle = \sum_{z \in \{0,1\}^n} c_z |z\rangle, \quad (1)$$

gdzie z to ciąg bitów $z = z_1 z_2 \cdots z_n$ przy czym każdy bit z_i przyjmuje wartość 0 lub 1 ($z_i \in \{0, 1\}$), $|z\rangle$ reprezentuje stan bazy obliczeniowej, który odpowiada jednej możliwej konfiguracji tras, a c_z jest złożoną amplitudą związaną ze stanem bazowym $|z\rangle$. Stany bazowe $|z\rangle$ tworzą bazę ortonormalną dla układu n -kubitów, gdzie każdy stan $|z\rangle$ można jawnie zdefiniować jako $|z\rangle = |z_1\rangle \otimes |z_2\rangle \cdots \otimes |z_n\rangle$. Z kolei amplitudy spełniają warunek normalizacji $\sum_{z \in \{0,1\}^n} |c_z|^2 = 1$. W przypadku

VRP każdy stan bazowy $|z\rangle$ koduje określony zestaw decyzji, np. który klient jest odwiedzany przez jaki pojazd i w jakiej kolejności. Warunek ten gwarantuje, że $|\psi\rangle$ jest poprawnym stanem kwantowym w przestrzeni Hilberta o wymiarze 2^n .

Niech $G = (VE)$ będzie zatem wykresem przedstawiającym problem trasowania pojazdu, gdzie V to zbiór wierzchołków obejmujący lokalizacje magazynów i klientów, a E reprezentuje krawędzie (trasy) łączące te wierzchołki. Celem jest zminimalizowanie całkowitego kosztu (lub odległości) związanego z trasami pokonywanymi przez flotę pojazdów, z zastrzeżeniem różnych ograniczeń. Problem optymalizacji można przedstawić za pomocą hamiltonianu H , który koduje funkcję celu i ograniczenia:

$$H = \sum_{i,j \in C} d_{ij} x_{ij} + \lambda \sum_{k=1}^K g_k(x), \quad (2)$$

gdzie d_{ij} to odległość między klientami i oraz j , x_{ij} jest zmienną binarną wskazującą, czy została wybrana trasa od klienta i do klienta j , λ jest współczynnikiem kary, a $g_k(x)$ reprezentuje naruszenie ograniczeń dla pojazdu k . Celem optymalizacji jest znalezienie stanu podstawowego hamiltonianu $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, gdzie E jest energią stanu podstawowego odpowiadającą optymalnej konfiguracji trasowania pojazdów. Funkcja kosztu została zdefiniowana jest jako suma iloczynów odległości między parami klientów oraz wartości oczekiwanych operatora Pauli-Z dla odpowiednich kubitów:

$$c = \sum_{i < j} d_{ij} \cdot \langle \psi_i | Z_i | \psi_i \rangle \cdot \langle \psi_j | Z_j | \psi_j \rangle, \quad (3)$$

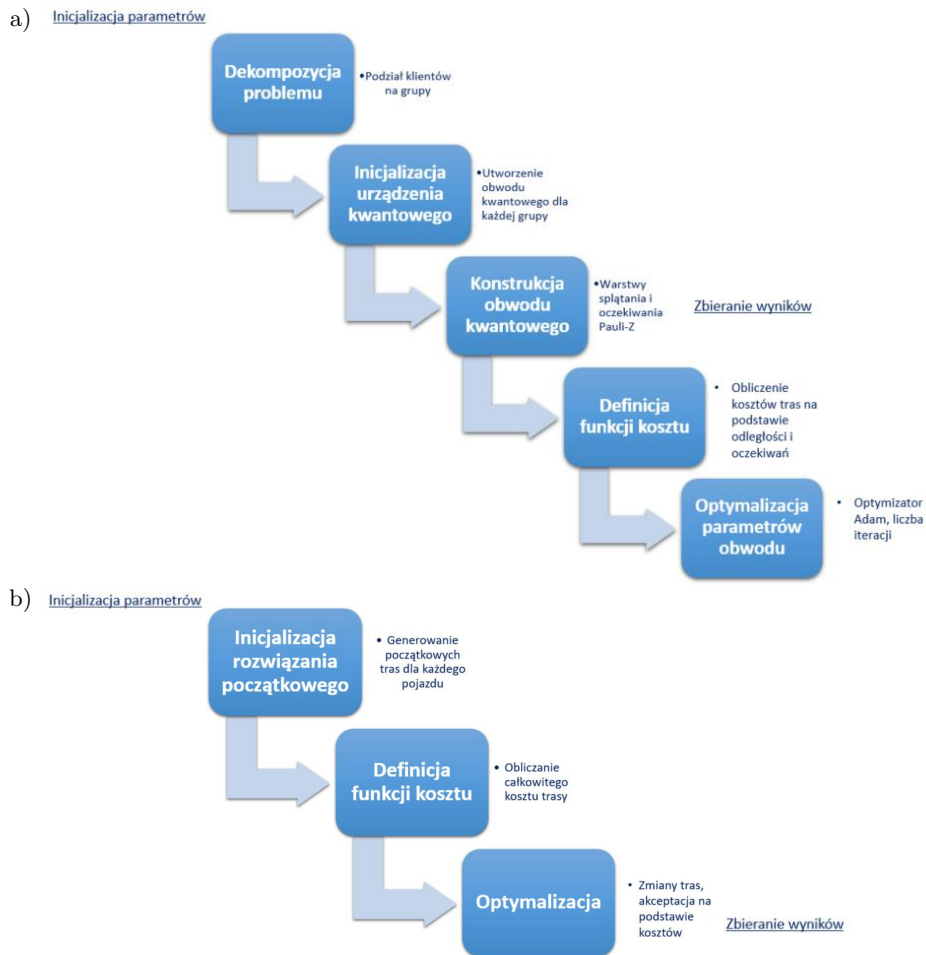
gdzie $\langle \psi_i | Z_i | \psi_i \rangle$, $\langle \psi_j | Z_j | \psi_j \rangle$ to wartości oczekiwane operatora Pauli-Z odpowiednio dla kubitów i i j .

Parametry obwodu kwantowego są inicjalizowane losowo, a następnie optymalizowane za pomocą klasycznego algorytmu gradientowego, takiego jak Adam (*adaptive moment estimation*). Celem tej optymalizacji jest minimalizacja funkcji kosztu poprzez dostosowywanie parametrów bramek kwantowych, które kontrolują stan splątania i rotacji kubitów [17, 18]. Po wstępnej optymalizacji kwantowej stosuje się klasyczny algorytm optymalizacji za pomocą roju cząstek w celu dalszego udoskonalenia wyników. PSO działa w przestrzeni przeszukiwania, gdzie każda „cząstka” reprezentuje potencjalne rozwiązanie, takie jak trasa pojazdów. Każda cząstka posiada swoje położenie x_i^{\rightarrow} i prędkość v_i^{\rightarrow} , które są aktualizowane w kolejnych iteracjach [19]. Położenie każdej cząstki aktualizuje się zgodnie z jej prędkością oraz wpływem najlepszego dotychczasowego rozwiązania:

$$\begin{aligned} v_i^{\rightarrow}(t+1) &= \omega v_i^{\rightarrow}(t) + c_1 r_1 [p_i^{\rightarrow} - x_i^{\rightarrow}(t)] + c_2 r_2 [g^{\rightarrow} - x_i^{\rightarrow}(t)], \\ x_i^{\rightarrow}(t+1) &= x_i^{\rightarrow}(t) + v_i^{\rightarrow}(t+1), \end{aligned} \tag{4}$$

gdzie ω to współczynnik inercji, c_1 i c_2 to współczynniki przyciągania do najlepszego rozwiązania lokalnego i globalnego, r_1 i r_2 to losowe liczby z przedziału $\{0, 1\}$, p_i^{\rightarrow} jest najlepszym rozwiązaniem lokalnym, tj. najlepszym położeniem cząstki i , a g^{\rightarrow} to najlepsze rozwiązanie globalne, czyli najlepsze położenie ze wszystkich cząstek [20].

Dodatkowo w procesie optymalizacji zastosowano klasyczny algorytm gradientowy Adam [21]. Algorytm ten łączy w sobie zalety dwóch innych popularnych metod: AdaGrad (która dobrze sprawdza się przy rzadkich gradientach) i RMSProp (która dobrze sprawdza się w ustawieniach online i niestacjonarnych). Adam jest szczególnie skuteczny w przypadku dużych zbiorów danych i wielowymiarowych przestrzeni parametrów, co czyni go idealnym wyborem w przypadku wielu zadań związanych z uczeniem maszynowym. Adam wykorzystuje zarówno pierwszy moment (średnia), jak i drugi moment (niecentrowana wariancja) gradientów, aby dostosować szybkość uczenia się dla każdego parametru. Przed rozpoczęciem procesu optymalizacji są inicjowane następujące zmienne: parametry modelu, które mają być optymalizowane: θ , globalną szybkość uczenia się α , wektor pierwszego momentu (początkowo przyjęty jako zero, $m_t = 0$), wektor drugiego momentu (początkowo przyjęty jako zero, $v_t = 0$) oraz krok czasowy $t = 0$. Algorytm w każdym kroku czasowym t oblicza gradient funkcji straty $L(\theta)$ względem parametrów θ , $g_t = \nabla_{\theta} L(\theta_t)$. Pierwszy moment jest obliczany zgodnie z zależnością $m_t = \beta_1 m_{t-1} + (1 - \beta_1) g_t$, gdzie β_1 to hiperparametr, który kontroluje wykładniczą szybkość zaniku w pierwszej chwili (zazwyczaj przyjmowany jako wartość 0,90). Z kolei drugi moment (niecentryczna wariancja) może być wyrażony zależnością $v_t = \beta_2 v_{t-1} + (1 - \beta_2) g_t^2$, gdzie β_2 to kolejny hiperparametr, który kontroluje wykładnicze tempo zaniku w drugiej chwili (zazwyczaj przyjmowany jako wartość 0,999). Ponieważ m_t i v_t są inicjalizowane jako wartości zerowe, w początkowych krokach czasowych są one odchylane w stronę zera.



Rysunek 2. Ideowe schematy wykorzystanych metod:
a) optymalizacji kwantowej, b) metody klasycznej.

Aby skorygować to odchylenie, stosujemy estymację skorygowaną od odchylenia, tj.:

$$\widehat{m}_t = \frac{m_t}{1 - \beta_1^t} \quad \text{oraz} \quad \widehat{v}_t = \frac{v_t}{1 - \beta_2^t}.$$

Parametry modelu θ są aktualizowane zgodnie z formułą:

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \alpha \frac{\widehat{m}_t}{\sqrt{\widehat{V}_t + \epsilon}}, \quad (5)$$

gdzie α to współczynnik uczenia, \widehat{m}_t oznacza estymację pierwszego momentu, czyli wartości średniej z gradientów, \widehat{V}_t to estymacja drugiego momentu, tj. śred-

nia kwadratów gradientów, a ε to mała liczba zapobiegająca dzieleniu przez zero (np. 10^{-8}). Ideowe schematy wykorzystanych metod zostały zaprezentowane na rysunku 2.

