

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Bogdan Piekarski

Podstawy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej

Podręcznik dla studentów kierunku
zarządzanie i inżynieria produkcji

Szczecin 2018

Recenzent
JÓZEF JASIŃSKI

Opracowanie redakcyjne
ALICJA BERNER

Projekt okładki i strony tytułowej
BOGDAN PIEKARSKI

Wydano za zgodą
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-261-2

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
al. Piastów 48, 70-311 Szczecin, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk PPH „Zapól” Sobczyk Sp.j., al. Piastów 42, 71-062 Szczecin

Spis treści

Przedmowa	5
1. MATERIAŁY W ŻYCIU CODZIENNYM I TECHNICE	7
1.1. Rola materiałów w zabezpieczaniu dobrobytu i bezpieczeństwa	8
1.2. Terminologia podstawowa używana w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej	43
1.3. Ogólna klasyfikacja materiałów	47
Literatura	50
2. STRUKTURA MATERIAŁÓW	53
2.1. Siły spójności w ciałach stałych	54
2.2. Idealna i rzeczywista struktura ciał stałych	59
2.3. Badania budowy wewnętrznej materiałów	83
2.3.1. Rentgenowska analiza strukturalna	83
2.3.2. Mikroskopia	89
2.3.3. Stereologiczny opis struktury	104
Literatura	111
3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW	115
3.1. Metale	115
3.1.1. Stopy żelaza	119
3.1.2. Stopy metali nieżelaznych	130
3.2. Polimery	142
3.3. Ceramiki	156
3.4. Kompozyty	164
Literatura	173
4. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW I ICH OCENA	177
4.1. Właściwości mechaniczne objętościowe	178
4.2. Właściwości niemechaniczne objętościowe	191
4.3. Właściwości powierzchni	196
Literatura	206
5. KSZTAŁTOWANIE WYROBÓW	209
5.1. Wyroby metalowe	210
5.1.1. Odlewanie	210
5.1.2. Przeróbka plastyczna	218
5.1.3. Obróbka skrawaniem	222
5.1.4. Spajanie	225
5.1.5. Metalurgia proszków	228
5.2. Wyroby polimerowe	232
5.2.1. Formowanie polimerów termoplastycznych	232
5.2.2. Formowanie polimerów termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych	235
5.3. Wyroby ceramiczne	237
5.3.1. Formowanie, wypalanie i wykańczanie ceramiki	238
5.3.2. Kształtowanie szkła	242
5.4. Wyroby kompozytowe	243
5.5. Wyroby kształtowane przyrostowo	249
Literatura	254
Słownik terminów szczegółowych	257
Literatura	269



Johann Wolfgang Goethe (1749–1832)

Niemiecki poeta i pisarz, myśliciel, przyrodnik, uczony oraz mąż stanu

Niektóre książki, jak się wydaje, zostały napisane nie po to, żeby się czegoś z nich nauczyć, lecz abyśmy wiedzieli, że i autor coś wiedział¹.

Przedmowa

Podręcznik zawiera rozszerzony zbiór podstawowych informacji składających się na treści przedstawiane studentom kierunku zarządzanie i inżynieria produkcji w trakcie piętnastogodzinowego wykładu z przedmiotu nauka o materiałach. Są też one wprowadzeniem do wykładu i ćwiczeń z przedmiotu procesy i techniki produkcyjne. Zajęcia są prowadzone w Instytucie Inżynierii Materiałowej Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Z podręcznika mogą też korzystać studenci kierunku energetyka, mechatronika i transport.

Zarządzanie i Inżynieria Produkcji (ZiIP) jest interdyscyplinarnym kierunkiem studiów. Absolwent ZiIP naszego wydziału łączy wiedzę i umiejętności z zakresu budowy i eksploatacji maszyn z wiedzą i umiejętnościami menedżerskimi. Powinien więc być kompetentnym specjalistą ds. zarządzania i organizacji produkcji znajdującym zatrudnienie w przemyśle: maszynowym, motoryzacyjnym czy okrętowym.

Zakres wiedzy przedstawionej w podręczniku jest poparty wieloletnimi wykładami autora dla studentów kierunku marketing i zarządzanie oraz ZiIP. Ograniczają się one do prostego, poglądowego omówienia klasyfikacji, właściwości i zastosowania podstawowych materiałów w technice. Ich poznanie pozwoli na umiejętne posługiwanie się specjalistyczną terminologią w obszarze materiałoznawstwa oraz zrozumienie zasad doboru materiałów w procesach wytwarzania czy naprawy określonego wyrobu. Uogólniając, umożliwi absolwentowi ZiIP kontakt merytoryczny w środowisku inżynierów mechaników, poprawne współdziałanie z kadrą inżynieryjno-techniczną realizującą procesy technologiczne: wytwarzania, remontu, naprawy maszyn oraz urządzeń.

¹ Motto każdego rozdziału podręcznika pochodzi z: *Goethe. Aforyzmy*. PIW, Warszawa 1984.

Treści zawarte w podręczniku zredagowano w 5 rozdziałach. Rolą pierwszego jest wprowadzenie do techniki, z zaakcentowaniem roli materiałów w jej historii, głównie poprzez przedstawienie krótkiego opisu wybranych wynalazków, powszechnie rozpoznawalnych.

Treść kolejnych 2 rozdziałów opisuje zagadnienia zawarte w tzw. minimum programowym przedmiotu nauka o materiałach dla studentów ZiIP. Ostatnie 2 rozdziały charakteryzują podstawowe metody badania materiałów oraz podstawy wytwarzania/kształtowania wyrobów. Pomimo że będą one jeszcze przedmiotem dalszych studiów, autor nawiązuje do nich, ponieważ są ściśle związane z doбором materiału dokonany przez projektanta.

Podręcznik zamyka słownik szczegółowych terminów/ pojęć stosowanych w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej. Niezależnie więc od ich opisu w poszczególnych rozdziałach jest on małym leksykonem naukowo-technicznym, z którego można będzie korzystać bez konieczności lektury podręcznika.

W procesie poznawania tematyki przedmiotów o charakterze technicznym, szczególnie na początkowym jego etapie, w zrozumieniu poszczególnych zagadnień w dużym stopniu pomagają ilustracje. W podręczniku korzystano z tego środka technicznego możliwie często. Autor w tym celu sięgał do wielu źródeł i dbał jednocześnie o ich rzetelny opis. Gdyby jednak w którymkolwiek przypadku zdarzyło się uchybienie, przeprasza za to Autorów lub/ i Właścicieli praw autorskich do danej ilustracji. Osobną prośbę o wyrozumiałość kieruję do Właścicieli praw autorskich do wizerunków postaci z naszej przeszłości zaczerpniętych z internetu. Niech zamiar popularyzowania ludzi wybitnych w publikacji o charakterze dydaktycznym będzie usprawiedliwieniem takiego postępowania.

W tym miejscu należy także uprzedzić Czytelnika, że prezentowane w podręczniku treści jedynie wprowadzają w obszar zagadnień ujętych w przedmiocie nauka o materiałach i są częścią wiedzy zdobywanej przez studentów inżynierii materiałowej oraz budowy i eksploatacji maszyn. Od czytającego zależy, czy w procesie dalszego kształcenia się zechce ją poszerzyć. Również w aspekcie relacji między doбором materiałów a ekonomią.

Jest zawsze miłym obowiązkiem autora by podziękować Osobom, których cenne uwagi i sugestie pomogły w trakcie końcowej redakcji podręcznika.

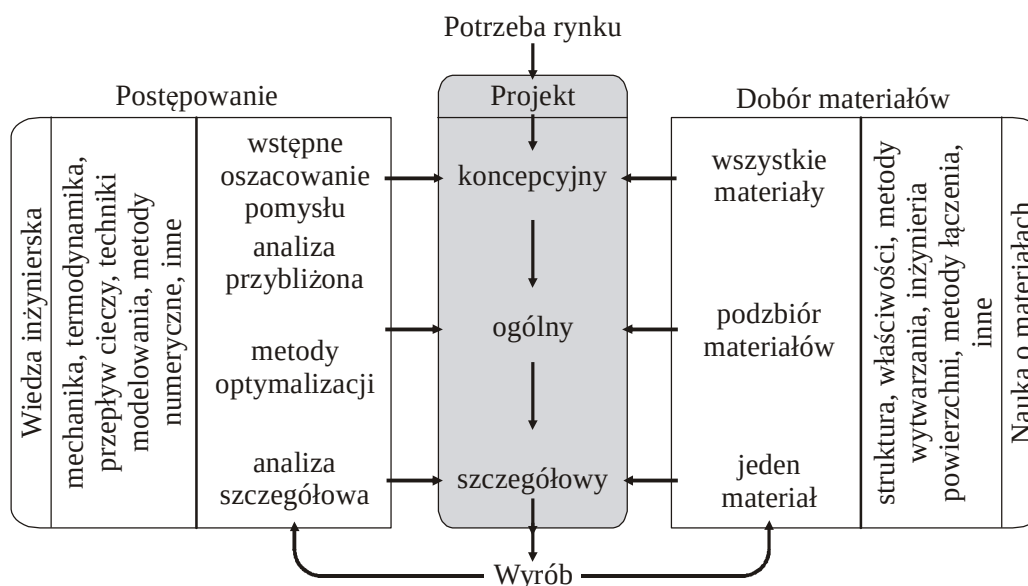
Dziękuję Paniom i Panom: Recenzentowi prof. dr. hab. inż. Józefowi Jasińskiemu, a także Koleżankom i Kolegom z Instytutu Inżynierii Materiałowej ZUT w Szczecinie: dr. hab. inż. Jerzemu Kubickiemu, dr. hab. inż. Elżbiecie Piesowicz, dr. hab. inż. Zenonowi Tartakowskiemu, prof. ZUT, dr inż. Renacie Chylińskiej, dr inż. Agnieszce Kochmańskiej i dr. inż. Pawłowi Kochmańskiemu.

Bogdan Piekarski

Kiedy rozpatrujemy początki rozwoju poszczególnych epok, okolic, miejscowości, to z mroku minionych czasów przychodzą ku nam tędy zacni ludzie, dzielne, piękne, dobre, wspaniałe postaci.

Ludzkość od zarania dziejów, dzięki uprawianiu techniki, zmienia warunki życia istotnie, a niekiedy rewolucyjnie. Te zmiany dotyczą nie tylko sfery materialnej, wpływają również na zachowania społeczne i obyczaje. Często owe niezamierzone „efekty uboczne” byłyby istotniejsze dla niej od faktu rozwiązania konkretnego problemu technicznego [1–17].

- opracowania koncepcji wyrobu, jego kształtu i wymiarów;
- doboru materiałów gwarantujących oczekiwaną trwałość wyrobu;
- doboru technologii umożliwiających otrzymanie wymaganego kształtu, wymiarów i właściwości wyrobu (także poszczególnych elementów wyrobu), przy możliwie niskim koszcie wytwarzania, a następnie jego likwidacji po zakończeniu eksploatacji.



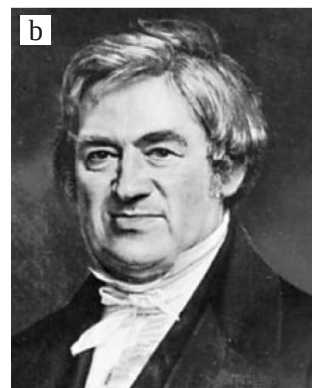
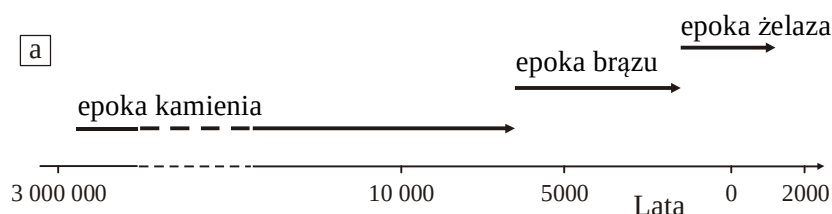
Rys. 1.1. Schemat procesu projektowania; wg [15]

Dane o materiałach (ich właściwości, dostępność itd.) były i są potrzebne na każdym etapie projektowania, niezależnie od epoki w dziejach ludzkości, w której zrodziła się potrzeba opracowania rozwiązania danego problemu technicznego.

Chcąc przedstawić rolę materiałów w procesie kształtowania się warunków życia człowieka od czasów najdawniejszych do współczesności, pozostając jednocześnie na gruncie praktycznym (aby powiązać je z techniką), najłatwiej można to przeprowadzić, omawiając przykłady wynalazków. Z oczywistych powodów możliwe jest jedynie krótkie omówienie kilku z nich. O wyborze zdecydowało istotne/ przełomowe, zdaniem autora, ich znaczenie dla rozwoju ludzkości. Na dokładniejsze zapoznanie się z historią techniki (wynalazków) pozwala lektura specjalistycznej literatury, także wydanej w języku polskim, np. [4–14].

1.1. Rola materiałów w zabezpieczaniu dobrobytu i bezpieczeństwa

Materiały mają zasadniczy udział i są jedną z podstawowych składowych siły napędowej rozwoju cywilizacji. Znalazło to swoje odbicie w nazwach epok w dziejach ludzkości (rys. 1.2a). Obecnie, po epoce żelaza, nastąpiła epoka krzemu [7] bądź szerzej: epoka nowoczesnych (zaawansowanych) materiałów [16]. Taki podział dziejów (rys. 1.2a), ze względu na materiały stosowane do wyrobu narzędzi, zaproponował Ch.J. Thomsen (rys. 1.2b). Powstał on w wyniku katalogowania zbiorów archeologicznych narzędzi zgromadzonych w Muzeum Starożytności Nordyjskich w Kopenhadze. Jest powszechnie znany i łatwy do zapamiętania. Wydaje się, że także łatwy do interpretacji. Czy jednak informuje on wystarczająco dokładnie o historii naszej „przygody” z materiałami?



Christian Jürgensen Thomsen (1788–1865)
Duński archeolog, twórca podwalin archeologii prehistorycznej,
w tym podziału dziejów ludzkości (1836) na 3 epoki

Rys. 1.2. Podział dziejów ludzkości na epoki wg materiałów stosowanych do wyrobu narzędzi (a) oraz jego twórca (b)

Odpowiedź na to pytanie, gdy nasza obecna wiedza o przeszłości jest zdecydowanie pełniejsza, nie może być twierdząca z wielu powodów; przynajmniej trzy z nich należy wskazać.

Po pierwsze, stosujemy ten podział nazbyt ogólnie, zapominając, że został on opracowany dla szczególnego przypadku – jedynie zbioru narzędzi prehistorycznych zgromadzonych tylko w jednym miejscu. Dodatkowo badany był w czasie, gdy zarówno ten dział archeologii, jak i nasza wiedza (nauka) o materiałach nieśmiało stawiały dopiero pierwsze kroki. Stąd obecnie nie można mu przypisywać aktualności/ cech uniwersalnych, a jedynie historyczne znaczenie.

Po drugie, w zbiorze eksponatów katalogowanych przez Ch.J. Thomsena najprawdopodobniej zabrakło (było niewiele) wyrobów/ narzędzi wykonanych z drewna, kości czy rogów zwierząt. Mała ich trwałość biologiczna spowodowała, że archeolodzy natrafiali na nie zdecydowanie rzadziej niż na przedmioty wykonane z kamienia. Tymczasem oprócz kamienia były one najstarszymi materiałami służącymi do wyrobu narzędzi celowo już dostosowanych do łatwiejszego wykonywania pewnych czynności lub je w ogóle umożliwiających. Szczególnie drewnu i jego właściwościom zawdzięczamy systematyczny podbój otoczenia od najdawniejszych czasów aż do końca XVIII wieku. Stosowano go powszechnie we wszystkich dziedzinach życia, dlatego zajmowało ono w cywilizacji pozycję, którą metale zająć miały dopiero na przełomie XVIII/XIX wieku. Należy też przyjąć, że obróbka drewna była wstępnym krokiem do obróbki kamienia i metali. Drewno można łatwo kształtować: strugać, piłować, toczyć, rzeźbić, łupać, skrawać warstwami itd., a także zmiękczać i giąć. Ma też inne ważne zalety: lekkość i właściwości wytrzymałościowe wystarczające w wielu zastosowaniach, zróżnicowaną barwę i zapach. Jest więc nadal materiałem konstrukcyjnym i wykończeniowym używanym powszechnie, zarówno w postaci litej, jak i przetworzonej: sklejek, płyt spilśniowych, wiórowych itd. Dlatego niedostrzeżenie znaczenia drewna w rozwoju cywilizacji równałoby się dosłownie pominięciu podstaw, na których opiera się współczesna technika [2].

Po trzecie, ta klasyfikacja (rys. 1.2b) opisuje odległe czasy – od początku dziejów ludzkości do starożytności (do końca V w. n.e.) – i ma ograniczenia, które wcześniej wskazano. I jeszcze jedna uwaga: Mówiąc o epoce brązu, należy wiedzieć, że rozpoczęło ją wytwarzanie narzędzi wykonywanych z miedzi, a następnie z brązu (dokładniej: brązu arsenowego i cynowego); w epoce żelaza wytwarzano narzędzia żelazne, a potem żeliwne i stalowe (rys. 1.3).

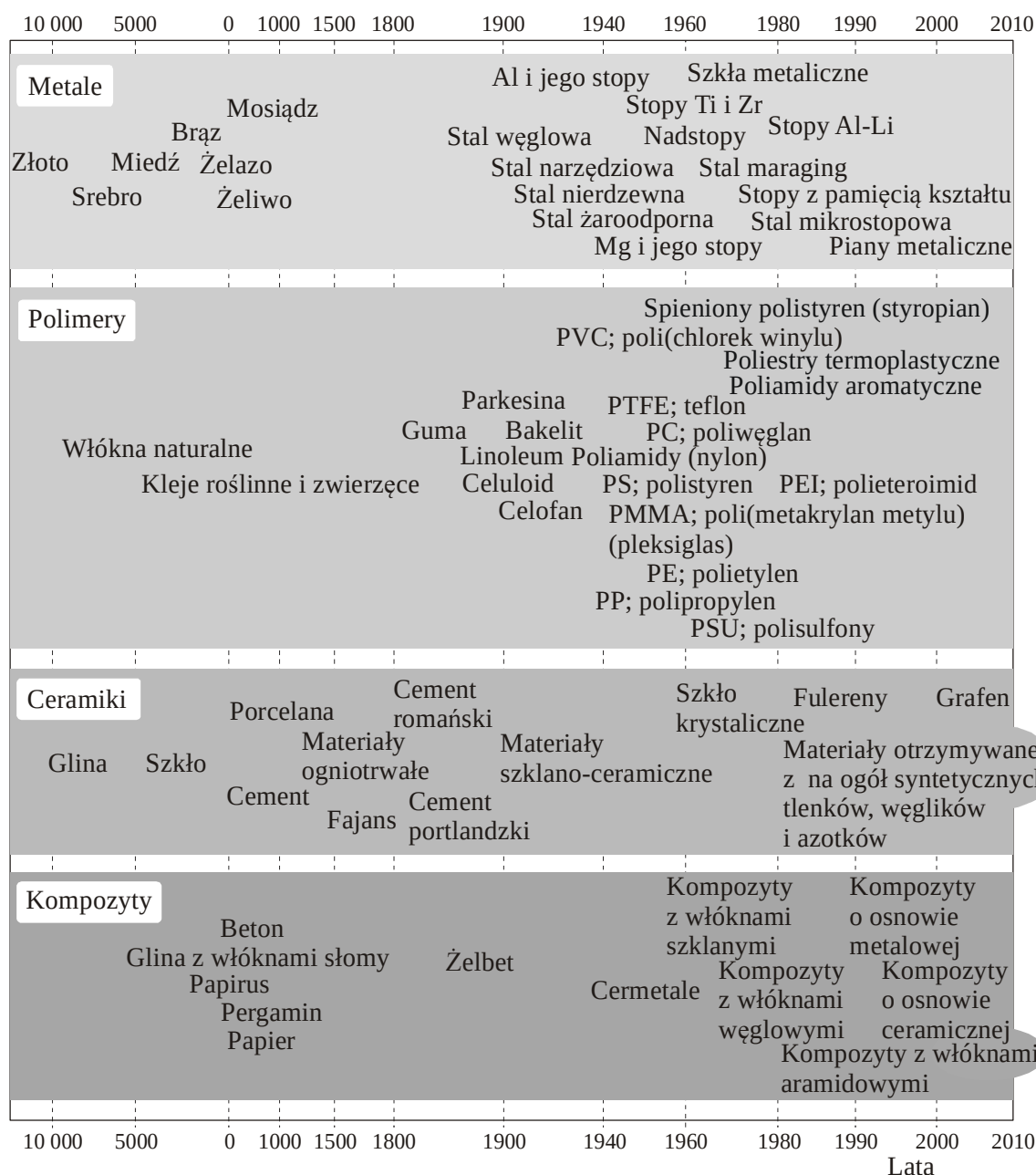
Współcześnie przedstawiana historia rozwoju materiałów (ograniczona do ostatnich ok. 12 tys. lat), zilustrowana w możliwie najprostszej postaci (rys. 1.3), jest bardziej złożona. Wynika to z wielości obecnie stosowanych materiałów – pod koniec XIX w. zbiór materiałów zawierał najwyżej kilkaset elementów, a obecnie jest ich ok. 160 tysięcy [17] – ale także na podstawie aktualnej ich klasyfikacji (patrz: rys. 1.48).

Z punktu widzenia możliwości wykorzystywania materiałów do wytwarzania różnych wyrobów wraz z przemijaniem kolejnych epok można wyodrębnić cztery fazy rozwoju ludzkości [9]: fazę umiejętności naturalnych, fazę sztuki rzemieślniczej, fazę wynalazków inżynierskich oraz fazę odkryć/ badań naukowych.

Faza umiejętności naturalnych. Rozwijała się w niezorganizowanych społeczeństwach pastersko-myśliwskich epoki kamienia na podstawie wykorzystywania dostępnych naturalnych surowców. W tamtym czasie narodziny techniki można wiązać z użyciem przez naszych przodków narzędzi¹/ broni² wykonanych ze znajdującego w okolicy materiału (kamienia, kości, skóry, drewna i gliny) poddanego prostej obróbce.

¹ Narzędzie – przedmiot lub proste urządzenie bezpośrednio oddziałujące na inny przedmiot, który w wyniku wykonania przez człowieka lub maszynę jakiejś pracy ma ulec zmianie, np. zmienić kształt, wymiar [18].

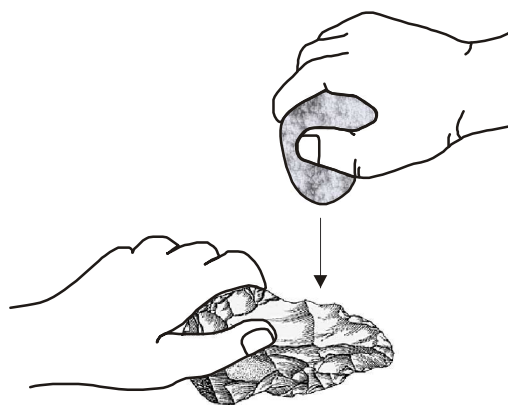
² Broń – środki techniczne służące do rażenia ludzi i zwierząt oraz niszczenia obiektów materialnych. Początki broni wywodzą się z czasów epoki kamienia, kiedy nastąpiło wyodrębnienie narzędzi produkcji od broni [18].



Rys. 1.3. Historyczne ujęcie opracowania/ zastosowania danego materiału, z uwzględnieniem podstawowej klasyfikacji materiałów. Orientacyjną datę zastosowania materiału wskazuje początek jego opisu; wg [17, 19]

Najdawniejsze z materiałów (zachowane do naszych czasów) to kawałki skał odspojonych w taki sposób, aby miały ostre krawędzie. Pochodzą z paleolitu (2,5–1 mln lat temu) i są wytworem *homo habilis* – człowieka zręcznego, żyjącego w Afryce Wschodniej.

Przykładem narzędzia/ broni kamiennej jest pięściak – krzemienisty tłuk pięściowy, zazwyczaj o kształcie migdałowatym (rys. 1.4). Mógł on służyć do: wygrzebywania z ziemi jadalnych korzonków, rozłupywania kości, by wyssać z nich szpik, do cięcia czy zadawania ciosów. Był początkiem rodzącej się ścisłej harmonii między człowiekiem a środowiskiem, ale też budowania przez niego swojej własnej sztucznej technicznej rzeczywistości obok rzeczywistości naturalnej [1, 2, 8].



Rys. 1.4. Kształtowanie pięściaka z użyciem kamiennego bijaka w celu uzyskania ostrej krawędzi; wg [8]

Rozpowszechnienie się rolnictwa, ponad 7000 lat temu, było pierwszym wielkim okresem przemiany społeczno-technicznej w historii naszego rozwoju. Człowiek do celów rolniczych wynalazł odpowiednie narzędzia: drewnianą motykę, drewniany sierp zaopatrzony w krzemienne ostrze, cep i żarna do mielenia. By mógł je właściwie eksploatować, potrzebował też narzędzi pomocniczych, np. do ich ostrzenia itd. [7].

Wykorzystanie miedzi i żelaza do wykonywania narzędzi/broni to bardzo ważne wydarzenia tego czasu. Świadczy o tym fragment Księgi Powtórzonego Prawa. Opisuje on, jakimi słowami Mojżesz podnosił na duchu Hebrajczyków w czasie wędrówki z Egiptu do Ziemi Obiecanej: *Albowiem Twój Bóg, Jahwe, wprowadzi cię do ziemi, (...), gdzie ci niczego nie zabraknie – do ziemi, której kamienie są z żelaza, a z jej gór wydobywa się miedź (...)* [7, s. 87].

Miedź (rys. 1.3) występowała i występuje w przyrodzie głównie w rudzie, ale także w czystej postaci (w stanie rodzimym), w związku z czym ludzie dość wcześnie nauczyli się używać jej w pewnym ograniczonym zakresie. Podobnie jak złoto czy srebro (patrz rys. 1.3), które poznali już wcześniej. Z tym, że – ze względu na: rzadkość występowania, małe właściwości mechaniczne i walory estetyczne – stosowano je głównie do wyrobu przedmiotów kultu oraz ozdób, a nieco później jako materiał do wyrobu monet.

Żelazo (rys. 1.3) nasi przodkowie traktowali najpierw jako lepszego rodzaju „kamienie” – mniej kruche od powszechnie używanych wówczas do wyrobu narzędzi – które dawały się kształtować przez kucie, a nie przez łupanie i/ lub szlifowanie, jak kamienie. Najstarsze wyroby z kutego żelaza (głównie z żelaza meteorytowego – wtedy żelazo nazywano „metalem z niebios”) pochodzą z XV i XIV wieku p.n.e. z Azji Mniejszej z państwa Hetytów.

Fazę umiejętności naturalnych zamyka okres, w którym ludzkość posiadała umiejętność wykorzystywania ognia (energii cieplnej pozyskanej w procesie spalania) do:

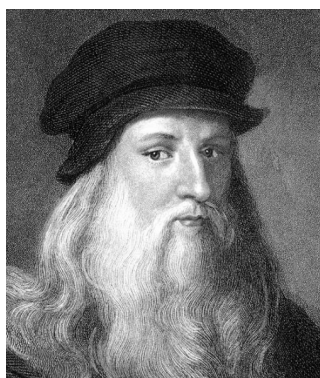
- utrwalania wyrobów uformowanych z gliny poprzez ich spiekanie;
- wytwarzania szkła poprzez przetapianie krzemionki (SiO_2);
- wytopu metali z rud i jego odlewania oraz kucia.

Faza sztuki rzemieślniczej. Rozwijała się w zorganizowanych społeczeństwach epoki brązu i wczesnej epoki żelaza. Szczególnie umiejętność wytapiania metalu z rudy i jego odlewania (ok. 6 tys. lat temu) miała dla ludzkości przełomowy charakter. Około roku 3000 p.n.e. kowale wyrabiali z miedzi/ brązu między innymi różne narzędzia i broń: siekiery, dłuta, świdry, noże, piły, gwoździe, igły. Cieśle z ich użyciem budowali domy, wytwarzali: meble,

łodzie, rydwany, instrumenty muzyczne [7]. Szerszy dostęp do żelaza³ (ok. roku 1100–500 p.n.e.) pozwolił na użycie go jako materiału konstrukcyjnego przy wytwarzaniu trwalszych części różnych maszyn i urządzeń. Zapewnił on też lepszej jakości narzędzia do obróbki drewna i kamienia. W starożytnych piecach można było osiągnąć temperaturę do ok. 1200°C. Ponieważ temperatura topnienia żelaza wynosi 1538°C, w takim piecu, w wyniku procesu wytapiania rudy, tworzyła się gąbczasta (porowata) masa, zwana żelazem gąbczastym. Oprócz żelaza zawierała ona głównie tlenki żelaza, węgiel drzewny oraz związki krzemu. W kolejnej operacji technologicznej – operacji kucia w wysokiej temperaturze (kucia na gorąco) usuwano z niego zanieczyszczenia, otrzymując prawie czyste żelazo – żelazo zgrzewane, uformowane w jednolitą bryłę. Następne długie jego wygrzewanie w węglu drzewnym pozwalało na podwyższenie w nim zawartości węgla (nawęglenie żelaza), a w konsekwencji na wytworzenie stali. Taką metodą otrzymywano stal⁴ do wczesnego średniowiecza.

Postęp techniczny w tej fazie rozwoju ludzkości był oparty na kojarzeniu prostych faktów przez niektórych, bardziej spostrzegawczych i rozumnych, ludzi oraz na wynikającej stąd specjalizacji pracy. Jednak opracowane technologie przetwórstwa materiałów były niedokładne i trudno było uzyskać jej powtarzalne rezultaty [6]. Natomiast dotychczasowe osiągnięcia techniczne pozwalały już niektórym otwartym umysłom tamtego czasu na przewidywanie przyszłości. Tak ją opisywał Roger Bacon (1214–1294) – angielski filozof i uczonec: *Machiny do żeglowania można zrobić bez wiosła, tak że największe statki będzie poruszał jeden odpowiedzialny za to człowiek (...). Wozy można zrobić tak, że bez zwierząt będą się poruszać z niewiarygodną szybkością (...). Latające maszyny można zbudować tak, że człowiek usiądzie w środku maszyny i będzie obracał silnik, za pomocą którego sprawi, że sztuczne skrzydła będą biły w powietrzu jak u fruwającego ptaka (...). Można zrobić maszyny do schodzenia bez niebezpieczeństwa w morze i rzeki, nawet do dna.* [7, s. 143].

Potrzeba było jeszcze około 200 lat, by te wizje przerodziły się w projekty/ szkice złożonych konstrukcji, m.in.: maszyn do obróbki metali, maszyn latających, łodzi podwodnych, koparek, dźwigów, opancerzonych wozów bojowych. Zawdzięczamy je Leonardo di ser Piero da Vinci (rys. 1.5) – człowiekowi o nieprzeciętnych zdolnościach, wielkiemu umysłowi wszech czasów.



Rys. 1.5. Leonardo di ser Piero da Vinci (1452–1519)
Włoski malarz i rysownik, rzeźbiarz, architekt i urbanista, teoretyk sztuki i uczonec

³ W XIX w. p.n.e. 40 kg srebra można było wymienić na 1 kg żelaza. W VII w. p.n.e. za 1 kg srebra można było kupić 2000 kg żelaza [7].

⁴ Wyjaśnienie pojęć z obszaru inżynierii materiałowej – patrz: *Słownik terminów szczegółowych* na końcu podręcznika.

Ważnym osiągnięciem technicznym tej fazy rozwoju ludzkości było rozpowszechnienie wynalazku koła wodnego, które aż do końca XVIII wieku stanowiło podstawowe źródło energii [9, 10]. Przygotowało ono pole pod przyszłą rewolucję przemysłową, zapewniając energię potrzebną do wydobywania rud metali oraz węgla, umożliwiając odprowadzenie wody z kopalni, mielenie materiału skalnego, transport urobku, napęd dla miechów wdmuchujących powietrze do pieca hutniczego, napęd młotów i walców w kuźniach oraz wiele innych zastosowań.

Faza wynalazków inżynierskich. Rozpoczęła się ona pod koniec XVIII wieku i trwała do początku XIX wieku. Wiązała się z przejściem od ekonomii opartej na rolnictwie i produkcji manufakturowej bądź rzemieślniczej do ekonomii opierającej się głównie na mechanicznej produkcji na dużą skalę (przemysłową). Dominowali w niej racjonaliści ceniący ponad wszystko rozum i posługujący się nim w poznawaniu świata. Był to czas pierwszej rewolucji technicznej, w której maszyna parowa, po kole wodnym, stała się nowym źródłem energii.

W 1698 roku Thomas Savery opracował atmosferyczną pompę parową. W 1705 roku Thomas Newcomen wynalazł tłokowy atmosferyczny silnik parowy, a w 1781 roku to rozwiązanie udoskonalił James Watt, konstruując przemysłowy silnik parowy. Początkowo podstawową jego wadą było niskie ciśnienie pary, gdyż materiał kotłów miał zbyt małą wytrzymałość. Pierwsze kotły wykonywano z blachy ołowianej, później z miedzi i mosiądzu. Pod koniec XVIII wieku użyto w tym celu żeliwa, a dopiero w XIX wieku zaczęto je budować ze stali⁵. Dzięki tej wymianie materiałów silnik parowy stał się w pełni użyteczną maszyną nadającą się do pracy we wszystkich gałęziach przemysłu.

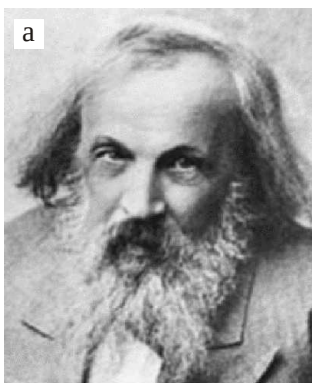
W połowie XVII wieku Robert Boyle przedstawił pogląd, że wszystkie ciała stanowią kombinację pewnej ograniczonej liczby substancji podstawowych, zwanych pierwiastkami [20]. To przypuszczenie okazało się słuszne⁶.

Wielu badaczy podejmowało próby uporządkowania/ sklasyfikowania znanych pierwiastków chemicznych, kierując się ich właściwościami, między innymi rosnącą ich masą atomową. Zasadniczego przełomu w tej dziedzinie dokonał wybitny chemik D.I. Mendelejew (rys. 1.6a), który opracował pierwowzór układu okresowego pierwiastków (rys. 1.6b). Opracowując go, brał pod uwagę, oprócz mas atomowych pierwiastków, również inne ich właściwości. Początkowo układ liczył 66 pozycji. W nim umieścił pierwiastki w pionowych kolumnach, wg rosnących mas atomowych, tak by pierwiastki o takich samych wartościowościach i zbliżonych właściwościach chemicznych znalazły się w tych samych rzędach. Na podstawie tego zestawienia sformułował prawo okresowości zmian właściwości chemicznych pierwiastków. Jego spełnienie wymagało pozostawienia kilku pustych miejsc w tak zaproponowanym układzie, dlatego D.I. Mendelejew wysunął przypuszczenie, że zajmą je nieodkryte jeszcze wówczas pierwiastki.

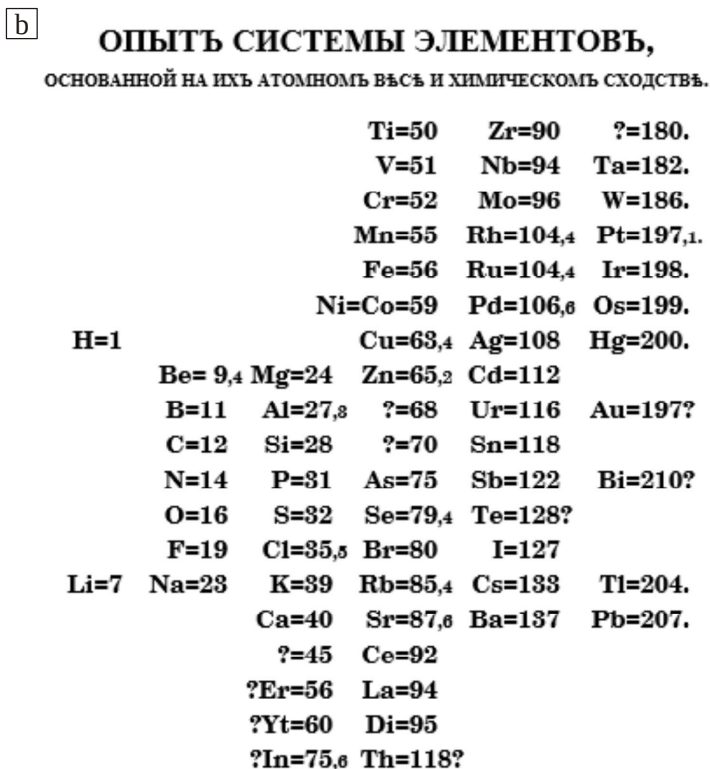
D.I. Mendelejew brakujące pierwiastki w układzie okresowym nazwał: eka-glin (obecnie: gal), eka-bor (skand), eka-krzem (german) i dwi-tellur (polon). Ogromnym sukcesem było także to, że dla niektórych z nich D.I. Mendelejew przewidział wartości masy i objętości atomowej, gęstości, wartościowości oraz skład chemiczny i właściwości fizyczne niektórych ich związków. Wskazał także minerały, w których mogą one występować.

⁵ W pierwszych konstrukcjach kotła ciśnienie pary wynosiło 0,7–1,3 atmosfery, a już 100 lat później miało ono wartość 60 atmosfer.

⁶ Obecnie jest zidentyfikowanych 118 pierwiastków, spośród których 94 występuje w skorupie ziemskiej. Pozostałe znaleziono we Wszechświecie (wśród gwiazd i supernowych) bądź zsyntezowano je w laboratorium.



Dmitrij Iwanowicz Mendelejew (1834–1907)
Rosyjski chemik. Twórca układu okresowego pierwiastków (1869)
– tablicy Mendelejewa



c

Д. Менделѣевъ

Metale

Niemetale

Półmetale

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Po następnych prawie 140 latach kolejni naukowcy nadali tablicy Mendelejewa dzisiejszą postać (rys. 1.6c). Można też przyjąć, że był to czas, w którym postęp w nauce o materiałach „znalazł się w rękach” naukowców, a nie – jak do tej pory – entuzjastów obdarzonych wyłącznie intuicją i niczym niezachwianą cierpliwością. Pokazał też, że ten postęp wymaga współdziałania wielu badaczy, także z pokrewnych dyscyplin nauki.

Bez względu na wagę i znaczenie dla przyszłości przemian dokonywanych w rozmaitych dziedzinach dziedziną strategiczną, wymuszającą bezpośrednio albo indukującą pośrednio postęp techniczny w innych dziedzinach techniki, był jeszcze co najmniej do połowy XIX wieku przemysł włókienniczy. To on, dzięki zapotrzebowaniu na wiele różnego rodzaju maszyn, przyczynił się do rozwoju [11]:

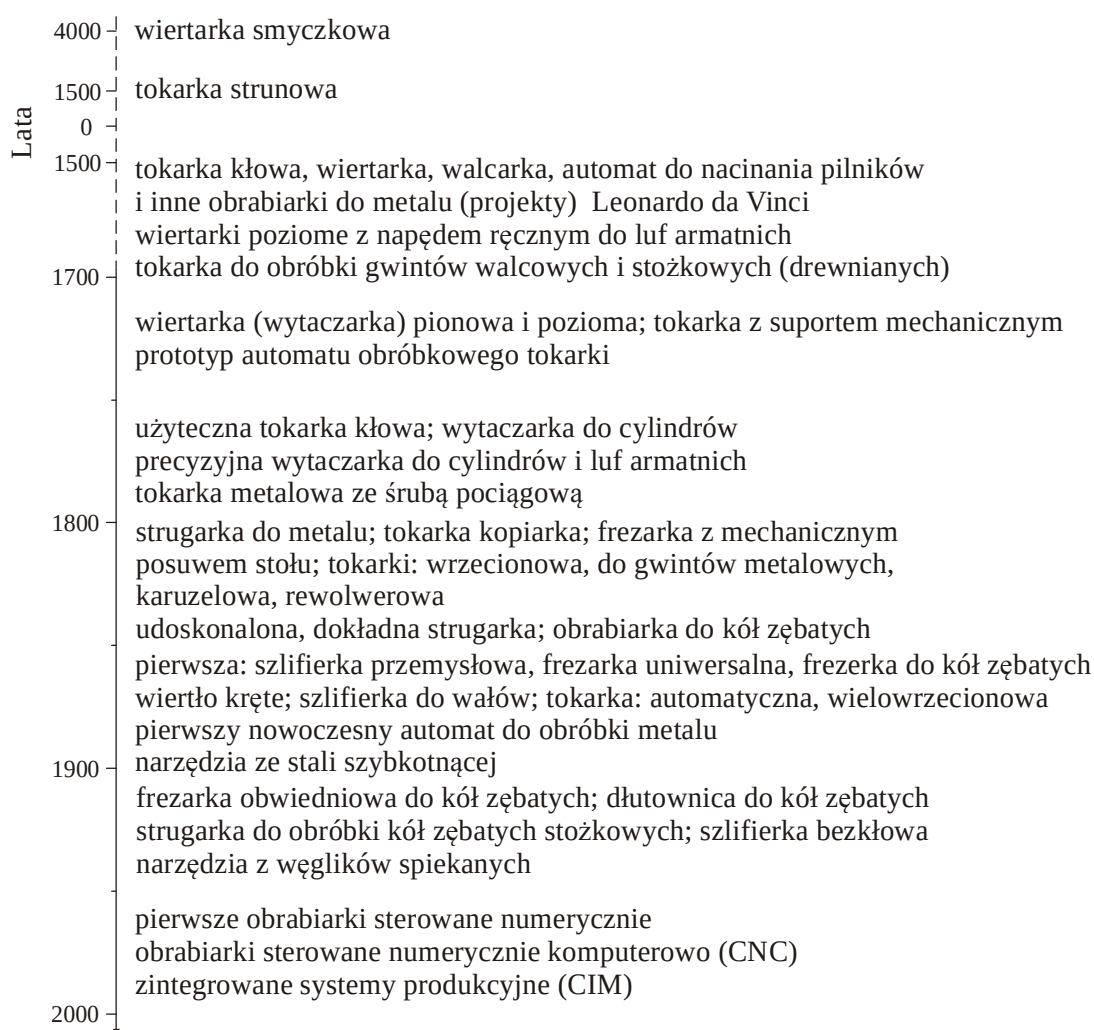
- przemysłu maszynowego – do konstruowania i wytwarzania z drewna z udziałem elementów metalowych, a następnie wyłącznie z elementów metalowych (rys. 1.7) coraz precyzyjniejszych i bardziej wyspecjalizowanych obrabiarek (rys. 1.8);
- przemysłu metalurgicznego, głównie hutnictwa żelaza;
- budownictwa – pierwszych nowoczesnych fabryk o szkieletowej i wielokondygnacyjnej konstrukcji, spełniających wymogi wytrzymałościowe i przeciwpożarowe;
- przemysłu chemicznego – produkcji barwników naturalnych, a później syntetycznych;
- transportu – przemieszczania ludzi i ładunków (rys. 1.9 i 1.10) przy wykorzystaniu odpowiednich środków transportu i rozbudowanej infrastruktury lądowej oraz wodnej.



Rys. 1.7. Henry Maudslay (1771–1831)
Angielski inżynier, wynalazca i przemysłowiec. Twórca pierwszej tokarki wykonanej w całości z metalu (1797)

Kolej o trakcji parowej to jeden z niewielu wynalazków, które miały doniosłe znaczenie dla rozwoju ludzkości. Za jej „ojca” uważany jest George Stephenson (rys. 1.8a). Jego parowóz Rocket (rys. 1.8b) był pierwszą „nowoczesną” tego typu konstrukcją, w której użyto wielorurowego kotła charakteryzującego się dobrą wydajnością i sprawnością [26]. Parowóz miał masę 4 Mg, moc 13 KM i osiągał maksymalną prędkość 48 km/godz.⁷ Należy dodać, że inżynier kolejnictwa Robert Stephenson – syn G. Stephensona był autorem większości udoskonaleń technicznych wprowadzanych do konstrukcji parowozu Rocket. Obaj wniesli istotny wkład do rozwoju kolei publicznej jako systemu umożliwiającemu tani transport towarów i ludzi, co miało daleko idące konsekwencje społeczne, cywilizacyjne i obyczajowe [21].

⁷ Dylizans osiągał prędkość do 16 km/godz. Największy parowóz w historii kolei to amerykański Big Boy, zbudowany w 1941 r. Miał masę 350 Mg i ciągnął wagony z prędkością do 160 km/godz.



Rys. 1.8. Najważniejsze wynalazki w zakresie obrabiarek skrawających; wg [6]

W transporcie lądowym, od przynajmniej XVI wieku, używano drewnianych szyn, po których konie ciągnęły wagony. W 1804 roku walijski inżynier Richard Trevithick użył do ich ciągnięcia powozu parowego Puffing Devil. Jednak drewniane szyny łamały się pod jego ciężarem, dlatego zastępowano je szynami wykonanymi z żeliwa. G. Stephenson pierwszy wprowadził w miejsce szyn żeliwnych szyny o większej trwałości wykonane z kutego żelaza. Upowszechnienie procesu masowej produkcji stali (zob. proces besemerowski na rys. 1.13) pozwoliło na zastępowanie szyn żelaznych stalowymi, co wpłynęło na dalszy dynamiczny rozwój trakcji kolejowej (rys. 1.9c). Konstrukcja parowozu, choć stale doskonała, już na początku XX wieku osiągnęła granicę swojego rozwoju (rys. 1.9d). W transporcie kolejowym nastał czas lokomotyw o napędzie elektrycznym i spalinowym.

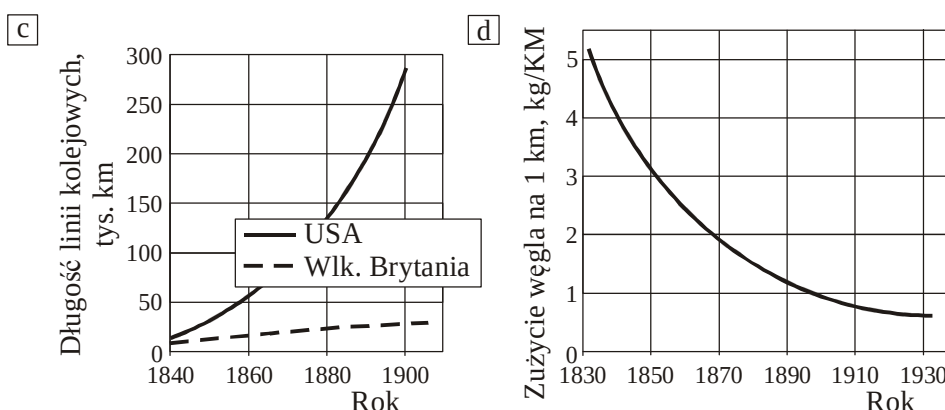
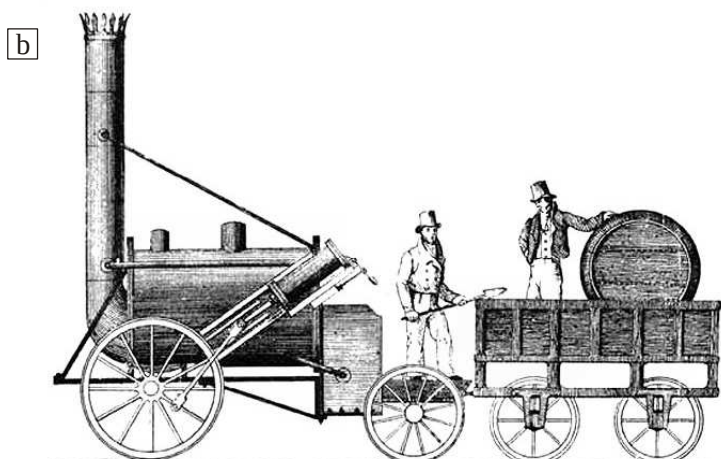
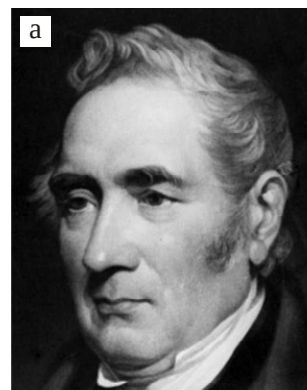
Rozwój budownictwa lądowego i wodnego, w tym linii transportowych, nie byłby możliwy, gdyby nie uczestniczyli w nim utalentowani projektanci konstrukcji wielkogabarytowych. Konstrukcje te odmieniły krajobraz otoczenia. Spośród wielu pionierów budownictwa fazy wynalazków inżynierskich należy wskazać przynajmniej trzech (rys. 1.10).

Wobec niedoskonałości teorii i metod inżynierskich w procesie projektowania tego typu obiektów musieli się oni wykazać nowatorskimi, a jednocześnie niezawodnymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi i montażowymi w celu zaprojektowania i wykonania *wygodnych, pięk-*

nych i trwałych [10] kanałów żeglugowych, dróg, mostów, statków oraz innych dużych konstrukcji. Obok ich gospodarczego znaczenia nie mniej ważny stał się fakt, że umożliwiły one podróżowanie na duże odległości ludziom niezamożnym, czym przyczyniły się także do rozwoju zorganizowanej turystyki.

George Stephenson (1781–1848)

Angielski inżynier. Zaprojektował pierwszą współczesną lokomotywę parową (1829)



Rys. 1.9. Twórca kolei publicznej (a) i zbudowana przez niego lokomotywa parowa Rocket (b), długość linii kolejowych w II poł. XIX w.; wg [13] (c) oraz zużycie węgla przez parowozy kolei niemieckich; wg [21] (d)

Ostatnie lata XIX i początek XX wieku to w dziejach ludzkości okres bardzo głębokich przemian, obejmujących dosłownie wszystkie dziedziny działalności człowieka – od nauki teoretycznej począwszy, a na sztuce i literaturze skończywszy. Ten czas był okresem szybkiego postępu technicznego. Bardziej ogólnie nazywa się go epoką „pary i elektryczności”. Dla dopełnienia faktami drugiej części tej nazwy należy wymienić wynalezienie żarówki oraz zastosowanie napędu elektrycznego do zasilania maszyn.

Wynalazcą żarówki był T.A. Edison (rys. 1.11) – najbardziej twórczy wynalazca w historii ludzkości. W jego laboratoriach powstał m.in.: fonograf, silnik prądu stałego, prądnica prądu stałego, oscyloskop, płyta gramofonowa, taśma filmowa, kamera filmowa, z jednoczesną rejestracją dźwięku na taśmie filmowej, projektor filmowy do filmów dźwiękowych, betoniar-ka, lodówka, suche baterie alkaliczne, dyktafon.



Thomas Telford (1757–1834)

Szkocki inżynier. Projektował oraz budował kanały, mosty i drogi. Zaprojektował pierwszy trakt bity w Królestwie Polskim: Warszawa – Terespol



Isambard Kingdom Brunel (1806–1859)

Angielski konstruktor statków oraz inżynier budownictwa lądowego i wodnego. Konstruktor parowców:

- Great Western (1836–1937);
- Great Britain (1839–1945) – pierwszy duży statek o kadłubie metalowym i napędzie śrubowym;
- Great Eastern (1854–1958) – największy statek XIX w.



Gustave Eiffel (1832–1923)

Francuski inżynier i architekt. Budowniczy mostów i innych konstrukcji żelaznych, żeliwnych i stalowych. Najśłynniejsze jego konstrukcje to:

- żelazna wieża Eiffla z 1889 r. (wys. 300 m, masa 7 tys. Mg);
- stalowy szkielet wewnątrz Statui Wolności w Nowym Jorku z 1886 r.

Rys. 1.10. Pionierzy konstrukcji wielkogabarytowych



Rys. 1.11. Thomas Alva Edison (1847–1931). Amerykański wynalazca i przedsiębiorca. Jego twórczy dorobek to 1093 autorskie patenty amerykańskie i 1300 patentów zagranicznych

T.A. Edison udoskonalił także telefon Bella⁸ przy użyciu cewki indukcyjnej i mikrofonu węglowego. Założył prestiżowe pierwsze czasopismo naukowe *Science* (1880) i pierwszy na świecie instytut badań naukowo-technicznych. Był też budowniczym pierwszej na świecie elektrowni (Nowy Jork, 1881–1882).

⁸ Alexander Graham Bell (1847–1922) – szkocki naukowiec, wynalazca.

Szczególne miejsce w historii ludzkości zajmują stopy żelaza. Były i są stosowane najczęściej do celów technicznych. Ich znaczenie wynika z różnorodnych właściwości i niskich kosztów wytwarzania. Nowy okres rozwoju hutnictwa tej rodziny stopów przypada na VIII wiek, przy czym podstawowym piecem do wytopu żelaza była wówczas dymarka. Stopniowa zmiana kształtu i zwiększenie wymiarów dymarki doprowadziły w XIV wieku do przekształcenia jej w wielki piec, w którym otrzymywano ciekłą surówkę. Wykonywano z niej:

- odlewy – w procesie bezpośredniego wylewania ciekłej surówki z wielkiego pieca do wcześniej przygotowanych form odlewniczych;
- żelazo zgrzewne – w procesie fryszerskim (w piecu fryszerskim), w którym na rozżarzony węgiel drzewny układano bryły surówki. W wyniku jej nagrzewania następowało nadtapianie surówki. Tworzone krople metalu reagowały z wdmuchiwanym powietrzem, tworząc na dnie pieca żelazo gąbczaste, którego bryły – po wyjęciu z pieca – przekuwano.