1.2. Implementacja numeryczna

W pracy zaproponowano podejście hybrydowe, łączące algorytmy kwantowe i klasyczne do problemu optymalizacji tras pojazdów. Założono następujące parametry problemu optymalizacji: liczba klientów $k = 250$, liczba pojazdów $p = 25$. Każdemu pojazdowi przypisano pojemność równą 100 jednostek, tj. liczbę pasażerów mieszczących się w każdym pojeździe. Następnie generowana jest losowa macierz odległości między klientami oraz między klientami a magazynem o rozmiarze 251×251 . Na przekątnej macierzy założono wartości równe 0, co oznacza, że odległość między tym samym miejscem wynosi zero. Żądania klientów dotyczące towarów, które mają być przewiezione przez pojazdy, również są losowo przypisywane, przy czym magazyn nie zgłasza żadnych żądań. Do obliczeń wykorzystano urządzenie kwantowe, które zostało opracowane i zaimplementowane przy wykorzystaniu biblioteki PennyLane [22]. Biblioteka ta operuje na 251 kubitach, odpowiadających liczbie klientów i depozytowi. Zdefiniowano funkcję, która tworzy obwód kwantowy z silnie splątanymi warstwami na wszystkich kubitach i zwraca oczekiwaną wartość operatora Pauli-Z dla każdego kubit. Jako funkcję kosztu przyjęto sumę iloczynów odległości i odpowiednich wartości oczekiwanych dla każdej pary klientów. Parametry obwodu zostały losowo zainicjowane, a następnie zastosowano algorytm optymalizacji Adam do minimalizacji funkcji kosztu przez 600 kroków. Po zakończeniu procesu optymalizacji przystąpiono do wyznaczania optymalnych tras. Funkcja odpowiedzialna za ten proces wykorzystuje wyjścia obwodu kwantowego, aby przypisać klientów do poszczególnych pojazdów, uwzględniając pojemność pojazdów i żądania klientów. Następnie wyniki są formatowane w taki sposób, aby każda trasa dla pojazdu kończyła się powrotem do magazynu. W celu wizualizacji tras zaproponowano funkcję, która rysuje graf reprezentujący trasy pojazdów, uwzględniając powroty do magazynu.

W implementacji kwantowego algorytmu optymalizacyjnego wykorzystano łącznie 251 kubitów, co odpowiada liczbie wszystkich klientów oraz jednemu dodatkowi kubitowi reprezentującemu magazyn. Taka liczba kubitów pozwala na pełne odwzorowanie problemu marszrutyzacji w przestrzeni kwantowej, gdzie każdy kubit może jednocześnie reprezentować stan przypisania klienta do konkretnej trasy. Dzięki wykorzystaniu superpozycji i splątania kwantowego, możliwe jest przetwarzanie wielu stanów jednocześnie, co teoretycznie umożliwia bardziej efektywne i szybsze przeszukiwanie przestrzeni rozwiązań w porównaniu z tradycyjnymi metodami obliczeniowymi. To podejście znacząco

różni się od klasycznych algorytmów, które przetwarzają informacje sekwencyjnie i mogą napotkać trudności w skalowaniu do większych problemów optymalizacyjnych.

W celu porównania efektywności proponowanego podejścia zastosowano klasyczne algorytmy, tj. metodę symulowanego wyżarzania (*simulated annealing*). W implementacjach metody klasycznej korzystano z biblioteki Pythona Scipy.optimize [23], będącą jednym z klasycznych algorytmów optymalizacyjnych. Algorytm ten imituje proces fizycznego wyżarzania materiału: materiał poddany działaniu wysokiej temperatury osiąga stan wyższej energii, umożliwiając swobodne przemieszczanie się atomów, a następnie, poprzez powolne schładzanie, stabilizuje się w stanie o minimalnej energii. W optymalizacji wykorzystuje się tę zasadę poprzez wprowadzanie kontrolowanych, losowych modyfikacji rozwiązań oraz stopniowe ograniczanie tej losowości, co pozwala uniknąć utknięcia w lokalnych minimach funkcji celu. Metodę symulowanego wyżarzania zastosowano na tych samych danych i wybranych przypadkach, co metodę kwantową, aby umożliwić bezpośrednie porównanie wyników obu podejść. W kontekście VRP funkcja celu minimalizuje całkowity koszt tras pojazdów, tj. całkowitą odległość potrzebną do obsłużenia wszystkich klientów. Algorytm uwzględnia również ograniczenia pojemnościowe pojazdów – każdy pojazd dysponuje określoną pojemnością, której nie może przekroczyć podczas realizacji swojej trasy. Aby zagwarantować przestrzeganie tego ograniczenia, funkcja celu obejmuje dodatkowy koszt karny za przekroczenie pojemności, dzięki czemu trasy przekraczające limit pojemności są mniej atrakcyjne. Całkowity koszt trasy wylicza się na podstawie losowo wygenerowanej macierzy odległości między klientami oraz między klientami a magazynem. Algorytm symulowanego wyżarzania przeszukuje przestrzeń rozwiązań w sposób iteracyjny, wprowadzając losowe zmiany w trasach pojazdów i akceptując je z określonym prawdopodobieństwem, które maleje w miarę postępu procesu optymalizacji. To stopniowe zmniejszanie prawdopodobieństwa akceptacji modyfikacji zwiększa szansę na znalezienie optymalnego lub bliskiego optymalnemu rozwiązania, co pozwala na efektywne porównanie klasycznej metody z proponowanym podejściem.

Na rysunku 3 przedstawiono pseudokody implementacji numerycznej dla problemu optymalizacji tras pojazdów, operujące na algorytmach kwantowych i klasycznych. W podejściu kwantowym wykorzystano obwód kwantowy z silnie spletanymi warstwami, aby efektywnie odwzorować problem marszrutyzacji, podczas gdy w podejściu klasycznym zastosowano metodę symulowanego wyżarzania, znaną z możliwości przeszukiwania przestrzeni rozwiązań z minimalizacją kosztów trasy. Oba algorytmy operują na tym samym zestawie danych, które mogą pochodzić z ustawień zdefiniowanych bezpośrednio w kodzie lub z pliku zewnętrznego zawierającego dane problemu VRP (takie jak: liczba klientów, liczba pojazdów, pojemność pojazdów, macierz odległości i żądania klientów). Wybór źródła danych jest elastyczny, co umożliwia łatwe dostosowanie implementacji do

a) **###** Źródła Danych
Dane mogą pochodzić z:

```

1. Ustawień
   w kodzie:
   - n: liczba
     Klientów
   - m: liczba
     pojazdów
   - group_size
   - steps
   - distances,
     demands,
     capacities

```

```

2. Pliku zewnętrznego (VRP)
Funkcja: read_vrp_file
Dane wejściowe: file_path

Odczytaj:
- liczba Klientów n
- liczba pojazdów m
- żądania Klientów
- macierz odległości

```

```

### Funkcja: optimize_group(start_idx, end_idx, global_routes, global_vehicle_load)

```

```
Dane wejściowe:
```

```

start_idx, end_idx - indeksy Klientów w grupie
global_routes - globalna lista tras dla pojazdów
global_vehicle_load - globalne obciążenie pojazdów

```

```

### Krok 1: Zainicjalizuj urządzenie kwantowe z odpowiednią liczbą przewodów

```

```

1.1. Utwórz urządzenie kwantowe przy użyciu symulatora Kwantowego.
1.2. Ustaw liczbę przewodów urządzenia jako sub_n + 1, gdzie sub_n to liczba Klientów w danej grupie (różne przewody będą reprezentować Klientów i depo).

```

```

### Krok 2: Zdefiniuj kwantowy obwód i funkcję kosztu

```

```

2.1. Zdefiniuj obwód kwantowy z warstwami entangling (Strongly Entangling Layers), który używa parametrów jako argumentów.
a. Parametry kontrolują rotacje na przewodach, co pozwala na reprezentację różnych stanów trasy.

```

```

b. Obwód zwraca wartości oczekiwane operatorów Pauli-Z dla każdego przewodu.

```

```

2.2. Zdefiniuj funkcję kosztu, która mierzy koszt tras:

```

```

a. Oblicz wartość oczekiwaną dla każdego przewodu.

```

```

b. Dla każdej pary Klientów i, j oblicz koszt jako sub_distances[i, j] * (1 - expectation[i]) * (1 - expectation[j]),
   jeśli i ≠ j.

```

```

c. Zsumuj wszystkie te koszty, aby uzyskać całkowity koszt trasy dla danej konfiguracji obwodu.

```

```

### Krok 3: Ustaw parametry początkowe dla optymalizacji

```

```

3.1. Wygeneruj początkowe parametry dla kwantowego obwodu, losując je z rozkładu normalnego.

```

```

3.2. Wybierz optymalizator kwantowy, np. AdamOptimizer, który będzie minimalizował funkcję kosztu przez aktualizację parametrów obwodu.

```

```

### Krok 4: Dla każdego kroku i od 1 do liczba_kroków wykonaj:

```

```

4.1. Zaktualizuj parametry obwodu, minimalizując funkcję kosztu za pomocą kwantowego optymalizatora.

```

```

4.2. Oblicz bieżący koszt i dodaj go do listy lokalnych kosztów dla tego kroku.

```

```

4.3. Co 20 kroków wyświetl aktualny koszt, aby monitorować postęp optymalizacji.

```

```

### Krok 5: Po zakończeniu optymalizacji

```

```

5.1. Oblicz końcowe wartości oczekiwane na podstawie zoptymalizowanych parametrów.

```

```

5.2. Przypisz Klientów do pojazdów w oparciu o ich żądania i pozostałą pojemność pojazdów, aktualizując global_vehicle_load i global_routes.

```

```

5.3. Zwróć nieprzypisanych Klientów oraz lokalne koszty.

```

[Rysunek 3a]

b) ### Źródła Danych

Dane mogą pochodzić z:

<pre> 1. Ustawień w kodzie: - n: liczba klientów - m: liczba pojazdów - group_size - steps - distances, demands, capacities </pre>	LUB	<pre> 2. Pliku zewnętrznego (VRP) Funkcja: read_vrp_file Dane wejściowe: file_path Odczytaj: - liczba klientów n - liczba pojazdów m - żądania klientów - macierz odległości </pre>
--	-----	--

Funkcja: dual_annealing(callback)

Dane wejściowe:

callback - funkcja zwrótna do śledzenia kosztu

Krok 1: Zdefiniuj funkcję generującą początkowe rozwiązanie VRP oraz funkcję kosztu

1.1. Zdefiniuj funkcję generującą początkowe rozwiązanie Vrp:

- a. Przygotuj macierz `solution`, gdzie każdy wiersz reprezentuje trasę dla jednego pojazdu.
 - b. Przypisz klientów do pojazdów w sposób równomierny na podstawie liczby klientów i pojazdów.
 - c. Początkowe rozwiązanie ustawia każdego klienta na trasie dokładnie jednego pojazdu, zaczynając od klienta nr 1.
- 1.2. Zdefiniuj funkcję kosztu dla VRP:
- a. Przekształć rozwiązanie w trasę, dodając depo na początku i końcu każdej trasy.
 - b. Dla każdej trasy sumuj odległości między kolejnymi klientami oraz powrót do depo.
 - c. Zwróć całkowity koszt jako sumę kosztów wszystkich tras.

Krok 2: Ustaw ograniczenia dla zmiennych i generuj początkowe rozwiązanie

2.1. Zdefiniuj zakres dla zmiennych, które reprezentują trasy i przypisania klientów do pojazdów (np. ograniczenia od 0 do n dla każdego klienta).

2.2. Użyj funkcji generującej, aby stworzyć początkowe rozwiązanie, które będzie bazą dla algorytmu wyznaczania.

Krok 3: Rozpocznij optymalizację klasyczną

3.1. Uruchom algorytm dual_annealing, aby zoptymalizować przypisanie klientów do pojazdów, minimalizując funkcję kosztu.

Krok 4: Dla każdego kroku wykonaj:

- 4.1. Oblicz bieżący koszt na podstawie aktualnego przypisania.
- 4.2. Zaktualizuj rozwiązanie, jeśli koszt jest niższy od poprzedniego kosztu.
- 4.3. Zapisz bieżący koszt w liście kosztów ewolucji, aby śledzić postęp optymalizacji.

Krok 5: Po zakończeniu optymalizacji

5.1. Sformatuj optymalne trasy dla pojazdów.

5.2. Zwróć najlepsze rozwiązanie oraz całkowity koszt optymalizacji.

Rysunek 3. Pseudokod dla metody: a) kwantowej, b) klasycznej.

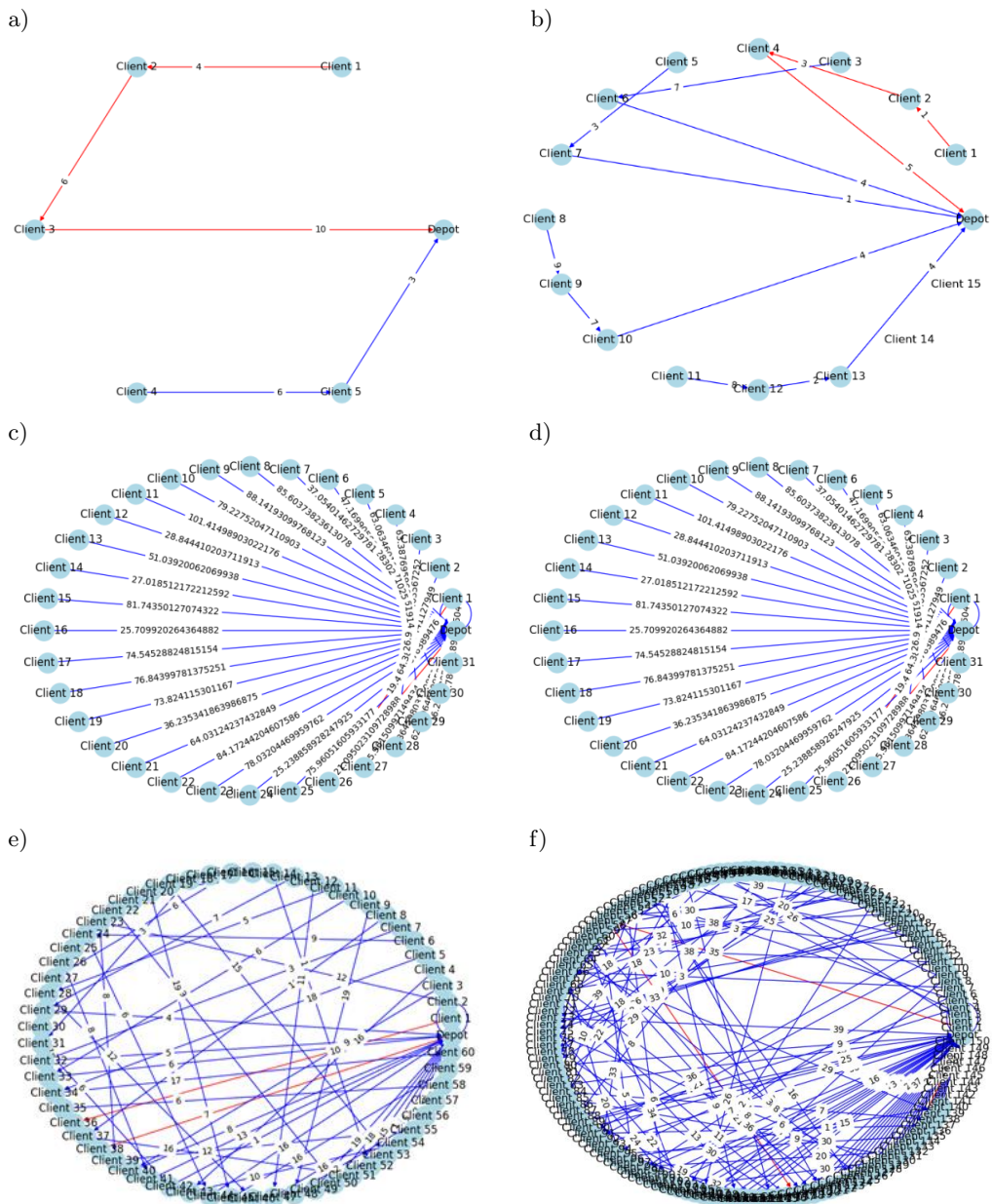
różnych zestawów danych oraz porównanie wyników obu podejść w tych samych warunkach.

3. Wyniki

W ramach pracy został postawiony problem wyznaczenia optymalnych tras pojazdów, które miały obsłużyć dla przykładu 250 klientów. Analizowano 6 różnych przypadków. W trakcie iteracyjnego procesu optymalizacji na każdym kroku raportowano malejący koszt, co wskazywało na sukcesywną poprawę rozwiązań. Na przykład po 100 iteracjach koszt został znacznie zredukowany, co sugeruje, że algorytm efektywnie minimalizował długość tras lub inne powiązane koszty operacyjne, takie jak zużycie paliwa czy czas dostawy. Po zakończeniu procesu optymalizacji wygenerowano optymalne trasy dla każdego z pojazdów. Z kolei trasa pojazdu 0 mogła obejmować obsługę klientów 1, 2 i 3, a następnie powrót do magazynu. Każda z tras była zaprojektowana w taki sposób, aby minimalizować całkowitą długość przejazdu, jednocześnie spełniając wymagania dotyczące pojemności pojazdu oraz żądań klientów. Optymalizacja tras uwzględniała również różne czynniki, takie jak bliskość geograficzna klientów oraz minimalizacja pustych przebiegów, co miało na celu zwiększenie efektywności operacyjnej.

Podczas procesu optymalizacji zdarzały się przypadki, w których algorytm nie zdołał przypisać wszystkich klientów do tras. Na przykład, klient 14 oraz klient 15 nie zostali przypisani do żadnego pojazdu. Taka sytuacja mogła wynikać z ograniczeń pojemności pojazdów lub z nadmiernych wymagań dotyczących dostaw tych klientów, które przekraczały dostępne zasoby. Otrzymane na tym etapie wyniki wskazują na potrzebę dalszej optymalizacji lub rozważenia zwiększenia dostępnych zasobów, na przykład przez dodanie większej liczby pojazdów, które mogłyby obsłużyć nieprzypisanych klientów. Dodatkowo przeprowadzono dokładną weryfikację, aby upewnić się, że wszystkie trasy spełniają nałożone ograniczenia, takie jak pojemność pojazdów. Wyniki pokazały, że w przypadku pojazdu 0 całkowite zapotrzebowanie klientów wynosiło 9 jednostek, co było zgodne z maksymalną pojemnością pojazdu. Podobne analizy przeprowadzono dla wszystkich pozostałych pojazdów, co zapewniło, że żadne z tras nie przekraczały dopuszczalnych limitów, a wszystkie zapotrzebowania zostały obsłużone w ramach dostępnych zasobów.

Końcowym etapem optymalizacji była wizualizacja wygenerowanych tras za pomocą grafów, które przedstawiały ścieżki poszczególnych pojazdów. Te wykresy pokazywały, jak pojazdy przemieszczają się między klientami oraz jak wracają do magazynu. Wizualizacja była szczególnie przydatna do zrozumienia struktury tras, co umożliwiało szybkie identyfikowanie ewentualnych nieefektywności, takich jak zbędne przejazdy. Dzięki tej metodzie można było łatwo ocenić, które trasy były zoptymalizowane, a które mogłyby wymagać dodatkowej korekty. Przykładowe wizualizacje tras zostały przedstawiona na rysunku 4.



Rysunek 4. Przykładowe grafy wizualizujące optymalne trasy pojazdów przy wykorzystaniu metody hybrydowej.

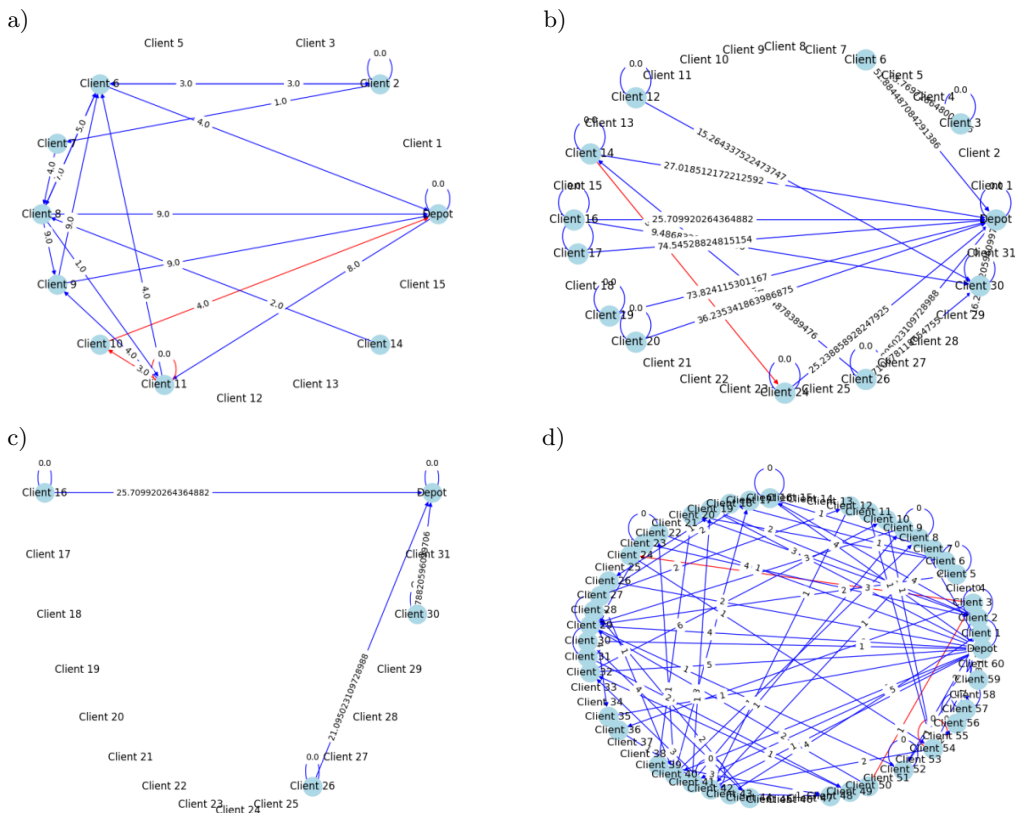
Na rysunku 4a przedstawiono optymalne trasy dla dwóch pojazdów, które obsługują pięciu klientów. Punkt początkowy, znany jako Depot (magazyn), jest zlokalizowany w prawym rogu wykresu, a wszystkie trasy rozpoczynają się i koń-