Kalendarium ważniejszych wydarzeń w historii rozwoju hutnictwa (metalurgii żelaza) od XVIII do II poł. XX wieku; wg [22, 23]:

- 1735 – Abraham II Darby po raz pierwszy wytopił surówkę w wielkim piecu, stosując koks. Koks zastąpił dotychczas stosowany węgiel drzewny. Dużo wyższa wytrzymałość koksu na ściskanie umożliwiła zwiększenie wysokości i objętości wielkich pieców.
- 1784 – Henry Cort opracował proces pudlarski (dotyczący pieca pudlarskiego) przerobu surówki na żelazo zgrzewane. Był on zdecydowanie wydajniejszy niż stosowany do tej pory proces fryszerski. Surówka w piecu nie stykała się bezpośrednio z paliwem, a jej stopienie i świeżenie (proces usuwania domieszek z ciekłego metalu w wyniku ich utleniania) następowało w płomieniu spalającego się węgla drzewnego.
- 1828 – James Beaumont Neilson zastosował gorący dmuch do wielkiego pieca, a w 1857 roku Edward Alfred Cowper wynalazł nagrzewnicę dmuchu, co pozwoliło na dalszą intensyfikację procesu wielkopieczowego.
- 1856 – Henry Bessemer (zob. rys. 1.12) opracował i opatentował metodę wytapiania stali z ciekłej surówki w konwertorze z użyciem dmuchu powietrznego (rys. 1.13). Głównymi zaletami tego procesu były jego duża wydajność⁹ i niski koszt własny wytopu. Proces wymagał użycia surówki o niskiej zawartości fosforu i siarki, oraz min. 2% krzemu (% mas.). Ograniczeniem procesu była mała dostępność w przyrodzie niskofosforowej rudy żelaza.

Konwertor Bessemera (rys. 1.13a) osadzony jest czopami na podporach. Konstrukcję uzupełnia skrzynia powietrzna wraz z przewodami powietrznymi. Przez otwory w dnie konwertera jest wdmuchiwane powietrze do kąpeli metalowej pod ciśnieniem 1,5–2,5 atmosfery. Ciepło potrzebne do przeprowadzenia procesu pochodzi z utleniania domieszek zawartych w surówce (rys. 1.13b). Posadowienie konwertera na czopach wynika z konieczności jego obracania w kolejnych etapach wytwarzania stali (rys. 1.13c).

⁹ Proces konwertorowy spowodował przełom w hutnictwie stali. Przetworzenie 5 Mg surówki na stal trwało w konwertorze ok. 20 minut. Tę samą ilość stali można było wytworzyć sposobem fryszerskim przez ok. 10 dni, natomiast sposobem pudlarskim – przez 1,5 dnia [7].

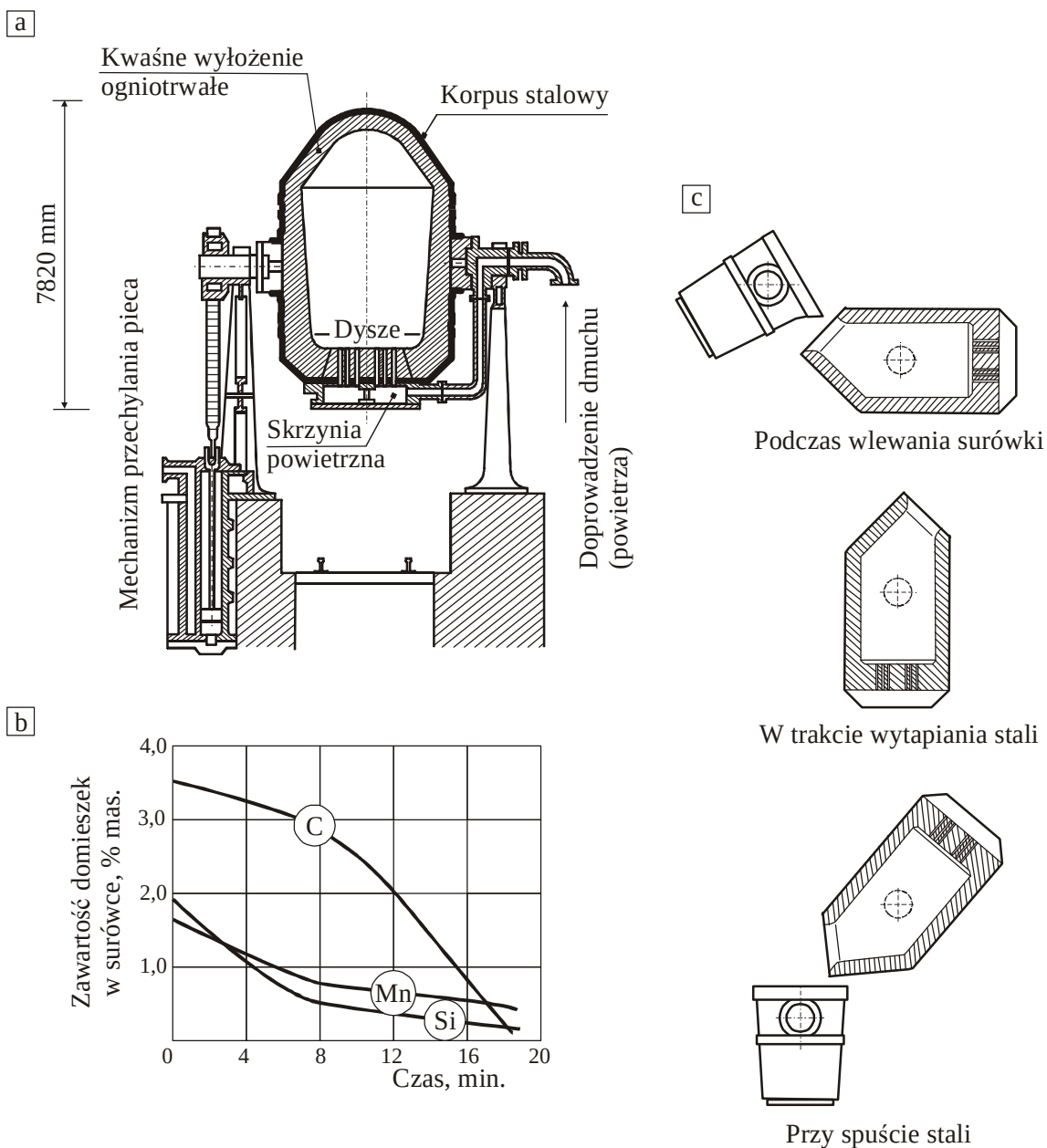
- 1878 – Sidney Gilchrist Thomas (rys. 1.14) usunął problemy technologiczne przeróbki surowki wysokofosforowej w konwertorach, opracowując proces stalowniczy (proces tomasowski) prowadzony w konwertorze z wyłożeniem zasadowym (dolomitowym);
- 1864 – Pierre-Émile Martin, przy udziale Wilhelma Siemensa (rys. 1.15), opracował metodę wytapiania stali w piecu płomiennym (piecu martenowskim lub piecu Siemensa–Martina), która umożliwiała zastosowanie jako surowca złomu stalowego. Ta technologia wytapiania stali, w porównaniu z procesem konwertorowym, rozwiązała zagadnienia produkcji stali wysokojakościowej z surowek i ze złomu stalowego, o dowolnym składzie chemicznym, w dużych ilościach i o różnorodnych właściwościach. Proces był długotrwały¹⁰ i wymagał dużej ilości paliwa;
- 1878 – Ernst Werner von Siemens (1816–1892), niemiecki wynalazca i konstruktor w dziedzinie elektrotechniki, opatentował piec elektryczny łukowy do wytopu stali. Twórcą współczesnej elektrometalurgii stali jest jednak Francuz Paul Héroult (1863–1914), który w 1900 roku uruchomił piec do jej wytapiania. Główną jego cechą było wykorzystanie ciepła powstającego w łuku elektrycznym wytworzonym między elektrodami a płynnym metalem.
- 1952–1953 – opracowanie i zastosowanie w Austrii konwertorowego procesu tlenowego (procesu LD)¹¹ do otrzymywania stali wyższej jakości. W tym procesie zamiast powietrza zastosowano czysty tlen, wprowadzając go do konwertora nie przez ciekły metal, a z użyciem specjalnej lancy ponad jego lustrem. Użycie tlenu zapobiega wprowadzeniu azotu do kąpielii metalowej, jak ma to miejsce w przypadku przedmuchiwania jej powietrzem.
- Lata 60. ub. w. – wprowadzenie procesów: ciągłego odlewania stali i metalurgii pozapiecowej [24].
- Lata 70. ub. w. – opracowanie koncepcji wytwarzania nowoczesnej stali łączącej wysoką wytrzymałość z ciągliwością, plastycznością i spawalnością oraz jej masowa produkcja [24].



Rys. 1.12. Sir Henry Bessemer (1813–1898). Angielski wynalazca, samouk. Twórca pierwszej przemysłowej metody otrzymywania stali – proces konwertorowy besemerowski (1856)

¹⁰ Wytop 300–500 Mg stali w piecu martenowskim trwał do 12 godz.

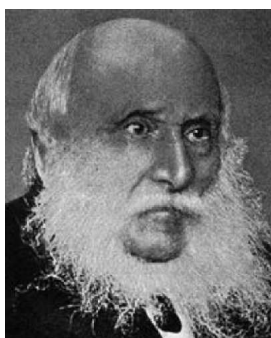
¹¹ W procesie LD przetworzenie 350 Mg surowki na stal trwa ok. 40 min.



Rys. 1.13. Schemat konstrukcji konwertora besemerowskiego o pojemności 30–35 Mg (a), zmiana składu chemicznego ciekłego metalu w trakcie wytopu (b) oraz położenie konwertora w kolejnych etapach procesu wytwarzania stali (c); wg [24, 25]

Rys. 1.14. Sidney Gilchrist Thomas (1850–1885)
Angielski hutnik i wynalazca. Opracował technologię wytopu stali w konwertorze o wyłożeniu zasadowym (proces tomasowski, 1878)





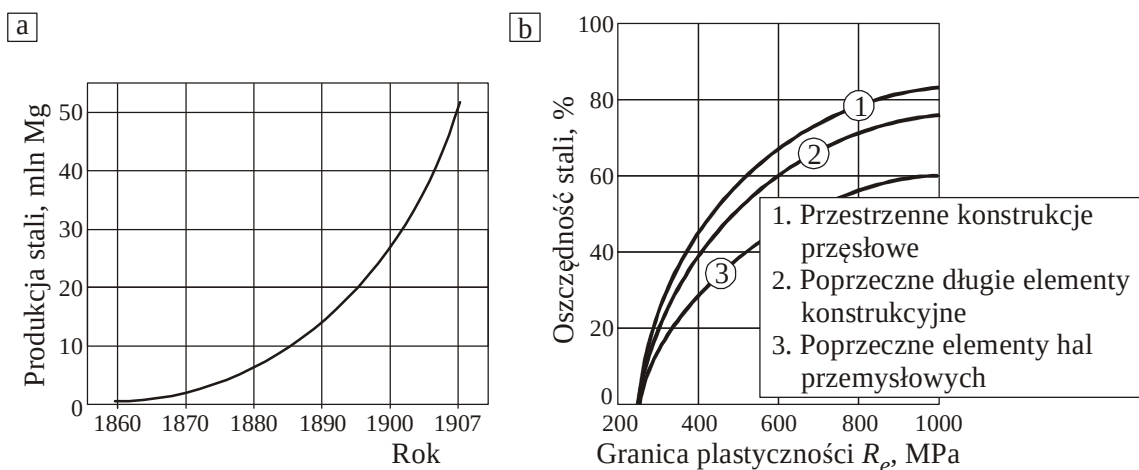
Wilhelm (Sir William) Siemens (1823–1883)
Niemiecki naukowiec i wynalazca. Zamieszkały w Wielkiej Brytanii. Skonstruował w 1858 r. i uruchomił w 1861, z braćmi Friedrichem i Johannem, piec hutniczy z regeneracją ciepła spalin



Pierre-Émile Martin (1824–1915)
Francuski metalurg i wynalazca. Udoskonał konstrukcję pieca braci Siemens, co umożliwiło wytopianie w nim stali

Rys. 1.15. Twórcy procesu martenowskiego otrzymywania stali

Rozpowszechnienie na całym świecie produkcji stali w konwertorze i piecu martenowskim sprawiło, że stała się ona tanim oraz łatwo dostępnym materiałem konstrukcyjnym (rys. 1.16a), a nowe wysokowytrzymałe jej gatunki istotnie obniżyły masę obecnie projektowanych konstrukcji (rys. 1.16b).



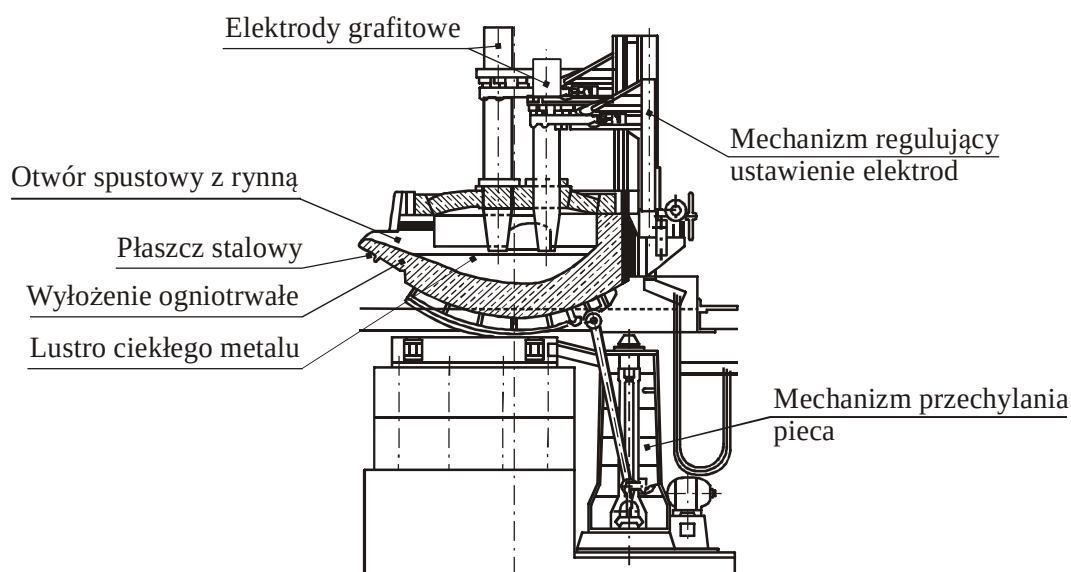
Rys. 1.16. Wzrost produkcji stali w II poł. XIX wieku (a). Światowa produkcja stali na początku XXI w. jest około 30 razy większa niż w 1907 r. wg [9]; zmniejszanie masy konstrukcji stalowych w wyniku stosowania stali wysokowytrzymałych (b); wg [26]

Obecnie na świecie dominują dwa procesy wytwarzania stali¹² [24]:

- proces realizowany w hucie wytwarzającej surówkę w wielkim piecu, z przerobem na stal w konwertorach tlenowych z udziałem złomu stalowego;
- proces realizowany w hucie wytwarzającej stal w elektrycznym piecu łukowym (rys. 1.17), przy wykorzystaniu złomu stalowego.

¹² Stali nie wytapia się już w procesie martenowskim.

W trakcie opisu historii hutnictwa żelaza wkroczone w II poł. XX wieku. Została zatem przekroczona umowna granica dzieląca fazę wynalazków inżynierskich od kolejnej fazy rozwoju ludzkości – fazy odkryć/ badań naukowych.



Rys. 1.17. Schemat pieca elektrycznego łukowego do wytapiania stali (z bezpośrednim systemem nagrzewu – łuk elektryczny między elektrodą grafitową a wsadem metalowym); wg [25]

Faza odkryć/ badań naukowych. Wiek XX w dużym stopniu był twórczą kontynuacją tego, co osiągnięto w XIX stuleciu, ze znacznym spotęgowaniem udziału nauki w przedsięwzięciach technicznych [9]. Przez ostatnie ponad 100 lat fundamentem postępu technicznego stały się prace/ badania naukowe.

Podobnie jak wcześniej, również w obecnej fazie rozwoju ludzkości istnieją dwie, wzajemnie uzupełniające się, drogi postępu technicznego [21]:

1. Droga pierwsza – prowadząca od starego podstawowego modelu do nowego podstawowego modelu, przy czym postęp jest skokowy i opiera się na wielkich osiągnięciach technicznych, dokonanych w oddalonych od siebie okresach; ponadto łączy się z ryzykiem i ma wszelkie oznaki rewolucji technicznej.
2. Droga druga – polegająca na ciągłym ulepszaniu, uzupełnianiu i modernizowaniu modelu podstawowego aż do osiągnięcia wysokiego stopnia doskonałości technicznej i eksploatacyjnej, czyli droga ewolucji związana ze stałym uporczywym, drobiazgowym, twórczym wysiłkiem, prowadzącym od drobnych zmian jakościowych do dużych przemian ilościowych.

Postęp techniczny w tej fazie rozwoju można podzielić na 2 okresy:

1. Okres do lat 50. XX wieku często nazywany epoką „węgla i stali”¹³. Jego nazwa podkreśla znaczenie tego surowca i materiału dla rozwoju gospodarki tamtego okresu. Nieco później nastąpił ogromny wzrost zainteresowania materiałami konstrukcyjnymi na podstawie żelaza i równolegle aluminium, m.in. za sprawą konieczności tworzenia niezwykle zaawansowa-

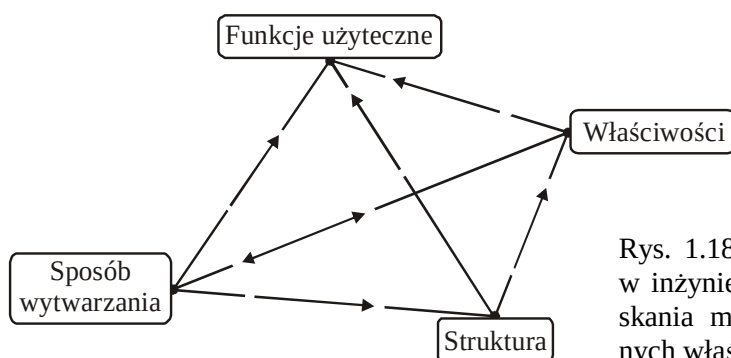
¹³ Europejska Wspólnota Węgla i Stali (ang. European Coal and Steel Community) – ponadnarodowa organizacja gospodarcza funkcjonująca w latach 1951–2002; stworzyła fundament Unii Europejskiej.

nych systemów technicznych, np. programu atomowego¹⁴ czy kosmicznego, lotnictwa, telekomunikacji.

W tym celu musiały powstać organizacje badawcze (rządowe, międzynarodowe) o zdecydowanie większym kapitale niż kapitał, którym dysponowały pojedyncze organizacje/przedsiębiorstwa krajowe.

2. Okres od połowy XX wieku nazywany epoką krzemu¹⁵ bądź epoką nowoczesnych materiałów, w którym rozpoczęły się bardzo intensywne badania materiałów polimerowych, ceramiki i różnego rodzaju kompozytów. Przedmiot zainteresowania badaczy przesuwają się z materiałów konstrukcyjnych ku materiałom funkcjonalnym. Można sądzić, że ta tendencja utrzyma się jeszcze przez długi czas. Okres ten wyraźnie wyróżnia się powszechnym wykorzystaniem elektroniki i komputerów, powiązanych przez sieci informatyczne.

Faza odkryć/badań naukowych w obszarze nauki o materiałach i inżynierii materiałowej charakteryzuje się tym, że stosuje i tworzy wiedzę odnoszącą się do: składu, struktury, syntezy i przetwarzania materiałów, tak aby w sposób ekonomiczny uzyskiwały one wymagane właściwości i wykazywały się w zastosowaniach pożądanym zachowaniem (rys. 1.18) [27].



Rys. 1.18. Podstawowe zasady postępowania w inżynierii materiałowej wymagane do uzyskania materiału lub/i wyrobu o oczekiwanych właściwościach; wg [9, 27]

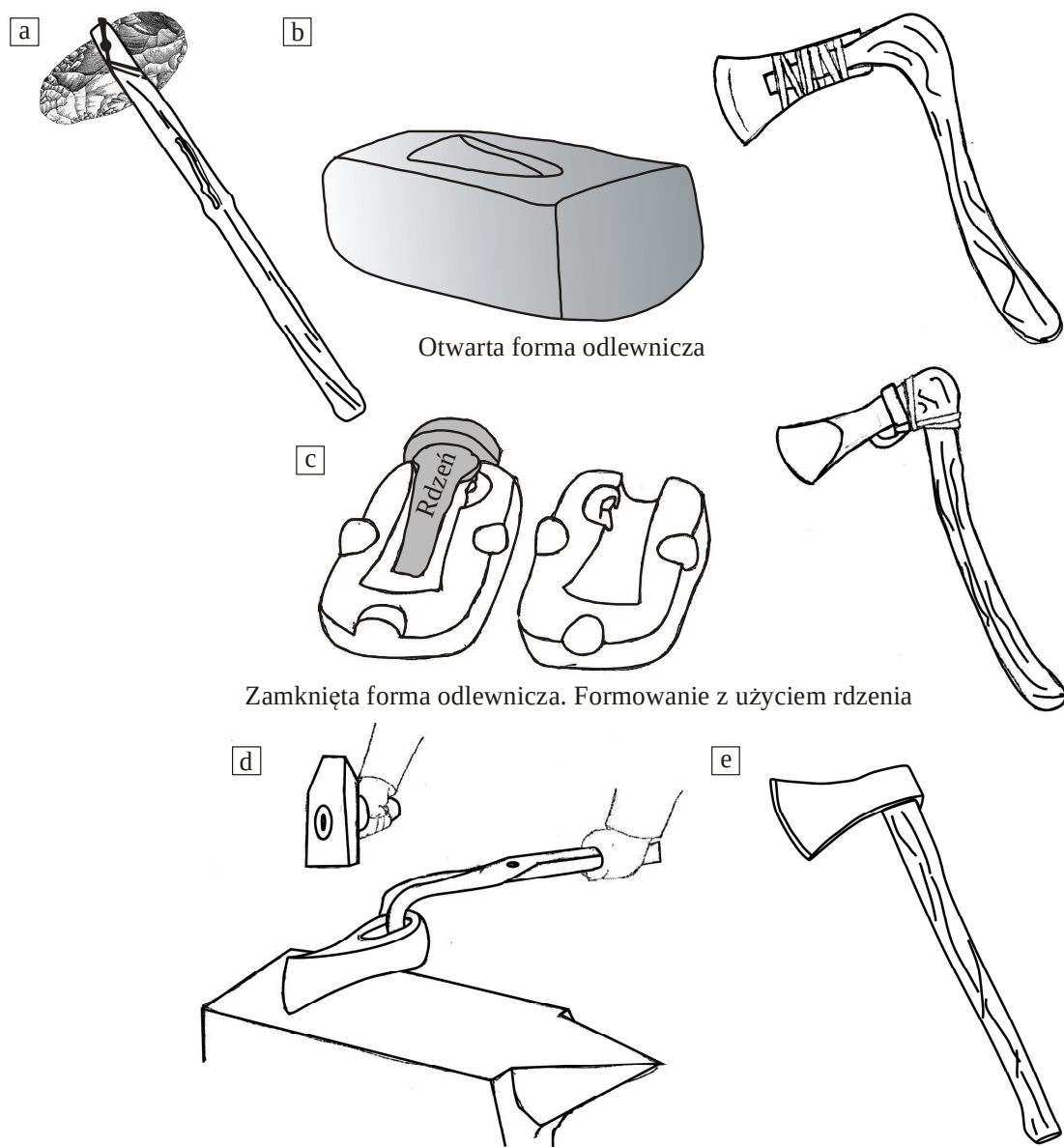
Materiałowo-technologiczna historia siekiery (rys. 1.19), na pewno jednego z najstarszych narzędzi ludzkości, może posłużyć jako prosty przykład ilustrujący sposób postępowania (rys. 1.18) – „składanie się” różnych rzemieślniczych doświadczeń w celu otrzymania narzędzia/broni o coraz lepszych właściwościach użytkowych. Wymaga ona cofnięcia się do czasu, gdy nasi przodkowie zdecydowali o „wzmocnieniu” dłoni kamieniem (rys. 1.4) w celu zwiększenia efektywności wykonywanej nią pracy. Następnie zamocowali kamień na trzonku drewnianym z użyciem rzemienia (rys. 1.19a), by zwiększyć skuteczność jej działania i ochronić palce przed urazami. Można przyjąć, że od tego pomysłu biorą swój początek też następne proste narzędzia stosowane do tej pory: topór, młotek, motyka czy górskie odmiany siekiery: czekan i ciupaga. Przez następne setki lat materiałowo-technologicznym innowacjom podlegały dwie części siekiery: głowica i trzonek.

Metalowe głowice siekiery pojawiły się około 4000 lat p.n.e. i były wpierw wykonane z miedzi, a następnie z brązu. Podstawową techniką ich wykonywania było odlewnictwo. Po-

¹⁴ Projekt *Manhattan* był amerykańskim rządowo-naukowo-militarnym przedsięwzięciem zmierzającym do konstrukcji i produkcji bomby atomowej. Jego realizację rozpoczęto w 1942 r. Wymagał wybudowania 37 instalacji w 13 amerykańskich stanach i Kanadzie oraz zaangażowania ok. 43 tys. pracowników. Drugim celem projektu było opracowanie sposobów niedestrukcyjnego wykorzystania energii atomowej – np. opracowanie konstrukcji i budowa energetycznego reaktora jądrowego.

¹⁵ Krzem jest podstawowym materiałem do budowy obwodów scalonych.

czątkowo ciekły metal wlewano do otwartych form odlewniczych wykonanych w kamieniu (rys. 1.19b). Wyżłabiano w nim wnękę o odpowiednim kształcie, a następnie w zagłębienie wlewano wymaganą ilość roztopionego metalu. Powstały tak odlew miał jeden policzek wypukły, a drugi płaski. Sposób mocowania głowicy do trzonka nie uległ zmianie.



Rys. 1.19. Historia siekiery w szkicach: a) siekiera z głowicą kamienną, b) siekiera z odlewaną głowicą metalową – odlew wykonany w kamiennej formie otwartej, c) siekiera z głowicą metalową, odlewaną – odlew wykonany w kamiennej/ glinianej formie zamkniętej, d) głowica kuta, e) typowa siekiera współczesna

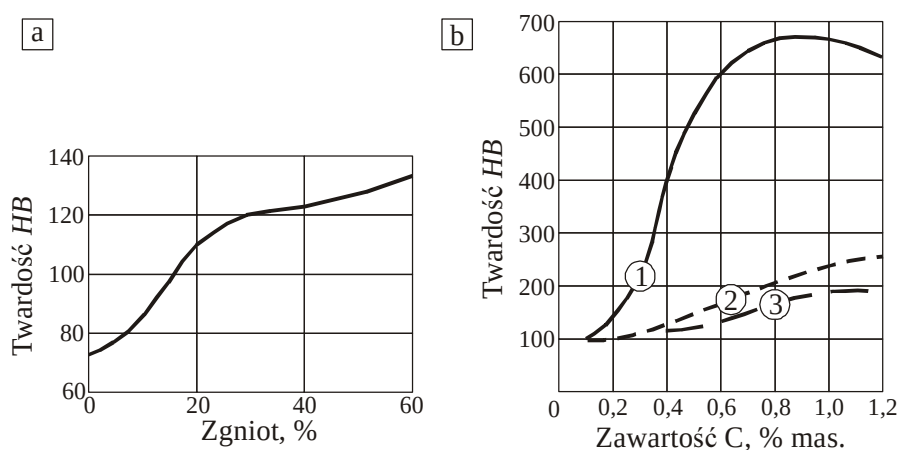
Później zaczęto stosować formy zamknięte, dwuczęściowe, których ściśle dopasowanie gwarantowały „dołki” i „guzki” wykonane na krawędziach wewnętrznych połówek formy (rys. 1.19c). Formy wykonywano z kamieni bądź gliny. Odlewano je też z brązu. Zastosowanie form zamkniętych istotnie wpłynęło na kształt głowicy i sposób jej mocowania. Głowica miała dwa policzki wypukłe. Gdy była odlewana w kształt rury (rys. 1.19c) (spłaszczonej na jednym końcu i wykończonej na ostrze), wykonany w niej otwór, otrzymany wskutek za-

stosowanie rdzenia, pozwalał na osadzenie trzonka. Dla wygody pracy jest on gałęzią wygiętą pod kątem prostym. Nowym elementem konstrukcji głowicy jest też strzemiączko pozwalające na lepsze jej mocowanie (rys. 1.19c). Natomiast umieszczenie w formie rdzenia o okrągłym przekroju, w poprzek wneli formy, umożliwia utworzenie w głowicy ucha (otworu) do centralnego mocowania trzonka (jak w obecnie użytkowanych siekierach).

Siekierzy z brązu zostały wyparte przez żelazne około 800 lat p.n.e. (w Polsce około 600 lat p.n.e.), a następnie stalowe – węglowe stale narzędziowe, a potem stopowe stale narzędziowe (patrz rys. 1.22). Głowice żelazne i stalowe wytwarzano w procesie kucia (rys. 1.19d). Konstrukcja siekiery z epoki żelaza pozostaje niezmieniona do dziś (rys. 1.19e), tzn. składa się z trzonka i głowicy, a ta ma ostrze w kształcie klina i obuch z uchem na trzonek. Trzonek jest zwykle drewniany (w praktyce preferowane jest drewno śliwowe lub jaworowe); obecnie często drewno zastępuje kompozyt polimerowy.

Do powyższego opisu materiałowo-technologicznej historii siekiery brakuje jeszcze dwóch podstawowych informacji o roli obróbki plastycznej na zimno (umocnienia odkształceniowego) i obróbki cieplnej (utwardzania cieplnego – zob. rys. 3.2) w zwiększaniu niezawodności i trwałości siekiery. Nasz współczesny stan wiedzy o tych procesach opiera się na wynikach badań naukowych z przełomu XIX i XX wieku (rys. 1.20). Przodkowie wiedzę o tym zdobywali w wyniku wielopokoleniowych doświadczeń rzemieślniczych, które gwarantowały produkt o dobrej jakości, często również obecnie.

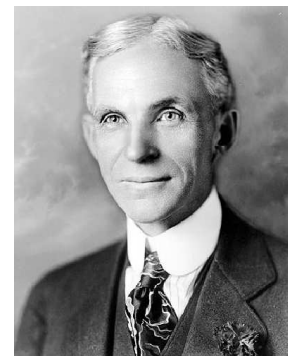
Umocnienie odkształceniowe jest jednym z najstarszych sposobów ulepszania materiałów metalowych [28]. Umocnieniu można poddawać wszystkie materiały podlegające obróbce plastycznej na zimno, również miedź/ żelazo i ich stopy. W przypadku siekiery następuje ono w trakcie przekuwania na zimno ostrza głowicy odlanej/ wykutej. Towarzyszący mu zgmiot powodował wzrost twardości ostrza (rys. 1.20a), niezależnie od technologii wytwarzania. Oczekiwana twardość stali można też uzyskać poprzez dobór zawartości węgla (rys. 1.20b) i umiejętne jej chłodzenie po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze (w procesie obróbki cieplnej)¹⁶.



Rys. 1.20. Wpływ obróbki plastycznej na zimno (zgmiot) na twardość miedzi; wg [28] (a) oraz wpływ zawartości węgla na twardość stali węglowej; wg [29] (b): 1 – po hartowaniu, 2 – po wyżarzaniu normalizującym, 3 – po wyżarzaniu zmiękcającym

¹⁶ Więcej o tych procesach napisano w rozdziałach 2 i 3.

Wśród znaczących postaci tworzących obraz przemysłu na początku XX wieku specjalne miejsce zajmuje H. Ford (rys. 1.21). O jego zasługach dla tworzenia nowoczesnej masowej produkcji (w jego przypadku taniego niezawodnego samochodu) zaspokajającej oczekiwania ogółu świadczy fakt, że gdy zaprzestał produkcji modelu T (1927), jego samochody stanowiły połowę pojazdów mechanicznych jeżdżących po drogach USA [10].



Rys. 1.21. Henry Ford (1863–1947)

Amerykański przemysłowiec. Założyciel spółki Ford Motor Company (1903). Zaprojektował samochód Ford model T (1908). Twórca fordyzmu, metody organizacji pracy i zarządzania dużym przedsiębiorstwem

Masowa produkcja samochodów była możliwa nie tylko dzięki wprowadzeniu ruchomej taśmy produkcyjnej i trzymianowego dnia pracy, ale też dzięki zastępowaniu pracy ludzi maszynami. W przemyśle najważniejszym środkiem produkcji (maszyną) są obrabiarki¹⁷, głównie obrabiarki skrawające¹⁸. Podstawową funkcję w pracy obrabiarki skrawającej pełni narzędzie skrawające (np. nóż, frez), którego kierunek działania względem obrabianego przedmiotu jest uzyskiwany za pomocą odpowiednich mechanizmów i prowadnic. Jednocześnie trwałość narzędzia decyduje o wydajności obrabiarki, a więc również o wydajności produkcji. By w procesie skrawania zagwarantować narzędziu odpowiednią trwałość, musi się ono charakteryzować dużą twardością i odpornością na ścieranie¹⁹. Stal niestopowa (węglowa stal narzędziowa, zob. rys. 1.22a) o dużej zawartości węgla spełnia te wymagania. Zarówno ona, jak i technologia jej utwardzania były znane i stosowane od wieków (patrz historia siekiery). Jednak ich twardość i odporność na ścieranie zmniejszają się gwałtownie wraz ze wzrostem temperatury ostrza narzędzia (rys. 1.22b). Źródłami ciepła (powodem nagrzewania się ostrza) w procesie skrawania są [30]:

- efekt cieplny odkształceń sprężystych i plastycznych materiału warstwy skrawanej (70% całego wytwarzanego ciepła);
- praca tarcia wióra o powierzchnię natarcia ostrza (20%);
- praca tarcia powierzchni przyłożenia ostrza o materiał obrobiony (10%).

Obecność narzędzi w spisie najważniejszych wynalazków w zakresie obrabiarek skrawających (rys. 1.8) dowodzi ich innowacyjnego znaczenia. Pierwsza stopowa stal narzędziowa (rys. 1.22, 1.23; ~1,85% C, 9% W, 2,5% Mn; % mas.) była co prawda twarda, jednak grzanie ostrza w czasie skrawania powodowało szybkie jego tępienie, co nadal wymuszało niewielkie

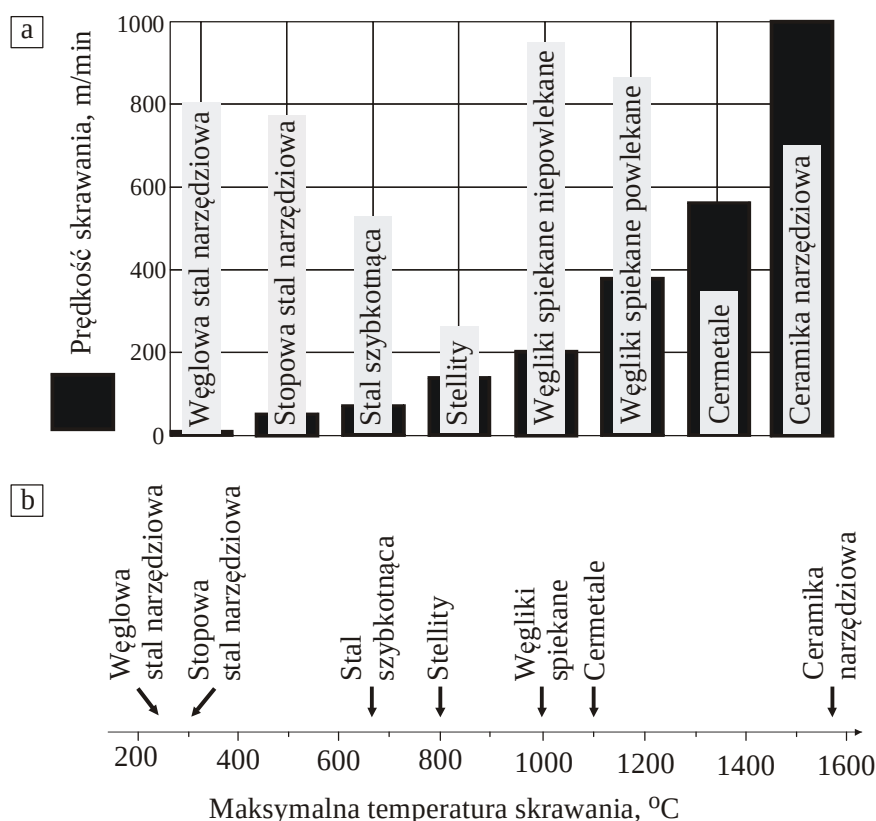
¹⁷ Obrabiarka – maszyna technologiczna do obróbki przedmiotów z materiałów konstrukcyjnych w celu nadania im określonego kształtu, wymiarów i gładkości powierzchni. W zależności od sposobu kształtowania przedmiotu rozróżnia się [31]:

- obrabiarki do obróbki plastycznej: młoty, prasy, walcarki, giętarki, kuźniarki itp.;
- obrabiarki skrawające: tokarki, frezarki, wiertarki, strugarki, szlifierki itd.;
- obrabiarki do obróbki elektroerozyjnej, elektrochemicznej, ultradźwiękowej itd.

¹⁸ Historię obrabiarek skrawających przedstawiono już wyżej (zob. rys. 1.8).

¹⁹ Duża odporność na ścieranie materiałów narzędziowych jest zależna zwykle od ich dużej twardości.

szybkości obróbki. Dopiero wynalezienie stopowej stali szybko tnącej (rys. 1.22, 1.24) umożliwiło wytworzenie narzędzia, które mogło skrawać nawet po rozżarzeniu ostrza do czerwoności.



Rys. 1.22. Prędkość skrawania różnymi materiałami narzędziowymi (a) oraz dopuszczalna temperatura (b), do której mogą się one nagrzewać bez znaczącej utraty twardości; wg [32]



Rys. 1.23. Robert Forester Mushet (1811–1891)
Angielski metalurg i biznesmen. Wynalazca stopowej stali narzędziowej (narzędziowej stali wolframowej) w 1868 r.

By skrawać z jeszcze większą prędkością (zwiększać wydajność procesu skrawania), należało opracować kolejne nowe materiały narzędziowe. Najpierw wynaleziono stellity, odlewnicze stopy kobaltu (rys. 1.22, 1.25), następnie węgliki spiekane (rys. 1.22) – materiały narzędziowe składające się z węglików metali wysokotopliwych (wolframu, tytanu, tantalu i innych pierwiastków) oraz osnowy wiążącej, którą jest zwykle kobalt. Ich otrzymanie wymagało zastosowania metody metalurgii proszków. Po wprowadzeniu do obróbki skrawaniem węglików spiekanych znaczenie stellitów zmalało.

Maunsel White (1856–1912)

Angielski metalurg i biznesmen. Współwynalazca, z F.W. Taylorem, sali szybkoobrotowej w 1898 r.



Frederick Winslow Taylor (1856–1915)

Amerykański inżynier. Współwynalazca stali szybkoobrotowej. Twórca taylorizmu, systemu organizacji pracy w przedsiębiorstwie



Rys. 1.24. Pionierzy produkcji stali narzędziowej szybkoobrotowej

Rys. 1.25. Elwood Haynes (1857–1925)

Amerykański hutnik i inżynier chemik. Także pionier motoryzacji. Wynalazca stali w 1907 r.

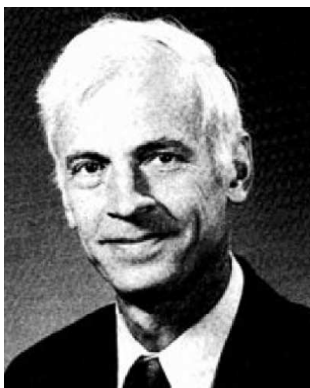


Pierwsze węgliki spiekane opracowali Niemcy Karl Schröter i Heinrich Baumhauer w 1923 roku. Są one powszechnie znane pod nazwą widia.

Dodatkowe ulepszenie właściwości skrawających węglików spiekanych uzyskano w połowie lat 60. XX wieku poprzez pokrywanie ich powierzchni twardymi warstwami (węgliki spiekane powlekane – zob. rys. 1.22a), które jest realizowane dwiema metodami [33]:

- chemiczną CVD (ang. Chemical Vapour Deposition);
- fizyczną PVD (ang. Physical Vapour Deposition).

Możliwość skrawania z największymi prędkościami (rys. 1.22) zapewniają natomiast materiały spiekane: ceramiczno-metalowe (cermetale), ceramiczno-węglkowe i ceramiczne oraz supertwarde materiały ceramiczne, w tym syntetyczny diament i azotek boru BN (rys. 1.26). BN jest najtwardszym materiałem po diamencie. Dwa ostatnie materiały należą do grupy najnowocześniejszych i najdroższych materiałów narzędziowych.



Rys. 1.26. Robert H. Wentorf, Jr (1926–1997)
Amerykański naukowiec. Specjalista od syntezy diamentów i innych materiałów supertwardych. Wynalazca regularnego azotku boru – w 1957 r.

Udział procentowy materiałów narzędziowych w wytwarzaniu narzędzi skrawających na przełomie XX i XXI wieku jest następujący [32]:

- stal szybkotnąca – 40%,
- węgliki spiekane – 52%,
- materiały supertwarde – 8%.

Powszechność stosowania stopów żelaza na przełomie XIX i XX wieku zwróciła uwagę badaczy na ich podstawową wadę – ulegają one stopniowemu niszczeniu przez korozję – najpierw pod wpływem działania otaczającego je środowiska (atmosfery, opadów, wód), następnie czynników technologicznych uwalnianych do atmosfery w wyniku działalności człowieka. Najczęściej zjawisko korozji kojarzy się z metalami i ich stopami, jednakże dotyczy ono również takich materiałów, jak: ceramika, polimery i kompozyty. O skali tego problemu świadczy fakt, że ok. 25% produkcji stali zużywa się na uzupełnienie strat spowodowanych korozją.

Korzystne oddziaływanie chromu jako dodatku stopowego do stali zwiększającego jej odporność na korozję atmosferyczną zauważyło wielu badaczy. Byli wśród nich między innymi: Anglicy, Francuzi, Niemcy, Polacy i Amerykanie [23]. Można przyjąć, że szersze systematyczne badania na ten temat zapoczątkował L. Guillet (rys. 1.27).



Rys. 1.27. Léon Guillet (1873–1946)
Francuski metalurg. Badacz stopów w układzie żelazo–chrom oraz żelazo–chrom–nikiel

Stal odporna na korozję powinna zawierać powyżej 10,5% chromu; wraz ze wzrostem zawartości tego pierwiastka jej odporność na korozję się zwiększa.

Za najważniejsze wydarzenia związane z opracowywaniem nowych rozwiązań materiałowych w początkowym okresie rozwoju stali odpornej na korozję należy uznać:

1. Opracowanie stali ferrytycznej (12–13%Cr) przez Anglika H. Brearleya (rys. 1.28). To on użył jej określenia: stal nierdzewna (ang. *stainless steel*) i jest powszechnie uznawany za

jej wynalazcę. Badania Brearleya kontynuował W.H. Hatfield (rys. 1.28) mający swój wkład w opracowanie stali austenitycznej typu 18%Cr–8%Ni oraz w zwiększenie jej odporności na korozję poprzez zastosowanie jako dodatku stopowego tytanu.

2. Opracowanie żarowytrzymałej stali austenitycznej typu 18%Cr–10%Ni przez Niemców E. Maurera i B. Straussa (rys. 1.29) z zakładów Kruppa w Essen i jej zastosowanie, m.in. do produkcji części silników samolotowych już podczas I wojny światowej.

Harry Brearley (1871–1948)

Angielski metalurg. Opracował skład chemiczny nierdzewnej stali chromowej i przeprowadził jej pierwszy komercyjny wytop (1912)



William Herbert Hatfield (1882–1943)

Angielski naukowiec i hutnik. Kontynuator prac H. Brearleya. Opracował pierwszą stal odporną na korozję z dodatkiem tytanu (stal austenityczną stabilizowaną)



Rys. 1.28. Pionierzy badań stali stopowej odpornej na korozję

W latach 20. i 30. XX wieku rozwój nowych technologii przemysłowych wymagających stosowania wysokostopowej stali – stali odpornej na działanie środowiska agresywnego chemicznie – spowodował, że poprzez modyfikację składu chemicznego (podwyższanie zawartości niklu i/ lub chromu oraz dodatki molibdenu, tytanu i niobu) oraz struktury stali 18%Cr–8%Ni powstawały kolejne ich gatunki, w tym stale: o podwyższonej odporności na korozję, żaroodporne, żarowytrzymałe oraz stale odporne na korozję o podwyższonej wytrzymałości i poprawionej obrabialności (rys. 1.30).

Wzrastający stopień złożoności konstrukcji wykonywanych ze stali stopowych zachęcał projektantów do zastępowania ich odlewami. Praktyka przemysłowa pokazała, że odlewane elementy maszyn i urządzeń eksploatowane w wysokiej temperaturze mają w wielu wypadkach wyższą trwałość niż elementy stalowe o tym samym bądź zbliżonym składzie chemicznym [34].

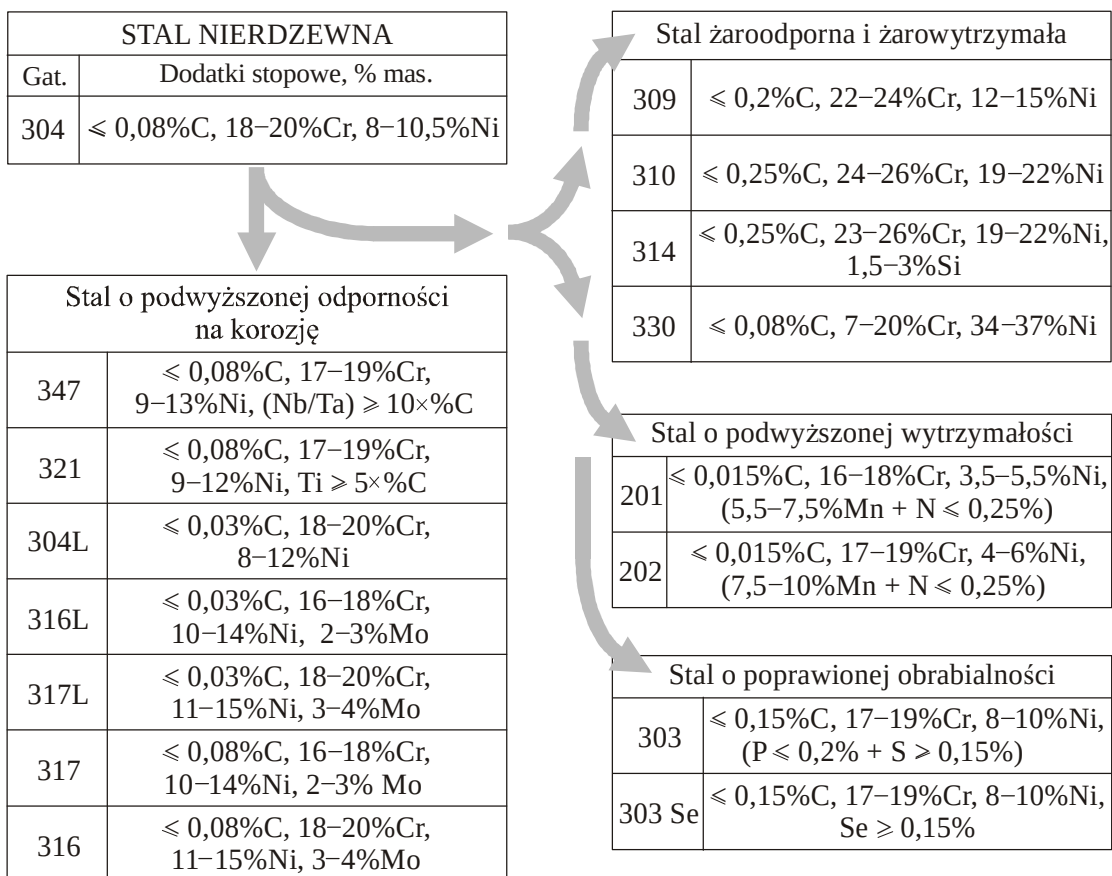


Eduard Maurer (1886–1969)
Niemiecki naukowiec, chemik i metalurg. Współwynałzaca,
z B. Straussem, żarowytrzymałej stali chromowo-niklowej (1912)



Benno Strauss (1873–1944)
Niemiecki naukowiec, fizyk i metalurg. Współwynałzaca żarowytrzymałej stali chromowo-niklowej

Rys. 1.29. Autorzy pierwszego patentu na żarowytrzymałą stal austenityczną

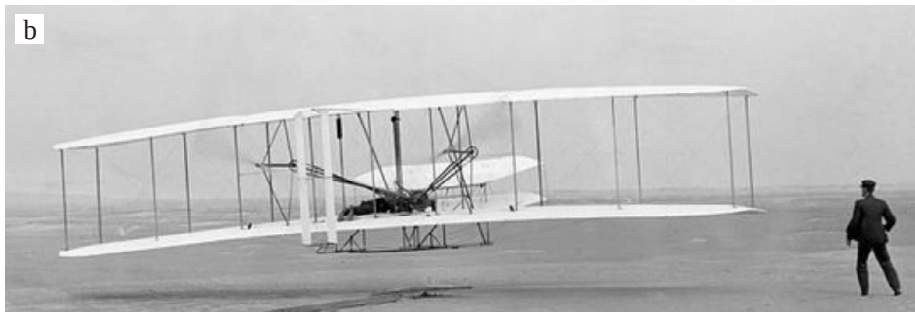


Rys. 1.30. Rozwój znormalizowanych gatunków stali austenitycznej odpornej na korozję na przykładzie stali ujętych w normie AISI (American Iron and Steel Institute)

Kolejnym przykładem efektów rozwoju myśli wynalazczej i badań są rozwiązania aerodynamiczne. 17 grudnia 1903 roku Orville Wright (rys. 1.31a) odbył pierwszy udany lot samolotem Flyer I własnej konstrukcji (rys. 1.31b – jest za sterami, a brat Wilbur – rys. 31a – biegnie obok). To ważna data dla postępu technicznego. Otwiera ona zupełnie nowy rozdział w historii ludzkości, a w nim przełomowe wydarzenia, m.in.: powszechność komunikacji lotniczej, przekroczenie prędkości dźwięku (1947), załogowy lot kosmiczny (1961), lądowanie człowieka na Księżycu (1969), produkcja naddźwiękowego samolotu pasażerskiego (1969), promu kosmicznego (1981), loty międzyplanetarne.

Pierwszy lot braci Wright, przy osiągnięciach niedalekiej przyszłości, wydaje się błahy – jest to przelot 36,5 m, z prędkością 10,9 km/godz., na wysokości 0,9 m nad ziemią. Najprawdopodobniej główną przyczyną sukcesu było to, że bracia wyposażyli swój samolot w lekki silnik spalinowy, z blokiem wykonanym z aluminium, które właśnie stało się dostępne w handlu [9].

Bracia Wright: Orville (1871–1948) i Wilbur (1867–1912)
Amerykanie. Pionierzy lotnictwa



Konstrukcja samolotu – drewniana kratownica. Skrzydła bez lotek, kryte płótnem. Podwozie: płyty drewniane. Napęd – silnik rzędowy 4-cylindrowy, chłodzony wodą o mocy 12 KM. Dwa drewniane śmigła dwułopatowe o przeciwnych obrotach. Rozpiętość skrzydeł: 12,29 m. Masa startowa: 340 kg. Prędkość maksymalna: 48 km/godz.

Rys. 1.31. Twórcy pierwszego udanego samolotu (a) i ich pierwszy lot ciągły na tej maszynie (b)

Miarą postępu w rozwoju lotnictwa są szybko następujące po sobie kolejne dokonania konstruktorów i pilotów samolotów:

- wzrost maksymalnej prędkości samolotów ze 110–130 do 225–250 km/godz. (lata 1914–1918);
- przelot na kanale La Manche (w 1909 r.);
- przelot nad Atlantykiem (w 1919 r.).

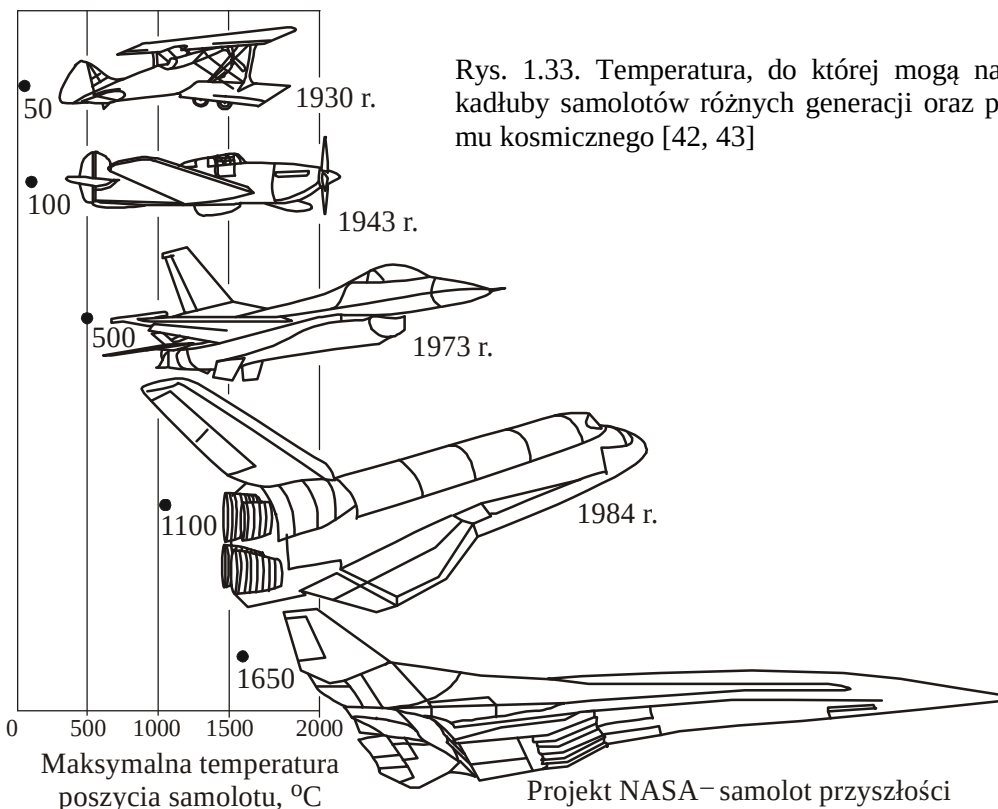
Początkowo elementy drewniane lub metalowe konstrukcji samolotu obijano płótnem, skórą czy papierem. Następnym krokiem było użycie blachy stalowej oraz aluminiowej. W roku

1915 Niemiec Hugo Junkers zbudował pierwszy samolot metalowy Junkers J 1 pokryty blachą stalową. Kolejny jego myśliwiec Junkers J 7 był już pokryty falistą blachą duraluminiową (oblot w 1917 r.). Pierwszą angielską maszyną o konstrukcji całkowicie metalowej był myśliwiec Supermarine Spitfire (oblot w 1936 r.), a polską – bombowiec PZL P.37 Łoś (oblot w 1936 r.). Pokrywała go gładka blacha duraluminiowa. Wynalezienie wytrzymałych stopów aluminium (rys. 1.32) stworzyło podstawy nie tylko szybszego rozwoju lotnictwa, ale też projektowania konstrukcji lekkich w innych działach przemysłu.



Rys. 1.32. Alfred Wilm (1869–1937)
Niemiecki naukowiec, chemik i metalurg. Twórca duraluminium (1909) – stopu aluminium z miedzią przerabianego plastycznie

Ewolucja konstrukcji samolotu to jeden z najlepszych przykładów podstawowej roli nauki o materiałach i inżynierii materiałowej w rozwoju techniki XX i XXI wieku. Dokonany w tej dziedzinie postęp może równać się jedynie z naukowymi i technologicznymi osiągnięciami w elektronice i optoelektronice (fotonice). Wymagania stawiane materiałom zarówno kadłubów (rys. 1.33), jak i silników samolotowych rosły i nadal rosną w miarę wzrostu temperatury, ciśnienia czy naprężeń, na jakie narażone są ich elementy konstrukcyjne [35–45].



Rys. 1.33. Temperatura, do której mogą nagrzewać się kadłuby samolotów różnych generacji oraz poszycie promu kosmicznego [42, 43]

W konstrukcji kadłubów samolotów stosowane są następujące materiały [36–39]:

- stopy aluminium (duraluminium). Pokrywają do 80% powierzchni kadłuba. Nowymi materiałami z tej rodziny stopów, zastępującymi duraluminium, są stopy z układu Al–Li;
- stopy tytanu. Wykonuje się z nich głównie fragmenty poszycia kadłuba narażone na oddziaływanie wyższej temperatury²⁰: rejon dysz wylotowych i krawędzie natarcia skrzydeł. Kadłuby samolotów, które rozwijają prędkość ok. 4000 km/godz., są w całości wykonane ze stopów Ti;
- kompozyty, głównie kompozyty polimerowe o osnowie epoksydowej, zbrojone włóknami szklanymi lub aramidowymi. W najnowocześniejszych samolotach ich udział masowy dochodzi do 50%. Obecny stan wiedzy pozwala również na budowę samolotów wyłącznie z kompozytów polimerowych, ceramicznych i metalowych.

Osobnym problemem do rozwiązania było zabezpieczenie kapsuł statku kosmicznego czy stożka dziobu oraz krawędzi natarcia skrzydeł promów kosmicznych przed wpływem ciepła generowanego w wyniku tarcia o gęste warstwy atmosfery podczas powrotu na Ziemię; wtedy temperatura powierzchni tych elementów może dochodzić do 1650°C. Dlatego kapsuły powlekano warstwą kompozytowego materiału ablacyjnego. Ciepło wytworzone na powierzchni było zużywane w procesie jej sublimacji i odprowadzane do atmosfery. W promach, które z założenia miały być wykorzystywane wielokrotnie, zastosowano ceramiczną osłonę cieplną. Użyto między innymi płytek krzemowych oraz korundu, borokrzemianu glinu, laminatów węglowych i karborundowych [19].

Silnik tłokowy umożliwiał samolotowi lot z prędkością do ok. 800 km/godz. Wprowadzenie nowej generacji silników, silników turboodrzutowych pozwoliło na znaczne przekroczenie tej prędkości. To zasługa dwóch konstruktorów zajmujących się niezależnie zagadnieniem napędu nowego rodzaju (rys. 1.34), przy czym, to konstrukcja F. Whittle'a dała początek współczesnym silnikom turboodrzutowym.

Współczesny silnik turboodrzutowy dwuprzepływowy (rys. 1.35a) to maszyna składająca się ze sprężarki i z turbiny, połączonych zwykle wspólnym wałem, oraz z komory spalania umieszczonej pomiędzy nimi. Sprężarka wtłacza powietrze, które jest rozdzielane na 2 strumienie – przepływ wewnętrzny i zewnętrzny. Przepływ zewnętrzny omija sprężarkę i kierowany jest wzdłuż całego silnika kanałem zewnętrznym bezpośrednio do dyszy wylotowej. Natomiast przepływ wewnętrzny trafia do komory spalania. W niej sprężone powietrze jest mieszane z paliwem, co powoduje zapłon tej mieszanki. Gorący gaz, uchodząc z komory spalania, trafia do turbiny, która poprzez wał napędza sprężarkę. Energia gazu wylotowego z turbiny i powietrza z obiegu zewnętrznego są źródłem odrzutu.

Łopatki wirnika turbiny (rys. 1.35b) są najbardziej obciążonymi częściami silnika. Materiał na nie musi spełniać wiele złożonych wymagań w odniesieniu do właściwości oraz cech technologicznych i eksploatacyjnych. Łopatki wykonywane są ze stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu i kobaltu, zwanych powszechnie nadstopami [37, 44].

²⁰ Temperatura na powierzchni natarcia płatów samolotu ponaddźwiękowego znacznie przekracza żarowytrzymałość stopów aluminium [26]:

Prędkość samolotu, km/godz.	2000	3000	4000	12 240 (10 Ma)
Temperatura poszycia samolotu, °C	75–110	210–290	380–580	800–1000



Sir Frank Whittle (1907–1996)

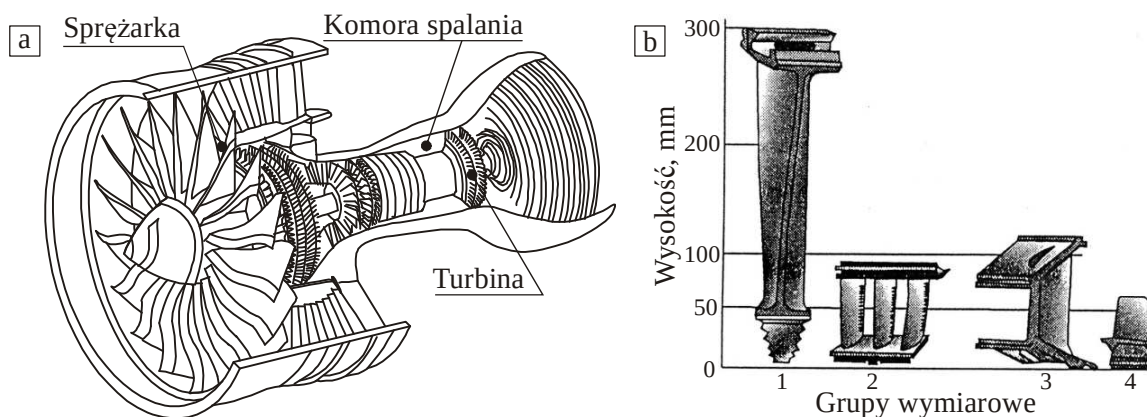
Angielski konstruktor, inżynier lotnictwa, pilot. Posiadacz patentu na silnik turbodoładowy (1930). Prototyp silnika zbudowano w 1937 r., a zamontowano go w samolocie Gloster E. 28/39 w 1941 r.



Hans Joachim Pabst von Ohain (1911–1998)

Niemiecki naukowiec, konstruktor silników odrzutowych, fizyk. Sformułował teorię napędu odrzutowego (w 1933 r.). Stworzył silnik turbodoładowy (w 1937 r.) zastosowany w samolocie Heinkel 178 (w 1939 r.)

Rys. 1.34. Twórcy silnika turbodoładowego

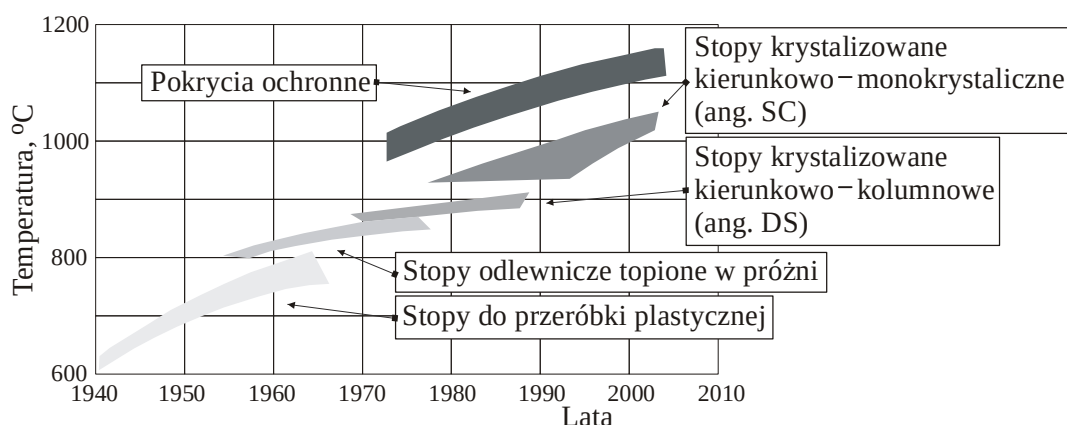


Rys. 1.35. Silnik turbodoładowy dwuprzepływowy (a) oraz łopatki turbiny silnika (b); wg [39]

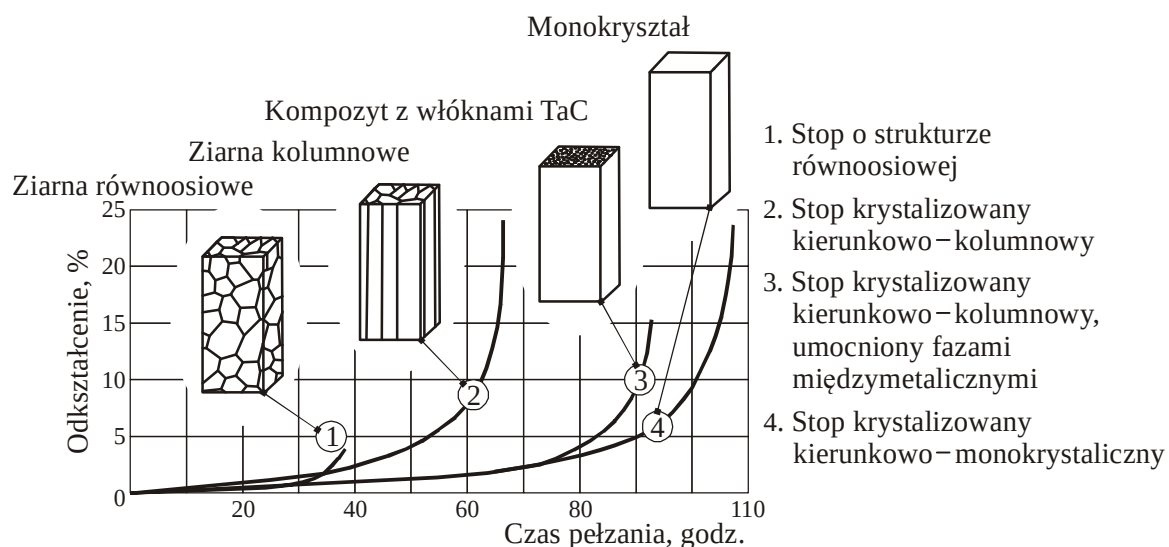
Łopatki wirnika silników samolotowych w ciągu ponad 70-letniego okresu rozwoju (rys. 1.36) przeszły wiele modyfikacji. Dotyczy to między innymi: składu chemicznego materiału i technologii wytwarzania (rys. 1.36) oraz zespołu uzyskiwanych właściwości, który obecnie wykracza znacznie poza produkcję elementów turbin gazowych stosowanych w lotnictwie, przemyśle okrętowym czy energetycznym. Produkowane obecnie stopy na łopatki, na ogół wieloskładnikowe, odbiegają znacznie pod względem składu chemicznego od ich gatunków opracowanych na przełomie lat 40 i 50 XX wieku – stopów niklu typu 80% Ni-20% Cr, obrabianych plastycznie. Przez ten okres doskonalono ich skład chemiczny oraz technologie wytwarzania, uzyskując stopy konstrukcyjne o temperaturze pracy 1000–1100°C i jednocześnie osiągając naturalną granicę ich rozwoju. Dodatkowe efekty (podwyższenie odporności na korozję gazową do 1150°C) uzyskuje się, stosując odpowiednie powłoki żaro-

odporne (rys. 1.36). Najstarszym sposobem zabezpieczania stopów żarowytrzymałych przed utlenianiem i korozją jest ich aluminowanie (technologia opracowana już w latach 60. XX w.). Obecnie stosuje się powłoki nakładane plazmowo, trzy- lub dwuwarstwowe, z zewnętrzną warstwą opartą na tlenku stabilizowanym cyrkonem, oraz z warstwą wewnętrzną typu MCrAlY, gdzie M to głównie nikiel i kobalt [37].

Najszerzej stosowaną obecnie technologią wytwarzania łopatek jest krystalizacja kierunkowa oraz monokrystalizacja (rys. 1.36 i 1.37).

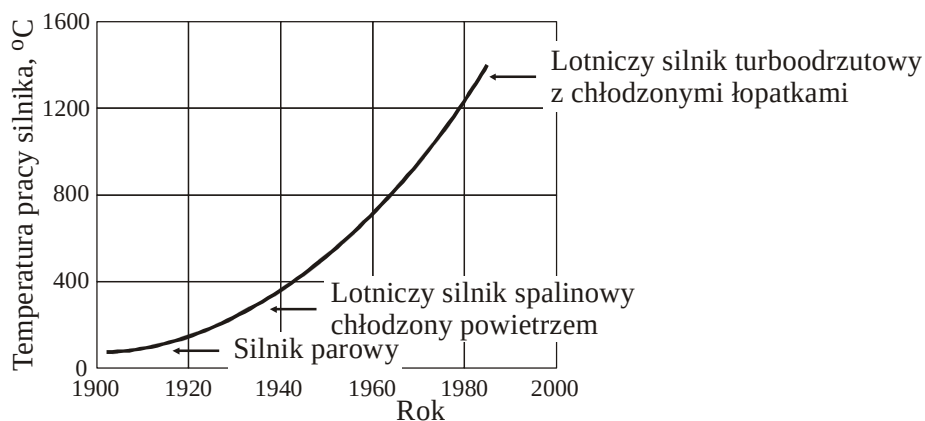


Rys. 1.36. Rozwój materiałów oraz pokryć ochronnych uzależniony od wzrostu temperatury pracy elementów turbin; wg [36, 44]



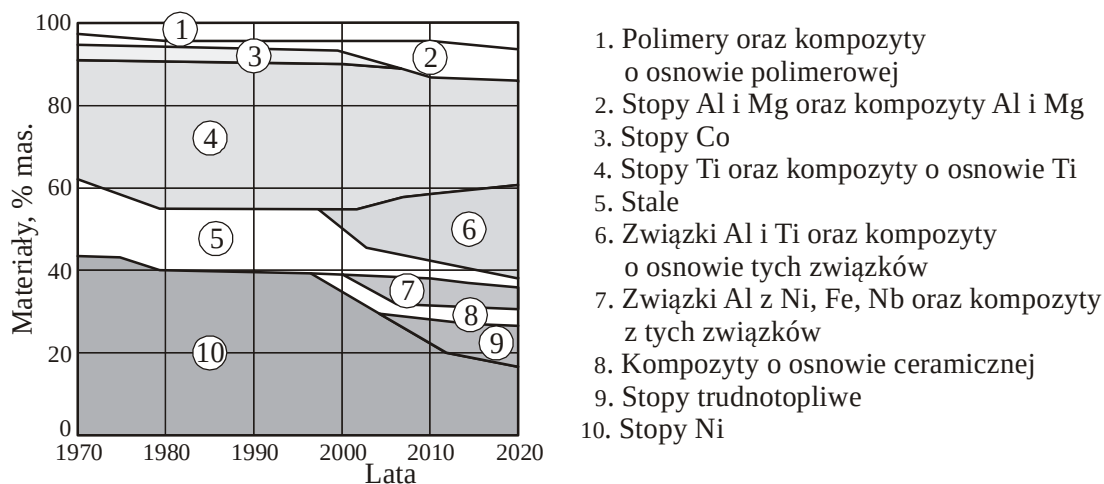
Rys. 1.37. Wpływ rodzaju struktury stopu MAR-M200 na właściwości żarowytrzymałe łopatek silnika turbodrzutowego odlewanych w próżni; wg [36, 43]

W silniku energia chemiczna paliwa zmienia się na energię mechaniczną z dość dużą sprawnością – ok. 30–45%. Zależy ona szczególnie od temperatury spalin na wlocie do turbiny, która może wynosić nawet 2200°C [37]. W rzeczywistości trzeba ją ograniczać do maks. 1250°C (z tendencją do osiągnięcia 1350°C). Barierą podwyższania temperatury gazów jest trwałość łopatek. Przyjmuje się, że wzrost temperatury gazów wylotowych o 50°C zwiększa sprawność turbiny o co najmniej 4%, jak również powoduje zmniejszenie zużycia paliwa i wydatku powietrza, dlatego badania nad podwyższaniem temperatury eksploatacji gorących elementów silnika turbodrzutowego są nadal prowadzone (rys. 1.38).



Rys. 1.38. Temperatura robocza silnika; wg [9]

We współczesnych silnikach stosuje się wiele materiałów ze wszystkich grup materiałów inżynierskich (rys. 1.39).



Rys. 1.39. Materiały dotychczas stosowane i prognozy wzrostu udziału materiałów w konstrukcji silników samolotowych; wg [37, 40]

Pod koniec lat 60. XX wieku rozpoczęto prace wdrożeniowe nad zastosowaniem w konstrukcji samolotów zaawansowanych kompozytów [45]. Najpierw były to żywice epoksydowe zbrojone włóknem węglowym, później włóknem boru i grafitowym. W 80. latach ub.w. zakres zastosowania kompozytów uległ rozszerzeniu – zarówno w odniesieniu do poszycia kadłuba, jak i silnika oraz hamulców. Wzrastające wymagania techniczne dotyczące możliwości konstrukcji latających spowodowały konieczność poszukiwań nowych materiałów o unikatowych właściwościach. Rozpoczęła się era polimerowych kompozytów wysokotemperaturowych, kompozytów metalowych, nadstopów i kompozytów na podstawie ceramiki, zwłaszcza kompozytów typu węgiel-węgiel (C-C). Oczekuje się, że w silnikach samolotowych nastąpi wzrost udziału metalowych i ceramicznych materiałów kompozytowych, w tym kompozytów C-C (rys. 1.39). Można też oczekiwać, że nadstopy będą zastępowane przez stopy zawierające uporządkowane związki międzymetaliczne (intermetaliki, np. związki aluminium z tytanem, niklem, żelazem oraz niobem – Ti_3Al , Ni_3Al , $FeAl$, $NiAl$, $NbAl$) – rys. 1.39. Ze względu na swoje właściwości wypełnią one lukę pomiędzy nadstopami (mają od nich mniej-

szą gęstość i wyższą wytrzymałość) a materiałami ceramicznymi (mają mniejszą od nich kruchość i wyższą przewodność cieplną).

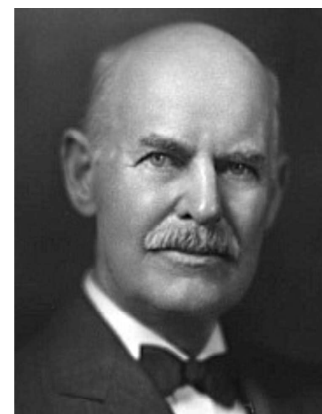
Na znaczenie materiałów ceramicznych w postępie technicznym wskazano już, opisując rozwój materiałów narzędziowych i techniki lotniczej. Ciąg dalszy opisu, a także charakterystyka pozostałych materiałów inżynierskich, ich klasyfikacja i zastosowanie będą przedstawione bardziej szczegółowo w rozdziałach 2 i 3.

Materiały ceramiczne miały zawsze istotny udział w naszym życiu (rys. 1.3). Początkowo pomagały w zwiększaniu komfortu życia domowego (m.in. wyroby garncarskie). Potem w szeroko rozumianym budownictwie, zaprawy z gliny, gipsu i piasku wykorzystywano już w starożytnym Egipcie, zaś zaprawy z wapna palonego były używane na większą skalę w Imperium Rzymskim oraz na Krecie w okresie minojskim. Również już w starożytności zaobserwowano, że mieszanina stałych surowców (teraz wiemy, że zawierających ok. 70% SiO_2 i 30% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$)) tworzy ciekły stop w temperaturze ok. 900°C , a po ochłodzeniu zastyga w postaci stałego przezroczystego materiału – szkła (rys. 1.3). Skład chemiczny współczesnego szkła (szkła tlenkowego) nie różni się zasadniczo od składu szkła starożytnego (tab. 1.1). Dotychczas zresztą pozostaje ono głównym rodzajem wytwarzanego szkła [46].

Tabela 1.1. Skład chemiczny (% mas.) starożytnego i współczesnego szkła okiennego i naczyniowego [46]

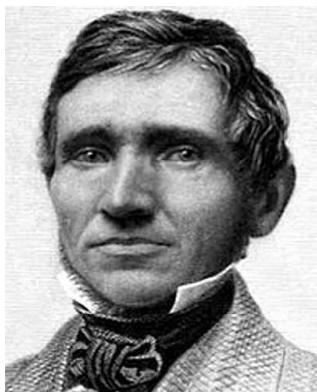
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	B_2O_3
Szkło egipskie, XV–XIV w. p.n.e.	66	1	6	5	3	19	–
Współczesne szkło	73–74	0–1	9–10	1	1	15	< 1

Potrzebę wytwarzania materiałów ogniotrwałych na masową skalę (rys. 1.3) zrodziła dopiero rewolucja przemysłowa zapoczątkowana ok. 200 lat temu. Impulsem były metody ogniowe do wytopu metali, wytopu szkła oraz produkcji klinkieru cementu portlandzkiego. Wytwarzano je, z uwagi na temperaturę ich użycia, głównie z surowców, których składniki mineralne topią się powyżej 1700°C (SiO_2), 2000°C ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) czy powyżej 2500°C (Cr_2O_3 , MgO , CaO). Materiały ogniotrwałe stosowano i nadal stosuje się w postaci nieufornowanych mas lub gotowych kształtek. Powstał też pierwszy syntetyczny materiał supertwardy – węgiel krzemu (karborund) – nowy niedrogi materiał ścierny. Pierwsza metoda wytwarzania, opatentowana przez jej wynalazcę, E.G. Achesona (rys. 1.40), polegała na reakcji krzemionki (SiO_2) i węgla w piecu elektrycznym. Ta technologia jest stosowana też obecnie w nieznacznie tylko zmodyfikowanej formie.



Rys. 1.40. Edward Goodrich Acheson (1856–1931)
Amerykański inżynier i chemik. Wynalazca (1893) karborundu (SiC)

Dawniejszą historię polimerów można zacząć od poł. XIX wieku, choć – podobnie jak w przypadku innych grup materiałów inżynierskich – jej korzenie sięgają prehistorii (rys. 1.3). Znaczącymi postaciami początku współczesnej historii polimerów są: Ch. Goodyear, J.W. Hyatt, L.H. Baekeland i W.H. Carothers (rys. 1.41).



Charles Goodyear (1800–1860)
Amerykański wynalazca i przedsiębiorca. Patent na wulkanizację gumy (1844)



John Wesley Hyatt (1837–1920)
Amerykański wynalazca i przedsiębiorca. Twórca celuloиду (1869)



Leo Hendrik Baekeland (1863–1944)
Belgijski przemysłowiec, naukowiec i wynalazca, zamieszkały w Stanach Zjednoczonych. Twórca bakelitu (1909)



Wallace Hume Carothers (1896–1937)
Amerykański chemik uważany za wynalazcę nylonu (1935)

Rys. 1.41. Pionierzy polimerów syntetycznych

Istotnym wydarzeniem w rozwoju technicznym świata było wprowadzenie od początku XX wieku każdego nowego rodzaju polimeru do produkcji [47]:

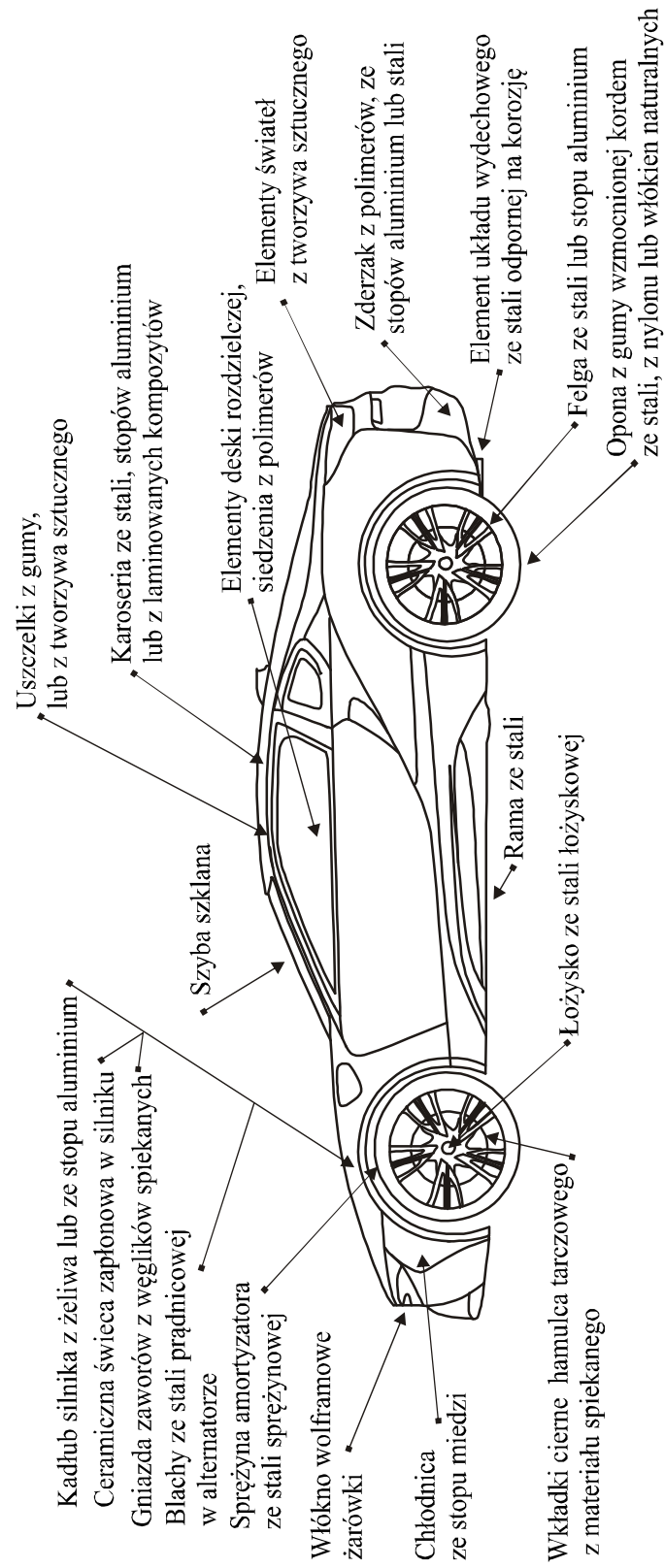
- 1910 – żywice fenolowo-formaldehadowe;
- 1919 – kazeina;
- 1926 – żywice alkidowe;
- 1927 – poli(chlorek winilu);
- 1930 – poli(styren–stat–butadien);
- 1936 – poli(metakrylan etylu), poliamidy, polichloropren;
- 1938 – polistyren;
- 1943 – silikon;
- 1947 – żywice epoksydowe;
- 1950 – poliwęglany, spieniony polistyren (styropian);
- 1954 – poli(tereftalen etylenu) i poliuretany;
- 1960 – poli(p-fenylenotereftalamid);
- 1965 – polisulfony;
- 1970 – termoplastyczne poliestry;
- 1974 – aromatyczne poliamidy;
- 1982 – polieteroimid.

Kompozyty są ostatnią grupą materiałów ujętą w ich współczesnej klasyfikacji (rys. 1.3). Ludzkość od bardzo dawna wykorzystywała materiały kompozytowe. Beton znany był w czasach rzymskich (rys. 1.3). Na Bliskim Wschodzie od 800 lat p.n.e. stosowano wzmacnianie cegieł glinianych słomą (rys. 1.3). Cegły takie suszone na słońcu mają wytrzymałość na ściskanie równą ok. 25% tego wskaźnika dla cegieł wypalanych. Mongolskie łuki wykonywane były poprzez połączenie klejem drewna, ścięgien zwierzęcych i jedwabiu. Miecze japońskie uzyskiwały swą jakość dzięki jednoczesnej przeróbce plastycznej (kuciu) odcinków stali o różnej zawartości węgla [48]. Polskim dawnym wyrobem kompozytowym jest kopia husarska – lekka rurowa konstrukcja wykonana z zespolonych klejem włókien z drewna [9]. Istotną cechą współczesnych kompozytów jest to, że można ze znaczną dokładnością przewidzieć uzyskanie żądanych właściwości, co nie zawsze jest możliwe w przypadku materiałów tradycyjnych. Warto też zaznaczyć, że są one zwykle nieosiągalne w innych materiałach tradycyjnych [52].

Epokę współczesnych nowoczesnych materiałów charakteryzuje przede wszystkim złożoność konstruowania i konstrukcji wyrobów (rys. 1.42, 1.43). W ich projektowaniu wykorzystuje się wszystkie materiały – zarówno inżynierskie (przykładowo w konstrukcji samochodu – zob. rys. 1.43), jak i naturalne. Stąd wynika potrzeba tworzenia zespołów ludzkich potrafiących wspólnie dokonać właściwego doboru materiałów i ich obróbki, tak aby wyrób spełniał oczekiwane właściwości użytkowe. Praca tych zespołów wymaga także racjonalnego projektowania i oszczędnego wykorzystywania zasobów materiałowych i energii. Konstruktorzy powinni także brać pod uwagę fakt, że produkcja materiałów oznacza powstawanie szkodliwych odpadów lub zanieczyszczeń (np. gazowych), a więc obciążenie środowiska. Pojawia się również kolejny problem – likwidacji wyrobu, w tym powtórnego przetwarzania (recyklingu) materiałów po zakończeniu jego eksploatacji, którego rozwiązanie powinno być uwzględniane już w fazie projektowania (konstruowania) [19, 49] – rys. 1.42.



Rys. 1.42. Fazy rozwoju obiektu technicznego [49]



Rys. 1.43. Zastosowanie różnych materiałów na elementy samochodu; wg [19]

Czytelnik w przedstawionym opisie roli materiałów w zapewnianiu dobrobytu i bezpieczeństwa ludzkości nie znalazł żadnego polskiego akcentu. Nie oznacza to, że w czasach minionych wkład Polaków w postęp techniczny był niewielki. Wiemy, że tak nie było, między innymi dzięki publikacjom popularnonaukowym [50–53]. Ważne miejsce wśród naukowców zmieniających wiedzę ludzkości o otaczającym świecie zajmuje troje naszych rodaków (rys. 1.44), chociaż pierwszego z nich, także pierwszego wśród równych sobie, nie można bezpośrednio zaliczyć jedynie do grona twórców postępu technicznego.

Mikołaj Kopernik (1473–1543)

Człowiek renesansu: astronom, matematyk, lekarz, prawnik, ekonomista. Twórca teorii heliocentrycznej. Autor dzieła „De revolutionibus orbium coelestium – O obrotach sfer niebieskich” (1543). Opracował też „Traktat o monetach” (1522). Dowodził w nim reguły: „pieniądz gorszy wypiera lepszy”, znanej w ekonomii jako prawo Kopernika-Greshama



Maria Skłodowska-Curie (1867–1934)

Fizyk i chemik, współtwórczyni nauki o promieniotwórczości. Dwukrotna laureatka Nagrody Nobla



Jan Czochralski (1885–1953)

Chemik i metaloznawca. Twórca metody hodowania kryształów półprzewodników i materiałów dla optoelektroniki (metoda Czochralskiego, 1916)



Rys. 1.44. Jedni z najwybitniejszych polskich uczonych, rozpoznawalnych na świecie

1.2. Terminologia podstawowa używana w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej

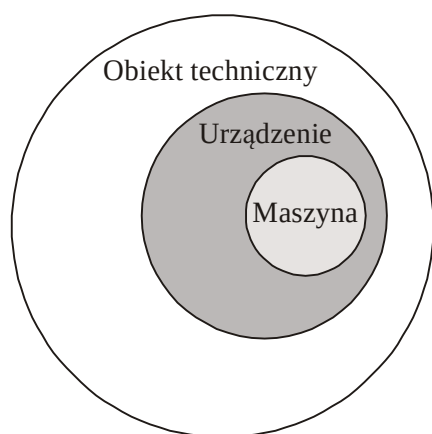
Omawianie zagadnień związanych z nauką o materiałach i inżynierią materiałową wymaga wyjaśnienia znaczenia najważniejszych pojęć, które napotka czytelnik, chcąc się realizować zawodowo w dyscyplinie budowa i eksploatacja maszyn. Temu ma służyć treść tego podroz-

działu oraz słownik znajdujący się na końcu podręcznika. Wyjaśniono w nich pojęcia podstawowe i szczegółowe, bezpośrednio związane z nauką o materiałach i inżynierią materiałową.

Materia – obiekty, które można badać metodami fizycznymi [18]; wszystkie obiekty ważne, tj. wytwarzające pole grawitacyjne i podlegające działaniu tego pola [54].

Materiał/ tworzywo – stała substancja o określonych właściwościach, wykorzystywana przez ludzi do wytwarzania złożonych produktów [18]; materiał, który w procesie produkcyjnym przerabia się, aby nadać mu wymagany kształt; tworzywo o określonych właściwościach podlegające dalszej obróbce lub stanowiące surowiec do wyrobu produktów o określonych cechach [54] lub cokolwiek, z czego coś jest lub może być wykonane.

Obiekt techniczny – każdy dowolny wytwór cywilizacji technicznej (rys. 1.45); są nimi: samochód, obrabiarka, budynek, droga, długopis, książka itd. W ramach tego pojęcia wyróżnia się urządzenia. W literaturze oraz praktyce technicznej synonimami urządzenia są: sprzęt techniczny, środek trwały, układ techniczny, narzędzie, przyrząd, maszyna, aparat, aparatura, automat, instrument, mechanizm agregat, instalacja, zestaw techniczny, wyposażenie, osprzęt itd. W urządzeniach wyróżnia się podzbiór – maszyny. Maszyną (urządzeniem mechanicznym, obiektem mechanicznym) nazywamy obiekt techniczny, zawierający mechanizm lub zespół mechanizmów we wspólnej obudowie, służących do przetwarzania energii lub wykonywania określonej pracy mechanicznej. Cechą charakterystyczną mechanizmu jest ruch jego części w wyniku działania na nie sił lub momentów sił [49].



Rys. 1.45. Hierarchia pojęć [49]

Technika – dziedzina ludzkiej działalności, której celem jest oparte na wiedzy produkowanie rzeczy i wywoływanie zjawisk niewystępujących w przyrodzie oraz przekształcanie wytworów przyrody [18]; całokształt środków i czynności wchodzących w zakres działalności ludzkiej związanej z wytwarzaniem dóbr materialnych [54].

Technologia – metoda wytwarzania produktów określonego rodzaju; dziedzina techniki zajmująca się opracowaniem i przeprowadzeniem najkorzystniejszych w określonych warunkach procesów wytwarzania lub przetwarzania surowców [18]; nauka stosowana o procesach wytwarzania produktów z materiałów wyjściowych, które stanowią dobra naturalne lub półwyroby [54].

Inżynieria – twórczość techniczna, której wynikiem jest obiekt (wyrób/ produkt), metoda produkcji (technologia) lub zmiana stanu środowiska [18].

Techniki wytwarzania – poszczególne działy technologii zajmujące się zasadami projektowania wyrobów, przygotowaniem i prowadzeniem różnych procesów technologicznych. Uważa się, że technika wytwarzania maszyn jako całość dzieli się na metody wytwarzania, które obecnie utożsamiane są z pojedynczymi technikami wytwarzania, a te z kolei dzieli się na różne sposoby.

Inżynieria produkcji – całość wiedzy dotyczącej technik wytwarzania, jak również podstaw sterowania, eksploatacji, organizacji i zarządzania procesami wytwarzania. Inżynieria produkcji jest rozumiana również jako zespół działań mających na celu efektywną realizację procesu produkcji od chwili rozpoznania potrzeby do chwili jej całkowitego zaspokojenia.

Inżynieria mechaniczna – całość wiedzy dotyczącej projektowania, wytwarzania i eksploatacji maszyn i konstrukcji (z pominięciem maszyn elektrycznych, energetycznych oraz matematycznych, które są domeną: inżynierii elektrycznej, energetycznej oraz elektronicznej). Do podstawowych jej dziedzin należą:

- rysunek techniczny;
- teoria mechanizmów i maszyn;
- materiałoznawstwo;
- wytrzymałość materiałów;
- mechanika konstrukcji i ciał stałych;
- podstawy konstrukcji maszyn;
- maszynoznawstwo;
- technologia budowy maszyn;
- mechanika precyzyjna.

Mechatronika – interdyscyplinarny dział techniki zajmujący się problematyką konstrukcji, wykonawstwa i eksploatacji urządzeń mechatronicznych (realizujących wiele różnych funkcji bez ingerencji operatora). Można też zdefiniować ją jako dziedzinę inżynierii, która łączy inżynierię mechaniczną, elektryczną, komputerową, automatykę i robotykę w celu projektowania i wytwarzania nowoczesnych urządzeń.

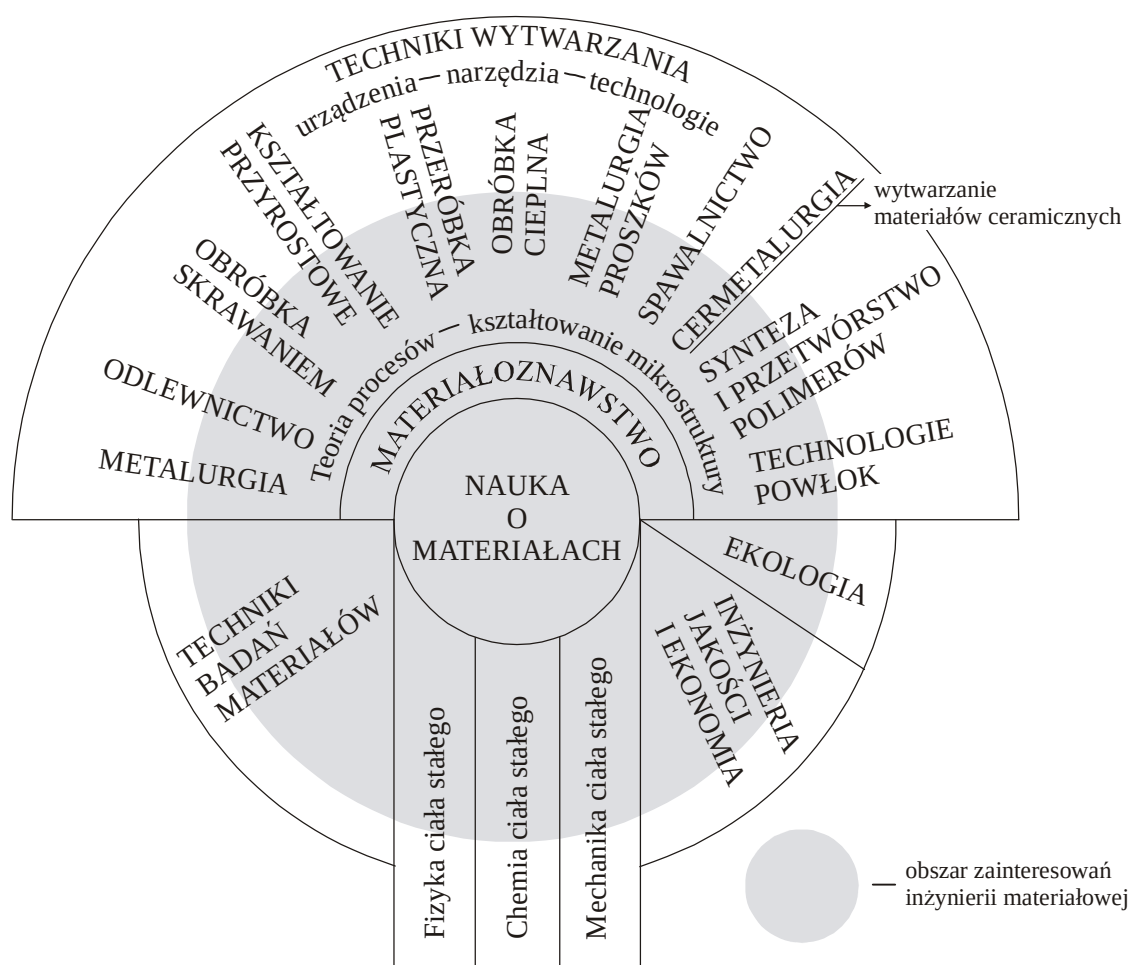
Materiałoznawstwo – dziedzina wiedzy zajmująca się dawniej klasyfikacją materiałów oraz ogólnymi związkami między składem chemicznym, budową wewnętrzną (strukturą) i właściwościami różnych materiałów. Potrzeby nowoczesnej techniki wykazały, że ograniczeniem rozwoju technologicznego jest często bariera materiałowa; wskazały również na konieczność głębszego zrozumienia właściwości materiałów i optymalizacji ich doboru do poszczególnych zastosowań; stąd powstanie nowej dyscypliny naukowej: inżynierii materiałowej [18]; dyscyplina naukowa zajmująca się badaniem i wykorzystywaniem specyficznych właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych różnych ciał w celu ich racjonalnego stosowania w praktyce, a także tworzeniem nowych materiałów o określonych właściwościach [54].

Metaloznawstwo – dział nauki zajmujący się budową, właściwościami i zastosowaniem metali i ich stopów (np. metaloznawstwo stopów żelaza i metaloznawstwo stopów metali nieżelaznych), w szczególności badaniem zależności między strukturą a właściwościami materiałów metalowych [54].

Inżynieria materiałowa – interdyscyplinarna dyscyplina nauki (rys. 1.46) wykorzystująca teoretyczne podstawy wewnętrznej budowy ciała stałego do użytecznego kształtowania właściwości materiałów [18]; dyscyplina naukowa stanowiąca dział materiałoznawstwa,

zajmująca się badaniem struktury materiałów oraz ulepszaniem i otrzymywaniem nowych materiałów o z góry założonych właściwościach [54]; patrz tab. 1.2.

Inżynieria materiałowa (ang. *materials science and engineering*) jako dyscyplina naukowa okrzepła ostatecznie w latach 70. XX wieku. Jej ojczyzną są Stany Zjednoczone, a jej istotą jest aktywne podejście do problemu doboru materiałów – zastępujące dominujący udział metod empirycznych i wykorzystania zebranego wcześniej doświadczenia. Zakłada ona jednocześnie wykorzystanie podstaw naukowych i wiedzy empirycznej. W efekcie ma to służyć nie tylko do rozwoju ilościowego produkcji, ale także do tworzenia nowych jej dziedzin i wytwarzania wyrobów dotychczas nieprodukowanych. Realizacja takiej koncepcji wymaga daleko idącej racjonalizacji stosowania materiałów zarówno znanych, niejednokrotnie znacznie udoskonalonych, jak i zupełnie nowych [16, 27].



Rys. 1.46. Dyscypliny nauki i techniki tworzące inżynierię materiałową [55]. Techniki badań omówiono w podrozdziale 2.3, a techniki wytwarzania – w rozdziale 5.

Właściwości – (właściwości materiału²¹) to zespół wskaźników charakteryzujących jego reakcję na bodźce zewnętrzne, np.: obciążenie, temperaturę). Dobierając materiał na konkretne zastosowanie, rozpatruje się wiele jego właściwości (rys. 1.47).

²¹ Właściwości materiałów są omówione w rozdziale 4.

Tabela 1.2. Definicja nauki o materiałach i inżynierii materiałowej [19]

Dyscyplina nauki lub inżynierii	Definicja
Nauka o materiałach ^a	dziedzina nauki zajmująca się wiedzą o budowie i właściwościach materiałów w stanie stałym
Inżynieria materiałowa ^a	dziedzina inżynierii obejmująca zastosowanie nauki o materiałach dla bezpośrednio użytecznych celów, związanych z projektowaniem, wytwarzaniem i użytkowaniem różnych wyrobów/ produktów
^a Nauka o materiałach i inżynieria materiałowa (tab. 1.1) opisują jednak dwie części tego samego obszaru wiedzy o materiałach w stanie stałym. Zwykle w celu uproszczenia stosuje się termin „inżynieria materiałowa”. Pamiętać jednak należy, że jej zasadniczą częścią jest nauka o materiałach [55]	



Rys. 1.47. Właściwości materiałów konstrukcyjnych uwzględniane w procesie projektowania wyrobów; wg [15, 19]

1.3. Ogólna klasyfikacja materiałów

Różnorodność materiałów implikuje wprowadzanie różnego typu ich klasyfikacji. Można je podzielić w zależności od branży przemysłu i gospodarki, wyróżniając się od pozostałych specyficznym zapotrzebowaniem na kompleks cech materiałowych [9], na przykład na:

- materiały dla motoryzacji, a szerzej: dla komunikacji;
- materiały dla budownictwa;
- materiały dla medycyny (materiały biomedyczne lub biomateriały);
- materiały dla elektroniki;
- materiały dla energetyki konwencjonalnej, atomowej itd.

Tak tytułuje się podręczniki z materiałoznawstwa, np. „Materiałoznawstwo lotnicze”, „Materiałoznawstwo odzieżowe”. Sięganie po nie wydaje się najprostszym rozwiązaniem, gdy jesteśmy zainteresowani materiałami posiadającymi konkretne właściwości użytkowe.

Można też klasyfikować materiały na podstawie kryteriów opartych na wyrażonym wartości dodaną udziale intelektu w wytwarzaniu materiału czy według spełnianych przez nie funkcji technicznych (zastosowań) – zob. tab. 1.3.

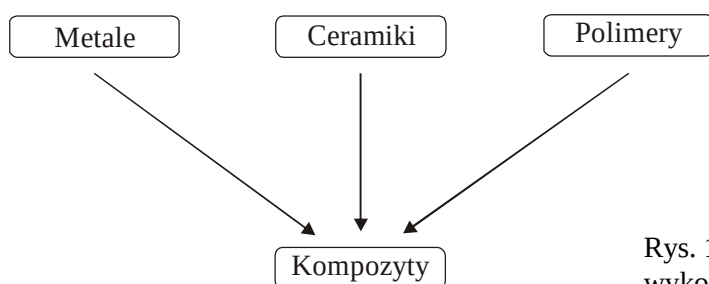
Tabela 1.3. Klasyfikacja materiałów uwzględniająca ich pochodzenie i przeznaczenie; wg [19]

Materiały	pochodzenie	naturalne ^a	wymagające do zastosowania jedynie nadania im odpowiedniego kształtu, bez ingerencji w ich właściwości
		inżynierskie	wytwarzane z surowców poddanych złożonym procesom przetwarzania lub syntezy
	przeznaczenie	konstrukcyjne (ang. <i>structural materials</i>)	stosowane ze względu na ich odpowiednią wytrzymałość mechaniczną
		funkcjonalne (ang. <i>functional materials</i>)	stosowane ze względu na ich inne odpowiednie właściwości niż wytrzymałość mechaniczna, np. właściwości: magnetyczne, cieplne, optyczne, elektryczne
^a Inżynieria materiałowa nie zajmuje się materiałami naturalnymi; są nimi m.in.: kamień, drewno, włókna naturalne			

Tradycyjna klasyfikacja, która bierze pod uwagę budowę materiałów w kontekście ich właściwości oraz wynikających z nich możliwości zastosowań, opiera się na:

- rozmieszczeniu atomów w przestrzeni. Gdy jest ono regularne i powtarzalne, materiały nazywamy krystalicznymi; w przeciwnym przypadku nazywamy je amorficznymi;
- naturze wiązań międzyatomowych. W związku z tym wyróżniamy trzy podstawowe grupy materiałów: metale, ceramiki i polimery (rys. 1.48). Materiały wchodzące w skład każdej z tych grup charakteryzują się: podobnymi właściwościami, podobnymi technologiami przetwarzania i obróbki oraz, często, podobnymi zastosowaniami. Czwartą grupę – kompozyty (rys. 1.48) tworzą kompozycje dwóch lub większej liczby dowolnych materiałów (metalowych, ceramicznych lub polimerowych) połączonych w monolityczną całość dla uzyskania materiałów o nowej jakości.

Nauka o materiałach i inżynieria materiałowa korzystają przede wszystkim z klasyfikacji wynikającej z natury wiązań międzyatomowych (rys. 1.48).



Rys. 1.48. Grupy materiałów, z których są wykonywane wyroby/ produkty

Wykładnią rozwoju cywilizacji były do połowy XX wieku prawie wyłącznie metale i ich stopy. Obecnie punkt ciężkości zastosowań przesuwają się w kierunku materiałów niemetalowych [56, 57].

Na przełomie XX i XXI wieku wprowadzane były do użytku i coraz powszechniej stosowane nowe materiały (materiały metalowe, ceramiczne, polimerowe i kompozytowe) o szczególnym przeznaczeniu lub technologii, w tym:

Materiały biomedyczne (biomateriały) – materiały stosowane w medycynie, począwszy od stosownych w masowej produkcji: pojemniki na krew, strzykawki, igły i narzędzia chirurgiczne, poprzez materiały stosowane w aparaturze diagnostycznej, czy służącej do podtrzymywania funkcji organizmu, aż do tych, które służą do wykonywania „części zamiennych” dla człowieka. W tej ostatniej grupie mamy zarówno materiały konstrukcyjne (sztuczne przeguby, implanty itd.), jak i funkcjonalne (np. syntetyczna skóra, sztuczne zastawki serca). Ze względu na zasadniczą dla ich pracy konieczność współdziałania z żywą tkanką biologiczną grupa ta stanowi wyraźnie wyodrębniony dział [9].

Materiały biodegradowalne – materiały, które są w pełni rozkładane przez żywe organizmy, w warunkach tlenowych lub beztlenowych, do dwutlenku węgla/ metanu, wody, biomasy i związków nieorganicznych.

Nanomateriały (nanometale, nanoceramiki itd.) – polikrystaliczne ciała stałe, których jeden z charakterystycznych wymiarów nie przekracza 100 nm. Jest nim wielkość ziaren, ale może być to również grubość warstw wytworzonych lub naniesionych na podłoże. Nanomateriały mogą składać się z faz krystalicznych, krystalicznych i amorficznych oraz z krystalicznej lub amorficznej osnowy. Granica wielkości nanomateriałów jest różna w przypadku materiałów o różnych właściwościach użytkowych i na ogół wiąże się z pojawieniem nowych jakościowo właściwości po jej przekroczeniu.

Materiały porowate (metale porowate, ceramiki porowate itd.) – materiały, w których utworzono w sposób kontrolowany pustki (pory) o różnym kształcie i udziale objętościowym. Pozwala to połączyć w tych materiałach właściwości fazy stałej z właściwościami pustych przestrzeni. Faza stała stanowi konstrukcję dla przestrzeni zabezpieczonej przez płyny (gazy czy ciecze). Porowata budowa zapewnia tej podgrupie materiałów: małą gęstość, mały współczynnik przewodzenia ciepła, dużą sztywność, dużą wytrzymałość na ściskanie i dużą absorpcję energii [46].

Materiały biomimetyczne – materiały, które naśladują układy organiczne pełniące funkcje mechaniczne [58].

Materiały nadprzewodzące – materiały, w których zanika opór elektryczny przy ochłodzeniu ich do temperatury bliskiej zera bezwzględnego.

Materiały gradientowe (ang. Functionally Gradient Materials, FGM) – materiały kompozytowe, w których wzdłuż co najmniej jednego określonego kierunku uzyskano w sposób celowy ciągłą zmianę właściwości użytkowych i/ lub konstrukcyjnych w wybranym procesie technologicznym.