czą w tym miejscu. Pierwszy pojazd, reprezentowany przez czerwoną trasę, obsługuje trzech pierwszych klientów. Trasa rozpoczyna się od klienta 1, prowadzi do klienta 2, który znajduje się w odległości 4 jednostek, a następnie do klienta 3, oddalonego o 6 jednostek od klienta 2. Z ostatniego klienta, pojazd wraca do magazynu, pokonując dystans 10 jednostek. Drugi pojazd, oznaczony niebieską trasą, obsługuje pozostałych dwóch klientów. Jego trasa rozpoczyna się w magazynie, skąd kieruje się bezpośrednio do klienta 5, który jest oddalony o 9 jednostek. Następnie pojazd przemieszcza się do klienta 4, znajdującego się 6 jednostek od klienta 5, a kończy trasę, wracając do magazynu, pokonując kolejne 6 jednostek. Na rysunku 4b przedstawiono optymalne trasy dla wielu pojazdów obsługujących łącznie piętnastu klientów, gdzie punkt początkowy znany jako magazyn (Depot), który służy jako miejsce rozpoczęcia i zakończenia każdej trasy. Czerwona trasa ukazuje drogę pierwszego pojazdu, który obsługuje czterech pierwszych klientów; trasa ta zaczyna się w magazynie i prowadzi do klienta 1 oddalonego o 5 jednostek, następnie kontynuuje do klienta 2 (2 jednostki), klienta 3 (3 jednostki), klienta 4 (3 jednostki) i kończy się powrotem do magazynu (3 jednostki). Niebieskie trasy reprezentują trasę pozostałych pojazdów, które obsługują klientów od numeru pięć do piętnaście. Te trasy zapewniają połączenie z magazynu do klienta 5, a następnie do klientów 6 i 7, tworząc łączny dystans około 7 jednostek; inne trasy prowadzą od punktu Depot do klienta 8, klienta 9 i klienta 10 z odległościami odpowiednio 4, 9 i 2 jednostki; kolejna trasa łączy klientów 11 do 13 z odległościami 8, 2 i 2 jednostki; wreszcie proste trasy do klientów 14 i 15 każda mają 4 jednostki długości od magazynu. Na rysunku 4c przedstawiono optymalne trasy dla pojazdów, które kursują między punktem startowym a klientami rozmieszczonymi na krawędzi okręgu. Punkt początkowy, którym również jest magazyn (Depot) jest punktem wyjścia i zakończenia każdej trasy. Klienci są oznaczeni jako „Client X ”, gdzie X to numer klienta od 1 do 31. Są oni rozmieszczeni na zewnętrznej krawędzi wykresu w regularnych odstępach, tworząc układ kołowy. Trasy są przedstawione jako linie biegnące od punktu startowego do każdego klienta i z powrotem. Przy każdej trasie widoczna jest wartość liczbowa reprezentująca odległość pomiędzy magazynem a danym klientem. Na przykład, dystans do klienta 4 wynosi 37,054 jednostek, natomiast dystans do klienta 10 wynosi 28,844 jednostek. Pojazdy kursują w prostych liniach od magazynu do każdego klienta, przy czym każdy klient jest obsługiwany przez pojedynczą trasę. Linie są cienkie i rozciągają się od centrum na zewnątrz, co sugeruje bezpośrednie połączenia pomiędzy punktem startowym a klientami. Podobnie na rysunku 4d pokazano trasy wielu pojazdów obsługujących różne lokalizacje klientów. Linie niebieskie oznaczają standardowe, optymalne połączenia między klientami, natomiast czerwone mogą wskazywać trasy o większych kosztach lub dłuższym dystansie. Punkty na obwodzie reprezentują lokalizacje klientów oraz magazyn, będący punktem startowym i końcowym tras. Rysunek 4e przedstawia bardziej złożoną wizualizację tras dla

większej liczby klientów, sięgającej nawet do numeru 60. Każdy klient jest oznaczony numerem, a linie niebieskie przedstawiają trasy, jakie pojazdy pokonują pomiędzy poszczególnymi klientami. Podobnie jak na wcześniejszych wykresach, czerwone linie mogą wskazywać szczególne trasy, być może te o większych odległościach lub te, które są bardziej wymagające logistycznie. Układ klientów na obwodzie wykresu ułatwia zrozumienie, które trasy są optymalne dla każdego z pojazdów, a także pokazuje, w jaki sposób pojazdy przemieszczają się, aby obsłużyć klientów, minimalizując pokonywany dystans i czas. Z kolei rysunek 4f obrazuje optymalne trasy dla wielu pojazdów, które obsługują różne lokalizacje klientów. W centralnej części wykresu widoczne są liczne linie, łączące poszczególne punkty oznaczone liczbami. Linie te występują w dwóch kolorach: niebieskim i czerwonym. Linie niebieskie reprezentują standardowe trasy pojazdów pomiędzy klientami, wskazując najkrótsze lub optymalne połączenia. Linie czerwone mogą wskazywać trasy specjalne, na przykład bardziej kosztowne lub dłuższe połączenia, które mają szczególne znaczenie w kontekście optymalizacji. Punkty na obwodzie wykresu oznaczają lokalizacje klientów lub depozyt, który stanowi punkt startowy i końcowy dla tras pojazdów. Całość ma na celu przedstawienie, jak pojazdy poruszają się pomiędzy klientami w sposób minimalizujący koszty, takie jak odległość lub czas podróży.

Dla porównania skuteczności proponowanego podejścia, dla tych samych przypadków i danych zastosowano klasyczną metodę symulowanego wyżarzania. Proces ten również przebiegał iteracyjnie, a na każdym kroku raportowano koszty, które w miarę postępu optymalizacji maleją, wskazując na sukcesywne ulepszenie tras. Metoda symulowanego wyżarzania, działając na identycznych zestawach danych co algorytm kwantowy, pozwoliła na ocenę jej efektywności względem podejścia kwantowego. Po zakończeniu procesu optymalizacji symulowanym wyżarzaniem wygenerowano optymalne trasy, które uwzględniały ograniczenia pojemnościowe pojazdów oraz żądania klientów. Trasy te, podobnie jak w podejściu kwantowym, były zaplanowane tak, aby minimalizować całkowitą odległość przejazdów i zredukować puste przebiegi. Rysunek 5 przedstawia grafy tras dla analizowanych przypadków wyznaczonych metodą klasyczną.

Podobnie jak na rysunku 4, na rysunku 5 zilustrowano optymalne trasy pojazdów. Punkt początkowy i końcowy, nazwany „Depot” (magazyn), stanowi miejsce rozpoczęcia oraz zakończenia każdej trasy. Magazyn pełni rolę centralnego węzła, z którego prowadzą bezpośrednie połączenia wyłącznie do tych trzech klientów, oznaczonych niebieskimi kółkami, natomiast pozostali klienci pozostają bez połączeń i nie są obsługiwani na tym etapie planowania tras. Tylko wybrani klienci oznaczeni niebieskimi kółkami mają zaplanowane trasy, a niebieskie linie pomiędzy nimi przedstawiają standardowe połączenia oraz ich odległości. Na wykresach są również widoczne czerwone linie, które reprezentują trasy o wyższym koszcie lub dłuższym dystansie. Na rysunku 5a przedstawiono optymalne trasy dla piętnastu klientów. Na przykład trasa z magazynu do klienta 6 wy-



Rysunek 5. Przykładowe grafy wizualizujące optymalne trasy pojazdów przy wykorzystaniu metody klasycznej, oznaczenia korespondują z oznaczeniami przypadków na rysunku 4.

nosi 3 jednostki, prowadzi dalej do klienta 7 (4 jedn.) i następnie do klienta 9 (5 jedn.). Czerwona linia wskazuje trasę o potencjalnie większym koszcie lub dłuższym dystansie, np. z magazynu do klienta 11 (4 jedn.), dalej do klienta 18 (3 jedn.) i kolejno do klienta 9 (5 jedn.). Klienci, którzy nie mają połączeń i nie są oznaczeni niebieskimi kółkami, jak np. klient 12 i klient 13, nie są obsługiwani na tym etapie planowania tras. Z kolei na rysunku 5b przedstawiono optymalne trasy dla 31 klientów, opracowane przy użyciu metody klasycznej. Na przykład trasa z magazynu do klienta 12 ma długość 15,2643 jednostek, a połączenie między klientem 20 a magazynem to 36,2353. Klienci, którzy nie mają bezpośrednich połączeń ani z magazynem, ani z innymi klientami, np. klient 11 i klient 10 z wartościami 0,0 jednostek, pozostają nieobsłużeni w obecnym układzie tras. Na rysunku 5c przedstawiono optymalne trasy uzyskane metodą klasyczną dla klientów rozmieszczonych w sposób nieregularny, przy czym jedynie trzech klientów – klient 16, klient 26 oraz klient 30 – uzyskało połączenia z punktem początkowym. Trasa z punktu Depot do klienta 16 przebiega w linii

prostej i wynosi 25,71 jednostek, stanowiąc bezpośrednie połączenie do jednego z wybranych klientów. Połączenie między magazynem a klientem 30 ma długość 7,83 jednostek i również biegnie w linii prostej, co minimalizuje koszt tej trasy. Ostatnia trasa prowadzi z magazynu do klienta 26, pokonując dystans 21,09 jednostek, i także została zaplanowana jako bezpośrednie połączenie. Pozostali klienci, rozmieszczeni na wykresie (m.in. klient 17, klient 18, klient 19), nie zostali uwzględnieni w końcowej optymalizacji tras, ponieważ nie są połączeni liniami i nie są oznaczeni w niebieskich kółkach, co oznacza, że metoda klasyczna nie zaplanowała dla nich tras w tym etapie. Na rysunku 5d zaprezentowano optymalne trasy uzyskane metodą klasyczną dla sześćdziesięciu klientów rozmieszczonych na obwodzie wykresu w układzie przypominającym okrąg. Na przykład trasa prowadząca od punktu Depot do klienta 2 wynosi 3 jednostki, trasa do klienta 10 ma długość 2 jednostek, a trasa do klienta 12 wynosi 5 jednostek. Trasa o wyższym koszcie lub dłuższym dystansie to połączenie między magazynem a klientem 53, które ma długość 7 jednostek.

W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące sześciu przypadków analizy tras transportowych, dostarcza istotnych informacji, które są kluczowe dla efektywnego zarządzania systemem transportowym. W każdym przypadku uwzględniono różne aspekty logistyczne, takie jak liczba tras, które pojazdy musiały przejechać, minimalne oraz maksymalne zapotrzebowanie na przewóz, co odzwierciedla zmienność potrzeb transportowych w zależności od konkretnego scenariusza. Zróżnicowanie dystansów, od najkrótszych do najdłuższych, pozwala ocenić wyzwania związane z planowaniem i realizacją tras, co jest szczególnie ważne w kon-

Tabela 1. Porównanie wyników analizy tras dla 6 rozważanych przypadków.

Przypadek	Liczba tras	Minimalne zapotrzebowanie	Maksymalne zapotrzebowanie	Minimalny dystans	Maksymalny dystans	Pojemność przekroczone	Najniższy koszt optymalizacji	Liczba interakcji	Liczba pojazdów	Liczba pasażerów (klientów)
1	2	9	11	9	20	nie	0,3273	100	2	5
2	5	10	15	4	20	nie	1071,9752	100	2	5
3	20	24	39	2	64	nie	3660,1769	40	15	21
4	40	24	39	2	64	nie	7080,2674	30	25	31
5	25	1	2	25,23	125,67	nie	0	0	25	31
6	25	1	2	25,23	125,67	nie	0	300	25	31

tekście minimalizacji czasu przejazdu i kosztów paliwa. Dodatkowo liczba iteracji procesu optymalizacji wskazuje na intensywność działań potrzebnych do znalezienia najbardziej efektywnych rozwiązań w ramach danego przypadku. Odzwierciedla to złożoność problemu optymalizacji tras, gdzie większa liczba iteracji może świadczyć o trudnościach w osiągnięciu optymalnego rozwiązania w kontekście danej konfiguracji.

W przypadku 1 analizowano dwie trasy obsługiwane przez dwa pojazdy. Trasa 0 miała zapotrzebowanie wynoszące 9 jednostek, a całkowity dystans wynosił 20 jednostek. Proces optymalizacji kosztów dla obu tras rozpoczął się od wysokiej wartości początkowej wynoszącej 17,4855 jednostek i zakończył na wartości 0,3273, co świadczy o skuteczności przeprowadzonego procesu optymalizacyjnego.