Materiały inteligentne (ang. *intelligent materials*, *smart materials*) – materiały, które są zdolne do reagowania na bodźce zewnętrzne poprzez istotną zmianę swych właściwości dla pożądanego i skutecznego odpowiedzenia na te bodźce. Ważne jest uzyskiwanie tego efektu w czasie rzeczywistym lub w czasie zbliżonym do rzeczywistego. Materiały inteligentne są podgrupą materiałów funkcjonalnych. Najważniejsze materiały inteligentne to [56]:

- stopy metali z pamięcią kształtu – materiały, które mają zdolność do zapamiętania nadanego im kształtu, tzn. poddane odkształceniom trwałym w odpowiednich warunkach powracają do poprzedniego kształtu;

- ceramiczne materiały piezoelektryczne – materiały przetwarzające energię elektryczną w mechaniczną i odwrotnie. Odształcenie sprężyste piezoelektryka wywołuje w nim powstanie wewnętrznego pola elektrycznego lub umieszczenie materiału w polu elektrycznym prowadzi do zmiany jego wymiarów;
- materiały magnetostrykcyjne – materiały metaliczne, które przekształcają energię magnetyczną w energię odształcenia sprężystego;
- ciecze reologiczne – zawiesina bardzo drobnych cząstek (najczęściej ceramicznych lub metalicznych) w wodzie, oleju mineralnym lub nafcie, która ma zdolność do zmian właściwości reologicznych pod wpływem pola elektrycznego, co oznacza, że ciecz pod wpływem pola elektrycznego może zachowywać się jak ciało stałe – pod względem fizycznym płyny reologiczne zmieniają swój charakter od lepkiego oleju do niemal litego żelu;
- polimery i kompozyty polimerowe (piezoelektryczne, z pamięcią kształtu, polimerowe ciecze jonowe, nanokompozyty i inne).

Literatura

- [1] Lilley S. *Ludzie, maszyny i historia*. PWN, Warszawa 1958.
- [2] Mumford L. *Technika a cywilizacja. Historia rozwoju maszyn i jej wpływ na cywilizację*. PWN, Warszawa 1966.
- [3] *Encyklopedia odkryć i wynalazków*. Wiedza Powszechna, Warszawa 1979.
- [4] Orłowski B. *Zwykłe i niezwykle losy wynalazków*. Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza, Warszawa 1989.
- [5] *Encyklopedia techniki*. MUZA SA., Warszawa 1998.
- [6] Orłowski B. *Technika*. Ossolineum, Wrocław 1999.
- [7] Sass S.L. *Materia cywilizacji – od kamienia i gliny po krzem*. Diogenes, Warszawa 2000.
- [8] Brężillon M. *Encyklopedia kultur pradziejowych*. Wydawnictwa Artystyczne i Filmowe, PWN, Warszawa 2001.
- [9] Grabski M.W., Kozubowski J.A. *Inżynieria materiałowa – geneza, istota, perspektywy*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [10] Kopczyński M. *Ludzie i technika. Szkice z dziejów cywilizacji przemysłowej*. Oficyna Wydawnicza „Mówią wieki”, Warszawa 2009.
- [11] Orłowski B. *Powszechna historia techniki*. Oficyna Wydawnicza „Mówią wieki”, Warszawa 2010.
- [12] Craughwell T.J. *Wielka księga wynalazków*. Belona SA, Warszawa 2010.
- [13] Pater Z. *Wybrane zagadnienia z historii techniki*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2011.
- [14] Miodownik M. *W rzeczy samej – osobliwe historie wspaniałych materiałów, które nadają kształt naszemu światu*. Wydawnictwo Krater, Kraków 2016.
- [15] Ashby M.F. *Dobór materiałów w projektowaniu inżynierskim*. WNT, Warszawa 1998.
- [16] Wojciechowski S. Aktualne problemy inżynierii materiałowej w obszarze nauki, techniki i kształcenia. *Inżyniera Materiałowa* 2003, (1), 5.
- [17] Ashby M., Shercliff H., Cebon D. *Inżynieria materiałowa*. T. 1. Wydawnictwo Galaktyka, Łódź 2011.
- [18] *Wielka Encyklopedia PWN*. PWN SA, Warszawa 2005.

- [19] Dobrzański L.A. *Wprowadzenie do nauki o materiałach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
- [20] Wyatt O.H., Dew-Hughes D. *Wprowadzenie do inżynierii materiałowej. Metale, ceramika i tworzywa sztuczne*. WNT, Warszawa 1978.
- [21] Wyślicki A. *Z dziejów maszyn*. Wydawnictwo BGW, Warszawa 1996.
- [22] Tylecote R.F. *A history of metallurgy*. The Metals Society, London 1976.
- [23] Cobb H.M. *The history of stainless steel*. ASM International, [b.m.] 2010.
- [24] Lis T. *Współczesne metody otrzymywania stali*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [25] Benesch R., Janowski J., Kopeć R. *Metalurgia ogólna*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1987.
- [26] Wojtkun F., Sołncew J.P. *Materiały specjalnego przeznaczenia*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2001.
- [27] Wojciechowski S. Co to jest inżynieria materiałowa? *Inżyniera Materiałowa* 2009, (4), 213.
- [28] Prowans S. *Struktura stopów*. PWN, Warszawa 2000.
- [29] Żmihorski E. *Stale narzędziowe i obróbka cieplna narzędzi*. WNT, Warszawa 1976.
- [30] Olszak W. *Obróbka skrawaniem*. WNT, 2017.
- [31] Kurjański R. *Obróbka skrawaniem i obrabiarki*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [32] Dutkiewicz J.L., Jaworska L. *Hard and ultra-hard materials*. [www.345.vsb.cz/.../Rusz/.../Hard % 20and%20ultrahard%20materials.pdf](http://www.345.vsb.cz/.../Rusz/.../Hard%20and%20ultrahard%20materials.pdf), dostęp: 15.01.2015.
- [33] Wysiecki M. *Nowoczesne materiały narzędziowe stosowane w obróbce skrawaniem*. WNT, Warszawa 1997.
- [34] Mrowec S., Werber T. *Nowoczesne materiały żaroodporne*. WNT, Warszawa 1982.
- [35] Dymek S., Dollar M., Gorczyca S. Żarowytrzymałe materiały konstrukcyjne w przemyśle lotniczym. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 1994, (1), 15.
- [36] Sims C.T., Stoloff N., Hagel W.C. *Superalloys II: High-temperature materials for aerospace and industrial power*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1987.
- [37] Hernas A. *Uwarunkowania i kierunki rozwoju materiałów żarowytrzymałych. Postęp nauki o materiałach i inżynierii materiałowej*. Red. M. Hetmańczyk. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [38] Konieczny J. *Materiały stosowane w konstrukcjach lotnictwa wojskowego*, www.academia.edu/4183242/Materiały_stosowane_w_konstrukcjach, dostęp: 26.01.2017.
- [39] Godzimirski J. Nowe technologie lotniczych silników turbinowych. *Prace Instytutu Lotnictwa* 2011, (213), 22.
- [40] Sieniawski J. *Kryteria i sposoby oceny materiałów na elementy lotniczych silników turbinowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1995.
- [41] Mukherji D. et al. Development of CoRe-based alloys for gas turbine applications at very high temperatures. *Int. J. Mat. Res.* 2011, (102), 9.
- [42] Van der Voorde M.H. Light Weight Materials for the 21th Century in transport industry, in: *3rd Conference on Light Alloys and Composites*, [b.w.], Zakopane 1999 (referat niepublikowany).
- [43] Stephens J.S., Nathal M.V., *Sc. Inter. Conf. Superalloys*, Ed. S. Reichmann et al., Seven Springs, USA. Metallurgical Society, [b.m.] 1988, 183.
- [44] Giamei A.F. *Development of Single Crystal Superalloys: A brief history*. [b.w.], 2013, 26.
- [45] Sobczak J., Wojciechowski S. Współczesne tendencje praktycznego zastosowania kompozytów metalowych. *Kompozyty* 2002, (2), 3.
- [46] Pampuch R. *Wykłady o ceramice*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2013.
- [47] Rabek J.F. *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2013.

- [48] Boczkowska A., Krzesiński G. *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2016.
- [49] Boczkowska A. i in. *Kompozyty*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [50] Legutko S. *Podstawy eksploatacji maszyn*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań 2007.
- [51] *Encyklopedia historii gospodarczej Polski do 1945 roku*. Wiedza Powszechna, Warszawa 1981.
- [52] Bocheński A. *Przemysł polski w dawnych wiekach*. PIW, Warszawa 1984.
- [53] *Słownik polskich pionierów techniki*. Red. B. Orłowski. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1984.
- [54] Orłowski B. *Nie tylko szablą i piórem....* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1985.
- [55] *Leksykon naukowo-techniczny*. WNT, Warszawa 2001.
- [56] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Struktura ciał stałych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [57] *Inżynieria Materiałowa* 2004, (2), wyd. spec.
- [58] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2016.
- [59] Konopka K. *Wzorce z natury w technice i inżynierii materiałowej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.

Nie uważalibyśmy naszej wiedzy za zbieranie ułamków, gdybyśmy nie mieli poczucia całości.

2. STRUKTURA MATERIAŁÓW

Każdy materiał w stanie stałym można traktować jako przestrzenny zbiór cząstek materii: atomów, jonów lub cząsteczek, zatem jego strukturę opisuje ich wewnętrzne rozmieszczenie.

W praktyce stosuje się trzy skale definiujące strukturę [1], są to:

1. Nanostruktura – przedstawiająca budowę materiału w skali atomowej (ok. 10^{-9} m), która może być poddana analizie przy zastosowaniu głównie metod spektroskopowych i dyfrakcji¹.
2. Mikrostruktura – charakteryzująca budowę materiału poprzez opis jej składników o rozmiarach ok. 10^{-6} m i większych, możliwych do obserwowania metodami mikroskopowymi (mikroskopia świetlna i elektronowa).
3. Makrostruktura – określająca budowę materiału poprzez charakterystykę jego składników obserwowanych w skali rzeczywistej.

Spośród dużej liczby różnych czynników składających się na pojęcie struktury o właściwościach materiału decydują:

- rodzaj tworzących ją atomów, jonów lub cząstek;
- charakter sił spójności występujących pomiędzy nimi;
- sposób ich rozmieszczenia w przestrzeni.

Atom jest najmniejszą cząstką pierwiastka, będący skupieniem jeszcze drobniejszych cząstek materii, zwanych elementarnymi (tab. 2.1).

Tabela 2.1. Masa i ładunek elektryczny elementarnych cząstek materii

Cząstka elementarna	Masa	Ładunek elektryczny
Elektron	$9,109 \times 10^{-31}$ kg 55 $\times 10^{-4}$ a.j.m.	$-1,6 \times 10^{-19}$ C
Proton	$1,6728 \times 10^{-27}$ kg 1,00758 a.j.m.	$1,6 \times 10^{-19}$ C
Neutron	$1,6748 \times 10^{-27}$ kg 1,00897 a.j.m.	–
a.j.m. – atomowa jednostka masy, równa 1/12 masy atomu izotopu węgla o liczbie masowej 12		

Każdy atom składa się z części wewnętrznej – jądra i części zewnętrznej – powłok elektronowych. Atom ma rozmiar ok. 10^{-10} m (1 Å).

¹ Metody badań struktury materiału przedstawiono w podrozdziale 2.3.

Jądro atomu jest znacznie mniejsze – ok. 10^{-14} m (0,0001 nm). Natomiast średnica elektronu jest równa 0,0000028 nm. Teorię budowy pojedynczego, izolowanego, atomu opracowano z wykorzystaniem mechaniki falowej [2].

2.1. Siły spójności w ciałach stałych

Ciało stałe² (tab. 2.2) jest skondensowanym układem fizycznym tworzonym przez atomy, lecz nie złożonym z atomów. Z chwilą powstania ciała stałego atomy, jako odrębne obiekty, przestają istnieć. Ciało stałe stanowi jeden integralny układ kwantowo-mechaniczny, złożony z wielu rdzeni atomowych składających się z jąder i elektronów znajdujących się w polu ich oddziaływania. Oczywiście, poszczególne elektrony w takim układzie są w różnym stopniu poddawane oddziaływaniu wszystkich pozostałych składników ciała stałego. Jądra atomowe zatrzymują nadal przy sobie elektrony powłok wewnętrznych. Orbitale opisujące elektrony powłok nie ulegają zniekształceniu. Oddziaływanie jądra macierzystego jest w tym wypadku o wiele silniejsze niż wpływ pozostałych jąder atomowych. Istotnym zmianom ulegają natomiast orbitale elektronów powłok zewnętrznych; dochodzi do ich wzajemnego przenikania i nakładania się [1].

Tabela 2.2. Klasyfikacja materiałów uwzględniająca stan skupienia

Materiały	Stan skupienia	stały	
		ciekły	Materia w tych stanach skupienia nie jest materiałem w rozumieniu inżynierii materiałowej. Nie oznacza to jednak, że każdy materiał w całej swej objętości musi być zbudowany z materii w stanie stałym. Przykładem są materiały porowate. Jednocześnie stan ciekły i stan gazowy materii jest stanem wyjściowym do wytwarzania materiałów
		gazowy	
		plazma	

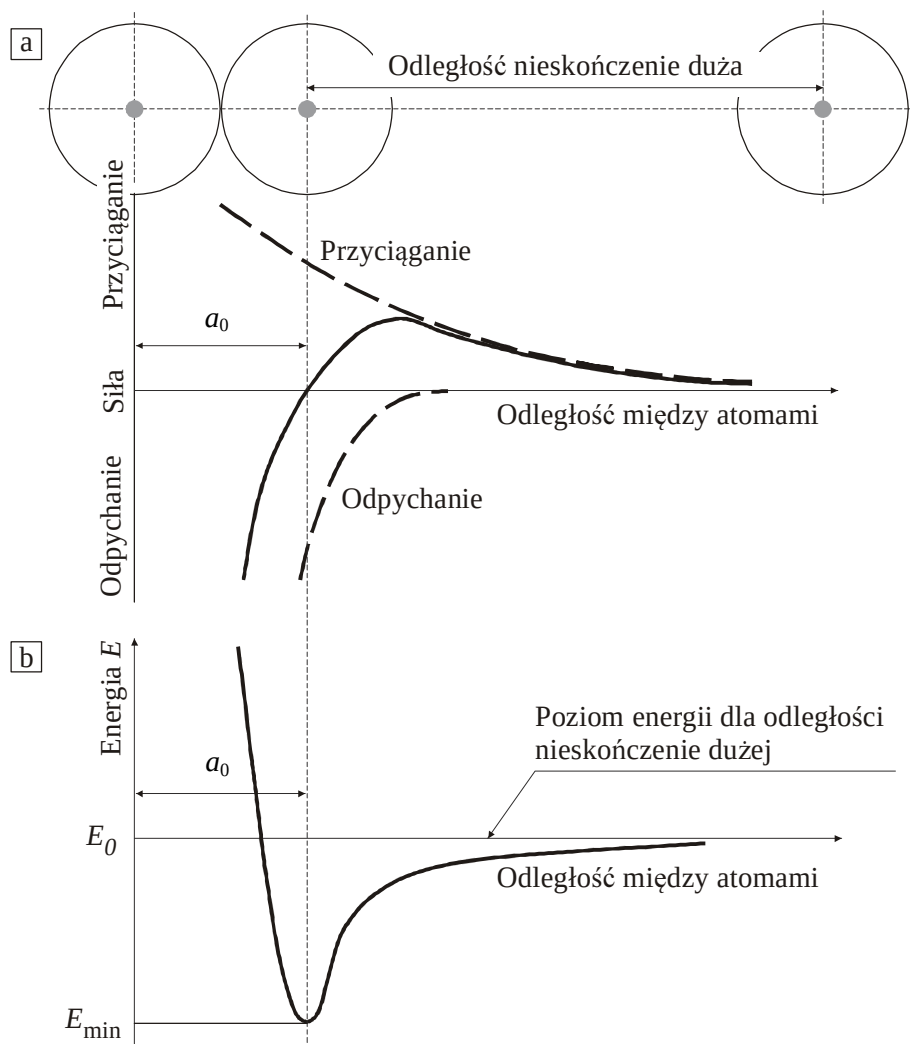
Wiązanie między atomami następuje w wyniku odrywania lub przyłączania elektronów w powłokach walencyjnych względnie jest skutkiem odkształcania orbitali walencyjnych.

Zbiór atomów tworzących ciało stałe zawsze wykazuje tendencję do takiego ułożenia przestrzennego, które jest najkorzystniejsze energetycznie i gwarantuje stabilność takiego układu. Energia potencjalna całego układu w stanie stabilnym ma wartość najmniejszą z możliwych, a siła przyciągania i siła odpychania wzajemnie się równoważą. W najprostszym układzie, układzie złożonym z dwóch atomów (rys. 2.1), gdy zaczynają się one zbliżać do siebie, pojawia się między nimi siła przyciągania. Wraz ze zmniejszaniem się odległości między atomami pojawia się też siła odpychania. Zwiększa się ona w miarę zbliżania się atomów do siebie, szybciej niż siła przyciągania. Wypadkowa tych sił staje się równa zero, gdy odległość między środkami atomów osiąga wartość a_0 (rys. 2.1). W tym położeniu atomów ich energia potencjalna ma wartość minimalną. Odległość a_0 jest zatem odległością, przy której układ

² Dla przypomnienia: Nie każde ciało stałe jest materiałem w rozumieniu inżynierii materiałowej. Staje się nim, gdy coś z niego wykonamy. Natomiast każdy materiał (materiał inżynierski) jest ciałem stałym, choć można wskazać wyjątki, np. materiały porowate, w których pory są wypełnione gazem lub cieczą.

dwóch atomów osiąga stan równowagi. Każdemu przesunięciu atomów na inną odległość przeciwdziała siła dążąca do przywrócenia stanu równowagi [1].

Minimalna wartość na wykresie energii potencjalnej (rys. 2.1) jest miarą energii wiązania, odległość a_0 , przy której występuje, to tzw. długość wiązania.



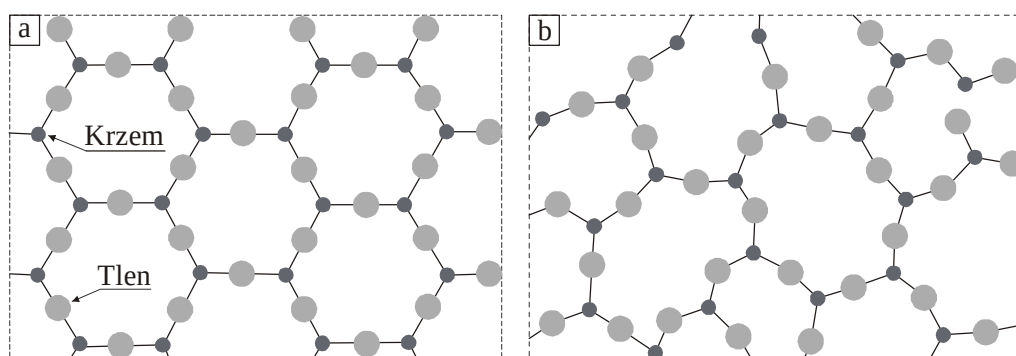
Rys. 2.1. Zależność sił oddziaływania między atomami od odległości między nimi (a) oraz zależność energii potencjalnej wzajemnych oddziaływań od odległości między atomami, wyznaczająca równowagową odległość międzyatomową (b)

Środki drgań atomów w ciałach stałych rozmieszczone są w przestrzeni:

- w sposób symetryczny – statystycznie uporządkowany; takie ciała nazywamy ciałami krystalicznymi (rys. 2.2a);
- w sposób bezładny – statystycznie nieuporządkowany; są to ciała amorficzne/ ciała bezpostaciowe/ ciała szkliste – rys. 2.2b.

Materiały amorficzne charakteryzują się chaotycznym rozmieszczeniem atomów (cząstek) (rys. 2.2b), podobnie jak w cieczech, z tą różnicą, że atomy (cząsteczki) nie mogą się swobodnie poruszać. Przejście stanu amorficznego w stan ciekły nie zachodzi przy określonej temperaturze, lecz w szerokim zakresie temperatury. Materiały amorficzne, w przeciwieństwie do krystalicznych, nie mają więc stałej temperatury topnienia. Przykładem materiałów

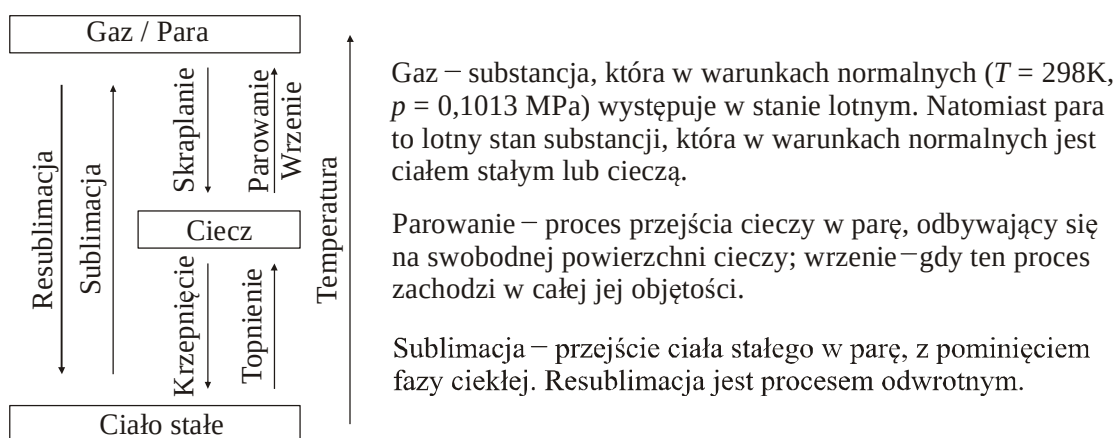
amorficznych są: szkła krzemianowe, organiczne, szkła metaliczne. Materiały amorficzne, podobnie jak ciecze, cechują się uporządkowaniem bliskiego zasięgu, w przeciwieństwie do ciał krystalicznych, które cechują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu [1–4].



Rys. 2.2. Uproszczony dwuwymiarowy model struktury krzemionki (SiO_2): a) krystalicznej, b) amorficznej; wg [3]

Przede wszystkim metale, wiele materiałów ceramicznych oraz tylko niektóre polimery są materiałami krystalicznymi. Natomiast większość polimerów i niektóre materiały ceramiczne są materiałami amorficznymi.

Najbliższe otoczenie każdego atomu, bez względu na to, czy struktura jako całość jest uporządkowana czy nieuporządkowana, jest na ogół uporządkowane i można je przewidzieć na podstawie wiadomości o charakterze wiązań, które łączą dany atom z sąsiednimi atomami. Atomy (jako składniki ciała stałego) poruszają się ruchem drgającym dookoła położenia równowagi, co nadaje im pewną energię kinetyczną. Proporcja wartości energii potencjalnej i energii kinetycznej decyduje o stanie skupienia materiału (rys. 2.3). Te oddziaływania wzajemne są też przyczyną określonych właściwości materiału [1–5].



Rys. 2.3. Zmiany stanu skupienia wywołane nagrzewaniem i chłodzeniem; wg [1]. W temperaturze kilku tysięcy $^{\circ}\text{C}$ pojawia się też jeszcze inny stan materii: plazma. Nie wszystkie substancje mogą występować we wszystkich stanach skupienia. Niektóre ciała stałe, będące związkami chemicznymi, ulegają rozpadowi podczas nagrzewania i następuje zmiana ich cech chemicznych

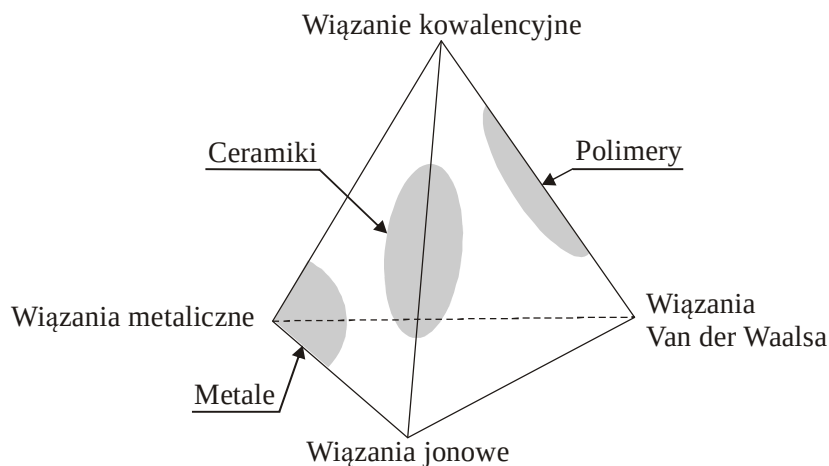
Natura sił wiązań (sił spójności) cząstek materii zależy od konfiguracji zewnętrznych orbit elektronowych (wartościowości) atomów. Tę teorię (teorię elektronową wiązania chemicznego) sformułowali w 1916 roku Niemiec Walter Kossel i Amerykanin Gilbert Newton Lewis.

Punktem wyjścia była tzw. reguła oktetu elektronowego, w myśl której atom dąży do stworzenia takiej konfiguracji swoich elektronów walencyjnych (na zewnętrznej orbicie elektronowej), aby tworzyły one powłokę taką samą, jaką ma najbliższy w układzie okresowym atom gazu szlachetnego (np. atom helu, argonu czy neonu). Trwałość ośmioelektronowej (oktetowej) konfiguracji jest szczególnie duża.

Siły przyciągania między atomami zależą od ich rodzaju, a dokładniej: od składu chemicznego materiału. Wyróżnia się przede wszystkim trzy typy silnych wiązań, łączących ze sobą atomy (wiązania pierwotne) i jeden typ znacznie słabszego wiązania (wiązania wtórne) – tab. 2.3. Spośród wymienionych wiązań pierwotnych tylko wiązanie metaliczne nie ma odpowiednika w związkach chemicznych; pozostałe występują w cząsteczkach chemicznych. Typy wiązań w poszczególnych grupach materiałów zestawiono na rysunku 2.4.

Tabela 2.3. Typy wiązań międzyatomowego oraz wartość ich energii wiązania

Typ wiązania		Energia wiązania, kJ/mol
Silne wiązania – pierwotne	jonowe	625–1550
	kowalencyjne	500–1250
	metaliczne	100–850
Słabe wiązanie – wtórne	van der Waalsa	< 40



Rys. 2.4. Wiązania międzyatomowe występujące w podstawowych grupach materiałów

Charakter sił międzyatomowych przesądza o typie struktury i właściwościach (m.in.: elektrycznych, magnetycznych, optycznych) materiału. Natomiast energia wiązania decyduje o jego trwałości [2–6].

Wiązania jonowe. W dążeniu do utworzenia trwałej konfiguracji oktetowej atom jednego pierwiastka (pierwiastka elektrododatniego) oddaje swoje elektrony lub elektron wartościowości atomowi drugiego pierwiastka (pierwiastka elektroujemnego), przy czym tworzą się odpowiednio jony dodatni (kation) i ujemny (anion). Istotą tego wiązania są zatem elektrostatyczne siły przyciągania różnoimiennych ładunków elektrycznych (jonów o odmiennych znakach). Cząsteczka o wiązaniu jonowym, elektrycznie obojętna, ma dwa różnoimienne bie-

guny elektryczne; stanowi tzw. dipol. Dipole łączą się przeciwnymi biegunami w zespół, stanowiący jedną cząsteczkę. Wiązanie jonowe jest bezkierunkowe, ponieważ siły elektrostatycznego (kulombowskiego) przyciągania we wszystkich kierunkach mają jednakową wartość – pole elektryczne dookoła jonu ma symetrię kulistą. W związkach składających się z pierwiastka metalicznego i niemetalicznego występują zawsze wiązania jonowe, gdyż atomy metali łatwo oddają elektrony wartościowości, atomy niemetalu natomiast łatwo je przyjmują.

Wiązania kowalencyjne. Powstają, gdy atom wykazujący tendencję do przyciągania elektronu lub elektronów zbliży się do innego atomu o takiej samej skłonności. Wtedy atomy łączą się w cząsteczki, uwspólniając 1, 2 czy 3 elektrony. Istotą wiązania kowalencyjnego są elektrostatyczne siły przyciągania.

Ten typ wiązania, w przeciwieństwie do wiązań jonowego i metalicznego, charakteryzuje się tym, że:

- uczestniczą w nim pełne atomy (elektrycznie obojętne);
- wykazuje kierunkowość.

Atomy w ciele stałym z takimi wiązaniami zajmują względem siebie położenia ściśle określone kątowno. Wiązania tego typu występują między innymi w cząsteczkach i polimerach.

Wiązanie metaliczne. Atomy w stanie metalicznym pozbywają się swoich elektronów walencyjnych. Powstają układy złożone z rdzeni atomowych (dodatnich jonów), otoczonych zbiorem elektronów walencyjnych (gazem elektronowym), stanowiących ich wspólną własność. Istota tego typu wiązania polega na zrównoważeniu sił przyciągania działających między dodatnimi jonami a uwspólnianiami elektronami oraz sił odpychania występujących między samymi jonami a samymi elektronami walencyjnymi. Wiązanie ma charakter bezkierunkowy. Stan metaliczny jest uprzywilejowany dla większości pierwiastków układu okresowego.

Wiązania siłami van der Waalsa. Siły przyciągania van der Waalsa pojawiają się między zbliżającymi się do siebie atomami. Atom jest bowiem układem dynamicznym, w którym fluktuacyjne (w sensie kwantowo-mechanicznym) zachowanie się elektronów wywołuje nieustanne pojawianie się i zanikanie dipolowego momentu elektrycznego. Przy dostatecznym zbliżeniu się dwóch atomów momenty dipolowe jednego wzbudzają w drugim przeciwnie skierowane momenty, co wywołuje wzajemne przyciąganie się. Siły van der Waalsa są oddziaływaniami słabymi i dalekiego zasięgu – ich udział w energii wiązania jest niewielki, w porównaniu z energią wiązań jonowych, kowalencyjnych czy metalicznych. Dlatego siły van der Waalsa są zwykle pomijane w rozważaniach dotyczących ciał stałych o dominującym wiązaniu silnym [1–6], chociaż należy pamiętać, że występują we wszystkich typach kryształów. Ten typ wiązania ma też charakter bezkierunkowy.

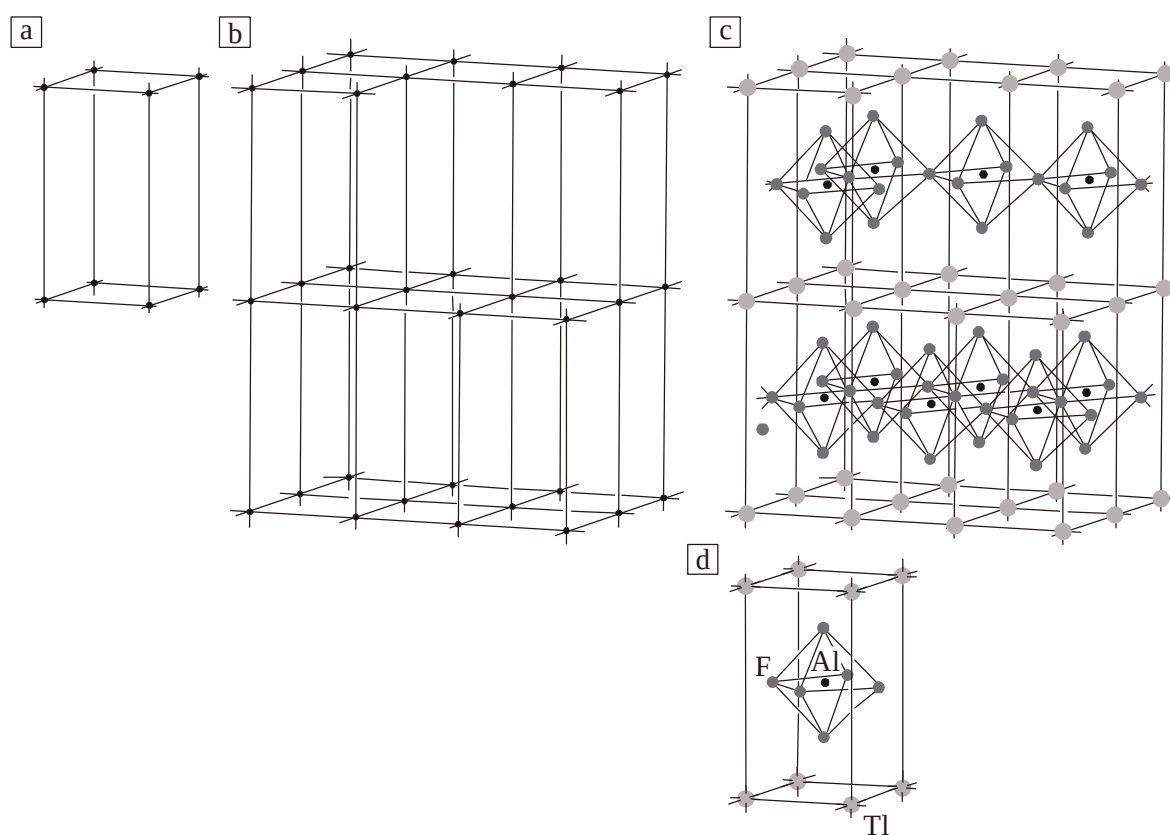
W zdecydowanej większości materiałów spotyka się jednak nie tylko wiązania jonowe, kowalencyjne lub metaliczne w czystej postaci. Najczęściej występują wiązania mieszane, mające charakter pośredni między dwoma rodzajami wiązań: kowalencyjno-jonowych, jonowo-kowalencyjnych, metaliczno-kowalencyjnych, a także jonowo-van der waalsowskie, z wyraźną dominacją jednego z nich. Materiały o wiązaniach mieszanych mają na ogół również pośrednie właściwości fizyczne [1–4].

2.2. Idealna i rzeczywista struktura ciał stałych

Przestrzennym rozkładem cząstek materii w materiałach krystalicznych zajmuje się krystalografia traktująca te cząstki jako sztywne kule, zajmujące określone położenie w przestrzeni. Przyjmuje się [7], że początek tej nauce dał traktat z 1611 roku pt. „Podarek noworoczny, czyli o śniegu sześciokątnym” niemieckiego astronoma i matematyka Johanna Keplera.

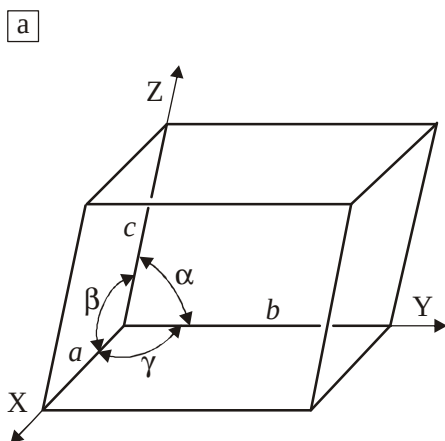
Ciała stałe, będące monokryształami lub ciałami polikrystalicznymi, są to ciała o trójwymiarowo uporządkowanej budowie wewnętrznej. Ciało polikrystaliczne składa się z licznych kryształów lub kryształitów o mikroskopowych wymiarach.

Podstawowe komórki, z których zbudowane są ciała krystaliczne, mają kształt równoległościanów zwanych komórkami elementarnymi (rys. 2.5a). W danym ciele wszystkie komórki elementarne są jednakowe – zarówno pod względem kształtu i wymiarów, jak i zawartości oraz przestrzennego rozmieszczenia tej zawartości wewnątrz komórki (co oznacza, że współrzędne atomów lub jonów w każdej komórce elementarnej są identyczne). Nieskończony zbiór jednakowych komórek elementarnych, ułożonych względem siebie równolegle i ściśle, bez przerw wypełniających przestrzeń, czyli powtarzających się periodycznie w trójwymiarowej przestrzeni, tworzy sieć przestrzenną (rys. 2.5b). Wprowadzenie sieci przestrzennej jest pojęciem abstrakcyjnym, jednak jest geometrycznym schematem wewnętrznej budowy ciał krystalicznych. Według tego schematu (różnego w różnych ciałach krystalicznych) ułożone są wszystkie atomy, jony lub cząsteczki w każdym ciele krystalicznym [7–13].



Rys. 2.5. Wewnętrzna budowa kryształu TlAlF_4 : a) komórka elementarna, b) sieć przestrzenna, c) sieć krystaliczna, d) struktura kryształu; wg [7]. Małe kule w narożach (a, b) oznaczają węzły sieciowe, a nie atomy, natomiast większe kule (c, d) oznaczają różne atomy

Powtarzające się periodycznie w trzech wymiarach przestrzeni (czyli wg schematu sieci przestrzennej), wypełnione atomami, jonami lub cząsteczkami, komórki elementarne tworzą sieć krystaliczną (rys. 2.5c). Sieć przestrzenna jest więc „szkieletem”, który po wypełnieniu w określony sposób atomami (jonami, cząsteczkami) staje się siecią krystaliczną. Rozmieszczenie atomów (jonów, cząsteczek) w komórce elementarnej nazywa się strukturą kryształu (rys. 2.5d). Komórkę elementarną (równoległościan; rys. 2.5a i 2.6a) określają długości jej krawędzi oraz kąty między nimi – tzw. stałe sieciowe (parametry sieciowe): a , b , c , α , β i γ (rys. 2.6a). Biorąc m.in. pod uwagę ich wartości, które mogą występować w sieciach przestrzennych kryształów, wszystkie sieci można podzielić na 6 rodzajów (rys. 2.6b) [7].



b

Rodzaj sieci – układ krystalograficzny

1. Trójskośny: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
2. Jednoskośny: $a, b, c, \alpha = \gamma, \beta = 90^\circ$
3. Rombowy: $a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Tetragonalny: $a, a, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5. Heksagonalny: $a, a, c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
6. Regularny: $a, a, a, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Zapis a, b, c lub α, β, γ oznacza, że stałe sieciowe są różne
Zapis a, a, c oznacza, że $b = a$ oraz $a \neq c$

Rys. 2.6. Komórka elementarna i jej stałe sieciowe (a) oraz rodzaje sieci przestrzennych (b); wg [7]

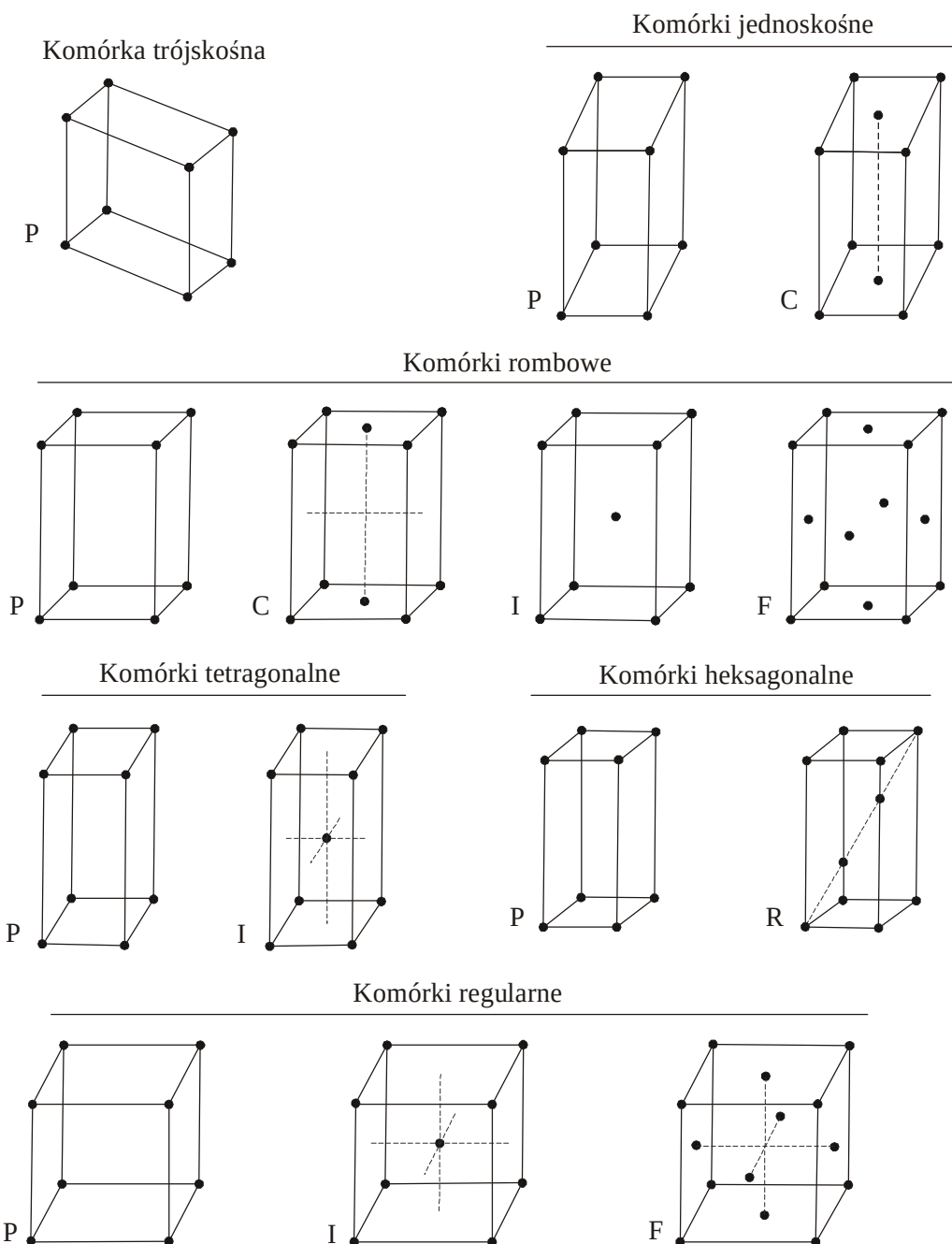
Wewnętrzną budowę każdego kryształu można opisać za pomocą jednego z kilkunastu typów sieci przestrzennych, przy czym każda z tych sieci należy do jednego z 6 opisanych wyżej rodzajów (rys. 2.6b). Wystarczy więc znać stałe sieciowe kryształu, by można było odtworzyć jego sieć przestrzenną. W zasadzie istnieje możliwość wyboru komórki elementarnej w sieci przestrzennej w różny sposób, ponieważ w różny sposób można w sieci przestrzennej wybrać osie współrzędnych X, Y, Z, jednak na podstawie przyjętych konwencji oraz ze względów praktycznych wybiera się ją tak, by miała kształt zgodny z symetrią sieci, by liczba kątów prostych między krawędziami komórki była maksymalna, a jej objętość minimalna. W komórce elementarnej węzły mogą znajdować się w jej: narożach, krawędziach, ścianach i wewnątrz komórki. Sieć przestrzenna, której węzły znajdują się tylko w narożach równoległościanów elementarnych, nazywa się prymitywną siecią przestrzenną.

W 1845 roku August Bravais, francuski krystalograf, fizyk i matematyk, wykazał, że określoną budowę dowolnego kryształu można odwzorować za pomocą jednej z 14 jakościowo różnych sieci przestrzennych (rys. 2.7) – tzw. sieci translacyjnych Bravais’go. Ich cechą charakterystyczną jest to, że każdy węzeł tej sieci ma identyczne otoczenie.

W sieciach przestrzennych definicja sieci brawesowskiej spełniana jest (rys. 2.7) [7, 8]:

- w sieciach prymitywnych (symbolem tych sieci jest P);
- sieciach o centrowanych podstawach (symbole: A, B, lub C – zależnie od pary równoległych ścian komórki elementarnej, na której znajdują się dodatkowe węzły);

- w sieciach o centrowanym środku (symbol I), inaczej nazywanych sieciami przestrzennie centrowanymi;
- w sieciach o centrowanych wszystkich ścianach (symbol F), nazywanych także sieciami płaskocentrowanymi;
- w sieciach romboedrycznych (symbol R).

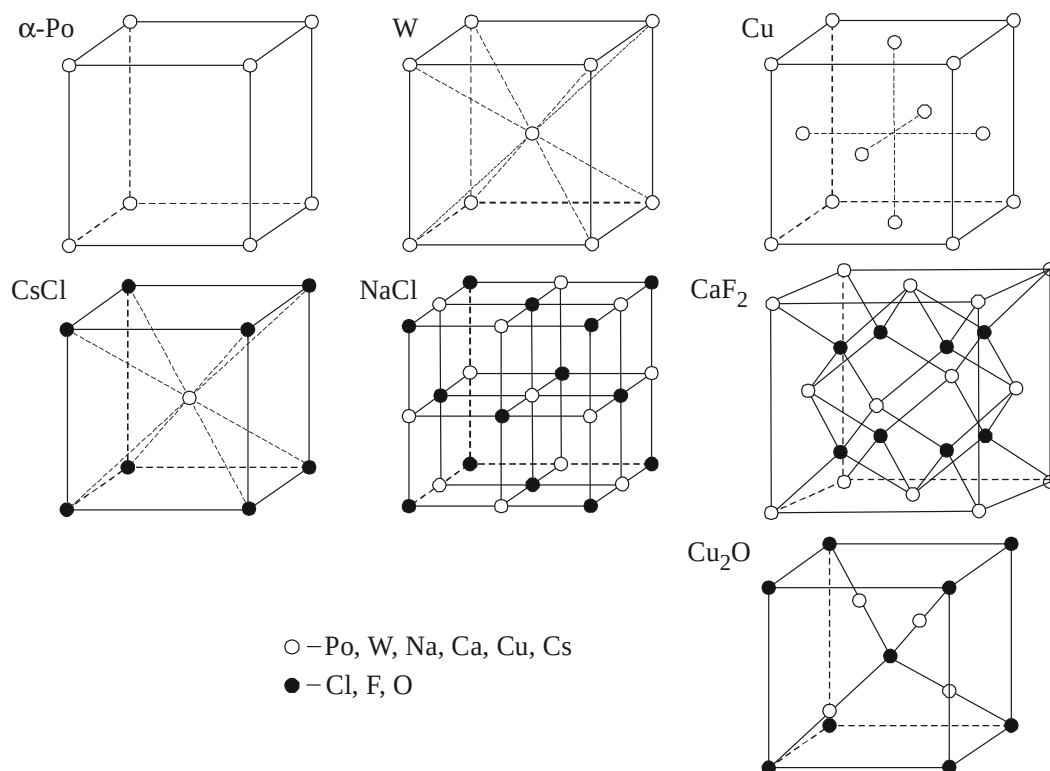


Rys. 2.7. Brawesowskie komórki elementarne; wg [7]

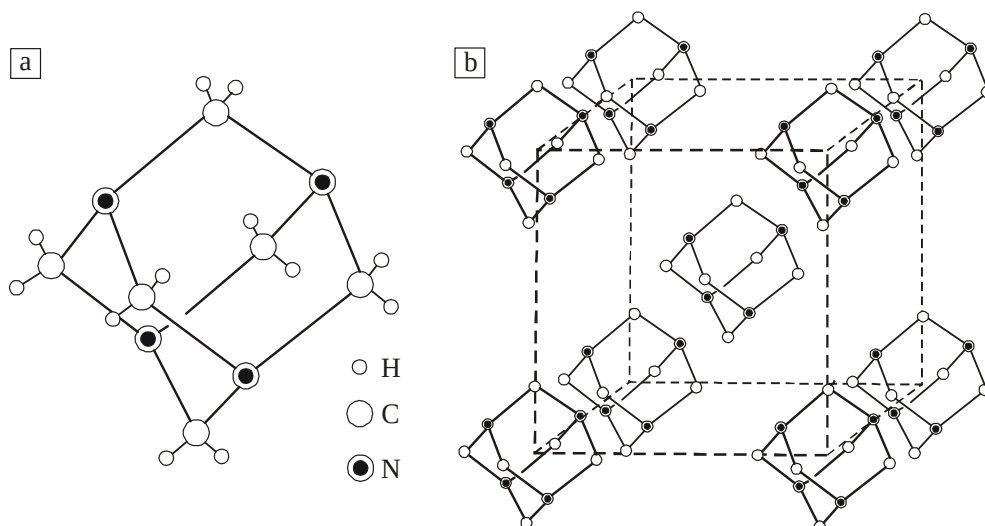
Należy jeszcze raz podkreślić, że sieć Bravais’go jest pojęciem matematycznym. Dopiero wypełnienie sieci przestrzennej elementami fizycznymi (atomami, jonami, cząsteczkami) czyni z niej sieć krystaliczną. Sieć Bravais’go jest tożsama z siecią krystaliczną i ma sens fizyczny, jeśli elementy strukturalne kryształu są umieszczone wyłącznie w węzłach sieci przes-

trzennej. W innych przypadkach sieć Bravais’go nie jest siecią krystaliczną; stwarza tylko dogodną możliwość opisu symetrii translacyjnej kryształu [1, 7–13].

Przykłady sieci bawesowskich dla kryształów pierwiastków i związków chemicznych przedstawiają rysunki 2.8 i 2.9.

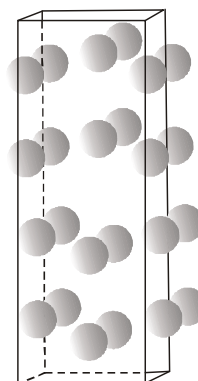


Rys. 2.8. Komórki elementarne sieci krystalicznej wybranych kryształów pierwiastków i związków chemicznych; wg [7]



Rys. 2.9. Budowa cząsteczki urotropiny – $C_6H_{12}N_4$ (a) i struktura tego związku (b); wg [7]. Urotropina jest organicznym związkiem chemicznym. Stosuje się ją jako: półprodukt do otrzymywania materiałów wybuchowych, paliwo turystyczne (w formie tabletek), substrat do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, antyseptyk w przypadku chorób dróg moczowych

Węzły sieci są tylko punktami w przestrzeni i nie wolno ich utożsamiać z atomami tam umieszczonymi. Węzły sieci wcale nie muszą być obsadzone przez atomy, jony, cząsteczki, co mogą sugerować wyżej przedstawione najprostsze struktury pierwiastków czy związków chemicznych. W większości znanych struktur (zwłaszcza kryształów molekularnych/ cząsteczkowych i organicznych) atomy znajdują się poza węzłami, co oznacza, że istnieje wiele kryształów bez atomów w narożach komórki elementarnej (rys. 2.10).

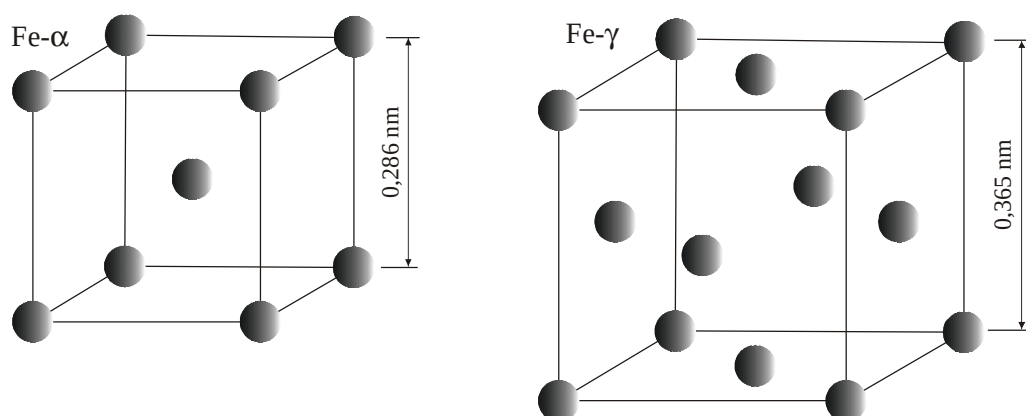


Rys. 2.10. Struktura kryształu InCl bez atomów w węzłach sieci; wg [9]

Pierwiastki lub związki chemiczne, zależnie od temperatury i ciśnienia, często występują w dwóch i większej liczbie odmian różniących się strukturą krystaliczną. Te odmiany, nazywane odmianami polimorficznymi, charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizycznymi i, niekiedy, chemicznymi. Ich poszczególne struktury są trwałe, w ustalonym zakresie temperatury i ciśnienia. Polimorfizm pierwiastków jest nazywany alotropią; tworzone odmiany nazywane są odmianami alotropowymi, a gdy są to związki chemiczne – odmianami polimorficznymi.

Żelazo, przy ciśnieniu atmosferycznym, ma dwie odmiany alotropowe (rys. 2.11):

- odmianę Fe- α występującą poniżej temperatury 912°C oraz powyżej temperatury 1394°C aż do temperatury topienia;
- odmianę Fe- γ występującą w zakresie temperatury 912–1394°C.

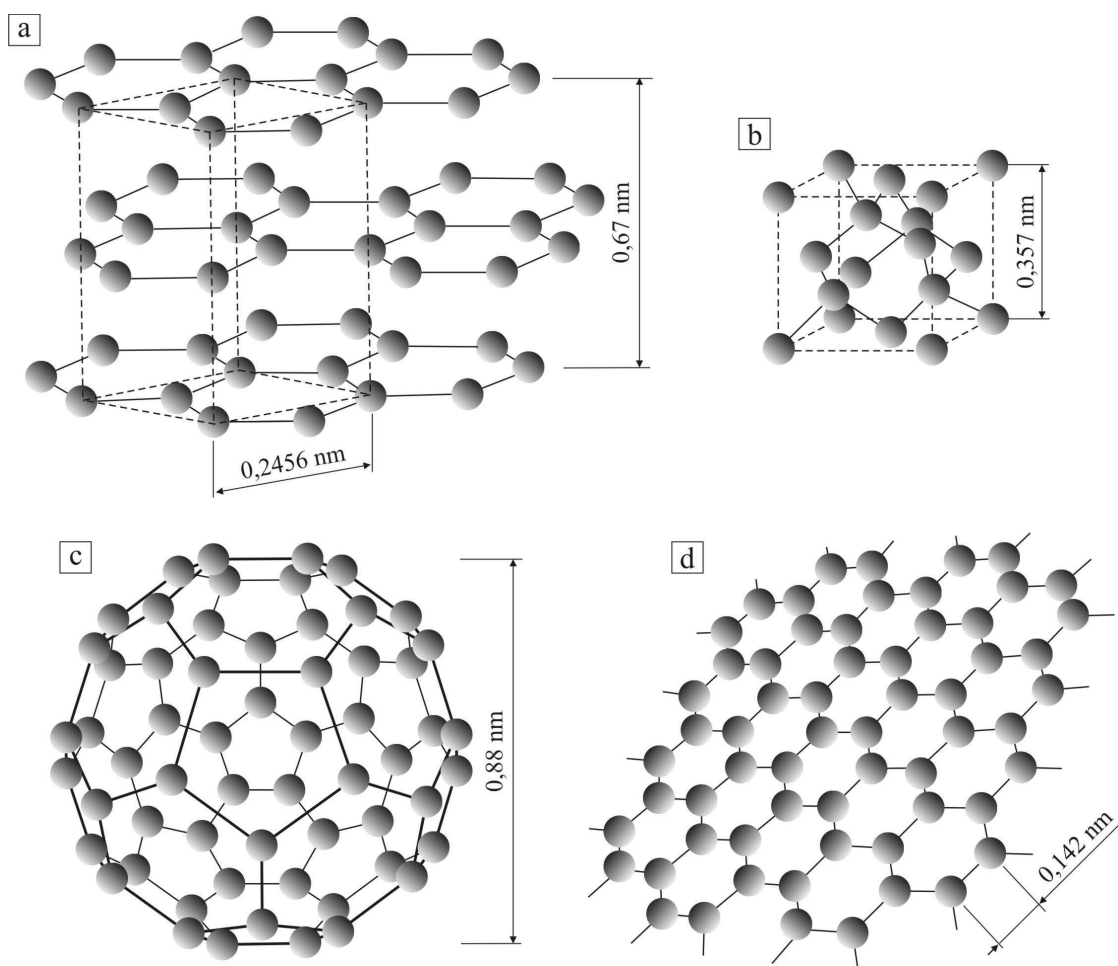


Rys. 2.11. Odmiany alotropowe żelaza: Fe- α o strukturze regularnej i sieci przestrzennie centrowanej oraz Fe- γ o strukturze regularnej i sieci płaskocentrowanej; wg [6, 7]

Przemiany alotropowe odgrywają ważną rolę w stopach żelaza (też w innych stopach metali). Duże znaczenie praktyczne ma zachodząca w temperaturze 912°C przemiana alotropo-

wa żelaza, która umożliwia m.in. hartowanie stali. Natomiast w ceramikach przemiany polimorficzne są niepożądane, ponieważ towarzyszą im skokowe zmiany objętości, co prowadzi do tworzenia dużych naprężeń w materiale, a w konsekwencji sprzyja tworzeniu się w nim pęknięć (patrz podrozdz. 3.3). Jednocześnie bogactwo struktur krystalicznych ceramik, w porównaniu ze strukturami krystalicznymi metalicznymi, jest zdecydowanie większe, na przykład krzemionka (SiO_2) ma co najmniej 7 struktur krystalicznych [3], a także często wstępuje w stanie niekrystalicznym.

Grafit³, diament, fulereny (w tym nanorurki) i grafen (rys. 2.12) są z kolei odmianami alotropowymi węgla⁴. Zarówno grafit, jak i diament charakteryzują się „luźną” strukturą – stopień wypełnienia przestrzeni wynosi odpowiednio 17 i 34% [1]. Jednak diament jest najbardziej twardy ze wszystkich znanych substancji (stopień twardości w skali Mosha wynosi 10). Natomiast grafit jest materiałem miękkim i łatwo ścieralnym. Ma on strukturę „warstwową” (rys. 2.12a) – między atomami tworzącymi warstwę działają wiązania kowalencyjne, a między warstwami – wiązania van der Waalsa. W diamencie występują wyłącznie wiązania kowalencyjne.



Rys. 2.12. Odmiany alotropowe węgla: a) grafit, b) diament, c) fuleren; cząstka C_{60} , d) grafen; wg [1, 3, 6, 7]

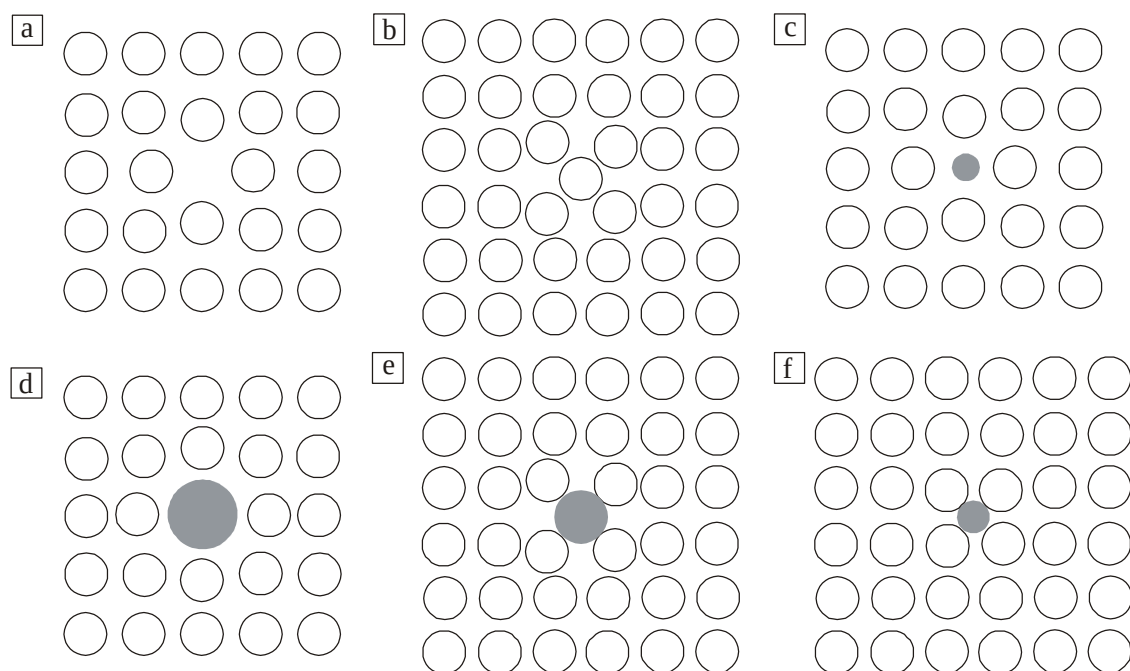
³ Grafit przemienia się w diament pod wpływem dużego ciśnienia (3,5–5,0 GPa) i wysokiej temperatury (1200–1600°C).

⁴ Węgiel może też przyjmować budowę bezpostaciową/ amorficzną; taką budowę ma sadza.

Fulereny, nanorurki i grafen zostały odkryte pod koniec XX wieku. Najczęściej spotykana odmiana fulerenów występuje w postaci cząsteczek składających się z 60 atomów węgla i jest oznaczona symbolem C_{60} (rys. 2.12c). Grafen jest pojedynczą płaszczyzną grafitu (pojedynczą warstwą atomów węgla) – rys. 2.12d. Po jej zwinięciu otrzymuje się długą cylindryczną nanorurkę, zwykle o średnicy rzędu 10^{-9} m [1]. Nowo odkryte odmiany alotropowe węgla mają unikatowe właściwości, stąd wiele ich potencjalnych, innowacyjnych, zastosowań w: elektronice, optoelektronice, medycynie, komunikacji, chemii przemysłowej [1–3, 6].

W opisie ogólnym kryształów nie może zabraknąć jeszcze jednej ważnej o nich informacji: praktycznie wszystkie materiały krystaliczne są anizotropowe – charakteryzuje je anizotropia właściwości. Jest ona konsekwencją różnej odległości pomiędzy atomami⁵ w danym kryształcie, w zależności od kierunku pomiaru. Dlatego materiały krystaliczne wykazują różne właściwości fizyczne w zależności od kierunku, w którym się je bada. Natomiast materiały amorficzne są izotropowe.

Krystalografia identyfikuje strukturę kryształu z periodycznym, idealnym geometrycznie, modelem sieci przestrzennej. Tymczasem struktura rzeczywista kryształów odbiega znacznie od takiego modelu. Kryształy rzeczywiste cechuje, po pierwsze, ruchliwość atomów⁶, a po drugie duża liczba różnorodnych niedoskonałości sieci przestrzennej, zwanych defektami struktury krystalicznej (rys. 2.13–2.16).



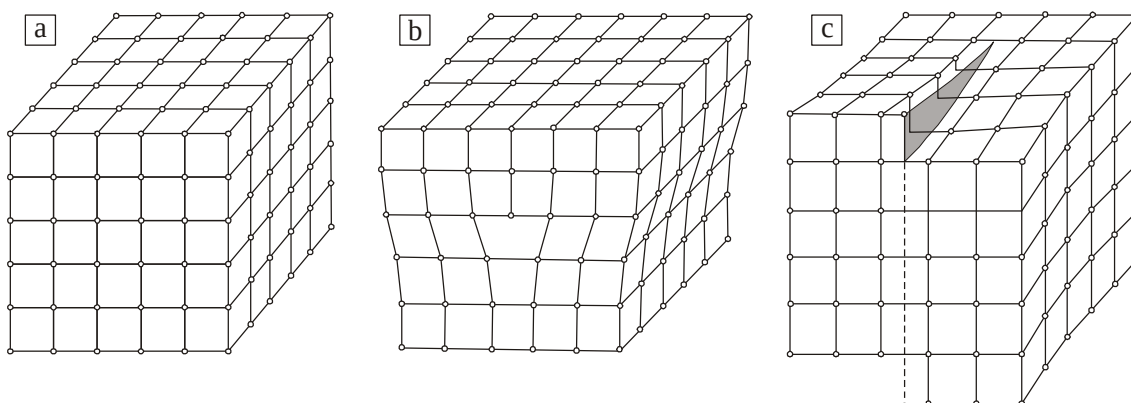
Rys. 2.13. Model defektów punktowych: a) wakans (brak atom w pozycji przewidzianej w sieci idealnej), b) atom międzywęzłowy, c) atom obcy węzłowy mniejszy, d) atom obcy węzłowy większy, e) atom obcy międzywęzłowy większy, f) atom obcy międzywęzłowy mniejszy; wg [10]

Defekty powszechnie klasyfikuje się według kryterium geometrycznego (kształtu i rozmiaru obszaru zaburzonego), wyróżniając [5–8, 11–13]:

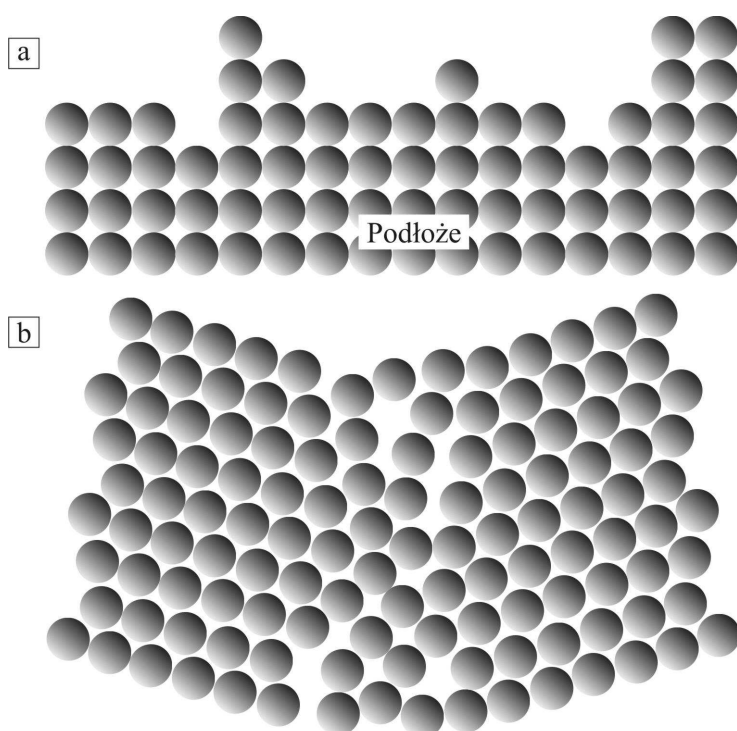
⁵ Przez uproszczone pojęcie atomu należy rozumieć, zależnie od typu kryształu, atom, jon lub cząsteczkę.

⁶ Amplituda i energia drgań sieci krystalicznej zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

- defekty punktowe, o wymiarach w trzech kierunkach, rzędu odległości międzyatomowych (rys. 2.13);
- defekty liniowe (dyslokacje⁷), o wymiarach w dwóch kierunkach, rzędu kilku odległości międzyatomowych, a w trzecim – rzędu wymiarów kryształu (ziarna) – rys. 2.14;
- defekty powierzchniowe, o wymiarach w jednym kierunku, rzędu kilku odległości międzyatomowych, a w dwóch pozostałych – rzędu wymiarów kryształu (ziarna) – rys. 2.15, 2.16.



Rys. 2.14. Model defektów liniowych: a) kryształ idealny, b) kryształ zawierający dyslokację kręgową c) kryształ zawierający dyslokację śrubową



Rys. 2.15. Model defektów powierzchniowych: a) powierzchnia zewnętrzna ciała (powierzchnia swobodna) – układ położenia atomów na powierzchni materiału; wg [10], b) schemat zakłócenia struktury krystalicznej na granicy ziarn – powierzchnia rozdziału między ziarnami

⁷ Ruch i oddziaływanie dyslokacji są odpowiedzialne przede wszystkim za właściwości mechaniczne ciał krystalicznych, w związku z czym podczas omawiania zagadnień materiałowych poświęca się im odrębny wykład [25].

Klasyfikację defektów struktury można też oprzeć na kryteriach termodynamicznych, na podstawie których wyróżnia się:

- defekty termodynamicznie odwracalne; do nich zalicza się defekty punktowe, których stężenie w strukturze zależy od temperatury i ciśnienia zewnętrznego;
- defekty termodynamicznie nieodwracalne, których stężenie jest niezależne od temperatury i ciśnienia zewnętrznego; są nimi defekty liniowe i powierzchniowe.

Obecność defektów w strukturze krystalicznej wywiera znaczny wpływ na właściwości materiałów, dlatego teoria defektów ma istotne znaczenie praktyczne. Posługując się nią, możemy projektować:

- właściwości materiałów wrażliwe na strukturę; są nimi: wytrzymałość, plastyczność, przewodność elektryczna, właściwości magnetyczne;
- liczne procesy zachodzące w materiałach, tj.: dyfuzja, korozja, odkształcenie plastyczne, rekrytalizacja, przemiany fazowe w stanie stałym.

Wspólną cechą defektów, niezależną od ich rodzaju, jest wytwarzanie w najbliższym otoczeniu pola odkształceń sprężystych sieci i towarzyszącego mu pola naprężeń. Efektem jest większa, w porównaniu z siecią idealną, energia defektów, zapewniająca im zdolność do wzajemnego oddziaływania oraz do przemieszczania się (migracji) w obrębie kryształu.

Należy pamiętać, że defekty struktury wprowadza się też celowo do struktury materiałów krystalicznych w określonych procesach technologicznych w celu otrzymania materiału o żądanych właściwościach mechanicznych, fizycznych czy chemicznych. Jednocześnie obecność w strukturze materiału niektórych z defektów jest też niepożądana. Na przykład obecność dyslokacji w strukturze materiałów funkcjonalnych ma niekorzystny wpływ na ich właściwości elektroniczne i optyczne.

Struktura materiałów metalicznych tworzy się w procesie krystalizacji⁸ (przejścia metalu z fazy ciekłej w stałą). Krystalizacja następuje w wyniku dwóch niezależnych procesów [1]:

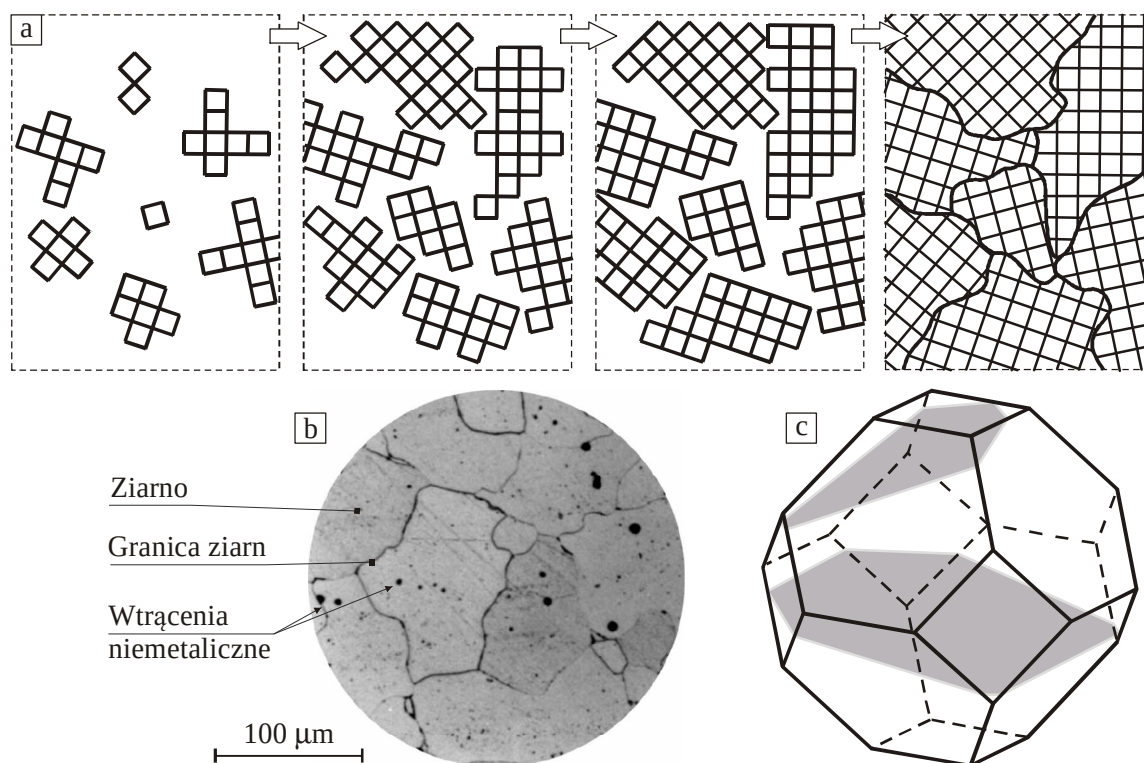
- tworzenia zarodków fazy stałej,
- rozrostu zarodków.

Szybkość krystalizacji i mikrostruktura zakrzepłego metalu zależą od intensywności obu tych procesów. Gdy prędkość zarodkowania jest duża, a prędkość wzrostu zarodków mała otrzymuje się mikrostrukturę droбноziarnistą (z małym ziarnem). Natomiast jest ona gruboziarnista przy małej szybkości zarodkowania i dużym wzroście zarodków. Zatem, w zależności od warunków w jakich przebiega proces krystalizacji można otrzymać różną budowę strukturalną materiału metalicznego, a w konsekwencji różne jego właściwości.

Proces powstawania kryształów przez tworzenie się zarodków krystalizacji można rozpatrywać posługując się różnymi modelami [14, 15]. W najprostszym z tych modeli zakłada się, że w trakcie chłodzenia metalu tworzą się grupy atomów fazy ciekłej – zespoły bliskiego upo-

⁸ Krystalizacja stanowi podstawę technik: odlewania, spawania, lutowania, nanoszenia warstw ochronnych (np. cynkowanie) i oczyszczania metali (np. topienie strefowe). Jest ona wykorzystywana także m.in. w przemyśle spożywczym, biologii i medycynie [14]. Struktura krystaliczna tworzy się w metalach przy względnie małej prędkości chłodzenia z temperatury stanu ciekłego. W warunkach bardzo intensywnego chłodzenia (10^4 – 10^6 °C/s) niektóre stopy mogą zostać przeprowadzone w stan stały bez jej utworzenia. Atomy zachowują wtedy przypadkowe położenie, charakterystyczne dla cieczy. Metale o takiej budowie nazywamy amorficznymi lub szklami metalicznymi. Ich właściwości są zasadniczo różne od właściwości stopów krystalicznych o tym samym składzie chemicznym. Charakteryzuje je między innymi bardzo duża wytrzymałość i odporność korozyjna. Szklami metalicznymi powracają do stanu krystalicznego w stanie stałym po nagrzaniu.

rządkowania (rys. 2.16a). Zdolność do dalszego rozrostu mają tylko te z nich, których wielkość jest równa lub większa od wielkości krytycznej – mniejsze zespoły zanikają wskutek drgań cieplnych atomów. W miarę narastania struktury krystalicznej wokół takich zespołów powiększają się one aż do wzajemnego zetknięcia się. Powstaje faza stała, składająca się z nieregularnie rozłożonych ziarn krystalicznych (krystalitów) oddzielonych od sąsiednich granicami ziarn (rys. 2.15b, 2.16b). Ziarna, zwykle o wielkości 10–100 μm , mają kształt zbliżony do czternastościanu (rys. 2.16c).

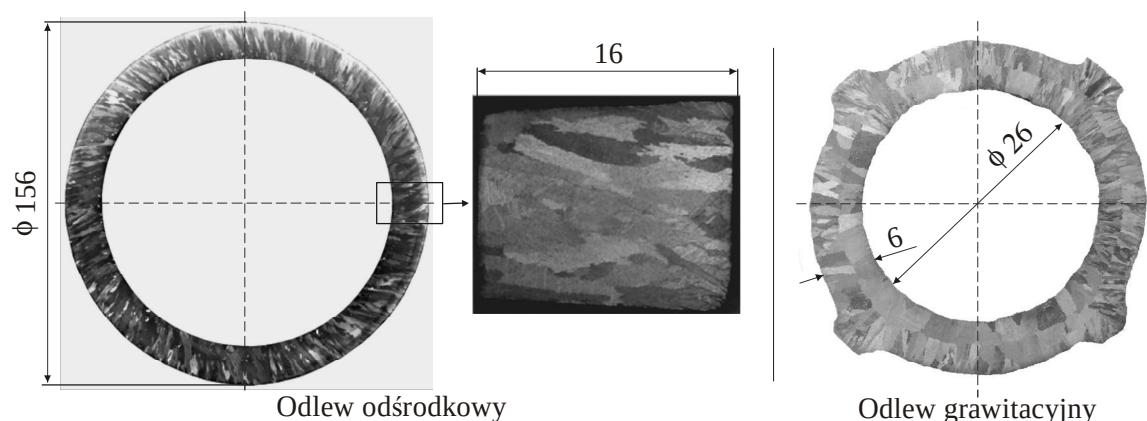


Rys. 2.16. Schemat tworzenia się struktury polikrystalicznej metali wg Rosenhaina [15] (a), jednofazowa mikrostruktura stali o zawartości 0,05% C; wg [16]. Trawiono Mi1Fe (PN-H-04503) (b); bryła czternastościanu obrazująca kształt ziarna w metalach oraz przykłady kształtu powierzchni ziarna widocznego na zglądzie metalograficznym. Przypadkowa orientacja poszczególnych ziarn względem siebie sprawia, iż na zglądzie obserwuje się ziarna o różnicowanej wielkości (b, c)

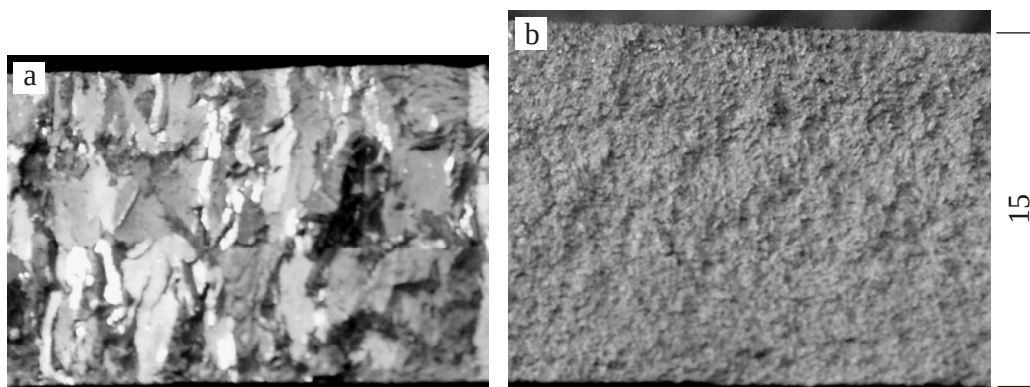
Kształt i wielkość ziarn zależy w dużym stopniu od technologii wytwarzania materiału. Na przykład w procesie odlewania ma na nie wpływ:

- metoda odlewania. W odlwach odśrodkowych rur strefa kryształów kolumnowych wynosi do 80% grubości ścianki – w pozostałym przekroju tworzą się kryształy równoosiowe (rys. 2.17). W odlwach grawitacyjnych rur strefa kryształów kolumnowych jest symetryczna względem osi ścianki odlawów (rys. 2.17). Jednak w większości odlawów zwykle dąży się do kształtowania mikrostruktury złożonej z ziaren równoosiowych [17] – rys. 2.18b;
- modyfikacja, tzn. wprowadzanie do ciekłego metalu substancji będących modyfikatorami (proces modyfikacji – zob. rys. 2.18, 2.19). Modyfikatory (cząstki o odpowiednio dużej dyspersji) są dodatkowymi ośrodkami krystalizacji, oprócz innych zarodków samorzutnie tworzących się w cieczy. Efektem modyfikacji jest zwykle rozdrobnienie ziarn (rys. 2.18)

i/ lub zmiana morfologii wydzielań (faz) – rys. 2.19, a w konsekwencji wzrost właściwości materiału, między innymi właściwości mechanicznych (rys. 2.19a).



Rys. 2.17. Makrostruktura odlewów rur wykonanych z żarowytrzymałego staliwa niklowo-chromowego [18]



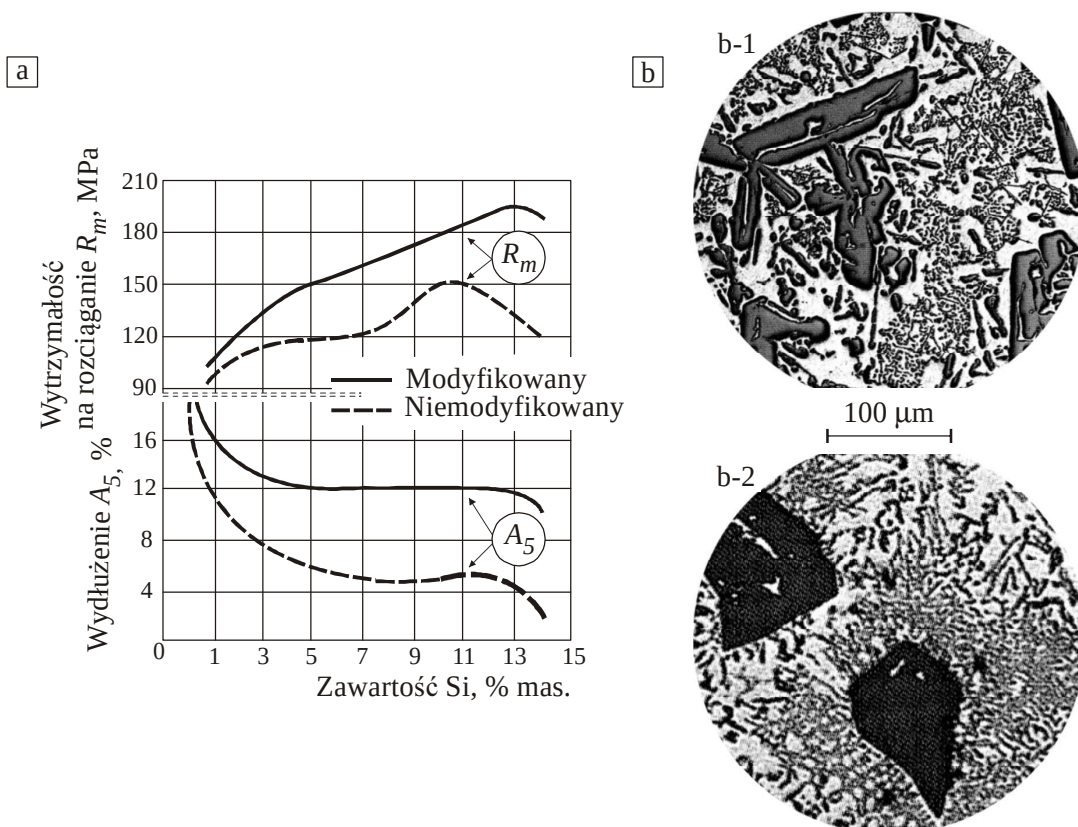
Rys. 2.18. Makrostruktura odlewów grawitacyjnych płyty wykonanej z żaroodpornego staliwa wysokochromowego: a) staliwo niemodyfikowane, b) staliwo modyfikowane [18]

Zmiana kształtu ziarna w materiałach metalicznych jest możliwa także w stanie stałym. Rozdrobnienie ziarna uzyskuje się w nim różnymi metodami. W przypadku stali skuteczne jest rozdrabnianie jej ziarna podczas walcowania za pomocą odpowiedniej technologii – tzw. regulowanego walcowania [20]. Pewne rozdrobnienie ziarna zapewnia również obróbka cieplna, np. wyżarzanie normalizujące (rys. 3.2). Ogólnie rozdrabnianie ziarna jest najważniejszym czynnikiem umacniającym materiały krystaliczne granicami ziarn. Dowodem jest większa granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie polikryształu niż monokryształu w temperaturze otoczenia [5].

Ponad 80% wszystkich materiałów metalowych jest poddawanych przeróbce plastycznej – odkształceniu poprzez walcowanie, kucie, tłoczenie, ciągnięcie itd. (patrz podrozdział 5.1). Jej zadaniem jest nadanie wyrobom odpowiedniego kształtu, przy zachowaniu jego korzystnej mikrostruktury.

Ze względu na temperaturę, w której są prowadzone procesy przeróbki plastycznej, dzieli się ją na: przeróbkę plastyczną na zimno, przeróbkę plastyczną na gorąco.

Procesowi odkształcania metalu na zimno (odkształcenie następuje w temperaturze zwykle poniżej wartości 0,4–0,6 temperatury jego topnienia, tj. poniżej temperatury rekrytalizacji⁹) towarzyszy powstanie tekstury odkształcenia – ziarna wydłużają się w kierunku, w którym zachodzi płynięcie plastyczne materiału (rys. 2.20b). Samo odkształcenie jak również powstałe zmiany strukturalne nazywane są zgmiotem. Powoduje on anizotropię właściwości fizycznych i mechanicznych materiałów, która jest zjawiskiem niepożądanym¹⁰.



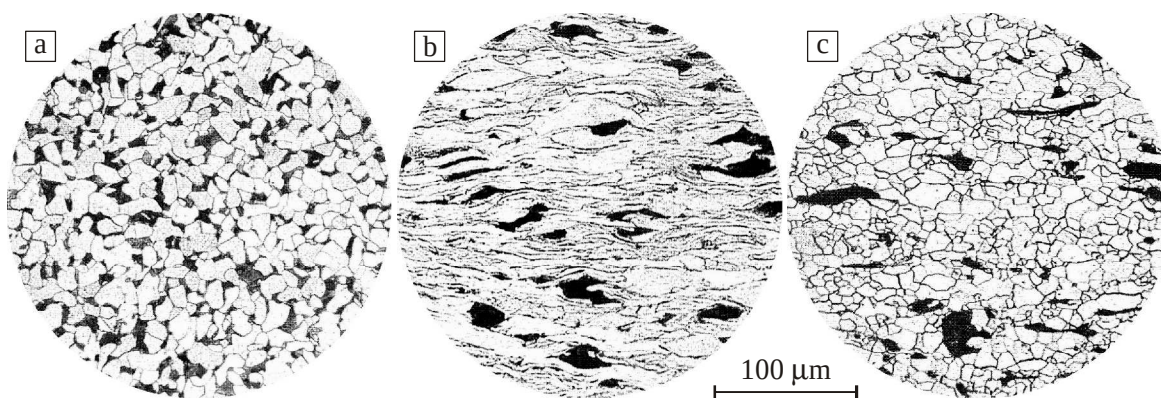
Rys. 2.19. Wpływ zabiegu modyfikacji i zawartości krzemu na właściwości siluminu; wg [19] (a) oraz mikrostruktura siluminu o zawartości 12% krzemu (b): stop niemodyfikowany (b-1) i stop modyfikowany (b-2); wg [16]

W celu odzyskania przez materiał właściwości izotropowych (zbliżonych do właściwości sprzed przeróbki plastycznej) poddaje się go wyżarzaniu rekrytalizującemu. Rekrytalizacja prowadzi do tworzenia zarodków nowych ziarn, a dzięki migracji ich granic – do tworzenia się pożądanej mikrostruktury charakteryzującej się względnie równoosiowym drobnym ziarnem (rys. 2.20c).

Proces odkształcania plastycznego metali na gorąco (powyżej temperatury rekrytalizacji) ma odmienny przebieg – jednocześnie z odkształceniem zachodzą procesy odnowy mikrostruktury (rekrytalizacja). W jej wyniku nie zawsze uzyskuje się istotną zmianę właściwości materiału pomimo pewnego rozdrobnienia ziarna.

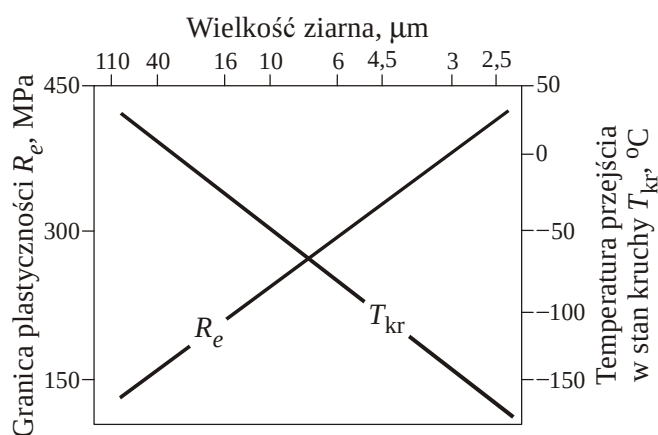
⁹ Temperatura rekrytalizacji – temperatura, powyżej której dany metal poddany wcześniej odkształceniu zrekrystalizuje się całkowicie w ciągu godziny. Rekrytalizacja – proces polegający na przekrytalizowaniu materiału odkształconego; celem jest nadanie mu właściwości, jakimi charakteryzował się przed przeróbką plastyczną.

¹⁰ Czasami odkształcenie jest celowe, na przykład w przypadku blach transformatorowych poprawia ono ich właściwości magnetyczne.



Rys. 2.20. Mikrostruktura stali, o zawartości 0,25% C, trawiona Mi1Fe; wg [16]: a) stan po wyżarzaniu zupełnym; względnie równoosiowe ziarna ferrytu (jasne) i perlitu (ciemne). Ferryt – międzywęzłowy roztwór (rys. 2.13a) stały węgla w Fe- α ; perlit – eutektoidalna mieszanina ferrytu i cementytu; cementyt (rys. 2.24c) – związek chemiczny żelaza z węglem (węglik żelaza Fe_3C) o zawartości węgla 6,67% mas.; b) stan po odkształceniu plastycznym wynoszącym 75% (w tym przypadku po walcowaniu) – ziarna odkształcone w kierunku walcowania; c) stan po odkształceniu plastycznym wynoszącym 75% i wyżarzaniu rekrytalizującym (temp. 600°C, 60 min.)

W połowie XX wieku opracowano technologię obróbki cieplno-plastycznej, która jest połączeniem odkształcenia plastycznego z obróbką cieplną. Jest ona najbardziej efektywnym sposobem rozdrobnienia struktury w stanie stałym. Ten proces został najlepiej udokumentowany dla stali mikrostopowej – stali niskowęglowej z małą ilością takich dodatków stopowych, jak: wanad, niob i tytan [17]. Istotny z praktycznego punktu widzenia jest nie tylko fakt zwiększenia granicy plastyczności stali w wyniku rozdrabniania ziarna, ale też obniżenia temperatury jej przejścia w stan kruchy (rys. 2.21).

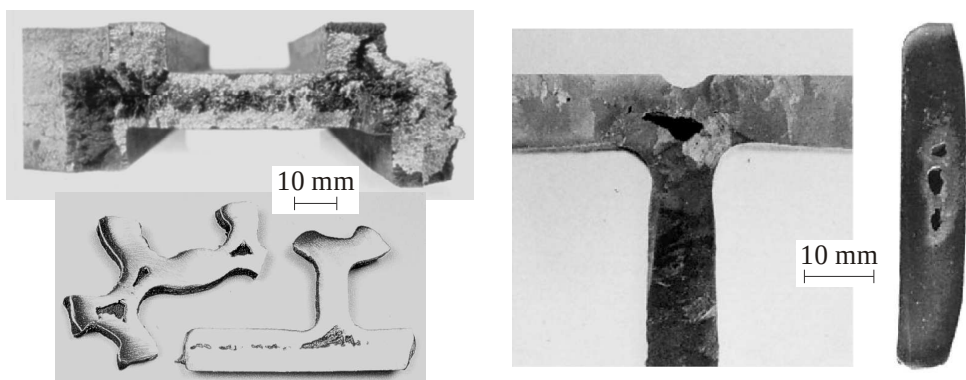


Rys. 2.21. Wpływ wielkości ziarna ferrytu na granicę plastyczności i temperaturę przejścia w stan kruchy stali niskowęglowej; wg [21]

Niektóre z materiałów metalicznych, polikrystalicznych, drobnoziarnistych wykazują także zdolność do bardzo dużego odkształcenia plastycznego¹¹ (materiały nadplastyczne). Są to stopy ultradrobnosiarniste (o wielkości ziarna poniżej 10 μm), które wykazują taką właściwość w temperaturze powyżej 0,4–0,5 temperatury topnienia (w K) podczas odkształcania przy bardzo małych prędkościach – ok. $(10^{-4}–10^{-1}) \text{ s}^{-1}$ [22].

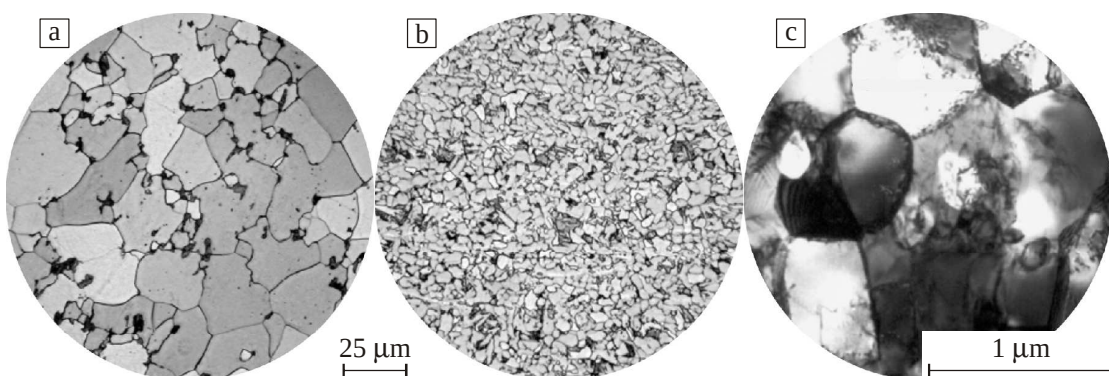
¹¹ Wydłużenie względne zwykłych metali i stopów przemysłowych wynosi 5–40%. Maksymalne odkształcenie stopów nadplastycznych może wynosić nawet 2000%.

Wielkość, kształt i orientacja ziarn w metalach przerobionych plastycznie jest inna niż w odlewach. W rezultacie inne są też ich właściwości. Na ten fakt zwracano już uwagę wcześniej – patrz rys. 1.17. Oprócz tego w odlewach mogą występować wady wewnętrzne, spowodowane skurczem metalu podczas krystalizacji (rys. 2.22), co dodatkowo może być przyczyną zróżnicowania właściwości wyrobu wykonanego z materiału o zbliżonym składzie chemicznym, ale w innym procesie wytwarzania.



Rys. 2.22. Makrostruktura fragmentów ścianek odlewów grawitacyjnych wykonanych ze staliwa żarowytrzymałego niklowo-chromowego; w ściankach widoczne wady wewnętrzne typu skurczowego [18]

Materiał może być złożony z jednej (rys. 2.16), dwóch bądź wielu faz (zob. rys. 2.19, 2.20, 2.23), które są jednorodne termodynamicznie i oddzielone od siebie wyraźnymi powierzchniami rozdziału (granicami fazowymi), w związku z czym w materiałoznawstwie wyróżnia się układy jedno- i wielofazowe. Można przyjąć, że właściwości fizyczne i chemiczne wewnątrz danej fazy są w każdym miejscu takie same, a na granicach fazowych zmieniają się skokowo.

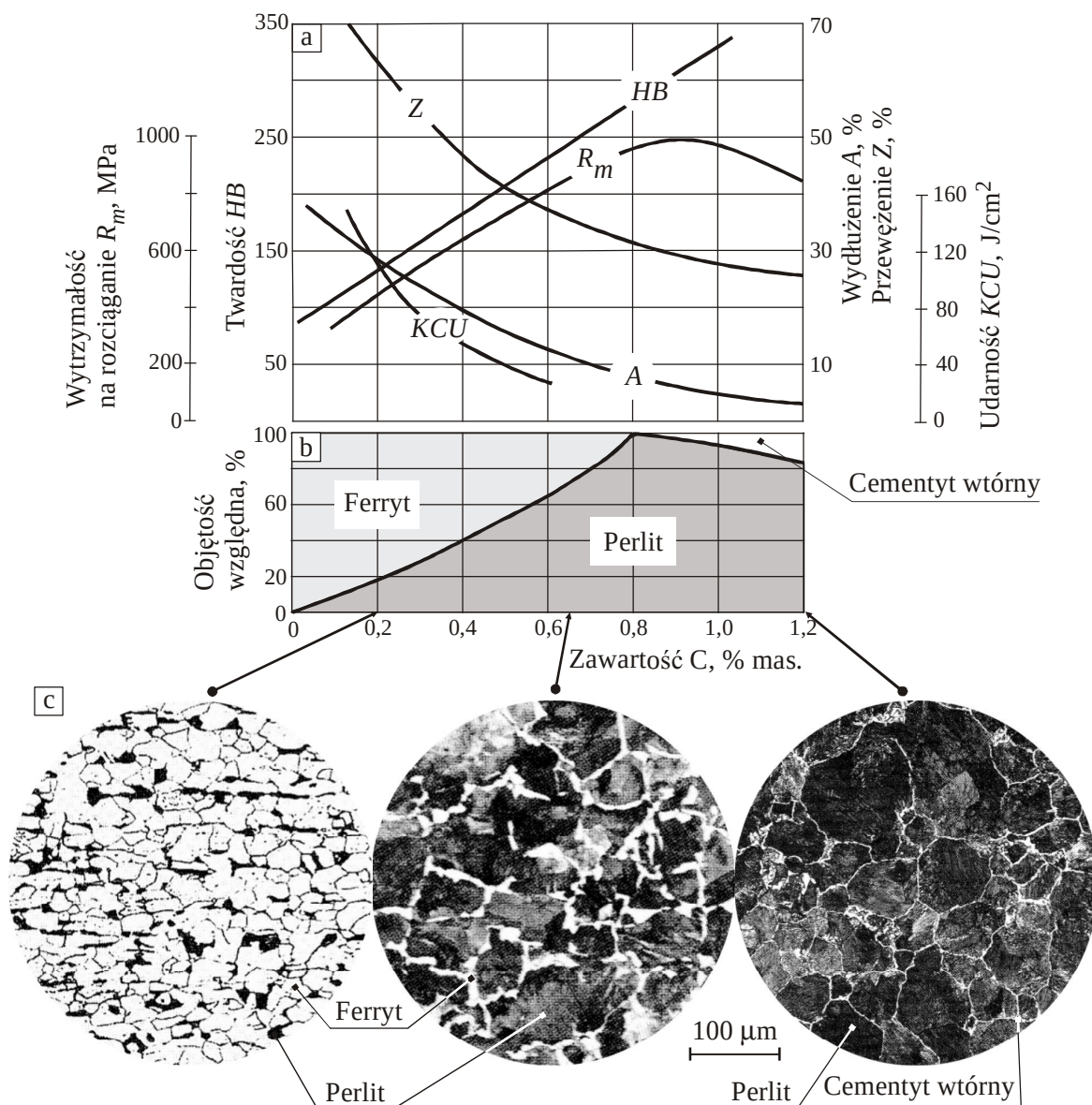


Rys. 2.23. Struktura polikrystaliczna stali; wg [23]: a) dwufazowa stal o zawartości 0,15% C, 1% Al, składająca się z ziarn ferrytu (jasne) o średniej wielkości ok. 20 μm i z mniejszych ziarn perlitu; b) wielofazowa stal niestopowa o zawartości 0,13%C–0,7%Mn – ferrytyczno-bainityczno-martenzytyczna o średniej wielkości ziarn ok. 4 μm ; c) struktura ultradrobnoziarnista stali konstrukcyjnej o średniej wielkości ziarna < 1 μm

W celu uproszczenia opisu struktur wielofazowych zostanie on ograniczony do omówionych przykładów stopów dwufazowych. W strukturze jednofazowej w stanie równowagi

ziarna są zwarte (rys. 2.16b). W strukturze dwufazowej ich kształt może być bardziej rozwinęty (rys. 2.23–2.26).

Stal wśród materiałów metalicznych ma najszerszy zakres zastosowań technicznych. W żelazie występują dwie przemiany fazowe w stanie stałym (rys. 2.11), co umożliwia tworzenie różnorodnej (wielofazowej) mikrostruktury stali. W praktyce stal charakteryzuje się dużym zakresem zmienności właściwości mechanicznych. W przypadku stali niestopowych osiąga się taki efekt już w wyniku doboru zawartości węgla (rys. 2.24). Wykres fazowy Fe–Fe₃C (żelazo–cementyt) stanowi podstawę do dyskusji o mikrostrukturze stali [3–5].



Rys. 2.24. Wpływ zawartości węgla na właściwości mechaniczne stali niestopowej (a), zmiana jej mikrostruktury – prostokąt składników mikrostruktury (b) oraz mikrostruktura stali o wybranej zawartości węgla, otrzymana po powolnym chłodzeniu; wg [16] (c)

Zmiana zawartości węgla powoduje zmianę składu fazowego stali i udziału faz (rys. 2.24b) – w stali o zawartości węgla mniejszej niż 0,8% mikrostruktura składa się z ferrytu i perlitu, a o większej zawartości (0,8–2% C) – z perlitu i cementytu wtórnego. Ponieważ właściwości

mechaniczne faz są różne (tab. 2.4), zawartość węgla w stali jest kryterium powszechnie stosowanym przy wyborze stali niestopowych o wymaganych właściwościach, o ile stosuje się ją w stanie surowym bądź normalizowanym. Takie postępowanie jest zaledwie początkiem praktyki związanej z doбором stali na różnego rodzaju wyroby. Jeszcze większe możliwości daje użycie stali niestopowej, nisko-, średnio- i wysokostopowej w różnych stanach technologicznych (np. w wyniku obróbki plastycznej i/ lub cieplnej). Możliwości kształtowania jej mikrostruktury o różnych właściwościach czynią stal obecnie – należy przewidywać, że również w przyszłości – materiałem konstrukcyjnym o podstawowym znaczeniu dla ludzkości.

Tabela 2.4. Orientacyjne właściwości mechaniczne składników mikrostruktury stali niestopowej

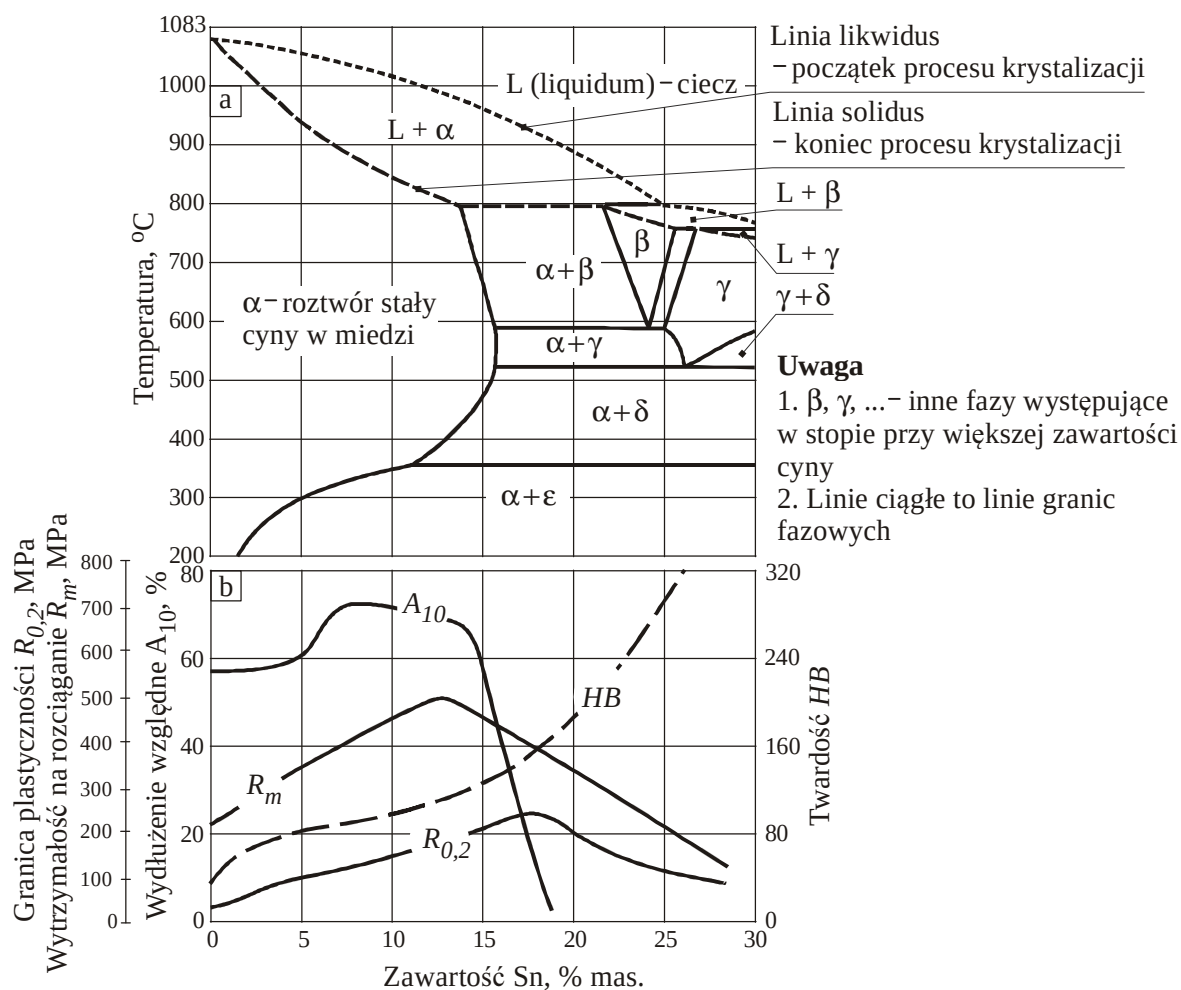
	R _m , MPa	R _{0,2} , MPa	A, %	Z, %	KCU, MJ/m ²	HB
Ferryt	300	150	40		1,8	80
Perlit	700	400	8	20	0,4	220
Cementyt	30	–	0	0	0	700

W analizie mikrostruktury danego stopu tworzącej się podczas powolnego chłodzenia ze stanu ciekłego (również podczas niektórych procesów obróbki cieplnej) bardzo przydatne są wykresy fazowe¹². Ich postać dla większości dwuskładnikowych stopów metali (np.: Fe–C, Cu–Sn – rys. 2.25a, Al–Cu – rys. 2.26) jest znana [15]. Pozwala ona na: identyfikację faz występujących w danej temperaturze, określenie ich składu chemicznego oraz wyznaczenie ilości poszczególnych faz [3, 5]. Znane są też zależności pomiędzy składem chemicznym stopu a jego właściwościami, w tym pomiędzy właściwościami mechanicznymi (zob. np. rys. 2.24a i 2.25b).

Posługując się wykresami fazowymi, trzeba jednak pamiętać o tym, że odnoszą się one przede wszystkim do warunków równowagi termodynamicznej. W związku z tym w danym stopie przemiany fazowe lub struktury obserwowane w wyniku procesu technologicznego mogą się różnić albo mogą w ogóle nie występować na wykresie fazowym [3, 5].

Wiele wyrobów metalowych kształtowanych w trakcie procesów odkształceniowych, także odlewów oraz elementów otrzymanych w procesie metalurgii proszków obrabia się cieplnie [3]. W typowej obróbce cieplnej obrabiany element jest nagrzewany do danej temperatury, wytrzymywany w niej i chłodzony z regulowaną szybkością, a często również nagrzewany ponownie do temperatury pośredniej. W celu uniknięcia przemian, podczas których tworzą się produkty o małej wytrzymałości, stosuje się także bardzo szybkie chłodzenie z wysokiej temperatury. Do umocnienia wyrobów stalowych wykorzystuje się często przemianę martenzytyczną (proces hartowania stali). Natomiast niektóre stopy metali nieżelaznych, a szczególnie stopy Al, umacnia się wydzieleniowo (umacnianie/ utwardzanie wydzieleniowe) – rys. 2.26.

¹² Wykresy fazowe stopów wieloskładnikowych obrazują skład fazowy materiału w zależności od stężenia i temperatury, gdy jest on w stanie równowagi termodynamicznej. Umożliwiają one określenie tworzących się w stopach mikrostruktur oraz zachodzących zmian mikrostruktury o danym składzie chemicznym pod wpływem zmiany temperatury.