W przypadku 2 analizowano pięć tras, na których pojazdy musiały obsłużyć różne zapotrzebowania, jednocześnie pokonując określone dystanse. Proces optymalizacji tras był bardziej złożony i obejmował wiele etapów, co pozwoliło na wyznaczenie optymalnych tras dla każdego pojazdu. W trakcie analizy pojawił się problem z przypisaniem pojazdów do dwóch klientów, co było związane z ich zapotrzebowaniem, jednak ten aspekt został również uwzględniony w analizie. Proces optymalizacji dla tych pięciu tras rozpoczął się od kosztu wynoszącego 1098,6515 jednostek, który stopniowo zmniejszał się do wartości końcowej 1071,9752. W trakcie tego procesu nie udało się przypisać dwóch klientów (klient 14 i klient 15), którzy mieli zapotrzebowanie wynoszące po 4 jednostki. Było to wynikiem ograniczeń w pojemności pojazdów lub wcześniejszym przypisaniem tras. Ostatecznie optymalne trasy zostały wyznaczone dla pięciu pojazdów, które obsłużyły przypisane zapotrzebowania bez przekroczenia pojemności. Pomimo tego dwóch klientów nie zostało przypisanych do pojazdów, co było wynikiem ograniczeń optymalizacyjnych. Z kolei metoda klasyczna nie zapewniła pełnego pokrycia wszystkich klientów – np. klient 12, klient 13 oraz klient 15 pozostali nieprzypisani do żadnej trasy. Oznacza to, że nie wszystkie punkty zostały obsłużone przez pojazdy, mimo rozbudowanej struktury tras i licznych połączeń między klientami oraz częstych powrotów do magazynu. Prawdopodobnie wynika to z konieczności kompromisów między pełnym pokryciem wszystkich klientów a ograniczeniami, takimi jak pojemność pojazdów. Jednym z głównych atutów metody klasycznej jest szybkość obliczeń – algorytm symulowanego wyżarzania zakończył optymalizację w zaledwie 0,4 sekundy. Krótki czas obliczeń czyni tę metodę przydatną w sytuacjach wymagających szybkiej reakcji, nawet kosztem pewnej dokładności optymalizacji. Analiza wykresu ewolucji kosztu w metodzie klasycznej pokazuje, że wartość całkowitego kosztu stabilizuje się bardzo szybko, osiągając około 693 jednostek już na wczesnych etapach optymalizacji. Algorytm szybko znajduje lokalne minimum i przestaje poprawiać wynik, co jest typowe dla algorytmów heurystycznych, takich jak symulowane wyżarzanie. Stabilizacja kosztu na wczesnym etapie wskazuje, że algorytm klasyczny

dąży do uzyskania zadowalającego, choć niekoniecznie najlepszego rozwiązania, co wystarcza w kontekście ograniczeń czasowych i praktycznych wymagań operacyjnych. Metoda kwantowa osiągnęła znacznie niższy koszt całkowity, wynoszący jedynie 58 jednostek w porównaniu do 693 jednostek uzyskanych przez metodę klasyczną. Taka różnica sugeruje, że algorytm kwantowy efektywniej minimalizuje długość tras oraz optymalizuje rozkład klientów między pojazdami, co skutkuje krótszym dystansem i lepszym rozkładem tras. Niższy koszt całkowity przekłada się na praktyczne korzyści: mniejsze zużycie paliwa, krótszy czas pracy pojazdów oraz niższe koszty operacyjne. Interpretacja wykresów ewolucji kosztu pokazuje, że trasy wygenerowane przez metodę kwantową są bardziej bezpośrednie, z mniejszą liczbą skomplikowanych połączeń. W metodzie klasycznej graf połączeń jest bardziej rozbudowany, obejmując większą liczbę powrotów do magazynu, co zwiększa koszt całkowity. Taka rozbudowana struktura sugeruje, że algorytm klasyczny nie optymalizuje dystansu tak skutecznie, jak algorytm kwantowy, co wpływa na jego efektywność. Jednakże metoda kwantowa wymagała znacznie dłuższego czasu obliczeń – aż 423 sekundy, podczas gdy metoda klasyczna, oparta na symulowanym wyżarzaniu, zakończyła optymalizację w zaledwie 0,4 sekundy. Tak znacząca różnica w czasie działa na korzyść metody klasycznej, zwłaszcza w sytuacjach, gdzie czas reakcji jest priorytetem. Algorytmy kwantowe, oparte na optymalizacji gradientowej i obwodach kwantowych, są obecnie bardziej czasochłonne, co może stanowić ograniczenie przy większych problemach VRP. Wysoki koszt czasowy metody kwantowej może być jednak akceptowalny, jeśli nadrzędnym celem jest minimalizacja dystansu. Różnice między metodami widać również na wykresach ewolucji kosztu. Metoda kwantowa wykazuje stopniowy spadek kosztu całkowitego z każdą iteracją, co wskazuje na adaptacyjny charakter optymalizacji – algorytm kwantowy iteracyjnie dąży do globalnego minimum. Dzięki temu rozwiązania osiągnięte metodą kwantową są bardziej precyzyjne i dokładniej przeszukują przestrzeń rozwiązań. Z kolei metoda klasyczna szybko osiąga lokalne minimum, stabilizując się na poziomie 693 jednostek. Taka szybka stabilizacja jest charakterystyczna dla algorytmów heurystycznych, które przeszukują przestrzeń rozwiązań szybciej, ale mniej dokładnie, co pozwala na uzyskanie dobrych wyników, choć niekoniecznie optymalnych. Metoda klasyczna, oparta na symulowanym wyżarzaniu, wygenerowała trasy, które nie obejmują wszystkich klientów – klient 3, klient 5, klient 12 oraz klient 15 nie zostali przypisani do żadnego pojazdu. Pomimo rozbudowanej sieci połączeń, pominięcie części klientów podkreśla ograniczenia metody klasycznej. W przypadku metody kwantowej brak pełnego pokrycia objął jedynie klientów 14 i 15. Trasy kwantowe są prostsze i bardziej bezpośrednie, zoptymalizowane pod kątem minimalizacji kosztów, co jednak skutkuje czasem pominięciem mniej korzystnych połączeń. To istotne ograniczenie algorytmów kwantowych, które, mimo wysokiej efektywności w minimalizacji kosztu, nie zawsze zapewniają pełne pokrycie wszystkich klientów.

W przypadku 3 analizowano 20 tras charakteryzujących się większym zapotrzebowaniem oraz dłuższymi dystansami. Proces optymalizacji tras został przeprowadzony w kilku grupach, co umożliwiło wyznaczenie najbardziej efektywnych tras dla każdego z pojazdów, uwzględniając zarówno zapotrzebowanie, jak i dystanse, z zachowaniem odpowiedniej pojemności pojazdów. Optymalizacja tras przebiegała w podziale na grupy, co umożliwiło precyzyjniejsze dostosowanie tras. Proces optymalizacji dla grupy 1–21 rozpoczął się od kosztu 3769,0282 jednostek i pozostał na tym poziomie do końca procesu. Dla grupy 21–41 koszt początkowy wynosił 3834,0404, a dla grupy 41–61 wyniósł 3660,1789. W żadnej grupie nie odnotowano dalszej redukcji kosztów, co sugeruje, że trasy zostały zoptymalizowane zgodnie z założeniami. Ostateczne wyniki optymalizacji wykazały, że wszystkie pojazdy były w stanie obsłużyć przypisane im trasy bez przekroczenia pojemności. Trasy zostały zoptymalizowane pod kątem minimalizacji kosztów i spełnienia zapotrzebowania, co zapewniło efektywną realizację zadań logistycznych. W tym przypadku metoda klasyczna przeprowadzona przy 40 iteracjach nie była w stanie zapewnić pełnego pokrycia wszystkich klientów. Pominięcie niektórych klientów oznacza, że nie wszystkie punkty zostały obsłużone przez pojazdy, mimo rozbudowanej struktury tras, licznych połączeń między klientami oraz częstych powrotów do magazynu. Taki wynik sugeruje, że algorytm musiał dokonać kompromisów między pełnym pokryciem wszystkich klientów a przestrzeganiem ograniczeń pojemnościowych, co uniemożliwiło całkowitą obsługę wszystkich klientów. Struktura tras wygenerowana przez metodę klasyczną charakteryzuje się złożonym układem. Algorytm wygenerował trasy z wielokrotnymi powrotami do magazynu i rozgałęzieniami, co umożliwiała obsługę większej liczby klientów przy zachowaniu ograniczeń pojemnościowych pojazdów. Mimo że tego rodzaju struktura pomaga dostosować się do wymagań logistycznych, nie zawsze przekłada się na minimalizację całkowitych kosztów. W efekcie wygenerowane trasy są bardziej rozbudowane i skomplikowane, ale niekoniecznie optymalne kosztowo. Przy 40 iteracjach metoda klasyczna uzyskała całkowity koszt wynoszący 740,9 jednostek. Tak wysoki koszt świadczy o tym, że wygenerowane trasy wymagają pokonania dłuższego dystansu, co prowadzi do zwiększonego zużycia paliwa, dłuższego czasu pracy pojazdów oraz do wyższych kosztów operacyjnych. Rozbudowana struktura tras złożona z licznych połączeń między klientami oznacza, że pojazdy pokonują większe odległości, co skutkuje wzrostem kosztu całkowitego. Jednym z głównych atutów metody klasycznej pozostaje jednak szybkość obliczeń. Algorytm symulowanego wyżarzania zakończył optymalizację w zaledwie 15,6 sekundy, co świadczy o jego wysokiej efektywności czasowej, zwłaszcza przy zastosowaniu 40 iteracji. Krótki czas obliczeń sprawia, że metoda ta jest szczególnie użyteczna w sytuacjach wymagających szybkiej reakcji, gdzie dokładność optymalizacji kosztów jest mniej priorytetowa. W praktycznych aplikacjach logistycznych, takich jak zarządzanie flotą lub szybkie planowanie dostaw, algorytm klasyczny umożliwia szybkie

uzyskanie rozwiązania, które choć nie jest idealnie optymalne kosztowo, jest wystarczające, by efektywnie odpowiadać na potrzeby operacyjne. Analiza wykresu ewolucji kosztu w metodzie klasycznej pokazuje, że całkowity koszt stabilizuje się bardzo szybko, osiągając około 740,9 jednostek już na wczesnych etapach optymalizacji. Algorytm szybko odnajduje lokalne minimum i przestaje poprawiać wynik, co jest charakterystyczne dla algorytmów heurystycznych, takich jak symulowane wyżarzanie. Algorytmy tego typu przeszukują przestrzeń rozwiązań w sposób szybki, choć mniej dokładny, co pozwala na uzyskanie dobrych, choć nie zawsze najlepszych wyników. Stabilizacja kosztu na wczesnym etapie wskazuje, że algorytm klasyczny dąży do uzyskania zadowalającego, choć niekoniecznie najlepszego możliwego rozwiązania, co wystarcza w kontekście ograniczeń czasowych i potrzeb operacyjnych. W przypadku 3 metoda kwantowa osiągnęła znacznie wyższy koszt całkowity, wynoszący 1762,3 jednostek, w porównaniu do 740,9 jednostek uzyskanych przez metodę klasyczną. Ponadto metoda kwantowa wymagała znacznie więcej czasu obliczeń, zajmując aż 103 017,4 sekundy, podczas gdy metoda klasyczna, oparta na symulowanym wyżarzaniu, zakończyła obliczenia w zaledwie 15,6 sekundy. Algorytm klasyczny, choć zoptymalizował koszty w pewnych granicach, nie zapewnił kompletnego rozwiązania, co jest kluczowym mankamentem tej metody przy bardziej wymagających zadaniach. W przeciwieństwie do tego metoda kwantowa w przypadku 3 skutecznie obsłużyła wszystkich klientów, tworząc trasy, które bezpośrednio łączą każdego klienta z magazynem.