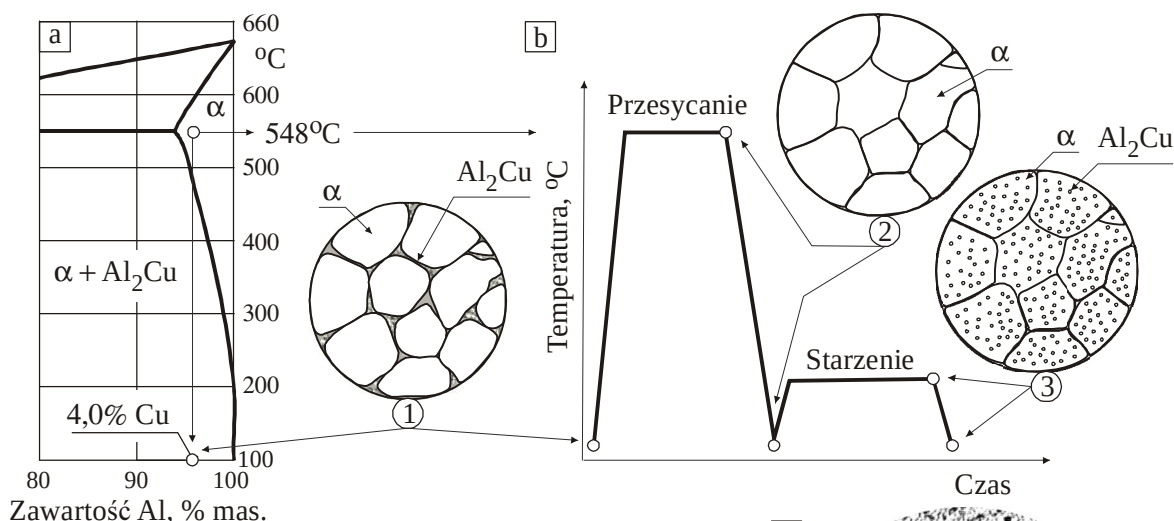


Rys. 2.25. Część dwuskładnikowego wykresu fazowego Cu-Sn (a) oraz wpływ zawartości cyny na właściwości mechaniczne brązu otrzymanego po powolnym chłodzeniu (b)

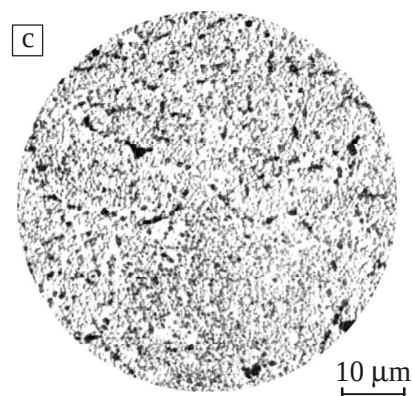
W wyniku procesu umocnienia stopu AlCu4 otrzymuje się dwufazową mikrostrukturę – bardzo drobne wydzielения cząstek Al_2Cu wewnątrz ziarn (mikrostruktura 3 – rys. 2.26b oraz rys. 2.26c). Tak ukształtowana mikrostruktura zapewnia materiałowi jego optymalne właściwości: dobrą wytrzymałość, twardość i ciągliwość. We wcześniejszych etapach obróbki cieplnej można otrzymać materiał:

- o większej wytrzymałości i twardości, ale o minimalnej ciągliwości (mikrostruktura 1 – rys. 2.26b);
- o niewielkiej wytrzymałości i twardości, ale znacznej ciągliwości (mikrostruktura 2 – rys. 2.26b).

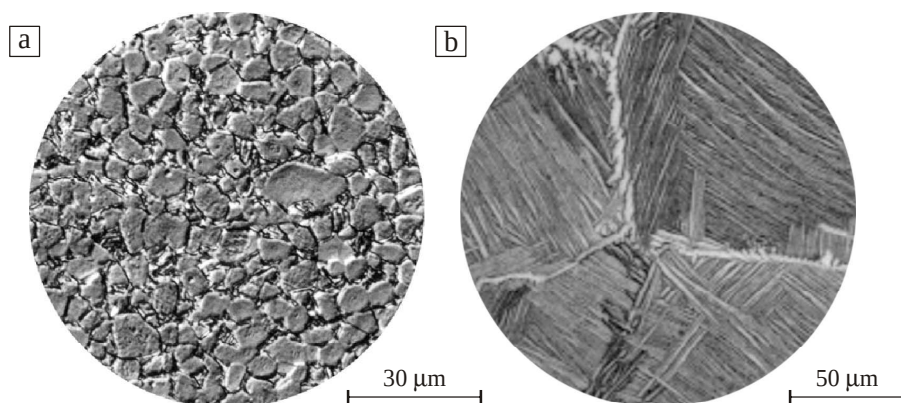
Obróbka cieplna pozwala na kształtowanie mikrostruktury stopu, mając na uwadze nie tylko jego podstawowe właściwości mechaniczne. Gdy jest on przeznaczony na elementy maszyn eksploatowanych w szczególnie trudnych warunkach, ważne są też jego inne właściwości. Przykładem takiego stopu jest dwufazowy stop tytanu Ti6Al4V stosowany na elementy lotniczych silników turbinowych (rys. 2.27). Jego mikrostruktura równoosiowa (rys. 2.27a) gwarantuje dobrą wytrzymałość na rozciąganie i ciągliwość. Natomiast mikrostruktura płytowa (rys. 2.27b) ma wyższą wytrzymałość na pękanie, a także wyższą odporność na propagację pęknięć oraz utlenianie i korozję [24].



- ① – dwufazowa ($\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$) mikrostruktura stopu przy powolnym chłodzeniu z temperatury 548°C
- ② – jednofazowa (α) mikrostruktura stopu po wygrzewaniu i z rozpuszczeniem cząstek Al_2Cu w osnowie w temperaturze 548°C oraz po szybkim oziębieniu stopu do temperatury pokojowej
- ③ – dwufazowa ($\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$) mikrostruktura stopu po wydzieleniu cząstek Al_2Cu z osnowy w wyniku starzenia



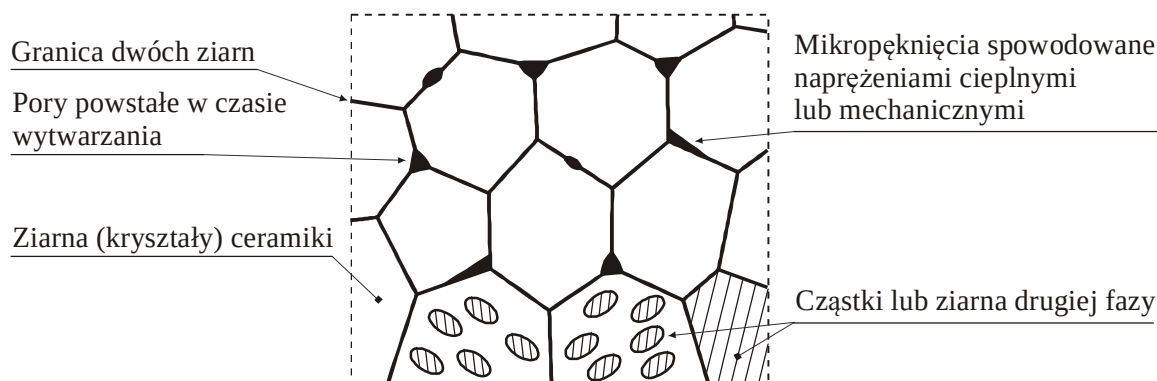
Rys. 2.26. Część dwuskładowego wykresu fazowego Al-Cu od strony Al (a), schemat obróbki cieplnej powodującej umocnienie wydzieleniowe stopu AlCu4 i obrazy mikrostruktury tego stopu w różnych stanach technologicznych (b); wg [3] oraz mikrostruktura stopu aluminium AlCu4MgSi po przesyceniu i starzeniu w temperaturze 350°C (c); wg [18]. Na granicach i wewnątrz ziarn występują wydzielania globularne cząstek Al_2Cu oraz zanieczyszczeń fazą Cu_2FeAl (czarne większe wydzielania)



Rys. 2.27. Mikrostruktura dwufazowego stopu tytanu Ti6Al4V; wg [24]: a) równoosiowa (globularna) – wyżarzanie 980°C przez 3 godz. z następnym chłodzeniem z piecem, b) płytkowa – wyżarzanie 980°C przez 3 godz. i chłodzenie w powietrzu

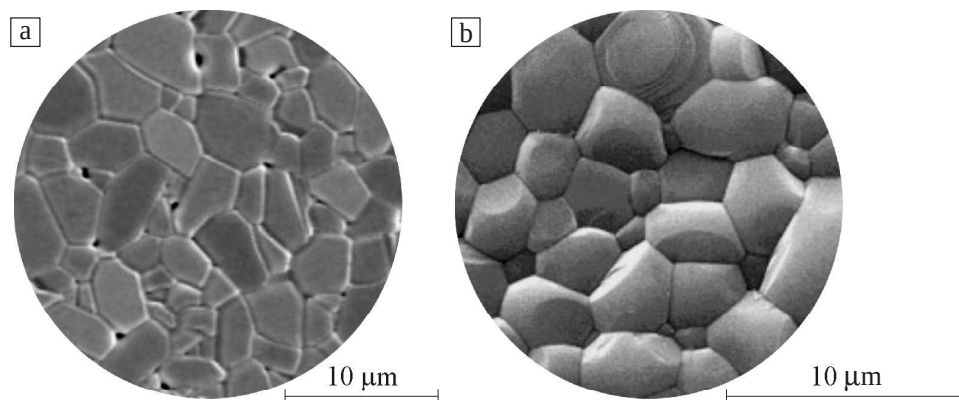
Mikrostruktura ceramiki powstaje w innych warunkach technologicznych niż w metalach i ich stopach. Tworzy się w wyniku spiekania proszków (patrz podrozdziały 3.3 i 5.3). Technologia wytwarzania sprawia, że w krystalicznych materiałach ceramicznych granice ziarn, w porównaniu z materiałami metalicznymi, są względnie mniej równowagowe i zawierają

więcej zanieczyszczeń. W ich mikrostrukturze są też obecne pory i mikropęknięcia (rys. 2.28). Są one efektem ubocznym procesu technologicznego i/ lub różnic rozszerzalności cieplnej pomiędzy ziarnami. Są też źródłem podstawowej wady tej grupy materiałów – kruchego pęknięcia w warunkach obciążenia mechanicznego lub cieplnego. Odporność na pęknięcie można jednak podwyższyć dwoma sposobami. Pierwszy polega na zmniejszeniu wymiarów naturalnych defektów poprzez doskonalenie procesu technologicznego, drugi – na użyciu proszków o mniejszych wymiarach, nawet nanometrycznych (wymiały pęknięć zazwyczaj odpowiadają wymiarom cząstek proszku) [25–27].



Rys. 2.28. Model mikrostruktury ceramiki polikrystalicznej; wg [28]

Materiały ceramiczne mają najczęściej strukturę polikrystaliczną (rys. 2.28 i 2.29).



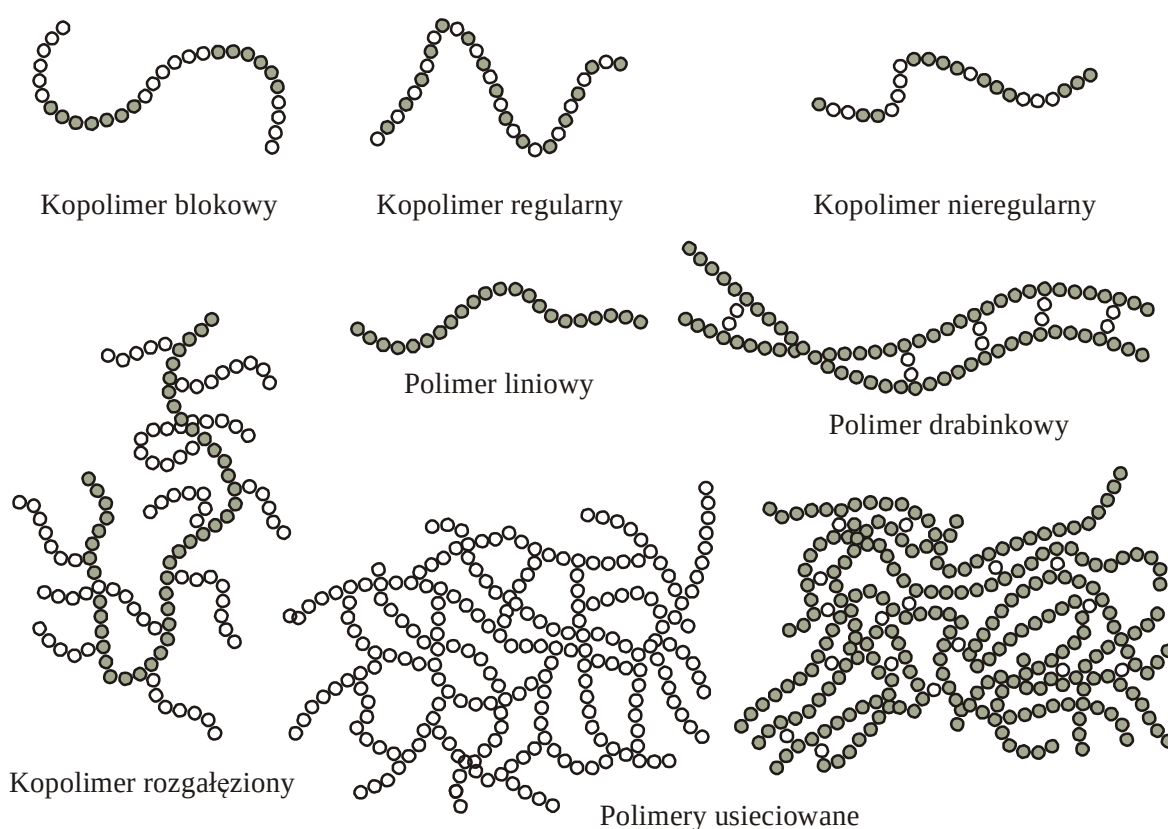
Rys. 2.29. Mikrostruktura ceramiki: a) jednofazowa – ziarna Al_2O_3 [29], b) dwufazowa – ziarna Si_3N_4 i AlN ; wg [30]

Podgrupą ceramiek o strukturze amorficznej są szkła. Natomiast miejsce pośrednie, także ze względu na właściwości, zajmują dewitryfikaty – ceramiki szklano-krystaliczne.

Ze względu na typ wiązań międzyatomowych wyróżnia się ceramiki o wiązaniach głównie jonowych lub kowalencyjnych. Typowo jonowe ceramiki, o najprostszym wzorze chemicznym, są związkami metali z niemetalami, na przykład chlorek ceszu CsCl , chlorek sodu NaCl , fluoryt CaF_2 (rys. 2.8), tlenek magnezu MgO , tlenek aluminium Al_2O_3 i tlenek cyrkonu ZrO_2 . Ceramiki kowalencyjne są związkami dwóch niemetałów, na przykład SiO_2 (rys. 2.2a), lub czystymi pierwiastkami, na przykład diament (rys. 2.12b) czy krzem.

Struktura polimerów jest zupełnie inna niż metali i ich stopów oraz ceramiek. Polimery są łańcuchowymi makrocząsteczkami (rys. 2.30), których ogniwami są identyczne mery, zbudowane z przestrzennie ułożonych grup atomów węgla i innych niemetalicznych pierwiastków. Polimer, gdy jego cząstki składają się z więcej niż jednego typu merów (patrz rys. 2.30 – kolory biały i szary oznaczają różne mery), nazywa się kopolimerem [25, 31, 32].

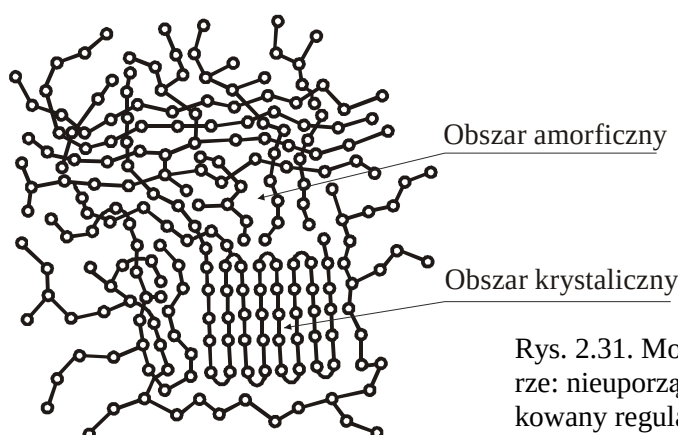
Pomiędzy atomami merów, które łatwo wzajemnie uwspólniają pary elektronów, tworzą się silne wiązania kowalencyjne. Ponieważ każdy elektron walencyjny zostaje związany z określoną parą atomów w obrębie makrocząsteczki (łańcucha merów) i ponieważ jej ładunek elektryczny jest praktycznie zrównoważony, poszczególne makrocząsteczki związane mogą być ze sobą jedynie znacznie słabszymi oddziaływaniami wtórnymi, chociaż można doprowadzić także do utworzenia między łańcuchami dodatkowych silnych połączeń atomowych (tzw. usieciowanie – patrz rys. 2.30).



Rys. 2.30. Schemat budowy polimerów; wg [25]

Giętka struktura wzajemnie słabo powiązanych elastycznych makrocząsteczek łatwo przechodzi pod wpływem temperatury w stan lepki. Polimery wykazujące tę cechę nazywamy polimerami termoplastycznymi – proces nadawania kształtu nie powoduje zmiany ich właściwości. Usieciowanie polimeru doprowadza do nieodwracalnego wzrostu sztywności (tzw. polimery termoutwardzalne). Ta grupa polimerów nabywa zatem swoje właściwości w operacji, która jednocześnie musi być związana z nadaniem im kształtu. Ponieważ zarówno budowa polimeru, jak i stopień usieciowania oraz krystalizacji mogą być kontrolowane w bardzo szerokim zakresie, stwarza to możliwości uzyskiwania materiałów o różnorodnych wymaganych właściwościach [25, 31].

Długość łańcucha polimeru zmienia się od 1 do 10 μm ; łańcuchy są na ogół silnie skłębione i zwykle przypadkowo ułożone w przestrzeni, co powoduje, że mają zwykle strukturę amorficzną. Można też doprowadzić do utworzenia polimerów, w których mery tworzą łańcuchy rozmieszczone w przestrzeni w sposób uporządkowany, nadając materiałowi trójwymiarową strukturę krystaliczną. Wtedy obserwuje się ciasne ułożenie łańcuchów makrocząsteczek, zazwyczaj wyprostowanych (rys. 2.31), chociaż spotyka się także ich spiralny układ [30].



Rys. 2.31. Model ułożenia makrocząsteczek w polimerze: nieuporządkowany – obszar amorficzny, uporządkowany regularnie – obszar krystaliczny; wg [33]

Przedstawiony opis struktury trzech grup materiałów inżynierskich (metali i ich stopów, ceramik i polimerów) wskazuje, że można, a nawet wręcz należy nią (strukturą) sterować w celu zwiększenia przydatności wykonywanych z nich wyrobów. Właściwości materiałów obecnie dostępnych (tab. 2.5) – pochodzących z tych trzech grup – spełniają większość wymagań i mogą być użyte do wykonywania wyrobów powszechnie stosowanych w życiu codziennym i technice. Pozwalają też na zastępowanie jednych materiałów drugimi, gdy na przykład zamiarem jest obniżenie kosztów wytwarzania i/ lub eksploatacji wyrobu.

Podobieństwo właściwości w obrębie jednej grupy materiałów umożliwia ich ogólne scharakteryzowanie, a zatem też wskazanie podstawowych podobieństw i różnic pomiędzy właściwościami poszczególnych grup materiałów [3, 12].

Metale i stopy. Mają dobrą przewodność elektryczną i cieplną. Charakteryzują się dużą sztywnością, ciągliwością i odpornością na pękanie. Czyste metale mają małą wytrzymałość mechaniczną, natomiast stopy – względnie dużą, a niektóre nawet bardzo dużą, dlatego stanowią obecnie podstawowy materiał konstrukcyjny. Niedostatkami metali jest ich mała odporność chemiczna, a przez to łatwość ulegania korozji. Tę wadę metali można zdecydowanie poprawić, wprowadzając do nich odpowiednie dodatki stopowe, otrzymując tzw. stopy odporne na korozję.

Ceramiki. Charakteryzują się małą przewodnością elektryczną i cieplną. Są sztywne, twarde i odporne na ścieranie. Mają dobrą odporność na korozję i są obojętne chemicznie. Ich wysoka temperatura topnienia (zwykle powyżej 2000°C) sprawia, że mogą być eksploatowane w znacznie wyższej temperaturze niż metale i ich stopy, nawet do 1750°C, dlatego są między innymi bardzo dobrymi materiałami ogniotrwałymi. Mają też mniejszą gęstość niż metale, ponieważ zbudowane są w większości z pierwiastków lekkich (Al, Si, C, O). Ich wytrzymałość, a szczególnie zdolność do przenoszenia obciążeń ściskających, jest dość dobra, ale

jednak ciągliwość i odporność na pękanie są bardzo małe. Z tego powodu projektowanie wykorzystania ceramiki jest znacznie trudniejsze niż w przypadku metali.

Tabela 2.5. Typowe właściwości^a poszczególnych grup materiałów inżynierskich [27]

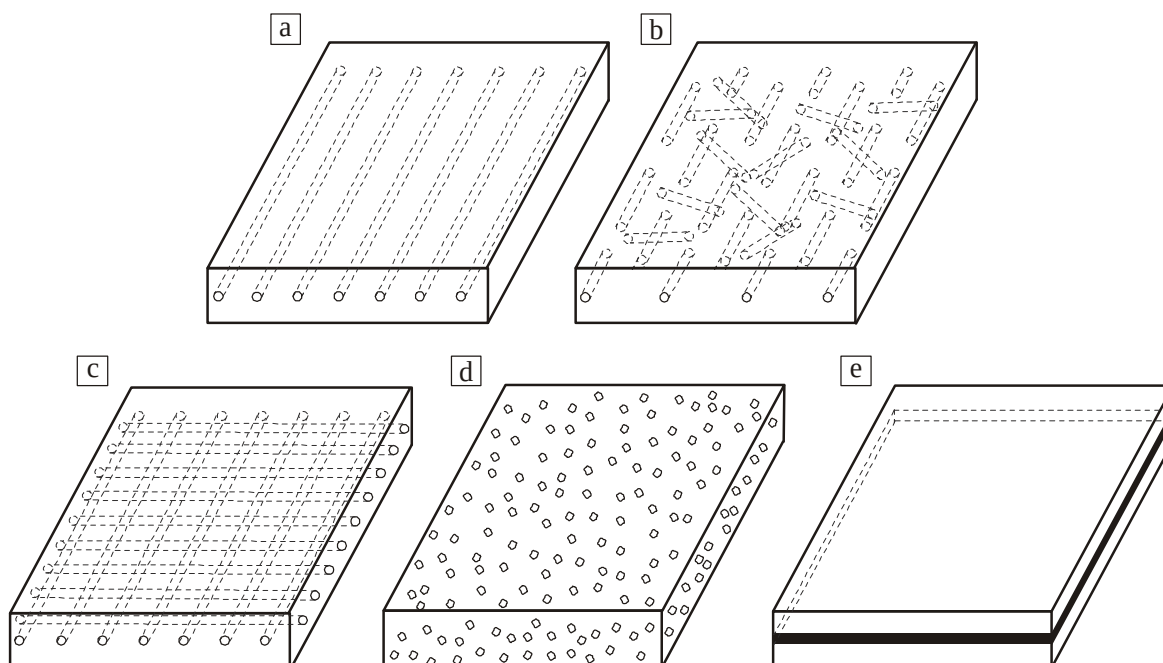
Właściwości	Metale i ich stopy	Polimery	Ceramiki
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	100–1500	1–100	100–900
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	100–1500	–	1000–5000
Odporność na kruche pękanie, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$	10–30	2–8	1–10
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	4–40	2 1000 elastomery	1
Gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2000–20 000	1000–2500	1000–14000
Przewodność cieplna, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	50–350	Niskie	2–100, 600–3000 grafit i nanorurki
Rozszerzalność cieplna, $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	7–19	100	2–11
Maksymalna temperatura zastosowania, °C	900	250	1400–1720
Odporność na korozję wysokotemperaturową	niska/ średnia	niska	wysoka
Przewodnictwo elektryczne	wysokie	niskie	niskie
Przezroczystość w świetle widzialnym	nieprzezroczyste	nieprzezroczyste/ przezroczyste	nieprzezroczyste/ przezroczyste
^a Podstawowe właściwości materiałów omówiono w rozdziale 4			

Polimery. Mają małą przewodność elektryczną i cieplną. Ich podstawową zaletą są: mała gęstość, mały współczynnik tarcia, łatwość nadawania skomplikowanych kształtów i estetycznej powierzchni (bez konieczności stosowania obróbki wykańczającej). Zwykle polimery termoplastyczne charakteryzują się dobrą ciągliwością, formowalnością i odpornością na obciążenia dynamiczne, natomiast ciągliwość polimerów termoutwardzalnych jest znacznie gorsza. Ogólnie polimery cechują się małą sztywnością (ok. 50 razy mniejszą niż metale) oraz niską temperaturą topnienia. Konsekwencją tego są duże odkształcenia sprężyste oraz pełzanie w temperaturze otoczenia, co oznacza, że obciążony wyrób polimerowy jest podatny na trwałą zmianę swoich wymiarów z upływem czasu. Również ich właściwości zmieniają się szybko wraz z temperaturą w pobliżu temperatury pokojowej – niektóre polimery ciągliwe w 20°C mogą być kruche już w 0°C.

Kompozyty. Są czwartą grupą materiałów inżynierskich (rys. 1.47), których zadaniem jest sprostanie tym wymaganiom konstruktorów, których nie zaspokajają właściwości wyżej wymienionych klasycznych materiałów. Można przyjąć, że są one makroskopowo-monoli-

tycznymi materiałami utworzonymi sztucznie z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach. Z założenia kompozyt ma mieć właściwości lepsze i/ lub nowe w porównaniu z jego komponentami, wziętymi osobno lub wynikającymi z prostego sumowania tych właściwości. Innymi słowy, łączenie komponentów w kompozytach pozwala na otrzymanie materiału o właściwościach niemożliwych do uzyskania w którymkolwiek z materiałów składowych.

W budowie wewnętrznej kompozytów wyróżnia się zatem co najmniej dwa składniki/ komponenty – fazę zbrojącą/ umacniającą oraz otaczającą ją osnowę (rys. 2.32). Zarówno osnowa, jak i faza zbrojąca mogą być metalami i ich stopami, ceramikami oraz polimerami.



Rys. 2.32. Modele budowy kompozytu uwzględniające kształt i wymiary komponentu zbrojącego/ umacniającego; wg [21, 34]. Kompozyty zbrojone: a) włóknem ciągłym, b) włóknem krótkim (ciętym), c) wyrobami z włókien (siatką, tkaniną, matą itp.), d) cząstkami, e) warstwowo

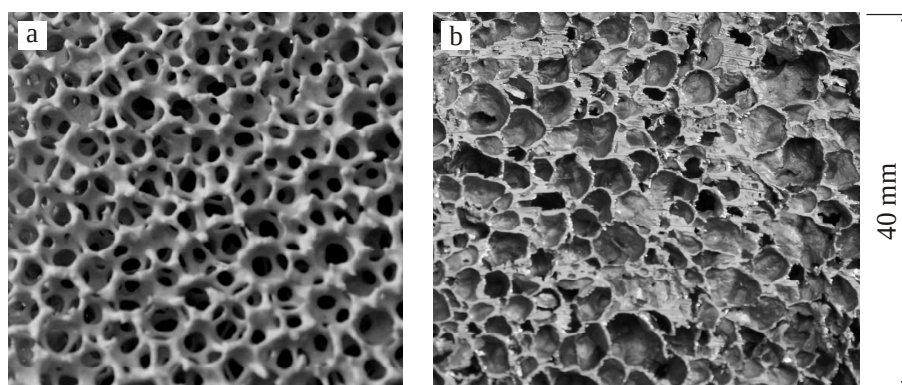
Użycie kompozytów w miejsce materiałów tradycyjnych nie zawsze oznacza, że wszystkie ich właściwości są lepsze. Dowodzą tego porównania właściwości kompozytów polimerowych wzmocnianych włóknami ciągłymi z właściwościami stali i stopów aluminium (tab. 2.6) dotyczące trzech grup materiałów uznawanych za podstawowe materiały konstrukcyjne w lotnictwie, motoryzacji, a także szkutnictwie. O znaczącym udziale kompozytów włókniстых w tych konstrukcjach (najnowsze samoloty pasażerskie składają się w ok. 50% masy z kompozytów polimerowych z włóknami węglowymi) decyduje ich duża wytrzymałość właściwa, tj. duży iloraz wytrzymałości do gęstości (R_m/ρ – zob. tab. 2.6), nieosiągnana w pozostałych materiałach.

Znaczącą wadą materiałów kompozytowych jest fakt, że są one z reguły drogie, a także zwykle trudne w obróbce i łączeniu, co – pomimo wyjątkowych właściwości – znacznie ogranicza ich powszechne zastosowanie. Należy jednak zaznaczyć, że koszt wytwarzania nie dla wszystkich wyrobów jest najistotniejszym kryterium w doborze materiału. W przypadku sprzętu sportowego czy części samolotu kryteriami są jego właściwości użytkowe.

Tabela 2.6. Właściwości niektórych kompozytów polimerowych włóknistych i stopów; wg [27]

Materiał	Gęstość ρ , kg/m ³	Moduł Younga E , GPa	Wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	Odporność na kruche pękanie K_{Ic} , MPa·m ^{-1/2}	R_m/ρ
Kompozyty ^a					
1. Polistyren wzmocniony włóknami szklanymi (50% obj.)	2000	48	1240	42–60	620
2. Żywica epoksydowa wzmocniona włóknami węglowymi (58% obj.)	1500	189	1050	32–45	700
3. Żywica epoksydowa wzmocniona włóknami Kevlar (60% obj.)	1400	76	1240	–	886
1. Stal wysokowytrzymała	7800	207	1000	100	128
2. Stop Al	2800	71	500	28	179
^a Właściwości mechaniczne dotyczą obciążenia równoległego do osi włókien					

We współczesnej technice coraz szersze zastosowanie znajdują także materiały porowate (rys. 2.33): metale porowate, ceramiki porowate, polimery porowate, kompozyty porowate. Ich duża sztywność względna i mała gęstość, duża wytrzymałość na ściskanie i duża zdolność absorpcji energii odkształcenia sprawiają, że stosowane są jako materiały konstrukcyjne w izolatorach, tłumikach hałasu i drgan, opakowaniach oraz filtrach.



Rys. 2.33. Makrostruktura materiałów porowatych: a) filtr ceramiczny, b) piana metaliczna

Na przykład w grupie materiałów ceramicznych wyróżnia się następujące materiały porowate [27]:

- materiały komórkowe, które zawierają pory kanalikowe o małym rozrzucie średnic w przedziale od 10 nm do dziesiątek mikrometra;
- materiały piankowe, w których utworzono wysoki udział objętościowy częściowo połączonych izometrycznych porów (ok. 0,7 i więcej). Do tej grupy należą także aerozele, w których ciekły składnik zastępuje się gazem;
- sita molekularne, w których występują – zazwyczaj połączone z sobą – pustki o wymiarach rzędu ułamka nanometra.

2.3. Badania budowy wewnętrznej materiałów

Między technologią wytwarzania materiału i jego mikrostrukturą, z jednej strony, a mikrostrukturą, właściwościami oraz zachowaniem materiałów, z drugiej strony, występują złożone związki, stanowiące jeden z głównych przedmiotów zainteresowania nauki o materiałach i inżynierii materiałowej. Wynika to stąd, że w celu zmodyfikowania właściwości materiałów należy nie tylko odpowiednio ukształtować jego budowę fazową, ale trzeba również dokonać nieraz bardzo subtelnych zmian w jego mikrostrukturze, co można osiągnąć poprzez zabiegi technologiczne na materiale. Niejednokrotnie jednak zdarza się, że zarówno budowa fazowa, jak i mikrostruktura materiału ulegają istotnym zmianom pod wpływem warunków, w jakich się znajdują podczas pracy urządzenia, którego część stanowią. W obydwu przypadkach zmiany strukturalne prowadzą do zmiany charakterystyki materiału. Zależności te mają ogromne znaczenie praktyczne i dlatego taką wagę przykładają się do znajomości różnych metod badania struktury materiału oraz ich doskonalenia [25].

Informacje o strukturze materiałów – ich budowie wewnętrznej – można uzyskać, analizując wyniki wielu różnorodnych metod badawczych. Pozwalają one zarówno na jakościowy, jak i ilościowy opis budowy materiałów. Podstawowymi parametrami ją opisującymi są: skład chemiczny, struktura krystaliczna i mikrostruktura [3, 35, 36].

Na potrzeby prac badawczych i praktyki inżynierskiej wykorzystuje się przede wszystkim wyniki badań opisujących mikrostrukturę materiałów, której badanie wymaga odpowiedniej aparatury¹³. Gdy badany obszar jest większy od 1 μm , stosuje się mikroskopię świetlną. W mniejszej skali, ale również, gdy określa się skład chemiczny mikroobszarów, bada się mikrostrukturę z użyciem mikroskopu elektronowego transmisyjnego i/ lub skaningowego. Dla identyfikacji struktury krystalicznej poszczególnych składników mikrostruktury jest niezbędne zastosowanie metod:

- dyfrakcji promieni rentgenowskich; wtedy w badaniach jest stosowany dyfraktometr rentgenowski;
- dyfrakcji wiązki elektronów (mikroskopu elektronowego).

Natomiast precyzyjne badania właściwości powierzchni materiału umożliwia badanie za pomocą mikroskopu ze skanującą sondą.

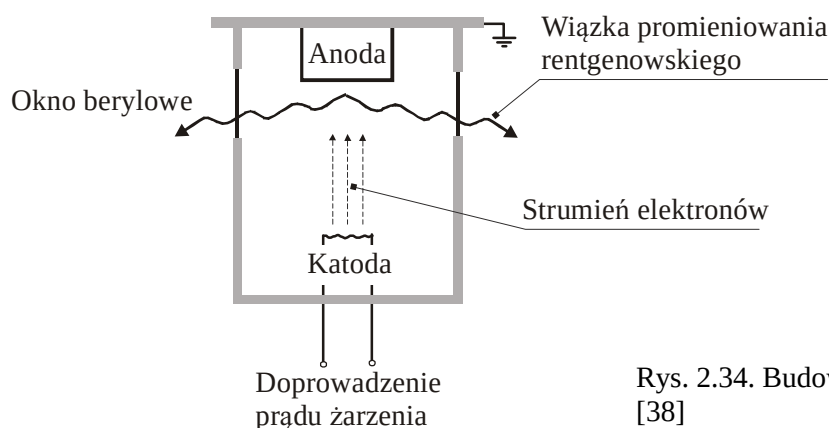
2.3.1. Rentgenowska analiza strukturalna

Rentgenowska analiza strukturalna jest podstawową techniką umożliwiającą badania materiałów krystalicznych, szeroko stosowaną w dziedzinie fizyki ciała stałego, krystalografii oraz badań materiałowych [35, 37]. Podstawą tej metody było założenie, że selektywne interferencyjne odbicie promieni rentgenowskich od określonych płaszczyzn sieciowych kryształu powoduje wystąpienie na pewnych kierunkach wzmocnionych promieni wtórnych. Autorami tego stwierdzenia (z 1913 r.) byli niezależnie: Anglicy – ojciec i syn – Sir William Henry Bragg (1862–1942) i Sir William Lawrence Bragg (1890–1971) oraz Rosjanin Gieorgij (Jurij) Wulf (1863–1925) uważani za współtwórców podstaw analizy rentgenostrukturalnej. Anglicy

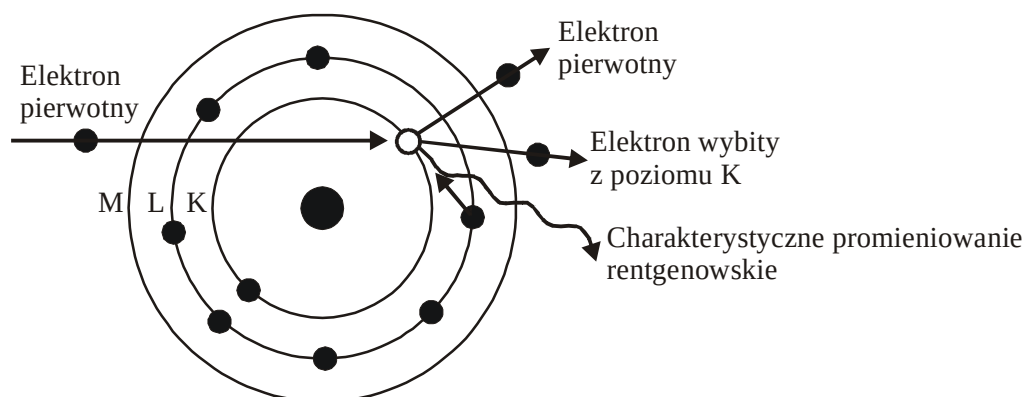
¹³ Aparatura badawcza zaprezentowana w tym podrozdziale stanowi wyposażenie Zakładu Metaloznawstwa i Odlewnictwa IIM ZUT w Szczecinie [38].

zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w 1915 roku za wykorzystanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego do badania struktury kryształów.

Promieniowanie rentgenowskie¹⁴ jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali od 0,1 do 100 Å. Uzyskuje się je w lampie rentgenowskiej (rys. 2.34), która składa się z katody i anody, między którymi przyłożone jest pole elektryczne o odpowiednio dużym natężeniu. Katodą jest zwykle gorące włókno wolframowe. Natomiast anoda może być: miedziana, kobaltowa, chromowa żelazna lub molibdenowa. Promieniowanie powstaje w lampie wtedy, gdy rozpędzone w polu elektrycznym elektrony zostają w swoim biegu zahamowane przez anodę. Widmo tego promieniowania składa się zawsze z widma ciągłego, którego długość fali jest determinowana stratą energii elektronu podczas wyhamowywania na anodzie, oraz z widma charakterystycznego (rys. 2.35 i 2.36) powstającego w wyniku przechodzenia elektronów w atomach anody z wyższych poziomów na niższe, opuszczone przez elektrony wzbudzone elektronami emitowanymi z katody. Powstające promieniowanie rozchodzi się we wszystkich kierunkach. Wykorzystuje się tylko tę jego część, która wychodzi przez okna w obudowie lampy (rys. 2.34).



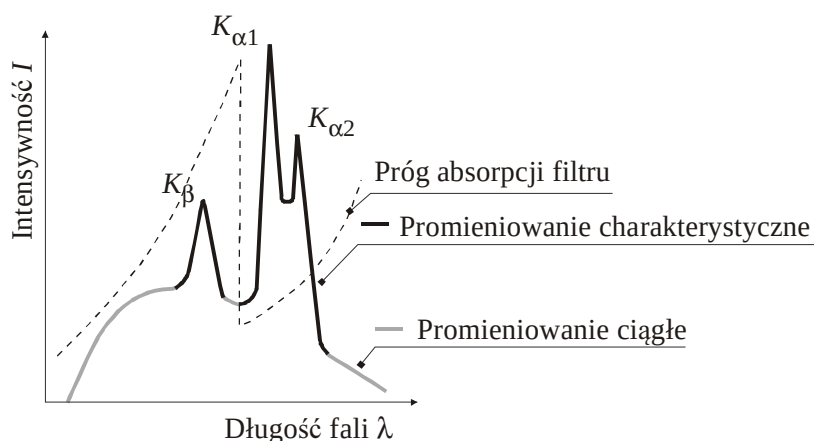
Rys. 2.34. Budowa lampy rentgenowskiej; wg [38]



Rys. 2.35. Emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego atomu; wg [37]

¹⁴ Odkrywcą tych promieni (w krajach anglosaskich nazywanych promieniami X) był Niemiec Wilhelm Konrad Roentgen (1845–1923) w 1895 roku; dzisiaj noszą one jego imię. Za swoje odkrycie otrzymał jako pierwszy w dziedzinie fizyki Nagrodę Nobla w 1901 roku. Odkryte przez niego promieniowanie stosowane jest do dziś w nauce do poznania struktury dziesiątków tysięcy kryształów i makrocząsteczek.

W badaniach dyfrakcyjnych jest stosowane promieniowanie monochromatyczne, otrzymane w wyniku zastosowania filtra (rys. 2.36) przepuszczającego tylko promieniowanie charakterystyczne K_α , z całego spektrum promieniowania emitowanego przez lampę rentgenowską. Jako filtry stosuje się folie metalowe lub sprasowane płytki metali dobrane tak, aby ich próg absorpcji leżał pomiędzy promieniowaniem K_α a K_β (rys. 2.36). Filtry nie powodują całkowitej monochmatyzacji, gdyż promieniowanie K_α składa się z dubletu $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ (rys. 2.36). Aby rozdzielić te linie, można stosować drugi filtr, którego próg absorpcji mieści się pomiędzy tymi liniami. Ze względu na duże straty w natężeniu promieniowania linii $K_{\alpha 1}$ używany jest on w szczególnych przypadkach.



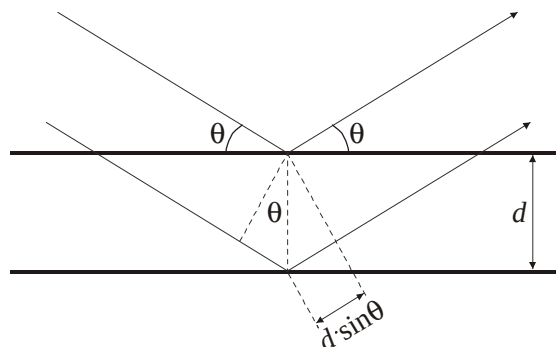
Rys. 2.36. Widmo rentgenowskie charakterystyczne i ciągłe molibdenu, emitowane przy napięciu 35 kV; wg [37]

Podczas przejścia promieniowania rentgenowskiego przez materię (w omawianym przypadku przez badaną próbkę) następuje zmniejszenie jego natężenia [37]. Jest ono wynikiem zjawisk fizycznych, spośród których najistotniejsze są:

- absorpcja promieniowania; energia związana z kwantami promieniowania jest pochłaniana przez elektrony powłok wewnętrznych. Atomy o większej gęstości absorbują promieniowanie w większym stopniu niż o mniejszej gęstości;
- fluorescencja rentgenowska – emisja fotonów wtórnego promieniowania rentgenowskiego; charakterystyczne fotony emitowanego promieniowania umożliwiają wykonanie analizy chemicznej;
- rozproszenie; na skutek padających promieni rentgenowskich elektrony zaczynają drgać i emitować fotony promieniowania (rozpraszanie spójne, inaczej: koherentne oraz niekoherentne).

W rentgenowskiej analizie strukturalnej najważniejszym efektem przejścia promieniowania przez próbkę jest jego dyfrakcja – wiązka promieni ulega ugięciu na elektronach i atomach sieci krystalicznej, w wyniku czego następuje zmiana kierunku rozchodzenia się fal. Dyfrakcja zachodzi w przypadku ciał o strukturze krystalicznej. Przez atomy sieci krystalicznej można poprowadzić wiele różnych, wzajemnie równoległych, grup płaszczyzn krystalograficznych. Każda płaszczyzna atomów zgodnie z prawami optyki geometrycznej (kąt odbicia równy jest kątowi padania) stanowi dla promieni rentgenowskich rodzaj półprzepuszczalnego zwierciadła, które częściowo odbija promienie (rys. 2.37). Ponieważ badane materiały są zwykle polikrystaliczne lub w postaci proszku, w obydwu przypadkach w próbce jest bardzo

wiele ziarn o względnie losowej orientacji. Dlatego zawsze jest wystarczająca liczba ziarn z płaszczyznami atomowymi równoległymi do powierzchni próbki.



Rys. 2.37. Interferencyjne odbicie monochromatycznej wiązki równoległych promieni rentgenowskich od dwóch płaszczyzn atomowych

Odbicie promieni rentgenowskich (o długościach fali porównywalnych z odległościami międzyatomowymi) od pojedynczej płaszczyzny atomów jest za słabe, aby mogło zostać zaobserwowane doświadczalnie. Jednak gdy odbicia od 2, 3 i kilkuset następnych równoległych płaszczyzn krystalograficznych (głębokość wnikania promieniowania zależy od rodzaju badanej próbki) nałożą się na siebie, sumaryczna fala odbita będzie na tyle silna, że spowoduje wyraźnie mierzalny efekt, nazywany często odbiciem interferencyjnym lub odbiciem Bragga. [35, 37].

Zgodnie z prawem Bragga–Wulfa (z 1913 r.), aby to odbicie mogło nastąpić, musi być spełniony warunek:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \times \sin\theta$$

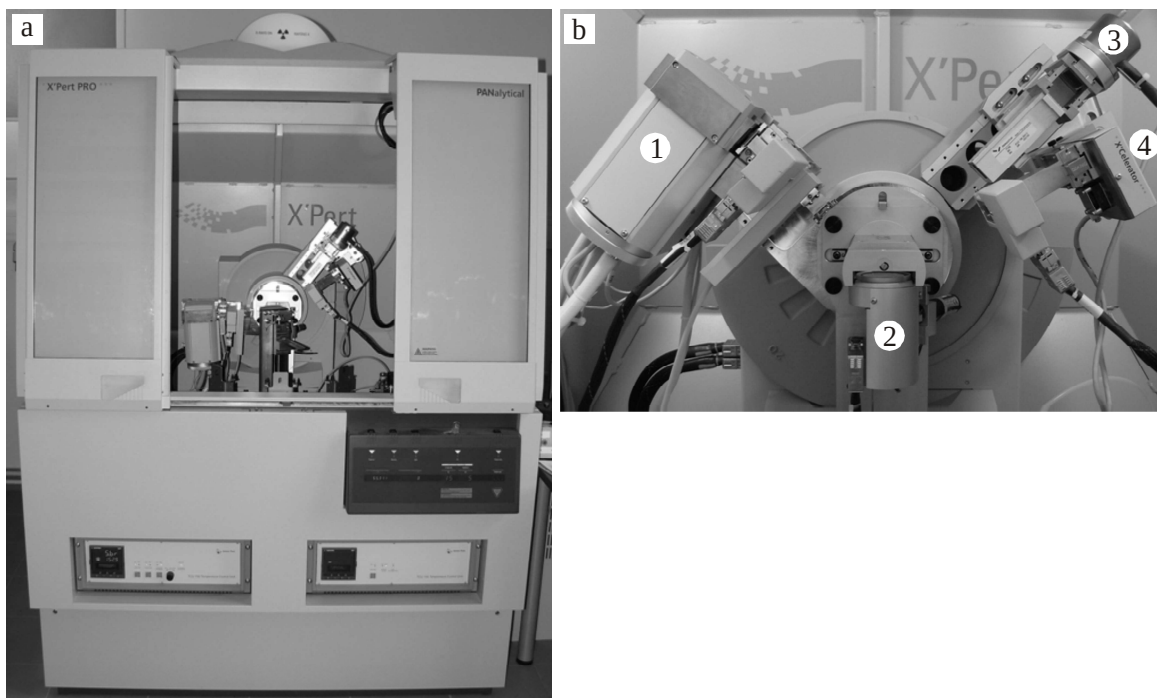
gdzie: n – liczba całkowita, λ – długość fali, d_{hkl} – odległość między płaszczyznami krystalograficznymi $\{hkl\}$, θ – kąt dyfrakcji (kąt Bragga).

To równanie jest podstawowym równaniem stosowanym w rentgenograficznej analizie strukturalnej kryształu. Jeżeli jest znana długość fali promieni rentgenowskich λ , to po określeniu wartości kąta θ (rys. 2.37) można obliczyć odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} lub odwrotnie – znając wartość d_{hkl} i kąta θ , można obliczyć długość fali λ (spektroskopia rentgenowska).

Rentgenowską analizę strukturalną wykonuje się z użyciem dyfraktometru – rys. 2.38.

Dyfraktometr X’Pert PRO umożliwia:

- wykonanie analizy jakościowej i ilościowej;
- wykonanie wskaźnikowania oraz określenie parametrów sieci krystalicznej;
- określenie struktury krystalicznej;
- określenie średniej wielkości ziarn/ krystalitów;
- określenie wartości naprężeń występujących w badanej próbce;
- określenie tekstury (uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej);
- wykonanie reflektometrii – obliczenia grubości, chropowatości oraz gęstości cienkich warstw;
- analizę przemian fazowych w temperaturze od -193 do 240°C (próżnia lub gazy obojętne) oraz od temperatury pokojowej do 900°C (gazy reakcyjne).



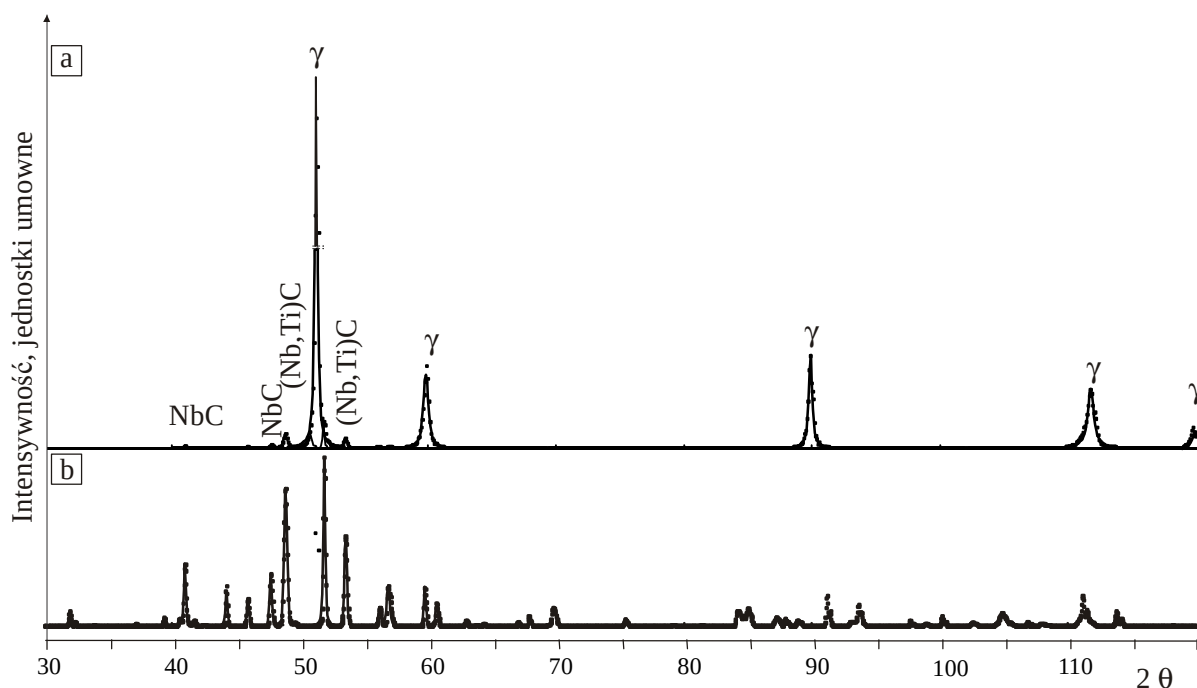
Rys. 2.38. Dyfraktometr X'Pert PRO firmy PANalytical; wg [38]: a) widok ogólny, b) goniometr dyfraktometru: 1 – źródło promieniowania: lampy z anodą $\text{Cu-K}\alpha$ oraz $\text{Co-K}\alpha$, 2 – podajnik na 45 próbek i stolik obrotowy, 3 i 4 – detektor proporcjonalny oraz paskowy X'Celerator

Zasada działania dyfraktometru (rys. 2.38) polega na jednoczesnym, zsynchronizowanym, obrocie próbki o kąt θ i układu rejestrującego o kąt 2θ . Dla każdego położenia kąтового rejestrowany jest kąt 2θ oraz odpowiadające mu natężenie odbitego od próbki promieniowania. Współczesny dyfraktometr jest z reguły sterowany przez mikroprocesor, a odpowiedni program komputerowy nie tylko umożliwia określenie szybkości obrotu ramienia z licznikiem i czasu zliczania impulsów w każdym położeniu, ale też wyświetla zapis/ dyfraktogram – rys. 2.39, 2.40b oraz 2.41b i c (wykres pokazujący położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych – linii dyfrakcyjnych – pochodzących od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych) – na ekranie monitora i porównuje go z bazą danych w celu zidentyfikowania faz krystalicznych (analiza fazowa). Dane do porównań pochodzą z bazy danych ICDD (ang. International Centre for Diffraction Data). Inne programy komputerowe umożliwiają także wykonanie innych analiz materiałowych – patrz możliwości badawcze dyfraktometru X'Pert PRO.

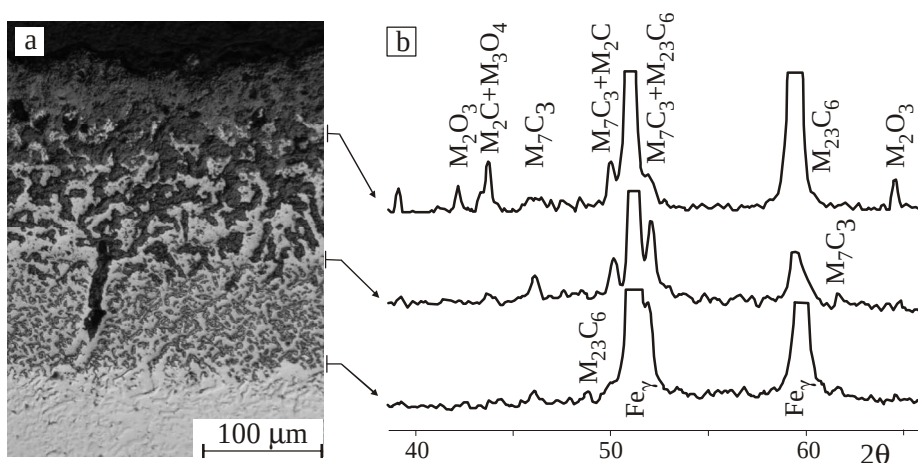
W badaniach stosuje się próbki o niewielkich rozmiarach – zarówno lite (np. zgłady metalograficzne), jak i proszkowe. W drugim przypadku próbka ma postać proszku, który umieszcza się w specjalnej kuwecie i mocuje, tak jak próbkę litą, w uchwycie goniometru dyfraktometru.

Identyfikacja faz w próbkach litych oraz ilościowe określenie ich zawartości możliwe są tylko pod warunkiem odpowiednio dużego udziału badanej fazy w stopie. W przypadku gdy ilość ta jest zbyt mała, należy w sposób pośredni zwiększyć jej udział. W tym celu stosuje się najczęściej metodę ekstrakcji elektrolitycznej – separację składników fazowych opartą na selektywnym rozpuszczaniu osnowy w odpowiednio dobranym środowisku, na drodze elektrochemicznej [39, 40]. Po wyizolowaniu faz ze stopu otrzymuje się izolat (próbkę proszkową), którego badanie daje pełniejszą informację o składzie fazowym stopu (patrz rys. 2.39a, b).

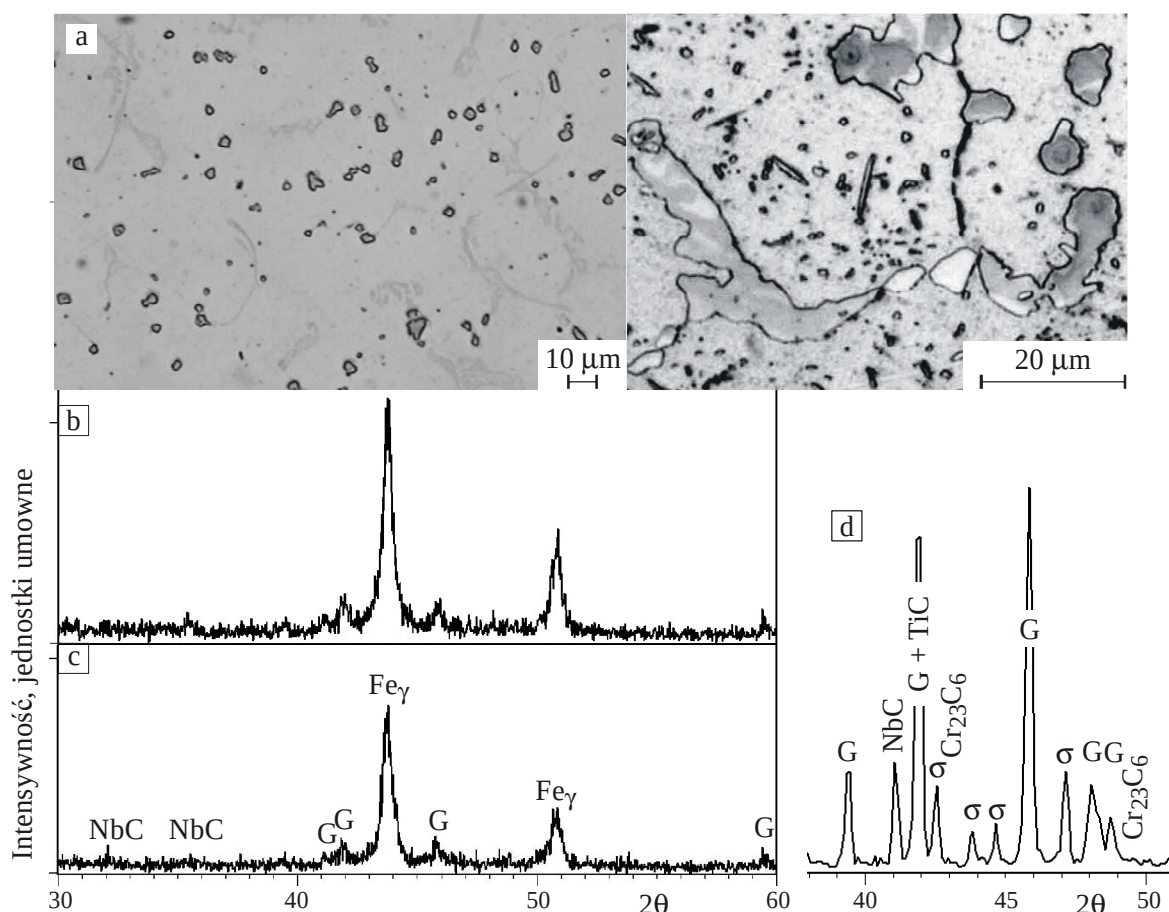
Ze względu na bardzo małą głębokość wnikania promieniowania w materiał informację o składzie fazowym na przekroju próbki można uzyskać poprzez mechaniczne usuwanie (np. szlifowanie, polerowanie) kolejnych warstw i wykonywanie badań na nowo utworzonych powierzchniach (rys. 2.40). Obserwacja mikroskopowa mikrostruktury badanego materiału (rys. 2.41a) oraz wynik rentgenowskiej analizy fazowej (rys. 2.41b–d) pozwalają na pozyskanie szerszej wiedzy o budowie wewnętrznej materiału.



Rys. 2.39. Dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiające intensywność promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta 2θ dla staliwa 30%Ni–18%Cr; wg [39]: a) badanie próbki litej, b) badanie izolatu



Rys. 2.40. Mikrostruktura nawęglonej warstwy wierzchniej staliwa 36%Ni–18%Cr (a) oraz fragmenty rentgenogramów międzywarstw w warstwie wierzchniej (b) [18]



Rys. 2.41. Mikrostruktura staliwa 0,3% C–30%Ni–18%Cr z dodatkiem niobu i tytanu (a) oraz fragmenty rentgenogramów otrzymanych z próbki litej (b) i izolatów (c, d); wg [40]

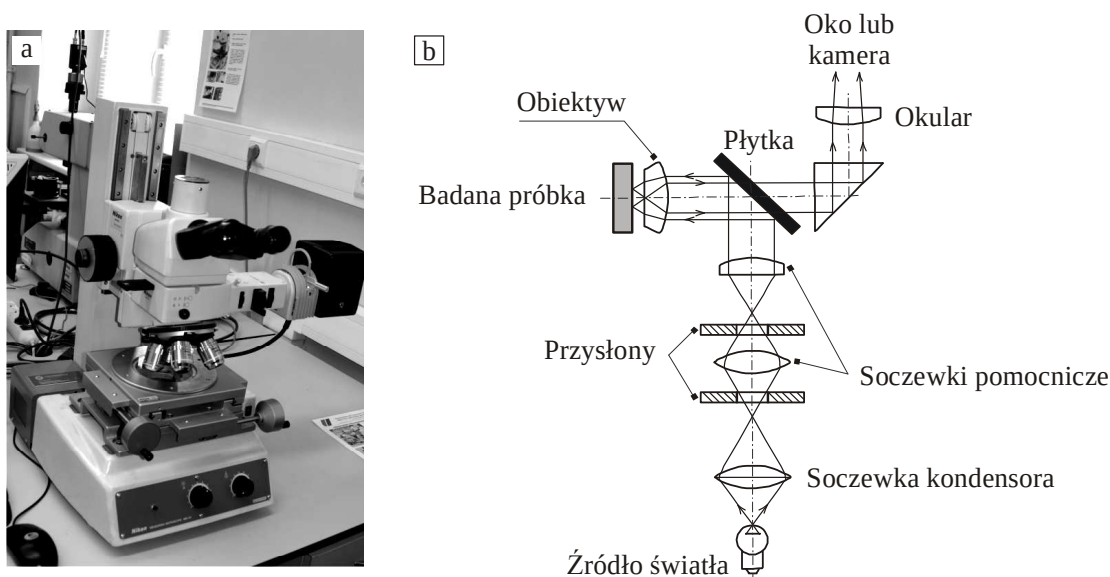
2.3.2. Mikroskopia

Mikroskop świetlny (rys. 2.42a). Jest najprostszym, powszechnie stosowanym, narzędziem badawczym do oceny/ opisu mikrostruktury materiałów¹⁵ [35]. Ponieważ materiały są zwykle nieprzezroczyste dla światła widzialnego, stosuje się zwykle mikroskopy działające na zasadzie światła odbitego od badanej powierzchni (rys. 2.42b). Zasadę działania tego mikroskopu odkryli, najprawdopodobniej przypadkowo, około 1590 roku holenderscy szlifierze soczewek okularowych podczas kontroli ich jakości. Od tamtej pory jego konstrukcja była stale doskonalona. W XVII wieku osiągnano w mikroskopach powiększenie ok. 300 razy. Obecnie może ono wynosić nawet około 1500 razy.

W mikroskopie badana próbka jest umieszczona prostopadle do jego osi optycznej. Jej powierzchnię oświetla strumień światła skupiony przez soczewkę kondensora, a następnie kierowany jest przez półprzepuszczalną płytę. Część promieni po odbiciu od powierzchni próbki trafia do układu optycznego (obiektywu, płyty okulara) do oka obserwatora/ kamery (rys. 2.42b).

¹⁵ Mikroskop świetlny do badania mikrostruktury metali po raz pierwszy zastosował Anglik Henry Clifton Sorby (1862–1908), mineralog i metaloznawca. Zajmował się między innymi mikrostrukturą stali.

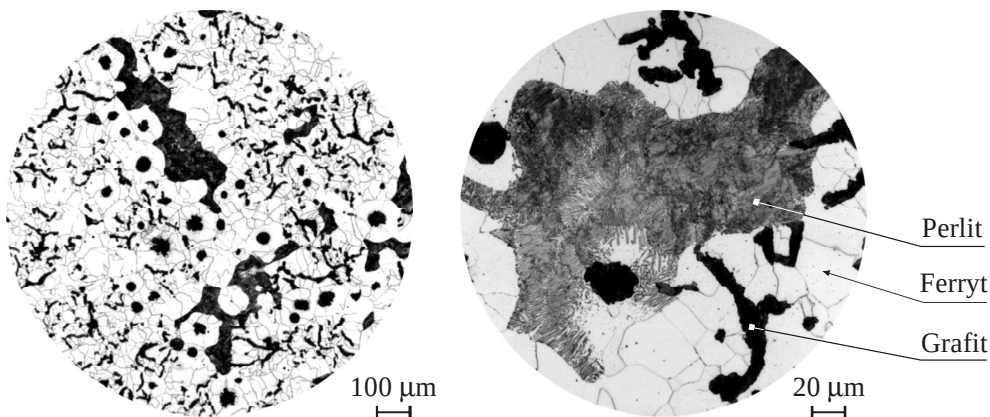
Badaną powierzchnię próbki musi charakteryzować mała chropowatość. W związku z tym przeprowadza się jej szlifowanie na papierach ściernych z coraz drobniejszym ziarnem – od papieru numer 100 do papieru o numerze 800–2500. Następnie poddaje się ją polerowaniu dla uzyskania lustrzanej powierzchni – zglądu metalograficznego nietrawionego. Szlifowanie i polerowanie przeprowadza się mechanicznie bądź elektrolitycznie [35]. Jednak zwykle próbki poddaje się jeszcze procesowi trawienia (trawienia chemicznego lub elektrolitycznego [35]) w celu ujawnienia elementów mikrostruktury różniących się odpornością chemiczną – uzyskuje się zgląd metalograficzny trawiony. Natomiast na nietrawionej powierzchni zglądu lepiej ujawnia się wtrącenia niemetaliczne (rys. 2.44a), pęcherze, rzadzizny i mikropęknięcia, a w przypadku żeliwa szarego – również wydzielenia grafitu (rys. 2.44b).



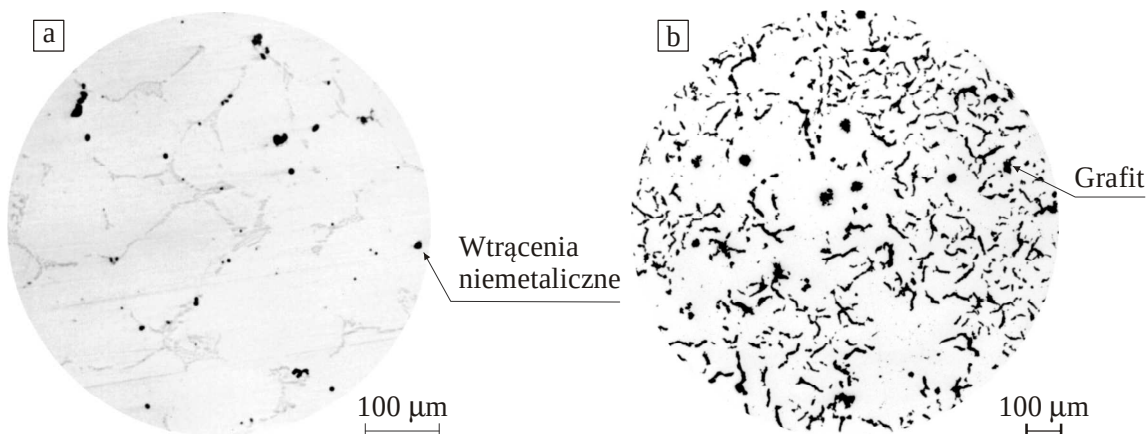
Rys. 2.42. Mikroskop świetlny Nikon MM 40 działający na zasadzie światła odbitego (a); wg [38] oraz schemat typowej budowy mikroskopu działającego na tej samej zasadzie (b)

Obserwacja mikroskopowa tak przygotowanej powierzchni próbki pozwala na określenie:

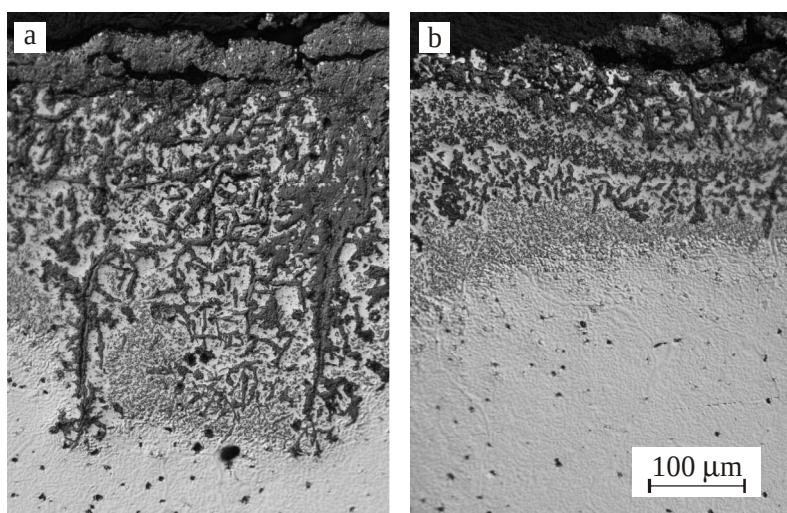
- rozmiarów i orientacji ziarn w materiałach jednofazowych (zob. np. rys. 2.16b);
- liczby, rozmiarów i kształtu poszczególnych składników fazowych w materiałach wielofazowych (zob. np. rys. 2.23c, 2.43–2.47).



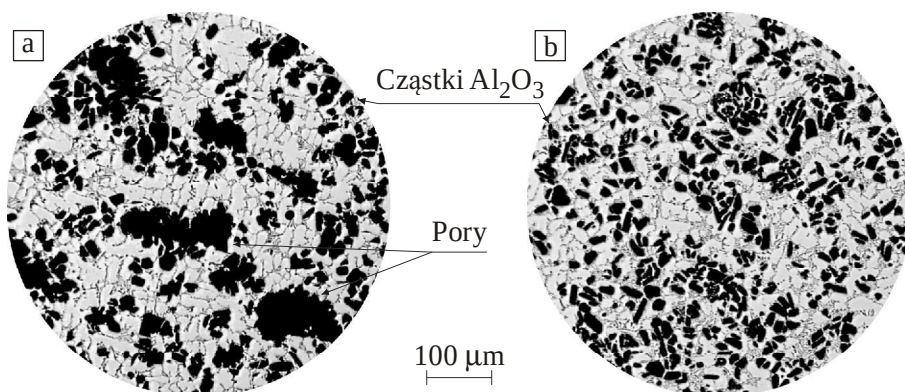
Rys. 2.43. Mikrostruktura żeliwa ferrytyczno-perlitycznego z grafitem wermikularnym; trawienie odczynnikami $Mi1Fe$ PN-61/H-04503; wg [41]



Rys. 2.44. Zgłady nietrawione: a) staliwo (rys. 2.46a); wg [18]; b) żeliwo (rys. 2.43); wg [41]



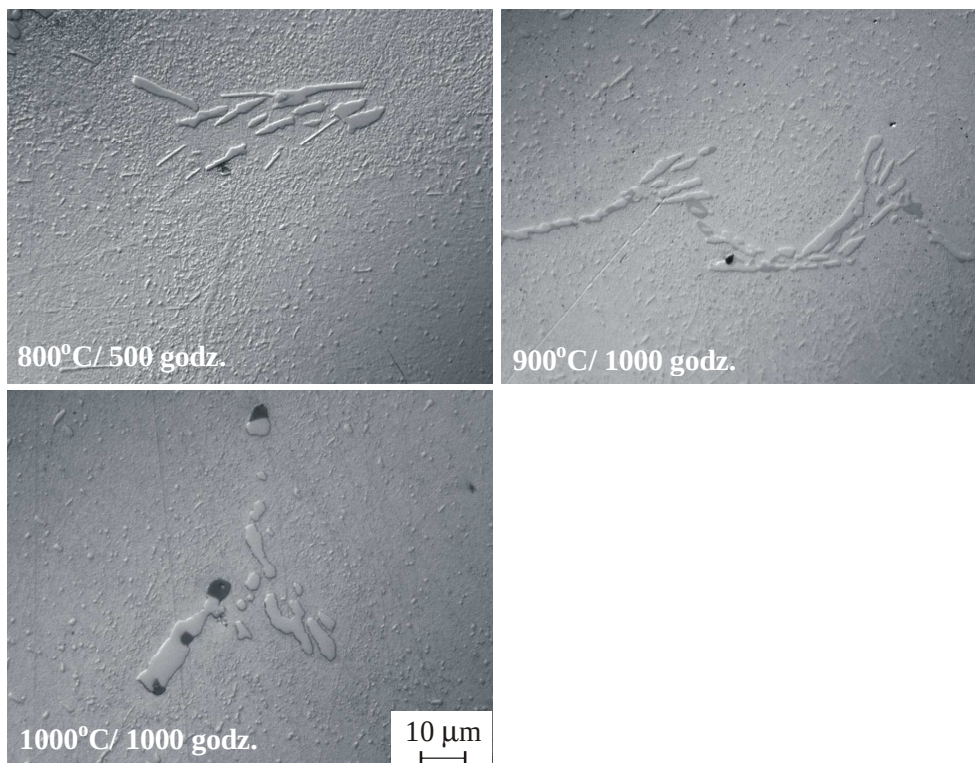
Rys. 2.45. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w staliwie 36%Ni– 18%Cr, utworzonej w odlewie po długim czasie jego eksploatacji; wg [18]: a) z pęknięciami powierzchniowymi, b) bez pęknięć; trawienie odczynnikiem Mi19Fe



Rys. 2.46. Mikrostruktura kompozytu – stopu Al zbrojonego cząstkami Al_2O_3 ; wg [42]: a) odlewane grawitacyjnie, b) odlewane z doprasowaniem (ang. *squeeze casting*)

Ograniczeniem stosowania mikroskopu świetlnego jest mała zdolność rozdzielcza (rozdzielczość jest najmniejszą odległością między dwoma punktami, przy której są one rozróżnialne jako odrębne punkty na obrazie) oraz mała głębia ostrości (określa ona zakres położenia próbki w kierunku równoległym do osi optycznej mikroskopu, bez utraty rozdzielczości/

ostrości obrazu). Nadal ciągle doskonalili się układy optyczne, sposób oświetlania oraz stosowane wyposażenie dodatkowe, np.: oświetlenie w ciemnym polu, kontrast fazowy, kontrast interferencyjny, polaryzację, co zwiększa możliwości wykorzystania tego typu mikroskopu do ujawniania budowy wewnętrznej materiałów [35].



Rys. 2.47. Mikrostruktura staliwa 30%Ni–18%Cr po obróbce cieplnej – widoczne pierwotne i wtórne węgliki chromu; trawienie odczynnikiem Mi19; wg [40]

Mikroskop elektronowy. Jest jednym z podstawowych narzędzi badawczych we współczesnej nauce, gdy wymagane jest scharakteryzowanie materiału również w skali atomowej (ocena nanostruktury) [35, 43, 44].

Mikroskop elektronowy, podobnie jak mikroskop świetlny, znalazł zastosowanie we wszystkich dziedzinach nauki i techniki wymagających znajomości struktury materiału. Do tworzenia obrazu struktury w tym mikroskopie generuje się strumień elektronów.

W zależności od sposobu tworzenia obrazu oraz rodzaju stosowanej próbki wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje mikroskopów elektronowych:

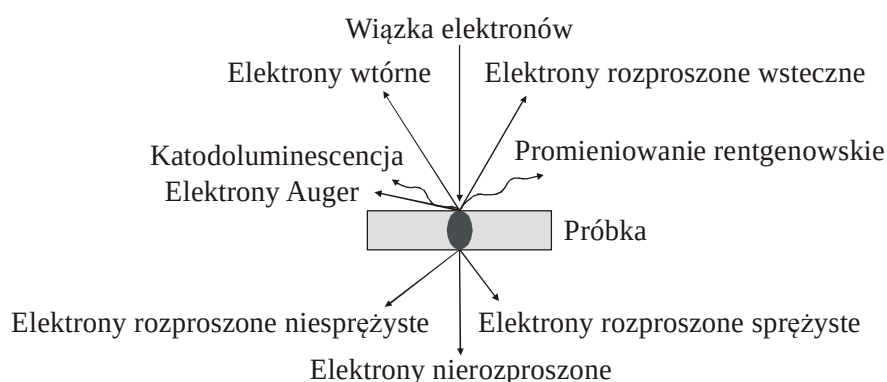
- mikroskop transmisyjny¹⁶ (ang. TEM, Transmission Electron Microscope), w którym wiązka elektronów przechodzi przez cienki preparat w postaci cienkiej folii bądź repliki;
- mikroskop skaningowy¹⁷ (ang. SEM, Scanning Electron Microscope), w którym wiązka elektronów omiata/ skanuje wybraną powierzchnię preparatu.

¹⁶ Pierwszy mikroskop transmisyjny został zbudowany w 1938 roku w niemieckiej firmie Siemens und Halske. Jego powstanie poprzedziły prace licznych fizyków. Spośród nich należy wyróżnić Niemca Ernesta Ruska (1906–1988), który za prace w dziedzinie optyki elektronowej i konstrukcję elektronowego mikroskopu transmisyjnego został uhonorowany Nagrodą Nobla w 1986 roku.

¹⁷ Pierwszy mikroskop skaningowy został zbudowany w połowie lat 60. XX wieku według koncepcji Niemca Manfreda von Ardenne’a (1907–1997) opracowanej już w 1938 roku.

Mikroskopy TEM i SEM mają też pewne wspólne elementy konstrukcyjne, tj.: działo elektronowe, soczewki elektromagnetyczne oraz układ próżniowy.

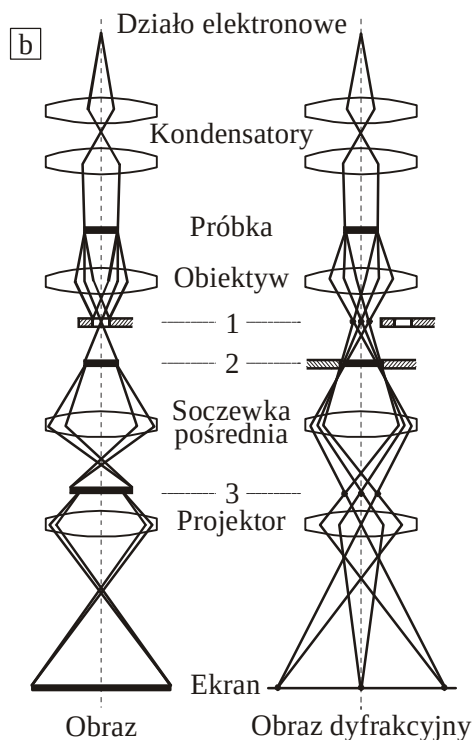
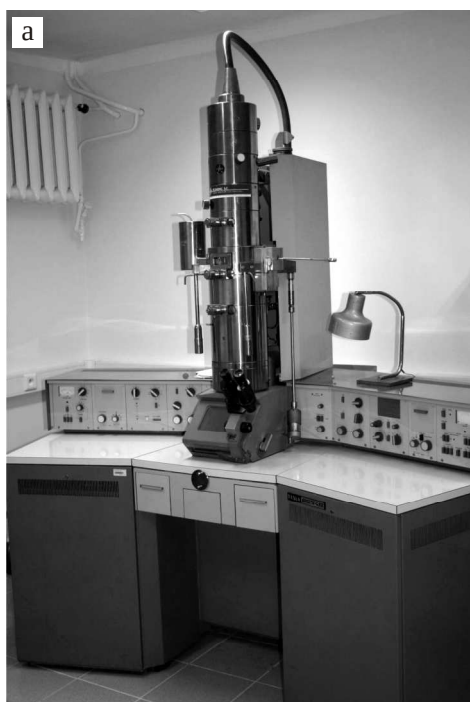
Elektrony przyspieszone w polu elektrostatycznym uzyskują dużą energię kinetyczną. W wyniku oddziaływania z atomami badanej próbki zachodzą zmiany w kierunku ruchu i energii elektronów pierwotnych (z wiązki elektronowej); następuje emisja elektronów i promieniowania elektromagnetycznego z próbki. Jeśli elektron pierwotny oddziałuje z polem magnetycznym jąder atomów i doznaje przy tym niewielkich strat energii, a zmienia się kierunek jego ruchu, to takie oddziaływanie nazywane jest działaniem sprężystym (wsteczne rozproszenie elektronów, dyfrakcja elektronów). Jeśli natomiast elektron pierwotny oddziałując z elektronami i jądrami atomów, doznaje strat energii i zmiany kierunku ruchu, to takie oddziaływanie jest oddziaływaniem niesprężystym (m.in. emisja elektronów Augera, elektronów wtórnych, promieniowania rentgenowskiego) – rys. 2.48.



Rys. 2.48. Oddziaływanie wiązki elektronów na próbkę; wg [3]

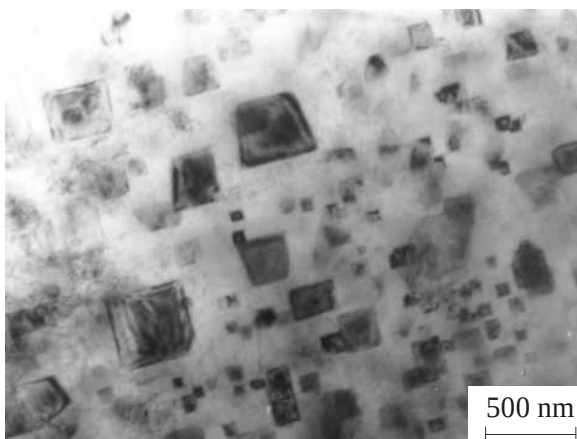
Obrazy mikroskopowe w mikroskopie TEM są tworzone przez elektrony nierozproszone lub rozproszone sprężysto i niesprężysto, a w mikroskopie SEM – przez elektrony wtórne lub wstecznie rozproszone [3, 44].

W mikroskopie TEM (rys. 2.49) na badany materiał skierowany jest strumień elektronów przyspieszonych; w polu elektrostatycznym działa o potencjale najczęściej 80–300 keV. Poniżej działu elektronowego znajdują się soczewki kondensorowe, mające za zadanie uformowanie równoległej wiązki elektronów, o możliwie małej średnicy. Tak ukształtowany strumień elektronów przechodzi przez ciekłą próbkę i oddziałując z jej atomami, ulega rozproszeniu lub ugięciu na strukturze krystalicznej. Pod preparatem znajduje się soczewka obiektywowa, która tworzy obraz dyfrakcyjny w tylnej płaszczyźnie ogniskowej. W tej płaszczyźnie umieszczona jest także wymienna przysłona, o średnicy otworu 0,02–0,05 mm, odcinająca część wiązki najbardziej ugiętą na preparacie. Wprowadzenie tej przysłony umożliwia powstawanie kontrastowego obrazu struktury. Jeżeli przysłona obiektywu jest wysunięta, na ekranie mikroskopu powstanie obraz dyfrakcyjny. W niższej części układu optycznego znajdują się jeszcze soczewki pośrednie (1–3) oraz soczewka projekcyjna, która ostatecznie kieruje strumień elektronów na ekran fluorescencyjny – powstaje obraz mikroskopowy (rys. 2.49b). Rozdzielczość współczesnych mikroskopów transmisyjnych osiąga 0,05 nm, a powiększenie – do 10^6 razy.



Rys. 2.49. Mikroskop transmisyjny Tesla BS540 (a) oraz bieg elektronów w mikroskopie transmisyjnym podczas tworzenia obrazu mikroskopowego i dyfrakcyjnego (b); wg [38]: 1 – płaszczyzna pierwszego obrazu pośredniego i przysłony selekcyjnej, 2 – płaszczyzna obrazu dyfrakcyjnego i przysłony obiektywu, 3 – płaszczyzna drugiego obrazu pośredniego

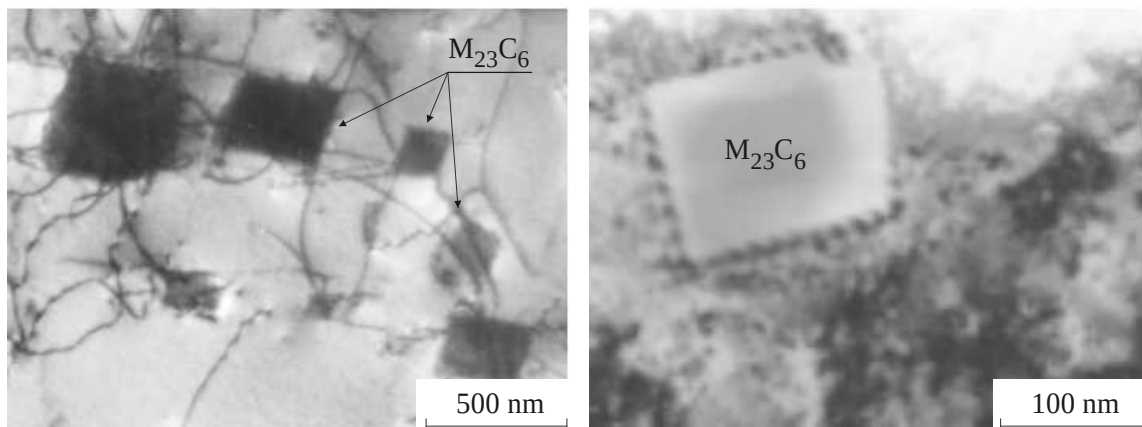
Mikroskop TEM wykorzystuje się zatem nie tylko do tworzenia obrazu mikrostruktury (rys. 2.50, 2.51), ale także jako kamerę do tworzenia obrazów dyfrakcyjnych dostarczających informacji o strukturze krystalicznej badanego materiału (rys. 2.52).



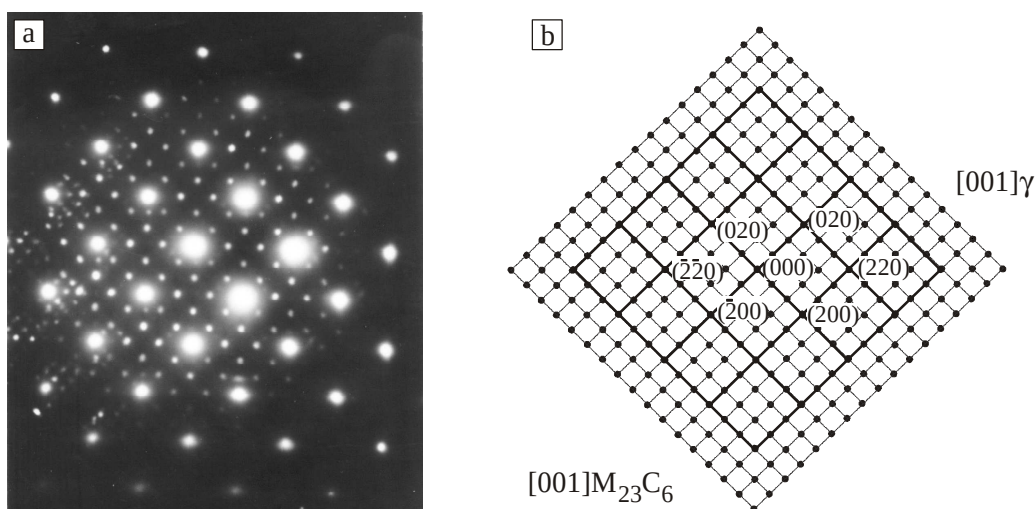
Rys. 2.50. Morfologia wydzielen wtórnych węglików chromu w staliwie 30%Ni–18%Cr po wyżarzaniu w 900°C/ 300 godz.; cienka folia; wg [39]

Wyróżnia się dyfraktogramy pierścieniowe i punktowe (rys. 2.52a).

Dyfraktogramy punktowe służą do identyfikacji fazowej, ale także do badania zależności krystalograficznych w preparacie wielofazowym. Rozwiązanie dyfraktogramu punktowego sprowadza się do przypisania poszczególnym refleksom szczegółowych wskaźników (hkl) oraz do obliczenia osi pasa płaszczyzn [uvw] (rys. 2.52b) – [43, 44].



Rys. 2.51. Mikroskop TEM. Mikrostruktura staliwa 30%Ni–18%Cr po wyżarzaniu w 900°C/ 300 godz.; cienka folia. Widoczne wtórne węgliki chromu typu $M_{23}C_6$; wg [39]



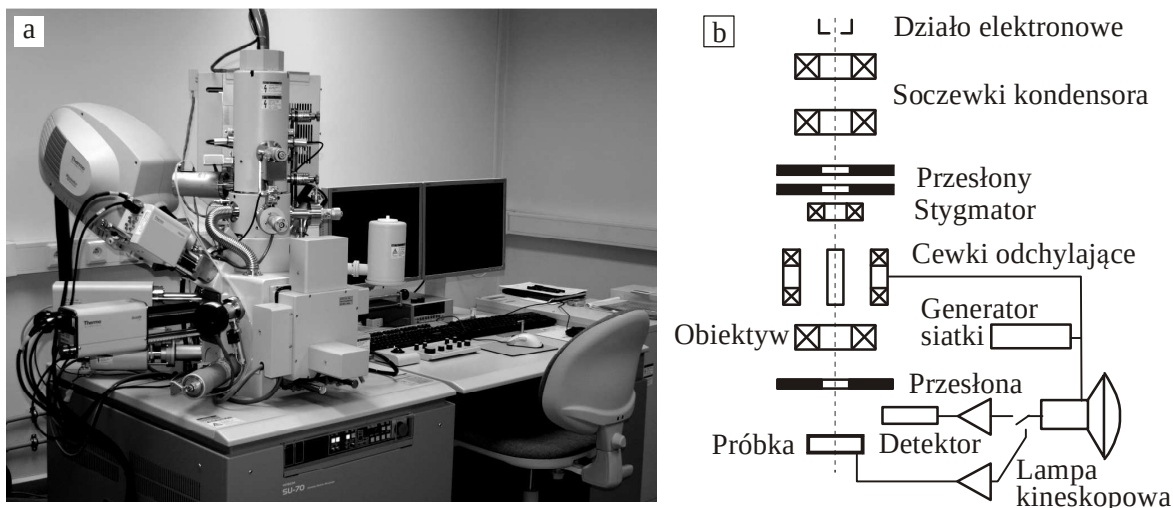
Rys. 2.52. Obraz dyfrakcyjny wtórnych węglików chromu typu $M_{23}C_6$ i osnowy – dyfraktogram punktowy (a) w staliwie 30%Ni–18%Cr wraz z rozwiązaniem (b); wg [39]

W technice mikroskopii transmisyjnej stosuje się dwa rodzaje próbek do badań [38, 43]:

- ciekłą folię wykonaną z badanego materiału;
- replikę, obecnie rzadko wykorzystywaną w tego typu badaniach, odwzorowującą kształt powierzchni, którą wykonuje się z innego materiału niż materiał badany.

Próbka musi być dostatecznie cienka, aby strumień elektronów mógł przez nią przeniknąć. Przygotowanie ciekłej folii odbywa się w kilku etapach. Najpierw wycina się płytkę o grubości ok. 0,5 mm, którą następnie szlifuje się na papierach ściernych do grubości ok. 0,05–0,1 mm. Z niej wycina się krążek, zwykle o średnicy 3 mm (wymaganie wynikające z rozmiarów uchwytów próbek stosowanych w mikroskopach TEM). Kolejną czynnością jest wstępne i ostateczne ścienianie próbki do grubości rzędu 100 nm. Ostateczne ścienianie można przeprowadzić metodą polerowania elektrochemicznego lub jonowego [38, 44].

Zasadnicza różnica pomiędzy mikroskopem TEM a SEM (rys. 2.53a) polega, jak już wspomniano, na sposobie tworzenia obrazu. W mikroskopie skaningowym obraz powstaje podczas skanowania powierzchni próbki skupioną wiązką. Wiązka elektronów przemieszcza się z zadaną prędkością wzdłuż kolejnych zadanych równoległych linii.



Rys. 2.53. Mikroskop skaningowy Hitachi SU70 (a) oraz schemat budowy mikroskopu skaningowego (b) [38]

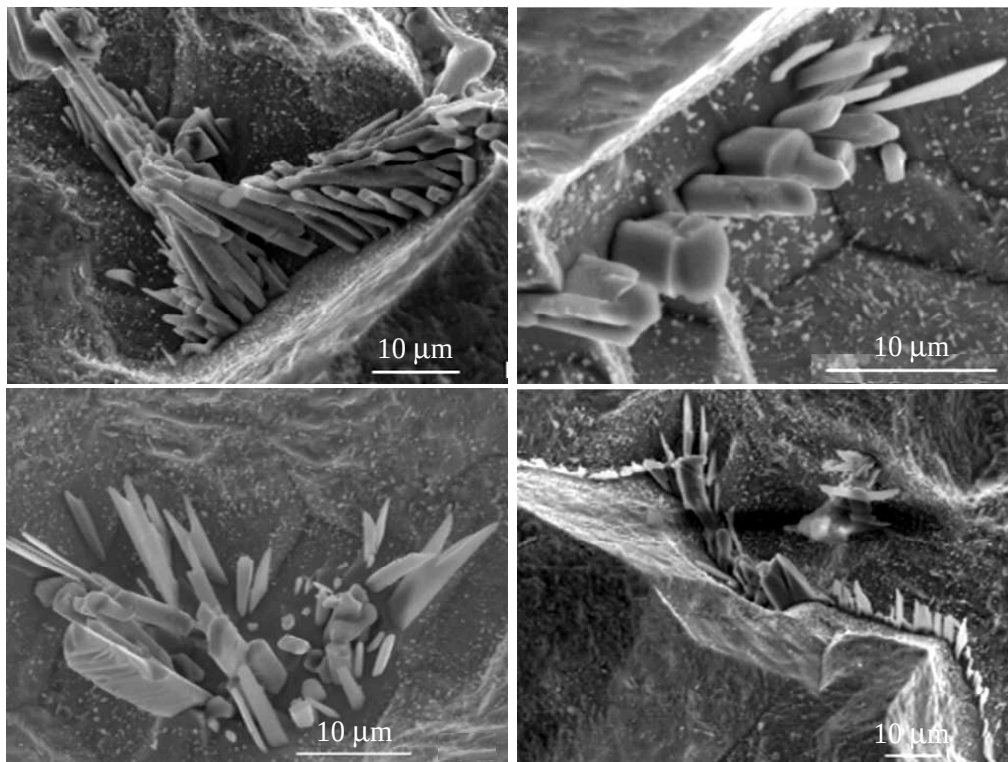
W mikroskopie SEM, poniżej działu elektronowego (rys. 2.53b), w którym stosuje się napięcie przyspieszające (najczęściej od 0,1 do 40 keV), znajdują się soczewki kondensorowe kształtujące wiązkę, a dalej – soczewka obiektywowa, której zadaniem jest zogniskowanie strumienia elektronów na powierzchni preparatu (należy zaznaczyć, że nazwa „obiektyw” jest myląca, ponieważ nie uczestniczy on w tworzeniu obrazu). Poza głównymi soczewkami w kolumnie mikroskopu znajdują się ważne cewki odchylające, wymuszające skaningowy ruch wiązki. Do tworzenia obrazu wykorzystuje się przede wszystkim elektrony wtórne oraz elektrony wstecznie rozproszone (rys. 2.48). Elektrony wtórne, emitowane z powierzchni materiału badanego, wychwytywane są przez specjalny detektor składający się ze scyntylatora i z fotopowielacza. Sygnał z detektora, po wzmocnieniu, przekazywany jest na monitor telewizyjny, na którym widoczny jest kontrastowy obraz struktury próbki (rys. 2.54). Elektrony wstecznie rozproszone rejestrowane są za pomocą detektorów półprzewodnikowych umieszczonych prostopadle do kierunku ruchu, poniżej soczewki ostatniego kondensora (obiektywu) – rys. 2.53b.

Przygotowanie próbki do badań jest znacznie prostsze niż próbek badanych w mikroskopie TEM. Wielkość preparatu ograniczona jest w zasadzie tylko możliwościami uchwytu oraz stolika przedmiotowego i jest porównywalna do stosowanych w mikroskopii świetlnej. Powierzchnia próbki, poddawana obserwacji, powinna być odtleniona i odtłuszczona. Bardzo duża głębia ostrości obrazu sprawia, że mikroskop skaningowy szczególnie nadaje się do badań przełomów oraz powierzchni zużytych ciernie, kawitacyjnie lub korozyjnie [35, 43, 44].

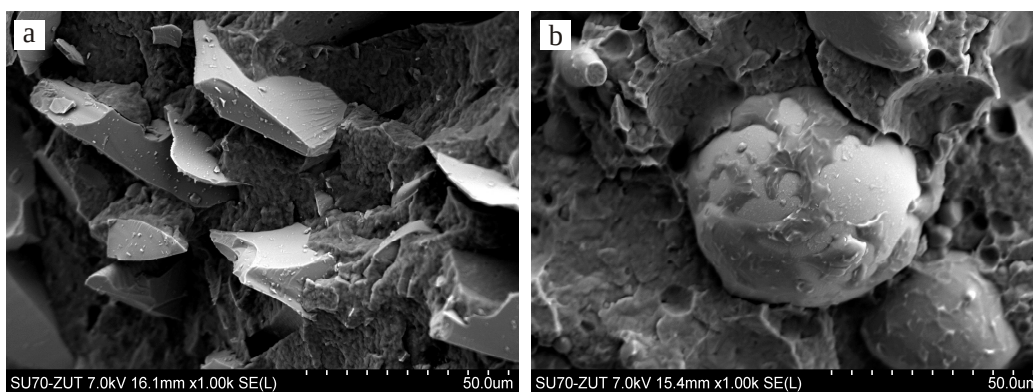
Pod mikroskopem SEM można obserwować mikrostrukturę wszystkich materiałów inżynierskich, np. kompozytów (rys. 2.55), również próbek biologicznych [35, 43, 44].

Od II połowy XX wieku konstrukcję mikroskopu elektronowego (zarówno TEM, jak i SEM) można uzupełnić mikroanalizatorem rentgenowskim. Pozwala on na określenie składu chemicznego materiału w wybranym mikroobszarze badanej próbki, co stanowi cenne uzupełnienie badań metalograficznych i/ lub rentgenowskiej analizy fazowej. Mikroanalizator rentgenowski umożliwia analizę chemiczną pierwiastków o liczbie atomowej większej od 4

(od boru). Jego zasada działania opiera się na spektrometrii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Promieniowanie jest wzbudzane przez wiązkę elektronów o średnicy mniejszej niż $1\text{ }\mu\text{m}$, rozprzeczonych w polu elektrostatycznym, podobnie jak w mikroskopie elektronowym [47–49].



Rys. 2.54. Mikrostruktura staliwa 30%Ni–18%Cr z dodatkiem tytanu/niobu po wyżarzaniu w temp. 800°C przez 10 godzin; powierzchnia próbek roztwarzana jest elektrolitycznie; wg [40]



Rys. 2.55. Przekroje próbek z kompozytu polimerowego; wg [46]: a) zbrojenie: cząstki mączki szklanej o wymiarach do $100\text{ }\mu\text{m}$, b) zbrojenie: kulki szklane o wymiarach do $100\text{ }\mu\text{m}$

W mikroanalizie rentgenowskiej (ang. *X-ray microanalysis*) identyfikacja pierwiastków jest możliwa dzięki analizie długości fali (ang. WDS, Wavelength Dispersive Spectrometry) lub energii kwantów promieniowania rentgenowskiego (ang. EDS, Energy Dispersive Spectrometry); pomiar natężenia dostarcza informacji o stężeniu analizowanych pierwiastków. Wzbudzanie promieniowania charakterystycznego realizowane jest poprzez działanie zogni-

skowanej wysokoenergetycznej wiązki elektronowej na powierzchnię próbki znajdującej się w komorze mikroskopu elektronowego lub mikroanalizatora (ang. EPMA, Electron Probe Microanalysis) [47–49].

Bombardowanie wiązką elektronową materii może powodować emisję promieniowania rentgenowskiego lub elektronów Augera (rys. 2.48), przy czym prawdopodobieństwo wystąpienia obu zjawisk uzależnione jest od rodzaju pierwiastka (jego liczby atomowej). W przypadku pierwiastków lekkich występuje głównie emisja elektronów Auger.

Techniki mikroanalizy rentgenowskiej możemy podzielić na [47–49]:

- analizę jakościową (ang. *qualitative analysis*);
- analizę ilościową (ang. *quantitative analysis*).

Ze względu na lokalizację pomiarów na powierzchni próbki wyróżniamy [47–49]:

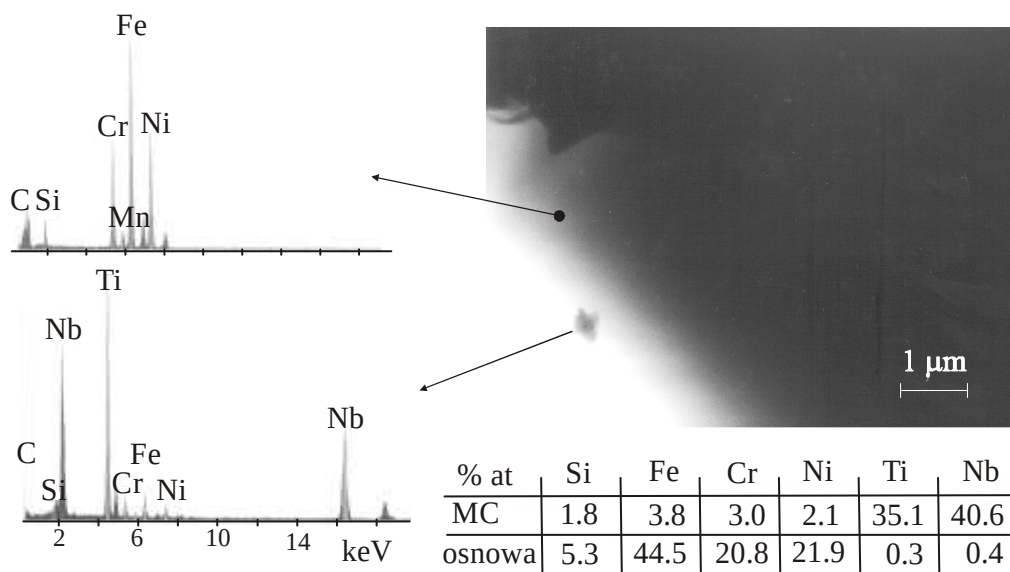
- analizę z obszaru (wiązka elektronowa skanuje pewien obszar o wielkości zależnej od powiększenia); możliwa jest zarówno analiza jakościowa, jak i ilościowa;
- analizę punktową (ang. *point analysis*);
- analizę liniową (ang. *line analysis, linescan*);
- mapę rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni (ang. *elemental mapping*).

Analiza punktowa. Polega na zbieraniu widm promieniowania rentgenowskiego skupioną i nieruchomą wiązką elektronową, którą umiejscawia się w interesującym obszarze uprzednio zebranego obrazu elektronowego (rys. 2.56 i 2.57). Metodą punktową można dokonywać analiz jakościowych oraz ilościowych metodami zarówno EDS, jak i WDS.

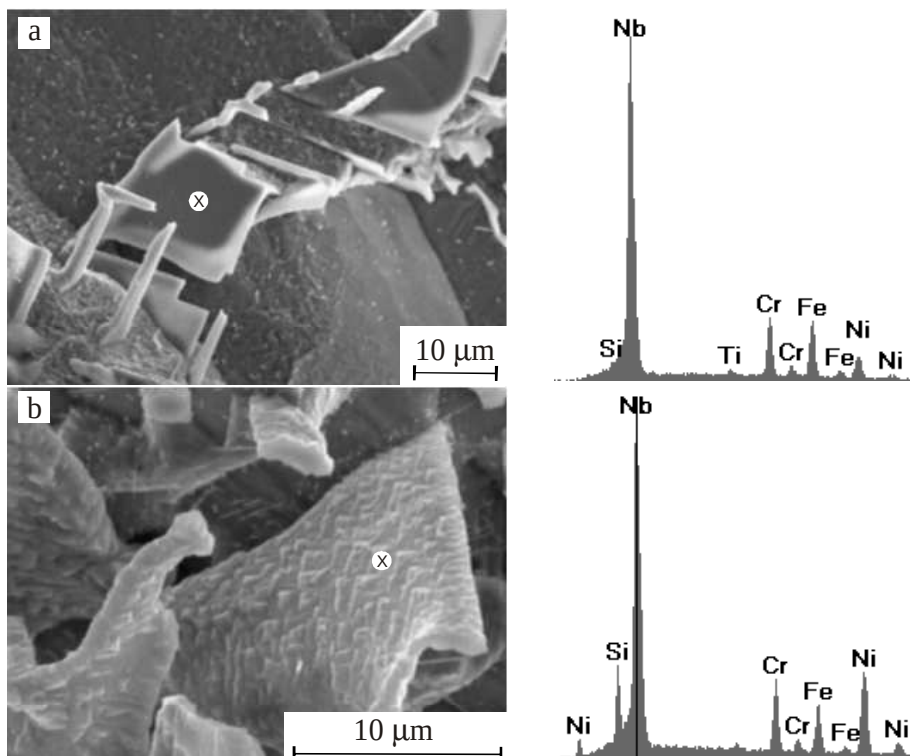
Analiza liniowa. Polega na określeniu rozkładu pierwiastków wzdłuż linii zdefiniowanej na zdjęciu mikroskopowym (rys. 2.58). Rozkłady liniowe są zwykle zbierane dwoma sposobami. Pierwszy sposób polega na wybraniu zakresów energetycznych dla interesujących pierwiastków (ang. *energy windows*), a następnie na skanowaniu wiązką elektronową wzdłuż założonej linii. Rejestrowane są zliczenia wyłącznie dla wybranych zakresów energii. Kolejny, bardziej nowoczesny, sposób polega na podzieleniu linii na pewną liczbę punktów i wykonaniu wielu analiz punktowych.

Mapa rozmieszczenia pierwiastków. Polega na określeniu rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni zdefiniowanej na zdjęciu mikroskopowym (rys. 2.59). Informacja o rozmieszczeniu pierwiastków może być zbierana dwoma sposobami – klasycznie, czyli poprzez wybieranie okna energetycznego, a następnie poprzez skanowanie wiązką elektronową całego obszaru aktualnie widocznego na obrazie mikroskopowym. Rejestrowane są zliczenia wyłącznie dla wybranych zakresów energii. Kolejny, bardziej nowoczesny, sposób, zwany „mappingiem ilościowym” (ang. *quant map*), polega na podzieleniu obserwowanego obszaru na pewną liczbę punktów i na wykonaniu w każdym z nich analiz punktowych. Wyniki prezentuje się w postaci map rozmieszczenia. Z danych zebranych podczas akwizycji mappingu ilościowego można w każdej chwili, bez konieczności uruchamiania mikroskopu, uzyskać wiele innych informacji [47].

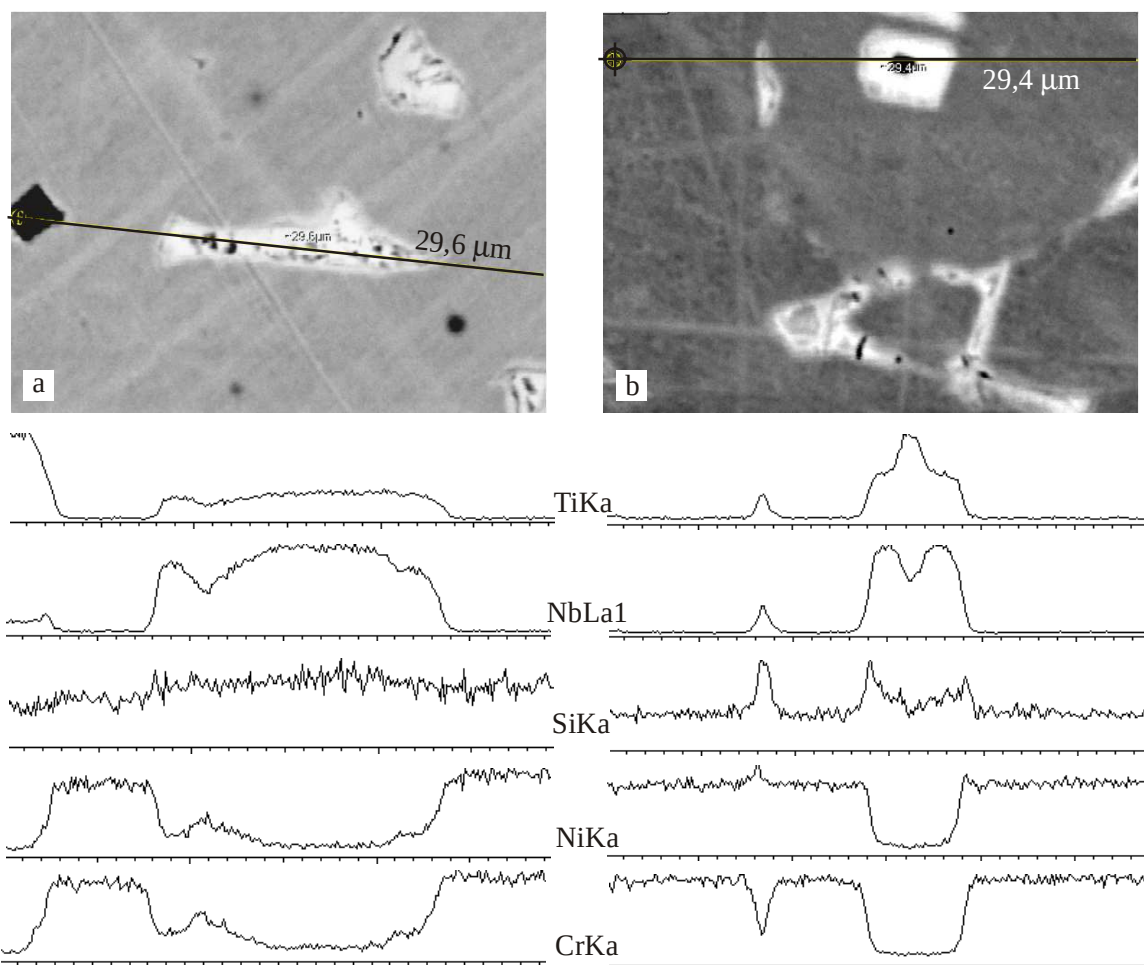
Wyniki pomiarów otrzymanych różnymi technikami badawczymi uzupełniają się, co pozwala na pełniejszy opis mikrostruktury badanego materiału (rys. 2.60).