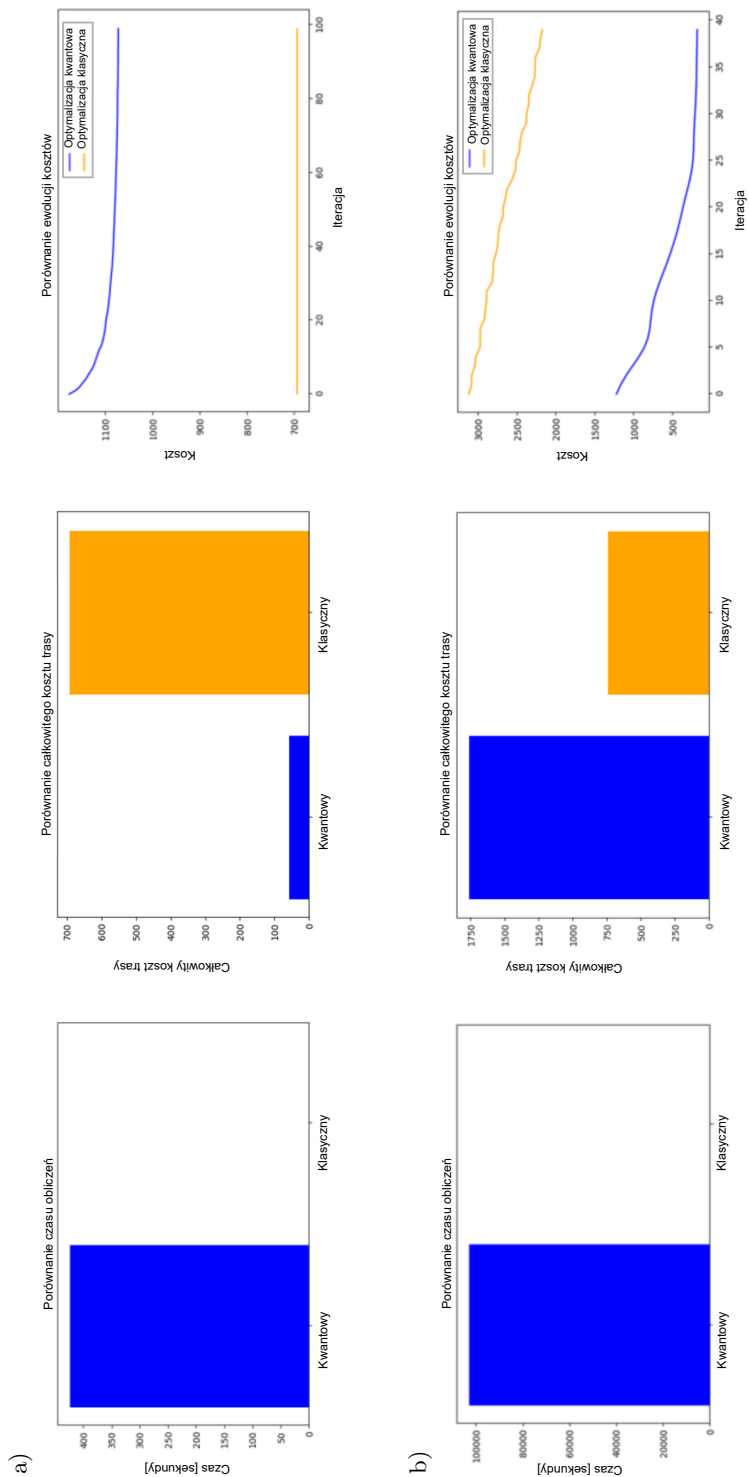
W przypadku 4 przeprowadzono analizę 40 tras, charakteryzujących się zróżnicowanymi wartościami zapotrzebowania oraz dystansu. Proces optymalizacji obejmował wiele grup pojazdów, co pozwoliło na wyznaczenie optymalnych tras z zachowaniem odpowiedniej pojemności pojazdów. Optymalizacja została przeprowadzona w kilku grupach tras, obejmujących różne zakresy. Grupa 1–21 rozpoczęła optymalizację z kosztem 7626,6260 jednostek, który stopniowo obniżono do 7582,2448. Grupa 21–41 zaczynała od kosztu 8024,8281 jednostek, zredukowanego do 7975,3056. Grupa 41–61 miała początkowy koszt 7629,0752 jednostek, który zmniejszono do 7582,5469. Dla grupy 61–81 koszt wynosił 7124,6441 jednostek, a po optymalizacji zmniejszono go do 7080,2674. Grupa 81–101 zaczynała z kosztem 7406,0790 jednostek, który obniżono do 7362,6698, a grupa 101–121 miała koszt początkowy 7539,8048 jednostek, zredukowany do 7491,7199. Ostatnia grupa 121–141 rozpoczęła z kosztem 7433,4068 jednostek, a zakończyła na wartości 7390,3093. Ostatecznie optymalne trasy zostały wyznaczone dla 40 pojazdów, które obsługiwały trasy zgodnie z zapotrzebowaniem i dystansem, nie przekraczając pojemności. Dla każdej z 40 tras zapotrzebowanie wynosiło od 24 do 39 jednostek, a dystanse wahały się od 2 do 64 jednostek. Proces optymalizacji zakończył się sukcesem dla każdej grupy, a koszty zostały zredukowane do najniższych możliwych wartości, zapewniając wydajne i zoptymalizowane trasy dla każdego pojazdu. Zastosowanie klasycznych algorytmów jest obarczone pewnymi

ograniczeniami wynikającymi z ich heurystycznego charakteru. Mimo przeprowadzenia 300 iteracji, metoda klasyczna nie zapewniła pełnego pokrycia wszystkich klientów – obsłużono tylko kilku z nich, mianowicie klientów 16, 26 i 30. Wiele punktów pozostało więc nieobsłużonych, co ujawnia ograniczenia metody klasycznej w kontekście pełnego pokrycia. Struktura tras wygenerowana przez metodę klasyczną jest stosunkowo prosta, obejmująca jedynie niewielką liczbę klientów. Skutkuje to ograniczonym pokryciem oraz niepełnym wykorzystaniem dostępnych zasobów pojazdów. Algorytm symulowanego wyżarzania stara się minimalizować całkowity koszt, jednak osiąga to kosztem pełnej obsługi wszystkich klientów. Przy ustawieniu na 300 iteracji metoda klasyczna osiągnęła całkowity koszt wynoszący 79,36 jednostek, co wskazuje na niski poziom kosztów, lecz równocześnie oznacza, że nie wszyscy klienci zostali uwzględnieni. W przypadku 4 metoda kwantowa osiągnęła znacznie wyższy koszt całkowity, wynoszący 1762,3 jednostek, w porównaniu do 79,36 jednostek uzyskanych przez metodę klasyczną. Taka różnica sugeruje, że algorytm kwantowy w przypadku 4 skutecznie zapewnia pełne pokrycie klientów, co jednak odbywa się kosztem znacznie wyższego kosztu operacyjnego. W przypadku 4 koszt całkowity jest niższy, ponieważ trasy generowane przez metodę klasyczną obejmują jedynie wybranych klientów, co pozwala na ograniczenie długości tras i zmniejszenie zużycia zasobów. Dodatkowo metoda kwantowa wymagała znacznie dłuższego czasu obliczeń – 131,57 sekundy, podczas gdy metoda klasyczna zakończyła optymalizację w zaledwie 96,01 sekundy. Ponadto metoda kwantowa wykazuje stopniowy spadek kosztu całkowitego z każdą iteracją, co wskazuje na adaptacyjny charakter optymalizacji. Algorytm kwantowy iteracyjnie zbliża się do optymalnego rozwiązania, dążąc do globalnego minimum. Dzięki temu rozwiązania uzyskane przy pomocy algorytmu kwantowego charakteryzują się wyższą precyzją i dokładniejszym przeszukiwaniem przestrzeni rozwiązań. Z kolei metoda klasyczna szybko osiąga lokalne minimum, stabilizując się na poziomie około 79,36 jednostek. Algorytm klasyczny, mimo zoptymalizowania kosztów w pewnych granicach, nie zapewnił kompletnego rozwiązania, co może być istotnym mankamentem przy bardziej złożonych wymaganiach. W przeciwieństwie do tego metoda kwantowa w przypadku 4 skutecznie obsłużyła wszystkich klientów, tworząc trasy, które łączą każdego klienta bezpośrednio z magazynem.

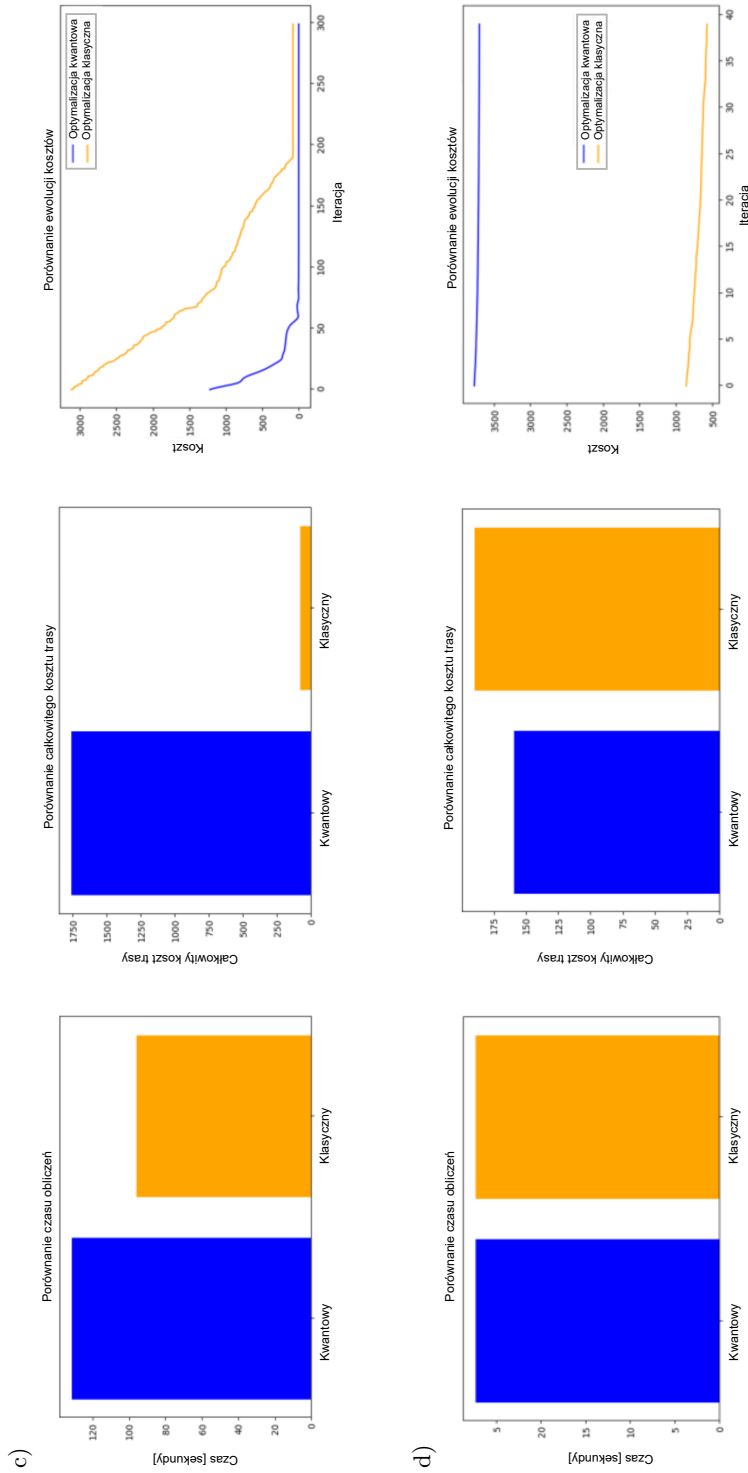
W przypadku 5 dokonano szczegółowej analizy 25 tras, na których zapotrzebowanie było stosunkowo niewielkie, wynoszące od 1 do 2 jednostek na każdej trasie. Wszystkie trasy zostały obsłużone przez pojazdy o wystarczającej pojemności, co pozwoliło uniknąć przekroczenia ich limitów, zapewniając efektywne zarządzanie logistyką. Proces optymalizacji został podzielony na kilka podgrup, każda obsługująca różne trasy. Dla każdej podgrupy proces ten pozwolił na sukcesywne zmniejszanie kosztów realizacji tras, przy jednoczesnym zapewnieniu, że zapotrzebowanie zostanie w pełni pokryte. W podgrupie 1–6 optymalizacja rozpoczęła się od kosztu 390,4699 jednostek, a zakończyła na poziomie 180,0409

jednostek. Dla podgrupy 6–11 początkowy koszt wynosił 350,5182 jednostek, a po optymalizacji obniżono go do 25,9408 jednostek. Kolejne podgrupy, takie jak 11–16 czy 16–21, również wykazały znaczną redukcję kosztów, co świadczy o skuteczności zastosowanego procesu optymalizacji.

Podsumowując wyniki, optymalne trasy zostały wyznaczone dla wszystkich 25 pojazdów. Każdy pojazd obsługiwał trasę zgodnie z przypisanym zapotrzebowaniem, które wynosiło od 1 do 2 jednostek, co było zgodne z maksymalną pojemnością pojazdów. Na przykład pojazd 0 realizował trasę obejmującą punkty $1 \rightarrow 26 \rightarrow 0$, przy zapotrzebowaniu wynoszącym 2 jednostki, natomiast pojazd 1 obsługiwał punkty $2 \rightarrow 27 \rightarrow 0$ z takim samym zapotrzebowaniem. Pojazdy od 6 do 24 obsługiwały trasy o minimalnym dystansie, z zapotrzebowaniem wynoszącym 1 jednostkę. W całym procesie optymalizacji nie wystąpiły żadne problemy z przekroczeniem pojemności pojazdów, a każdy pojazd spełniał swoje zadania w ramach ustalonych limitów, co zapewniło efektywne i zgodne z założeniami zarządzanie trasami. W tym przypadku metoda klasyczna nie przypisała wszystkich klientów do tras, co oznacza, że niektóre punkty pozostały bez obsługi. Mimo że struktura tras obejmowała liczne powroty do magazynu oraz połączenia między klientami, algorytm nie osiągnął pełnego pokrycia klientów. Wyniki te sugerują, że w przypadku 5 konieczne jest pogodzenie minimalizacji kosztów z ograniczeniami logistycznymi, takimi jak pojemność pojazdów, co skutkuje brakiem pełnej obsługi wszystkich klientów. Struktura tras wygenerowana przez metodę klasyczną jest stosunkowo złożona, uwzględniając wielokrotne powroty do magazynu oraz liczne połączenia między klientami. Choć taki układ pozwala na lepsze wykorzystanie pojemności pojazdów, nie zawsze prowadzi do pełnej optymalizacji kosztów. W rezultacie metoda klasyczna osiągnęła całkowity koszt wynoszący 190 jednostek przy 40 iteracjach. Taki wynik wskazuje na wyższe koszty operacyjne związane z pokonywaniem większych odległości, co przekłada się na zwiększone zużycie paliwa i dłuższy czas pracy pojazdów. Jedną z głównych zalet metody klasycznej pozostaje jej efektywność czasowa. W przypadku 5 algorytm zakończył obliczenia w 27,35 sekundy, co czyni go przydatnym narzędziem do szybkiego planowania dostaw, gdzie czas reakcji ma kluczowe znaczenie, a kompromis w optymalizacji kosztów jest akceptowalny. W praktycznych zastosowaniach logistycznych, takich jak zarządzanie flotą, algorytm klasyczny zapewnia szybkie rozwiązanie, które choć nie jest idealnie optymalne, jest wystarczająco dobre, by odpowiadać na bieżące potrzeby operacyjne. Analiza ewolucji kosztu w metodzie klasycznej pokazuje, że algorytm szybko stabilizuje się, osiągając wartość około 190 jednostek już na wczesnych etapach optymalizacji. Metoda kwantowa, mimo przeprowadzenia optymalizacji przy 40 iteracjach, osiągnęła niższy całkowity koszt wynoszący 159 jednostek. W porównaniu do metody klasycznej, algorytm kwantowy skuteczniej minimalizował długość tras, co prowadziło do niższych kosztów operacyjnych. Kolejną istotną zaletą metody kwantowej jest pełne pokrycie wszystkich klientów, czego



[Rysunek 6ab]



Rysunek 6. Porównanie wyników optymalizacji dla metody kwantowej i klasycznej w różnych przypadkach, tj. a) przepadek 2, b) przepadek 3, c) przepadek 4 i d) przepadek 5.

algorytm klasyczny nie był w stanie zapewnić. Trasy generowane przez algorytm kwantowy łączą każdego klienta z magazynem w sposób prostszy i bardziej bezpośredni, co umożliwiła pełną obsługę klientów. Takie rozwiązanie jest szczególnie korzystne, gdy kluczowym wymogiem jest pełna obsługa wszystkich klientów, nawet kosztem dłuższego czasu obliczeń. Czas obliczeń metody kwantowej również wyniósł 27,35 sekundy, co jest zgodne z wynikiem metody klasycznej. Wynik ten pokazuje, że algorytmy kwantowe, mimo większej dokładności w pokrywaniu klientów oraz niższych kosztów całkowitych, były w stanie uzyskać podobny czas obliczeń, co stanowi dużą zaletę w kontekście problemu VRP.

Przypadek 6 zawiera analizę tras, bardzo podobną do wyników uzyskanych w przypadku 5. Zapotrzebowanie na każdej trasie wynosiło od 1 do 2 jednostek, a dystanse wahały się od 25,23 do 125,67 jednostek. Wszystkie pojazdy miały wystarczającą pojemność, aby obsłużyć trasy bez przekroczenia ich limitów, co zapewniło sprawną realizację przewozów. Na trasie 0 zapotrzebowanie wyniosło 2 jednostki, a dystans trasy wynosił 40,51 jednostek. Pojemność pojazdu była wystarczająca, aby bez problemu obsłużyć trasę. W przypadku tras od 1 do 24, zapotrzebowanie na każdej z nich wynosiło od 1 do 2 jednostek, a dystanse wahały się od 25,23 do 125,67 jednostek. W żadnym z tych przypadków nie odnotowano przekroczenia pojemności pojazdów, co oznacza, że pojazdy mogły efektywnie przewieźć wszystkie przypisane ładunki. Proces optymalizacji został przeprowadzony w kilku podgrupach, co pozwoliło na sukcesywne zmniejszanie kosztów transportu. Dla podgrupy 1–6 optymalizacja rozpoczęła się z kosztem wynoszącym 390,4699 jednostek i zakończyła na poziomie 0 po 300 krokach optymalizacyjnych. Podobne wyniki zaobserwowano w kolejnych podgrupach, takich jak podgrupa 6–11, gdzie koszt początkowy wynosił 350,5182 jednostek i zakończył się na poziomie 0. Podgrupy 11–16 oraz 16–21 również wykazały znaczną redukcję kosztów, kończąc odpowiednio na poziomach 0,0001. Proces optymalizacji zakończył się pełnym sukcesem, minimalizując koszty operacyjne przy jednoczesnym zapewnieniu efektywności tras. Wynik końcowy optymalizacji pokazuje, że wyznaczono optymalne trasy dla wszystkich 25 pojazdów. Każdy pojazd obsłużył trasę zgodnie z przypisanym zapotrzebowaniem, które wynosiło od 1 do 2 jednostek, nie przekraczając przy tym maksymalnej pojemności. Na przykład pojazd 0 realizował trasę obejmującą punkty $1 \rightarrow 26 \rightarrow 0$, przy zapotrzebowaniu wynoszącym 2 jednostki, podczas gdy pojazd 1 obsługiwał punkty $2 \rightarrow 27 \rightarrow 0$ z takim samym zapotrzebowaniem. Pojazdy 6–24 realizowały trasy o zapotrzebowaniu wynoszącym 1 jednostkę. Po zakończeniu procesu optymalizacji, żadna z tras nie wymagała przekroczenia pojemności pojazdów, a każdy pojazd spełniał swoje zadania zgodnie z wyznaczonymi optymalnymi trasami, co zapewniło efektywność całego procesu transportowego.

Na rysunku 6 pokazano wykresy porównujące wyniki uzyskane metodami kwantową i klasyczną. Analiza wykresów ewolucji kosztu pokazuje, że metoda kwantowa charakteryzuje się stopniowym spadkiem kosztu całkowitego z każdą

iteracją, co sugeruje, że algorytm dąży do globalnego minimum. Z kolei metoda klasyczna stabilizuje się na pewnym poziomie kosztu znacznie szybciej, co wskazuje na jej ograniczenia w zakresie dokładnej optymalizacji, lecz jest korzystne z punktu widzenia czasu reakcji. Metoda kwantowa osiągnęła lepszą optymalizację kosztów i zapewniła pełne pokrycie wszystkich klientów, co stanowi jej istotną przewagę nad metodą klasyczną. Natomiast metoda klasyczna, choć nie zapewniła pełnej obsługi wszystkich klientów i osiągnęła wyższy koszt całkowity, charakteryzuje się podobnym czasem obliczeń, co sprawia, że jest bardziej odpowiednia do szybkich obliczeń w sytuacjach operacyjnych. W zależności od priorytetów, takich jak minimalizacja kosztów, pełne pokrycie klientów czy czas obliczeń, obie metody mogą być stosowane komplementarnie, z uwzględnieniem specyfiki problemu.

4. Dyskusja i wnioski

Zaproponowane podejście łączące algorytm przybliżonej optymalizacji kwantowej z algorytmem optymalizacji za pomocą roju cząstek wykazało się dużą skutecznością w minimalizowaniu kosztów tras, co było widoczne w systematycznym obniżaniu wartości funkcji kosztu na kolejnych etapach iteracyjnych.

Każda kolejna iteracja przynosiła coraz lepsze rozwiązania, co sugeruje, że algorytm efektywnie znajdował optymalne trasy dla pojazdów. Algorytm pomysłnie przypisał większość klientów do pojazdów, co świadczy o wysokiej efektywności algorytmu w rozwiązywaniu problemu VRP. Wygenerowane trasy minimalizowały odległości pokonywane przez pojazdy, co jest kluczowe dla redukcji kosztów operacyjnych. Optymalne wyznaczenie tras umożliwiło efektywne dostawy, co doprowadziło do oszczędności zasobów, takich jak paliwo, godziny pracy kierowców i koszty operacyjne pojazdu.

Zdolność algorytmu do skutecznego przypisywania klientów do pojazdów podkreśla jego przydatność do obsługi dużych zbiorów danych i złożonych wymagań logistycznych, co jest ważne w zastosowaniach w świecie rzeczywistym. Ponadto wyniki zostały uzyskane dla znacznie większej liczby pojazdów niż w przypadku prac [14, 23], tj. dla 25 pojazdów (prawie czterokrotnie więcej).

Wyznaczanie tras pojazdów jest skomplikowane obliczeniowo, zwłaszcza gdy rośnie liczba pojazdów, miejsc docelowych i ograniczeń. Optymalizator kwantowy może efektywnie eksplorować rozwiązania początkowe, wykorzystując moc superpozycji kwantowej, co pomaga w szybkim generowaniu obiecującej przestrzeni poszukiwań. Takie podejście pozwala na eksplorację szerokiej przestrzeni poszukiwań, co stanowi przewagę nad klasycznymi metodami, które często wymagają dłuższego, sekwencyjnego przeszukiwania każdej opcji. Jednakże algorytmy kwantowe nie zawsze umożliwiają otrzymanie efektywnego rozwiązania ze względu na ograniczenia w spójności kwantowej, szumie lub zbieżności rozwiązań niemal optymalnych. W takich przypadkach wprowadzenie klasycznego algorytmu

mu, jakim jest PSO, zwiększa prawdopodobieństwo na zwiększenie dokładności końcowych wyników. PSO może wybrać zestaw dobrych, ale prawdopodobnie przybliżonych rozwiązań z algorytmu kwantowego i udoskonalić je dalej, zwiększając precyzję i jakość generowanych tras. PSO działa w tym kontekście jako komponent klasyczny, który przetwarza i udoskonala wyniki uzyskane za pomocą QAOA. Dodatkowo PSO może działać jako mechanizm filtrujący szumy, stabilizując i poprawiając wyjściową moc kwantową. Co więcej, PSO działa jako stabilizator, który minimalizuje wpływ szumów kwantowych i przyczynia się do zwiększenia stabilności wyników, co jest szczególnie ważne, gdyż wyniki uzyskane z komputerów kwantowych mogą być podatne na niestabilności. Inicjując PSO za pomocą rozwiązań optymalizatora kwantowego, podejście hybrydowe skutecznie łagodzi wpływ błędów kwantowych, zwiększając niezawodność systemu. Integracja QAOA z PSO tworzy efektywne podejście hybrydowe, które łączy unikalne zalety obu metod i minimalizuje ich ograniczenia. PSO, jako algorytm metaheurystyczny inspirowany ruchem roju cząstek, jest szczególnie odpowiedni do iteracyjnego poprawiania wyników optymalizacji. Dzięki możliwości uwzględnienia dodatkowych kryteriów optymalizacyjnych, takich jak limity czasowe, pojemność pojazdów, wpływ na środowisko lub redukcja emisji, PSO pozwala na bardziej kompleksowe podejście do problemów logistycznych. Jednakże PSO wykazuje przewagę jako komponent w hybrydowym systemie z QAOA, ponieważ dobrze współpracuje z wynikami o różnym stopniu dokładności, co pozwala na skuteczniejsze wykorzystanie przybliżonych wyników generowanych przez algorytm kwantowy. Dodatkowo PSO charakteryzuje się zdolnością adaptacyjną, co ułatwia przetwarzanie przestrzeni poszukiwań o wysokiej zmienności, a także zwiększa skuteczność rozwiązania hybrydowego. Połączenie QAOA i PSO pozwala na zwiększenie skalowalności systemu, co ma kluczowe znaczenie w kontekście VRP.

Mimo obiecujących wyników, zastosowanie sprzętu kwantowego w kontekście optymalizacji tras pojazdów nadal napotyka na pewne istotne ograniczenia. Do najważniejszych z nich należą ograniczona liczba dostępnych kubitów, które mogą być użyte w obliczeniach, oraz problemy związane z czasem koherencji, czyli czasem, przez jaki kubity mogą utrzymać swój stan kwantowy bez dekoherencji. Te ograniczenia wpływają na zdolność do rozwiązywania większych i bardziej złożonych problemów optymalizacyjnych.

Aby przyspieszyć badania w obszarze VRP, można zastosować techniki uczenia maszynowego w celu dynamicznego dostosowywania parametrów w ramach hybrydowego algorytmu kwantowego-PSO, takich jak dostrajanie funkcji kosztu na podstawie historycznych danych o trasach lub przewidywanie optymalnych tras w zmiennych warunkach (np. ruchu lub pogodzie). Modele uczenia maszynowego można również wykorzystać do wstępnego przetwarzania danych, zmniejszając wymiarowość złożonych zbiorów danych i pomagając w efektywniejszej alokacji zasobów kubitowych. Innym kierunkiem badań jest łączenie algorytmów kwantowych z innymi klasycznymi algorytmami metaheurystycznymi (np. algo-

rytmami genetycznymi, symulowanym wyżarzaniem). Hybrydy te mogłyby dostosować się do ograniczeń sprzętu kwantowego, wykorzystując klasyczne metody na etapach wstępnego przetwarzania w celu zidentyfikowania podproblemów, którymi mogą zarządzać procesory kwantowe, potencjalnie skracając czas obliczeń i poprawiając ogólną dokładność rozwiązania. Zaproponowany hybrydowy algorytm kwantowo-klasyczny mógłby również zostać rozszerzony tak, aby mógł uwzględniać optymalizację wielocelową, równoważąc wiele celów, takich jak koszt, czas, wpływ na środowisko i wykorzystanie zasobów. Umożliwiłoby to bardziej kompleksowe podejmowanie decyzji w logistyce.

Przyszłe badania mogłyby również uwzględniać integrację danych w czasie rzeczywistym, takich jak aktualizacje ruchu drogowego, zmiany pogody, wymagania klientów w czasie rzeczywistym, dane o stanie pojazdu lub dane z czujników środowiskowych, w celu dynamicznego dostosowywania tras pojazdów. Taka zdolność dostosowywania się w czasie rzeczywistym wymagałaby udoskonalenia algorytmów hybrydowych zdolnych do szybkich przeliczeń, wykorzystujących przyspieszenia kwantowe w sposób, który jest trudny dla tradycyjnych metod. Dalszym etapem rozwijania podejścia byłyby współpraca z firmami logistycznymi, aby testować i udoskonalać proponowane podejście w rzeczywistych warunkach. Takie projekty pilotażowe zapewniłyby cenny wgląd w praktyczne ograniczenia, doświadczenia użytkowników i potencjalne dostosowania potrzebne do wdrożenia na skalę przemysłową. Inną możliwością jest zaproponowanie platformy opartej na chmurze, która integruje zasoby kwantowe i klasyczne na potrzeby optymalizacji logistyki, umożliwiając firmom dostęp i wdrażanie algorytmów hybrydowych bez konieczności posiadania specjalistycznego sprzętu kwantowego na miejscu.

Ponadto obecne technologie kwantowe są jeszcze we wczesnej fazie rozwoju, co oznacza, że istnieją znaczne wyzwania związane z korekcją błędów kwantowych oraz ze stabilnością sprzętu [24]. Z tego względu badania nad dalszym rozwojem technologii kwantowych, a także nad integracją podejść hybrydowych, które łączą moc obliczeniową kwantową z klasycznymi metodami optymalizacji, pozostają kluczowe dla przyszłego rozwoju tego obszaru. Hybrydowe podejścia mogą stanowić most pomiędzy obecnymi możliwościami technologii klasycznych a przyszłymi potencjalnymi korzyściami, jakie mogą przynieść w pełni rozwinięte komputery kwantowe. Integracja tych metod mogłaby prowadzić do jeszcze bardziej efektywnych i skalowalnych rozwiązań, które znajdują praktyczne zastosowanie w rozwiązywaniu złożonych problemów logistycznych na dużą skalę.

Literatura

1. Y. Zheng, L. Gao, W. Li, Vehicle Routing and scheduling of flex-route transit under a dynamic operating environment, *Discrete Dynamics in Nature and Society*, **2021**, 1–10, 2021, doi: <https://doi.org/10.1155/2021/6669567>.

2. N. Xie, X. Lee, D. Cai, Y. Saito, N. Asai, H.C. Lau, A feasibility-preserved quantum approximate solver for the capacitated vehicle routing problem, *Quantum Information Processing*, **23**, 291, 2024, doi: <https://doi.org/10.1007/s11128-024-04497-5>.
3. A. Montanaro, Quantum algorithms: an overview, *npj Quantum Information*, **2**, 1, 15023, 2016, doi: <https://doi.org/10.1038/npjqi.2015.23>.
4. T. Monz *et al.*, Realization of a scalable Shor algorithm, *Science*, **351**, 6277, 1068–1070, 2016, doi: <https://doi.org/10.1126/science.aad9480>.
5. D. Qiu, L. Luo, L. Xiao, Distributed Grover’s algorithm, *Theoretical Computer Science*, **993**, 114461, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tcs.2024.114461>.
6. K. Blekos *et al.*, A review on Quantum Approximate Optimization Algorithm and its variants, *Physics Reports*, **1068**, 1–66, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2024.03.002>.
7. B. Tasseff *et al.*, On the emerging potential of quantum annealing hardware for combinatorial optimization, *Journal of Heuristics*, **30**, 5–6, 325–358, 2024, doi: <https://doi.org/10.1007/s10732-024-09530-5>.
8. J. Hosoda, S.J. Maher, Y. Shinano, J.C. Villumsen, A parallel branch-and-bound heuristic for the integrated long-haul and local vehicle routing problem on an adaptive transportation network, *Computers & Operations Research*, **165**, 106570, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cor.2024.106570>.
9. J. Zhao, M. Poon, V.Y.F. Tan, Z. Zhang, A hybrid genetic search and dynamic programming-based split algorithm for the multi-trip time-dependent vehicle routing problem, *European Journal of Operational Research*, **317**, 3, 921–935, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2024.04.011>.
10. X. Ren, A. Froger, O. Jabali, G. Liang, A competitive heuristic algorithm for vehicle routing problems with drones, *European Journal of Operational Research*, **318**, 2, 469–485, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2024.05.031>.
11. E. Osaba, E. Villar-Rodriguez, I. Oregi, A systematic literature review of quantum computing for routing problems, *IEEE Access*, **10**, 55805–55817, 2022, doi: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3177790>.
12. J. Holliday, B. Morgan, H. Churchill, K. Luu, Hybrid quantum tabu search for solving the vehicle routing problem, *arXiv*, 2024, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2404.13203>.
13. D. Eichhorn, M. Schweikart, N. Poser, F. Fiand, B. Poggel, J.M. Lorenz, Hybrid meta-solving for practical quantum computing, *arXiv*, 2024, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2405.09115>.
14. S. Harwood, C. Gambella, D. Trenev, A. Simonetto, D. Bernal Neira, D. Greenberg, Formulating and solving routing problems on quantum computers, *IEEE Transactions on Quantum Engineering*, **2**, 1–17, 2021, doi: <https://doi.org/10.1109/TQE.2021.3049230>.

15. N. Mohanty, B.K. Behera, C. Ferrie, Solving the vehicle routing problem via quantum support vector machines, *Quantum Machine Intelligence*, **6**, 34, 2024, doi: <https://doi.org/10.1007/s42484-024-00161-4>.
16. K. Blekos *et al.*, A review on Quantum Approximate Optimization Algorithm and its variants, *Physics Reports*, **1068**, 1–66, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2024.03.002>.
17. V. Akshay, D. Rabinovich, E. Campos, J. Biamonte, Parameter concentrations in quantum approximate optimization, *Physical Review A*, **104**, L010401, 2021, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.L010401>.
18. L. Zhou, S.-T. Wang, S. Choi, H. Pichler, M.D. Lukin, Quantum approximate optimization algorithm: Performance, mechanism, and implementation on near-term devices, *Physical Review X*, **10**, 021067, 2020, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021067>.
19. D. Wang, D. Tan, L. Liu, Particle swarm optimization algorithm: An overview, *Soft Computing*, **22**, 387–408, 2018, doi: <https://doi.org/10.1007/s00500-016-2474-6>.
20. T.M. Shami, A.A. El-Saleh, M. Alswaitti, Q. Al-Tashi, M.A. Summakieh, S. Mirjalili, Particle swarm optimization: A comprehensive survey, *IEEE Access*, **10**, 10031–10061, 2022, doi: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3142859>.
21. D.P. Kingma, J. Ba, Adam: A method for stochastic optimization, *arXiv*, 2014, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980>.
22. Quantum Programming Software – PennyLane, <https://pennylane.ai/>.
23. SciPy – Fundamental algorithms for scientific computing in Python, <https://scipy.org/>.
24. C. Roch, S. Langer, The capacitated vehicle routing problem, *Digitale Welt*, **3**, 2, 30–33, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s42354-019-0165-z>.

The application of quantum computing to the optimization of vehicle routes

The vehicle routing problem (VRP) is a quintessential combinatorial optimization problem in operations research that has profound implications for logistics, supply chain management, and transportation systems. Its goal is to determine the most efficient routes for a fleet of vehicles to serve a group of customers, considering various constraints such as vehicle capacity, delivery time windows, and route length. Effectively solving VRP is crucial to minimizing operational costs, reducing delivery times, and mitigating environmental impacts. However, the complexity of this type of computation increases exponentially with the number of customers and vehicles, which makes finding optimal solutions within a reasonable time frame for classical algorithms a computational challenge. On the other hand, quantum computing (QC)

offers a novel paradigm for solving complex optimization problems, such as the routing problem. In this paper, the QC application for vehicle route optimization, with a special emphasis on their potential to overcome the limitations of classical methods in handling the combinatorial explosion VRP characteristic has been studied. A hybrid approach was proposed combining an approximate quantum optimization algorithm with a particle swarm optimization algorithm. The problem of determining optimal vehicle routes to serve 250 customers was analyzed. A total of 251 qubits were used to implement the quantum optimization algorithm. The results obtained show that vehicle routes can be effectively planned using hybrid methods.

Keywords: quantum computing, vehicle routing problems, quantum approximate optimization algorithm.