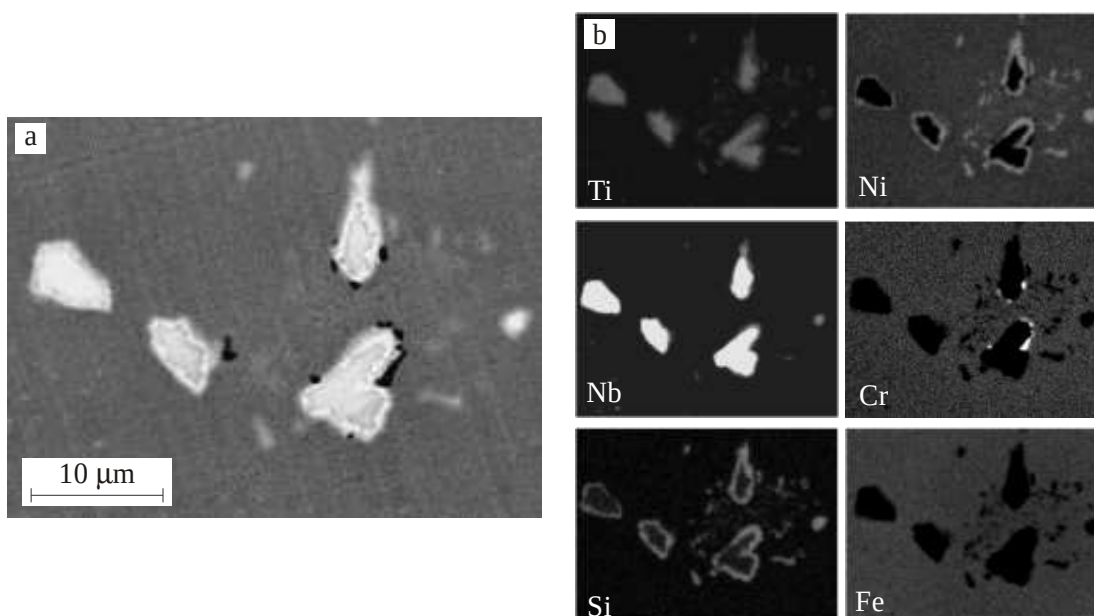
Rys. 2.56. Mikroskop TEM: widmo spektralne oraz morfologia i skład chemiczny węgla MC oraz osnowy w staliwie 30%Ni–18%Cr; cienka folia; wg [39]



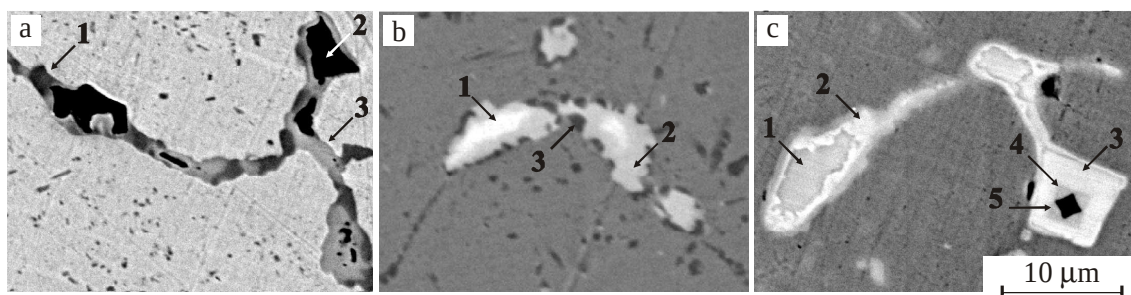
Rys. 2.57. Mikroskop SEM: morfologia węgla niobu w staliwie 30%Ni–18%Cr oraz wyniki punktowej mikroanalizy chemicznej w mikroskopie SEM po wyżarzaniu w temp. 800°C w czasie; wg [50]: a) 10 godz., b) 1000 godz.; x – miejsce mikroanalizy



Rys. 2.58. Mikroskop SEM: rozkład liniowy pierwiastków na przekroju wydzieliń w staliwie 30%Ni–18% Cr: a) w stanie lanym, b) po procesie wyżarzania; wg [39]



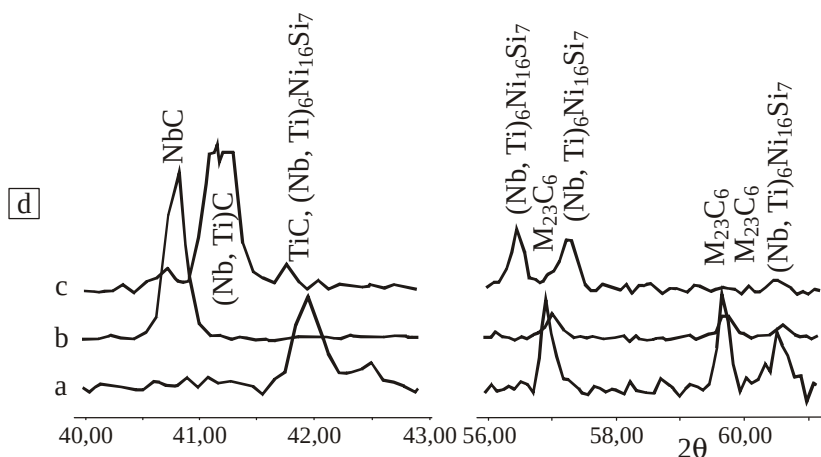
Rys. 2.59. Mikroskop SEM: mikrostruktura (a) i rozkład powierzchniowy pierwiastków w staliwie 30%Ni–18%Cr po procesie wyżarzania (b); wg [39]



	Si	Fe	Cr	Ni	Ti
1	—	15,1	71,9	9,3	3,1
2	0,70	3,4	3,9	6,6	85,4
3	10,6	7,7	4,3	51,2	26,2

	Si	Fe	Cr	Ni	Nb
1	0,5	1,1	1,6	2,2	94,7
2	8,0	6,3	2,6	35,9	47,2
3	0,4	15,0	76,5	6,4	1,7

	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Ti
1	—	0,6	0,7	0,7	71,7	26,3
2	7,3	4,2	1,1	33,3	40,0	14,1
3	—	0,7	0,4	0,3	74,5	24,1
4	—	0,6	0,5	0,4	68,8	29,7
5	—	0,6	0,5	0,4	33,6	64,9
osnova	1,6	48,3	20,0	29,6	—	0,5



Rys. 2.60. Mikrostruktura staliwa 0,3%C-30%Ni-18%Cr, z dodatkiem 1% Ti (a), 1,71% Nb (b) oraz 1,75% Nb i 0,83% Ti (c) po wyżarzaniu 900°C/ 300 godz., a także wyniki punktowej mikroanalizy chemicznej (% mas.) w mikroobszarach i fragmenty rentgenogramów otrzymanych z izolatów wyekstrahowanych z tych stopów (d); wg [18]

Analiza ilościowa. Jest w mikroanalizie rentgenowskiej najbardziej złożonym problemem. Uzyskanie wiarygodnych wyników nie jest łatwe i wymaga uwzględnienia wszystkich aspektów fizycznych emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego oraz czynników aparaturowych. Szczególnie trudna jest analiza ilościowa pierwiastków lekkich [44].

Mikroskopy z sondą skanującą. Są to mikroskopy SPM (ang. Scanning Probe Microscope). Są grupą instrumentów służących do badań właściwości powierzchniowych materiału [3, 51–53]. Wyposażane są w różnego rodzaju sondy skanujące, które do obrazowania badanej powierzchni wykorzystują między innymi prąd tunelowy przepływający pomiędzy sondą a badaną próbką czy fizyczne oddziaływanie sondy przesuwanej po powierzchni badanej próbki [51]. Mikroskopy SPM zaczęto wykonywać na początku lat 80. XX wieku. Umożliwiają one uzyskanie map opisujących zarówno ukształtowanie powierzchni badanej próbki, jak i jej właściwości fizyczne, takie jak: adhezja, rozkład ładunku elektrostatycznego, przewodność elektryczna, struktura domen magnetycznych czy przewodność cieplna. Możliwe

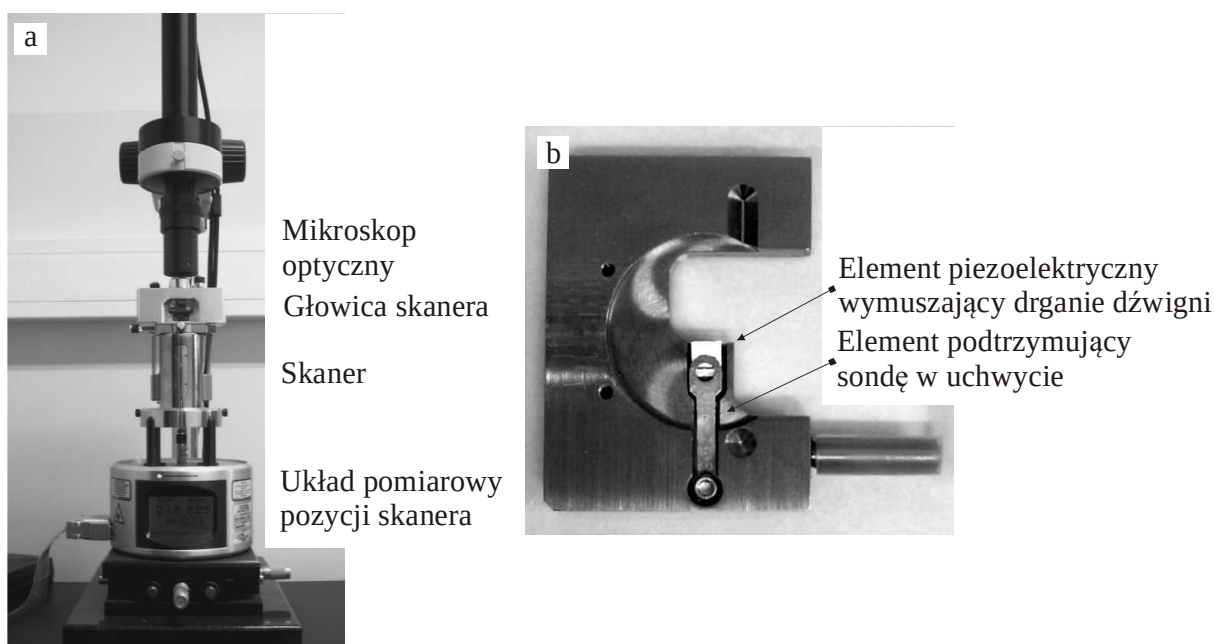
jest także obrazowanie wielkości zróżnicowania sił tarcia i modułu Younga na powierzchni badanej próbki. Zakres prowadzenia badań wynosi od ułamka nanometru do kilkudziesięciu mikrometrów, co pozwala na uzyskanie trójwymiarowych obrazów powierzchni próbki. Przeprowadzenie pomiaru zwykle nie wymaga skomplikowanych procedur przygotowania próbki (w porównaniu z innymi metodami mikroskopowymi) i może być dokonane zarówno w powietrzu, cieczy, jak i w próżni [53].

Pierwszym przedstawicielem tej grupy mikroskopów był skaningowy tunelowy mikroskop STM (ang. Scanning Tunneling Microscope), wynaleziony w 1981 roku przez Niemca Gerda Binniga (ur. w 1947 r.) i Szwajcara Heinricha Rohrera (ur. w 1933 r.) pracujących w szwajcarskim laboratorium IBM; uzyskali Nagrodę Nobla w 1986 roku w dziedzinie fizyki.

Do tej grupy mikroskopów zalicza się także [53]:

- mikroskop sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscope);
- mikroskop sił magnetycznych MFM (ang. Magnetic Force Microscope);
- mikroskop sił poprzecznych LFM (ang. Lateral Force Microscope);
- inne mikroskopy działające na zasadzie zbliżonej do wymienionych urządzeń.

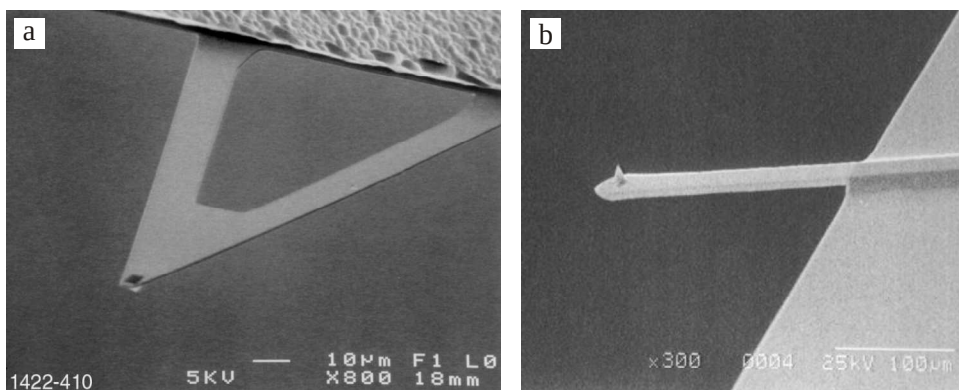
W mikroskopie AFM (rys. 2.61) miniaturowa dźwigienka, na której umocowane jest ostrze, wygina się pod wpływem sił międzycząsteczkowych (sił van der Waalsa), takich samych jak te, które „zlepiają” dwie wypolerowane płytki szklane zetknięte ze sobą płaszczyznami (można je przesunąć, ale trudno oderwać!) [25].



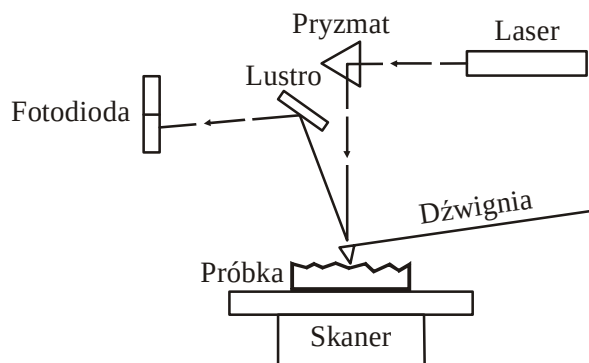
Rys. 2.61. Mikroskop AFM, MultiMode, Nanoscope IV, Veeco [38]: a) widok ogólny, b) standardowy uchwyt sondy

W mikroskopie AFM długość sondy wynosi kilka mikrometrów, natomiast średnica końcówki – mniej niż 10 nm (rys. 2.62, 2.63). Sonda umieszczona jest na swobodnym końcu dźwigni (rys. 2.63). Dźwigienka ma długość od 100 do 200 μm . Siły występujące pomiędzy powierzchnią badanej próbki a sondą powodują jej uginanie się bądź skręcanie. Na koniec dźwignienki, po jej przeciwnej stronie do sondy, pada wiązka lasera, odbija się od powierzchni

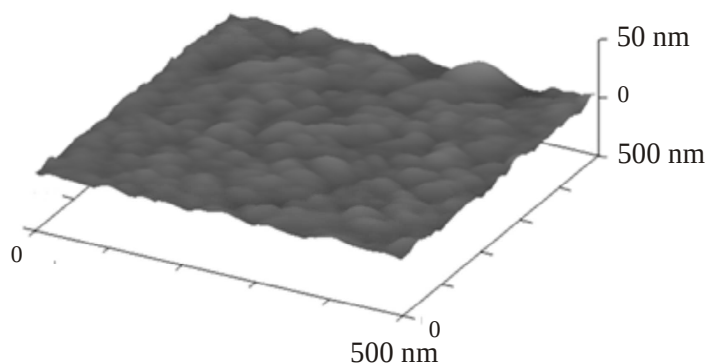
i pada na detektor (fotodiode). Układ głowicy skanera (rys. 2.61a) obejmuje laser, pryzmat, lustro i fotodiode (rys. 2.63). Mierzy on wielkość zmiany ugięcia/ skręcenia, podczas gdy sonda przemieszcza się nad powierzchnią badanej próbki lub próbka porusza się pod sondą ruchem skanującym. Dodatkowo skaner, na którym umieszczona jest próbka, może wykonywać ruch w osi pionowej. Pomiar odchylenia dźwigni pozwala na komputerowe odtworzenie topografii powierzchni próbki (rys. 2.64).



Rys. 2.62. Sonda do trybu CR (a) oraz sonda do trybu NCR (b); wg [38]



Rys. 2.63. Schemat działania mikroskopu AFM; wg [51]



Rys. 2.64. Trójwymiarowa topografia powierzchni próbki wykonana przy użyciu mikroskopu AFM; wg [38]

Wyróżnia się trzy obszary odpowiadające trzem trybom pracy mikroskopu AFM, zależne od odległości między próbką a sondą:

- tryb kontaktowy CR (ang. Contact Regime);
- tryb bezkontaktowy NCR (ang. Non-Contact Regime);
- tryb przerywanego kontaktu ICR (ang. Intermittent Contact Mode).

W trybie pracy CR dźwignia utrzymywana jest w odległości mniejszej niż kilka dziesiątych nanometra od powierzchni próbki, co powoduje występowanie sił odpychających. W trybie NCR dźwignia znajduje się w odległości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów od powierzchni próbki, co determinuje występowanie sił przyciągających. W trybie ICR dźwignia wykonuje ruch drgający, delikatnie uderzając o powierzchnię próbki.

Mikroskop AFM znalazł zastosowanie w kontroli jakości, w przemyśle materiałów optycznych, półprzewodnikowych oraz magnetycznych nośników pamięci. Stosuje się go także w chemii i fizyce ciała stałego do badania, między innymi, struktury krystalicznej próbek, do obserwacji formowania warstw surfaktantów czy cząstek koloidalnych lub np. do bezpośredniego obserwowania, w jaki sposób „układają” się cząsteczki polimeru. Metoda ta jest też często wykorzystywana w metalurgii, geologii i biofizyce; często bada się tą metodą także pojedyncze warstwy atomów nanoszone na specjalnych matrycach [52, 53].

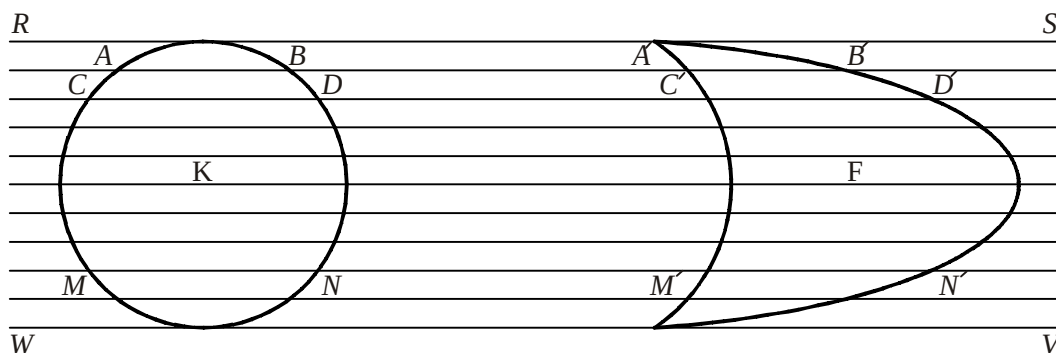
2.3.3. Stereologiczny opis struktury

Ocena parametrów opisujących przestrzenną budowę materiałów umożliwia określenie wpływu poszczególnych składników fazowych na właściwości: mechaniczne, fizyczne i chemiczne materiału [24].

Metalografia ilościowa polega na pomiarze różnorodnych elementów mikrostruktury przy użyciu mikroskopu świetlnego lub elektronowego w celu jej ilościowej charakterystyki (ilościowe metody opisu struktury = metody stereologiczne). Rzeczywista mikrostruktura materiałów metalicznych i ceramicznych daleka jest od geometrycznej regularności. Ponadto bardzo często odznacza się niejednorodnością: segregacją składników, zróżnicowaną wielkością ziarna itp. W związku z tym:

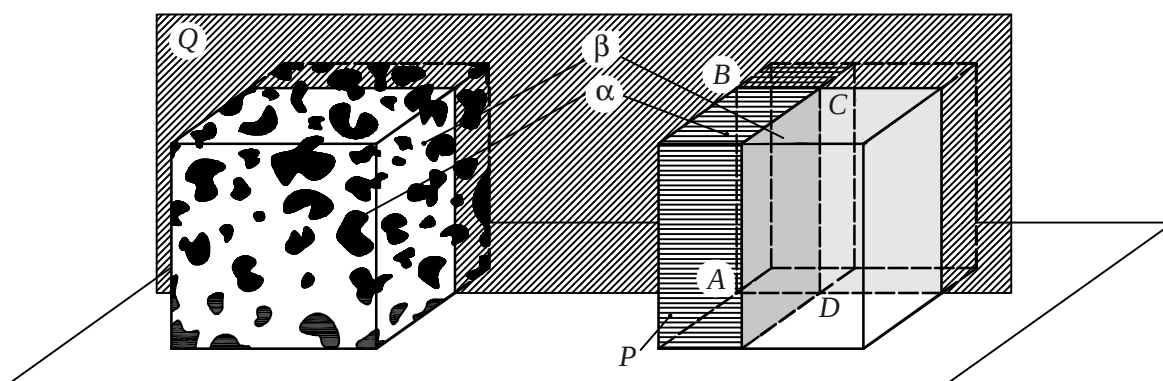
- do uzyskania wiarygodnego wyniku pomiaru określonej wielkości, charakteryzującej mikrostrukturę, jest konieczne wykorzystanie metod statystycznych;
- opis ilościowy mikrostruktury wymaga wprowadzenia pewnych wskaźników (wielkości geometrycznych) charakteryzujących mikrostrukturę.

Według zasady Bonawentury Cavalieriego (1598–1647), włoskiego matematyka zajmującego się głównie geometrią, dowolne płaskie figury geometryczne wpisane pomiędzy dwie linie równoległe mają równe powierzchnie, jeżeli kontury tych figur odcinają na prostych równoległych odcinki odpowiednio równe (rys. 2.65). Powierzchnia koła K i figury F jest taka sama, ponieważ obie figury są wpisane pomiędzy proste równoległe RS i WV oraz zachodzi równość odcinków – odpowiednio $AB = A'B'$, $CD = C'D'$ itd. Francuz Jean Hacquert w roku 1929 uogólnił zasadę B. Cavalieriego, co umożliwiło jej zastosowanie do mikroskopowej analizy ilościowej (rys. 2.66) – opisanie przestrzennej mikrostruktury materiału wynikami pomiarów wykonanymi na płaszczyźnie zglądu.

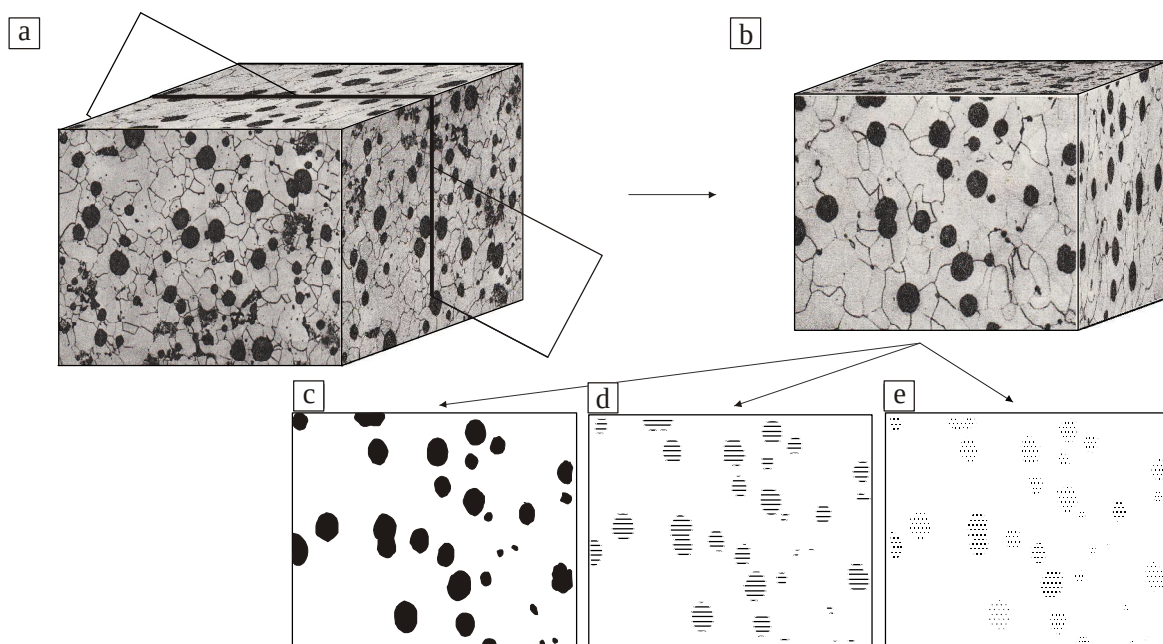


Rys. 2.65. Ilustracja zasady Cavalieriego

Dla przykładu: objętość wtrąceń fazy α , rozmieszczonych w osnowie β w jednostkowej objętości materiału (rys. 2.66), jest równa objętości prostopadłościanu P . Ponieważ suma powierzchni przekrojów ziarn fazy α przeciętych płaszczyzną Q równa się powierzchni ABCD przekroju prostopadłościanu P tą samą płaszczyzną Q . Ideę kolejnych uproszczeń, prowadzących do uzyskania informacji tej samej wartości, obrazuje rysunek 2.67.



Rys. 2.66. Ilustracja zasady Cavalieriego-Hacquerta



Rys. 2.67. Idea metalografii ilościowej; a)–e) – zobacz objaśnienia w tekście

Wykonanie płaskiego zglądu metalograficznego można traktować jako przecięcie obszaru próbki przypadkowo poprowadzoną płaszczyzną tnącą (rys. 2.67a), w wyniku czego otrzymuje się obraz mikrostruktury w przestrzeni $R^{(2)}$ (rys. 2.67b) złożony z przekrojów analizowanych obiektów (rys. 2.67c). Poprowadzenie na zglądzie metalograficznym dowolnie zorientowanej linii tnącej daje z kolei obraz tych obiektów w przestrzeni jednowymiarowej $R^{(1)}$ (rys. 2.67d). Obrazem analizowanych obiektów w przestrzeni $R^{(0)}$ jest natomiast zbiór punktów testowych trafiających w płaskie przekroje tych obiektów (rys. 2.67e). W każdej z wymienionych przestrzeni ($R^{(2)}$, $R^{(1)}$, $R^{(0)}$) można za pomocą odpowiednio: metod punktowej, liniowej lub powierzchniowej wyznaczyć wielkości, na podstawie których oblicza się parametry stereologiczne charakteryzujące analizowaną mikrostrukturę.

Najczęściej używanymi wskaźnikami opisującymi mikrostrukturę, przy założeniu, że w objętości materiału znajduje się n_i ziarn fazy α o objętości V_i i powierzchni granic a_i , są [52–55]:

1. Objętość względna (ułamek objętości) fazy α : $V_\alpha = \sum V_i / V$. Znając udziały objętościowe faz składowych i ich właściwości, można w przybliżeniu oszacować niektóre właściwości materiału, np. gęstość, twardość. Zmiana udziału objętościowego danej fazy w czasie jest podstawowym parametrem kinetyki przemian fazowych i strukturalnych.
2. Powierzchnia względna granic A_α ziaren fazy α : $A_\alpha = \sum a_i / V$. Przy stałym udziale objętościowym fazy powierzchnia względna granic jej ziaren jest miarą dyspersji fazy. Niektóre właściwości materiału zależą nie tylko od składu fazowego, ale i od dyspersji faz, np.: udarność, opór właściwy. Granice ziarn odgrywają istotną rolę w procesach rozrostu ziarna oraz zarodkowania i wzrostu nowej fazy.
3. Średnia względna liczba ziarn N_α fazy α : $N_\alpha = \sum n_i / V$, gdzie: A – powierzchnia materiału, N – liczba ziarn w materiale, V – objętość materiału.

Wskaźniki V_α , A_α i N_α oblicza się na podstawie obserwacji obrazów mikroskopowych, wykonywanych za pomocą mikroskopu, wyposażonego w specjalne okulary z siatką lub podziałką pomiarową.

Pomiar V_α wykonuje się metodami [54–57]:

- planimetryczną (rys. 2.68a), wg której V_α jest ilorazem sumy powierzchni ziaren fazy $\sum a_i$ i całkowitej powierzchni siatki A ;
- liniową (rys. 2.68b), wg której V_α jest ilorazem sumy długości cięciw w ziarnach fazy $\sum l_i$ i całkowitej długości linii siatki L ;
- punktową (rys. 2.68c), wg której V_α jest ilorazem sumy węzłów siatki padających na powierzchnię ziaren fazy $\sum p_i$ i całkowitej liczby węzłów siatki P .

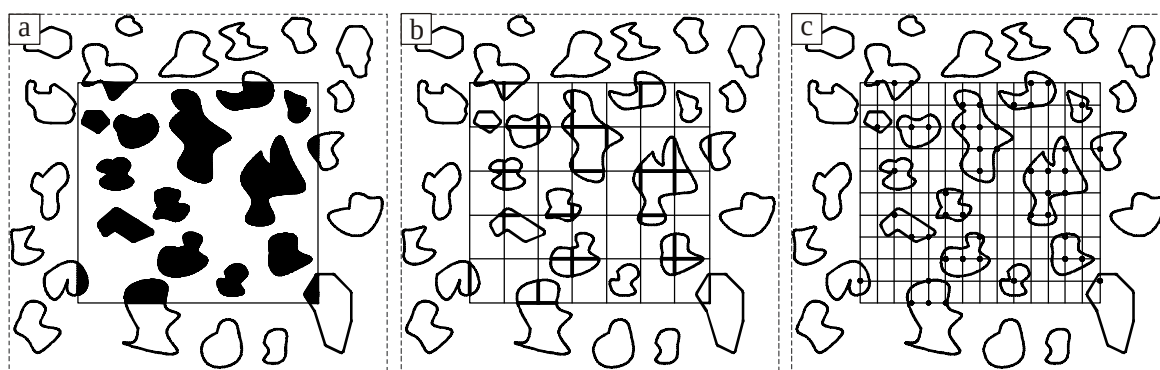
Metoda planimetryczna (rys. 2.68a). $V_\alpha = \sum a_i / A$, gdzie: $\sum a_i$ – suma powierzchni wszystkich przekrojów cząstek faz na powierzchni poddanej analizie, A – całkowita analizowana powierzchnia.

Objętość względną V_α danej fazy w mikrostrukturze metodą planimetryczną (rys. 2.68a) określano kilkoma sposobami do czasu zastosowania komputerów. Prostszy sposób polegał na określeniu proporcji masy wyciętych z mikrofotografii poszczególnych ziarn analizowanej fazy do masy całego pola widzenia na mikrofotografii.

Pomiar powierzchni ziarn analizowanej fazy może być wykonany poprzez:

- planimetrowanie powierzchni poszczególnych ziarn – zalecane w przypadku mikrostruktury gruboziarnistej;
- pomiar powierzchni ziarn za pomocą mikroskopu z okulem wyposażonym w podziałkę mikrometryczną, umożliwiającą określenie wymiarów liniowych ziarn;
- pomiar powierzchni za pomocą kwadratowej siatki w okularze lub na przezroczystej płytce.

Metoda liniowa (rys. 2.68b). $V_\alpha = \Sigma l_i / L$, gdzie: Σl_i – suma długości cięciw ziarn fazy α na powierzchni, L – całkowita długość linii na powierzchni.



Rys. 2.68. Pomiar udziału objętościowego faz metodami: a) planimetryczną, b) liniową, c) punktową

Pomiar V_α fazy w materiale sprowadza się do nałożenia n -prostych (siecznych) na powierzchnię badanego zglądu poddanego analizie, zliczenia wszystkich cięciw przecinających cząstki danej fazy i odniesienia ich sumy do długości wszystkich siecznych na powierzchni poddanej analizie. Dużą pracochłonność tej metody można zmniejszyć poprzez zastosowanie urządzenia umożliwiającego zmechanizowanie pomiarów.

Metoda punktowa (rys. 2.68c). $V_\alpha = \Sigma p_i / P$, gdzie: Σp_i – suma węzłów siatki „trafiających” na powierzchnię ziarn fazy α na powierzchni, P – całkowita liczba węzłów siatki na powierzchni poddanej analizie.

Pomiar V_α wykonuje się poprzez zliczanie węzłów siatki padających na ziarna analizowanej fazy. Pomiar prowadzi się za pomocą okularu pomiarowego z siatką. Jest to metoda najczęściej stosowana i zapewniająca dokładne wyniki.

Rozmiary ziarna ocenia się na podstawie średniej powierzchni płaskiego przekroju ziarna $\bar{a}$ wyrażonej w mikrometrach kwadratowych. Liczba ziarn n na powierzchni 1 mm^2 zglądu i ich średnia powierzchnia związane są zależnością:

- w mikrostrukturze jednofazowej: $n_\alpha = 10^6 / \bar{a}$;
- w mikrostrukturze wielofazowej: $n_\alpha = 10^6 / \bar{a} \times V_\alpha$.

Pomiar wielkości ziarna można wykonać podczas bezpośredniej obserwacji mikroskopowej powierzchni zglądu lub na błonie fotograficznej czy podczas mikrofotografii mikrostruktury metodami wymienionymi poniżej [54–57]; trzy pierwsze są najczęściej stosowane; są to metody:

- porównawcza;
- Jeffriesa;
- planimetryczna;
- punktów węzłowych;
- przecięć ziarn.

Metoda porównawcza. Polega na porównaniu obserwowanej pod mikroskopem mikrostruktury ze skalą wzorców wielkości ziarna. Skala wielkości wzorców oparta na skali ASTM jest zamieszczona w polskiej normie PN-H-04507:1984. Zatem ocena wielkości ziarna tą metodą sprowadza się do porównania obrazu mikroskopowego (mikrofotografii), przy powiększeniu 100 razy, z rysunkiem wzorca skali.

Metoda porównawcza jest bardzo niedokładna, ponieważ w obrębie jednego numeru wzorca największa liczba ziarn jest dwa razy większa od najmniejszej liczby ziarn.

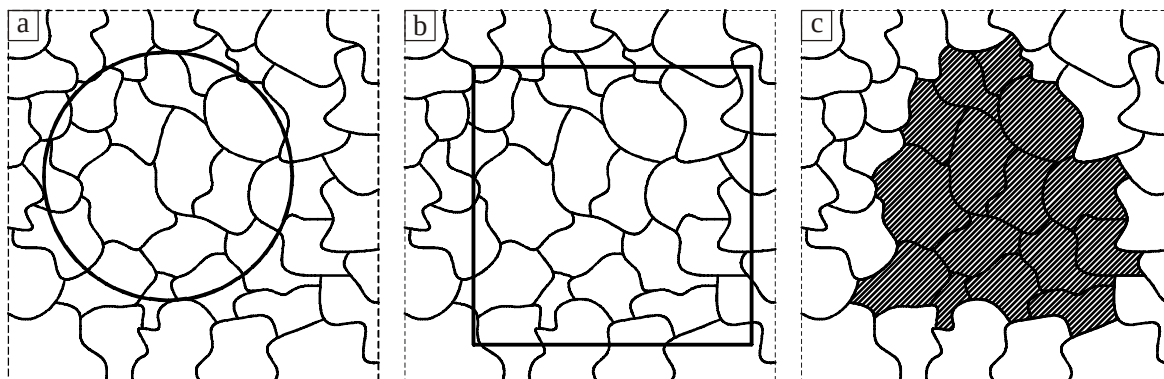
Metoda Jeffriesa. Ocenę wielkości ziarna metodą Jeffriesa najwygodniej jest wykonać na mikrofotografii przy powiększeniu 100×. Wykreśla się koło o promieniu 39,9 mm (odpowiednik powierzchni 0,5 mm² na zglądzie) i zlicza liczbę ziarn leżących wewnątrz okręgu i liczbę ziarn przeciętych okręgiem (rys. 2.69a). Całkowitą liczbę ziarn na powierzchni 1 mm² (zglądu) wyraża zależność:

$$n = 2(z + k \times w)$$

gdzie: z – liczba ziarn wewnątrz okręgu, w – liczba ziarn przeciętych przez okrąg, $(k = 0,5 - \bar{d}/D)$ – współczynnik, $\bar{d}$ – średnia średnica ziarna, D – średnica wykreślonego okręgu.

Obliczanie współczynnika k jest kłopotliwe, ponieważ zwykle nie jest znana średnica $\bar{d}$ dlatego stosuje się zależność przybliżoną:

$n = 2(z + 0,5 w)$ z błędem systematycznym zwiększającym wynik obliczeń.



Rys. 2.69. Pomiar wielkości ziarna metodami: a) Jeffriesa, b) Jeffriesa-Sałykowa, c) planimetryczną

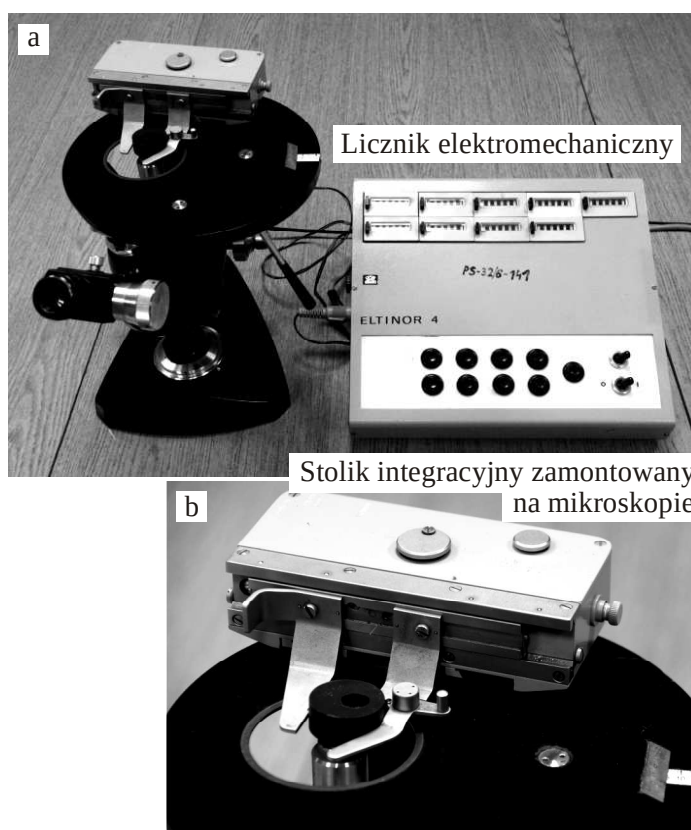
Modyfikację metody Jeffriesa zaproponował Sałykow. Zamiast koła wykreśla się kwadrat o boku 70,7 mm, prostokąt o wymiarach np. 100 × 50 mm (odpowiedniki powierzchni 0,5 mm² zglądu) i przyjmuje wartość współczynnika $k = 1$ dla ziarn leżących wewnątrz czworoboku, $k = 0,5$ dla ziarn przeciętych bokami czworoboku i $k = 0,25$ dla 4 dla ziaren przypadających na naroża czworoboku (rys. 2.69b). Przy tej modyfikacji liczbę ziarn określa zależność:

$$n = 2(z + 0,5 w + 1)$$

Metoda planimetryczna. Ocenę wielkości ziarna tą metodą wykonuje się na mikrofotografiach o powiększeniu $100\times$. Zasada pomiaru polega na pomiarze powierzchni grupy ziarn za pomocą planimetru i określeniu liczby ziarn na planimetrowanej powierzchni.

Dla uzyskania zadowalającej dokładności wyników metalografii ilościowej należy dokonać odpowiednio dużej liczby zliczeń na reprezentatywnym zbiorze obrazów mikrostruktury.

Badania związane z analizą ilościową mikrostruktury są niezwykle pracochłonne, dlatego pojawiła się konieczność ich zautomatyzowania. Powstały liczne urządzenia, a wśród nich służące do półautomatycznej analizy ilościowej, w której zmechanizowany został jedynie proces zliczania. Do badacza w dalszym ciągu należał wybór liczonych elementów mikrostruktury. Niemniej jednak pracochłonność i dokładność analizy, w porównaniu z metodami tradycyjnymi, zostały znacznie zmniejszone. Na urządzeniach należących do tej grupy pomiar realizowany jest w ten sposób, że na płycie pomiarowej, przesuwającej się w polu widzenia okularu, znajduje się krzyż; przyciśnięcie przycisku w liczniku powoduje przesunięcie krzyża oraz zliczenie punktu na odpowiednim sumatorze. Do tej grupy urządzeń należy integracyjny licznik punktowy Eltinor 4, przystosowany do współpracy z mikroskopem świetlnym (rys. 2.70).

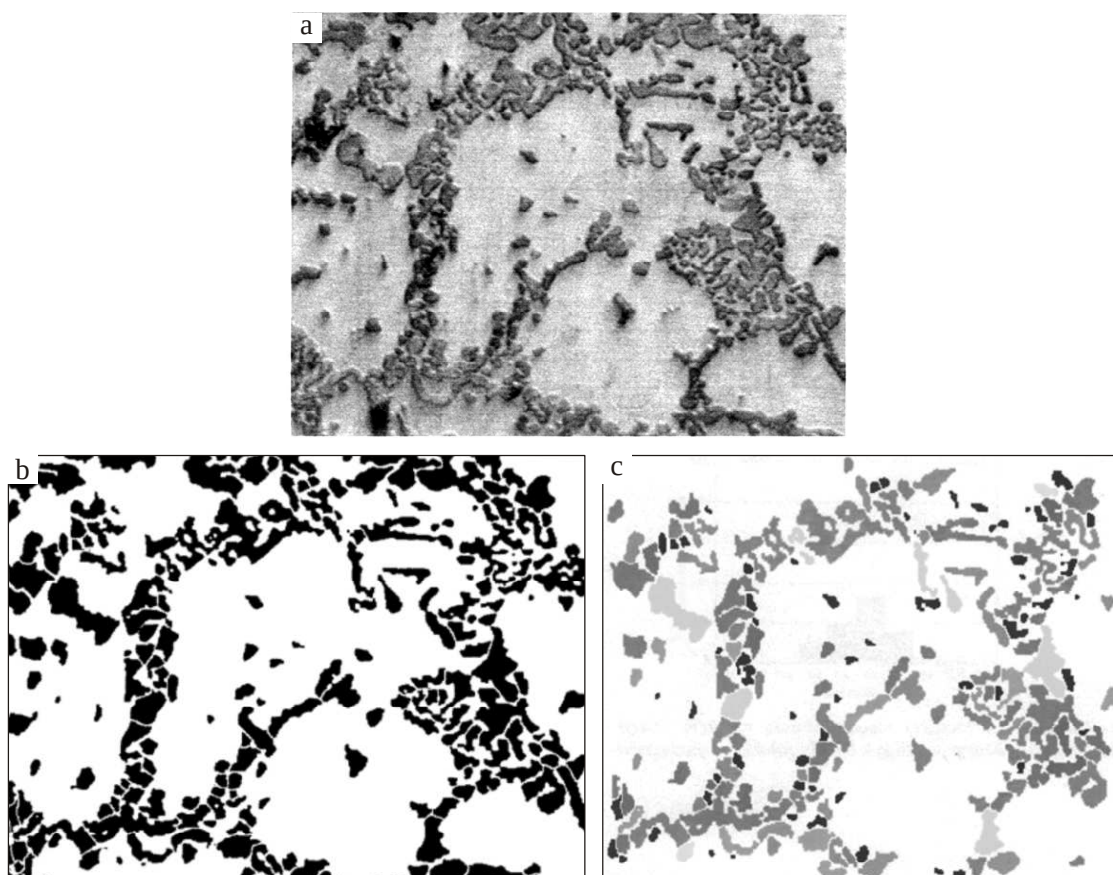


Rys. 2.70. Urządzenie Eltinor 4 [38]:
a) widok ogólny stanowiska pomiarowego, b) próbka w uchwycie stolika integracyjnego

Obecnie do analizy obrazu stosuje się najczęściej zestawy złożone z komputera, wyposażonego w kartę do przejmowania (zamrażania) i archiwizacji obrazu, kamerę lub aparat fotograficzny do jego utworzenia, odpowiedni mikroskop (w przypadku metalografii), program do przetwarzania obrazu oraz wykonania niezbędnych obliczeń i przedstawienia wyników w formie nadającej się do dalszej analizy. Jakość wyników zależy od jakości obrazów, a to z kolei od dokładności przygotowania zgładów metalograficznych, rozdzielczości sprzętu

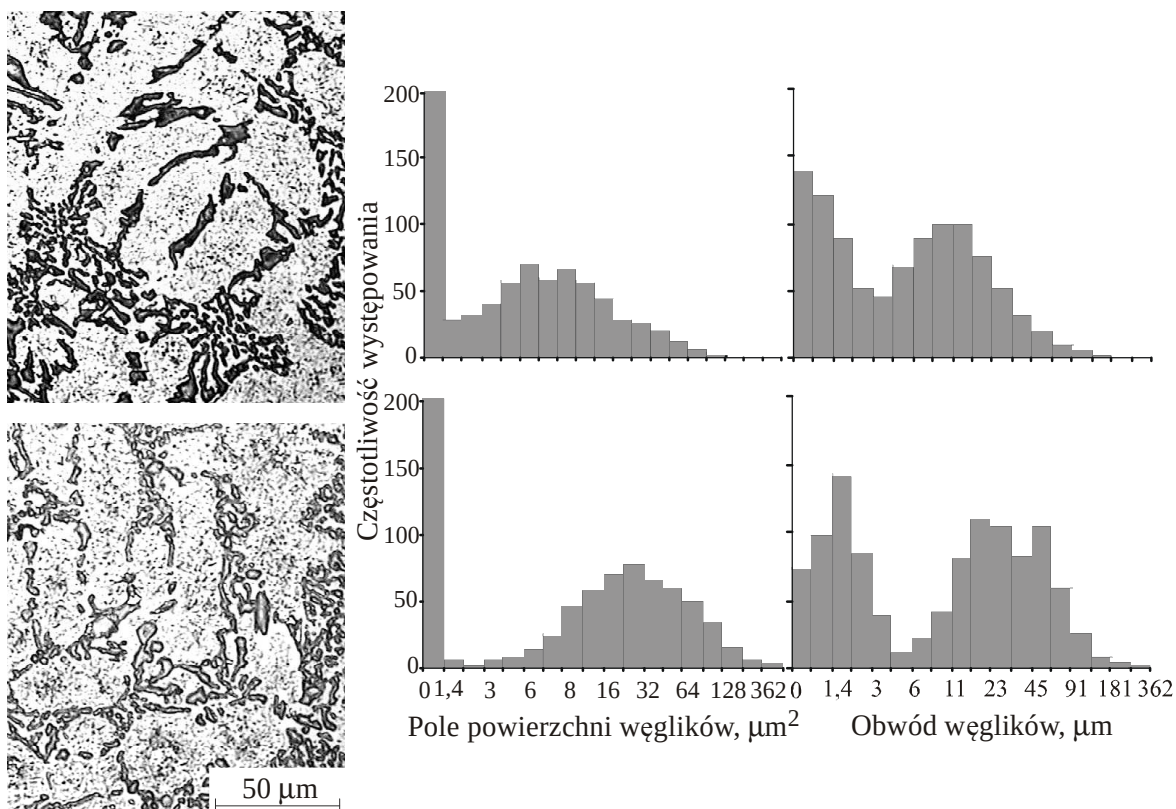
zastosowanego do utworzenia obrazu, klasy mikroskopów, możliwości technicznych komputerów i procedur analizy. Obliczenia i przekształcenia dokonywane są na pikselach, dlatego dla jakości odwzorowania rzeczywistości w środowisku komputerów bardzo ważna jest ich rozdzielczość, a także rozdzielczość aparatów i kamer stosowanych do tworzenia obrazów [54, 55].

Istotą procedury przygotowującej badaną i obserwowaną mikrostrukturę do pomiaru automatycznego jest przetworzenie jej obrazu optycznego bądź elektronicznego w obraz w postaci cyfrowej. Obrazy odpowiednio przygotowane mogą mieć różną postać cyfrową (rys. 2.71). Obraz binarny (rys. 2.71b) powstaje w wyniku przekształcenia obrazu wieloodcieniowego na obraz czarno-biały, bez odcieni szarości. Natomiast obraz etykietowany (rys. 2.71c) to wynik przekształcenia, którego celem jest nadanie wybranym grupom cząstek jednolitego koloru (w tym wypadku ze względu na technikę druku na rysunku widoczne są cząstki o różnym stopniu szarości).



Rys. 2.71. Żeliwo wysokochromowe: a) obraz optyczny – mikrostruktura obserwowana za pomocą mikroskopu świetlnego, b) obraz binarny mikrostruktury, c) obraz mikrostruktury etykietowany; wg [58]

W procedurze oceny jakościowej i ilościowej mikrostruktury materiału ilościowy jej opis (np. rys. 2.72) jest niezbędny do wyznaczenia jednoznacznych zależności w łańcuchu przyczynowo skutkowym: skład chemiczny – technologia wytwarzania – mikrostruktura – właściwości użytkowe. Należy jednak pamiętać, że procedura ilościowego opisu mikrostruktury musi zapewniać powtarzalne wyniki badań [59].



Rys. 2.72. Mikrostruktura żeliwa wysokochromowego w różnym stanie technologicznym oraz histogramy rozkładu wielkości powierzchni i obwodu węglików [60]

Literatura

- [1] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Struktura ciała stałego*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 2008.
- [2] Ashcroft N.W. *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa 1986.
- [3] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2016.
- [4] Mittemeijer E.J. *Fundamentals of materials science*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2010.
- [5] Prowans S. *Struktura stopów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [6] Dereń J., Haber J., Pampuch R. *Chemia ciała stałego*. PWN, Warszawa 1977.
- [7] Trzaska Durski Z., Trzaska Durski H. *Podstawy krystalografii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [8] Bojarski Z. i in. *Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo*. PWN, Warszawa 1996.
- [9] Tomaszewski P. *Krystalografia w pigułce (cz. 1). Fizyka w Szkole 2006, (3), 4*.
- [10] *Nanomateriały inżynierskie*. Prac. zbiorowa pod red. K. Kurzydłowskiego i M. Lewandowskiej. PWN, Warszawa 2015.
- [11] Maureen M.J. *Foundations of crystallography with computer applications*. Taylor & Francis Group, LLC 2105, [b.m.].
- [12] Ashby M., Shercliff H., Cebon D. *Inżynieria materiałowa. T. 1*. Wydawnictwo Galaktyka Sp. z o. o., Łódź 2011.
- [13] Hetmańczyk M. *Podstawy nauki o materiałach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [14] Fraś E. *Krystalizacja metali*. WNT, Warszawa 2003.

- [15] Łoskiewicz W., Orman M. *Układy równowagi podwójnych stopów metali*. PWN, Warszawa 1956.
- [16] Krajczyk A. *Podręczny atlas mikrostruktur metali i stopów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
- [17] Chojecki A., Telejko I. *Odlewnictwo staliwa*. Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2003.
- [18] Piekarski B. *Odlewy ze stopów żarowytrzymałych w piecach do obróbki cieplnej*. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2012.
- [19] Wasilewski P. *Siluminy – modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości*. Monografia nr 21. Wydawnictwo PAN Oddz. Katowice, Katowice 1993.
- [20] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa – stal*. WNT, Warszawa 2017.
- [21] Wojtkun F., Sołncew J.P. *Materiały specjalnego przeznaczenia*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2001.
- [22] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J. *Odkształcenie i pękanie metali*. WNT, Warszawa 1999.
- [23] Garbarz B. Granice rozwoju materiałów konstrukcyjnych na bazie żelaza. *Prace IMŻ* 2010, (1), 14.
- [24] *Metaloznawstwo i podstawy obróbki cieplnej*. Praca zbiorowa pod red. J. Sieniawskiego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2014.
- [25] Grabski M.W., Kozubowski J.A. *Inżynieria materiałowa – geneza, istota, perspektywy*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [26] Pampuch R. *Współczesne materiały ceramiczne*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
- [27] Pampuch R. *Wykłady o ceramice*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2013.
- [28] Woźnica H. *Podstawy materiałoznawstwa*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [29] Su R., Kirillin M., Ekberg P., Roos A., Sergeeva E., Mattsson L. Optical coherence tomography for quality assessment of embedded microchannels in alumina ceramic. *Optics Express* 2012 (4), 4603.
- [30] <http://ucfchen.blogspot.com/2007/12/fantastic-ceramic-microstructure.html>, dostęp: 3.04.2017.
- [31] Rabek J.F. *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2013.
- [32] *Saechtling. Tworzywa sztuczne. Poradnik*. Wydanie piąte. WNT, Warszawa 2000.
- [33] *Materiały niemetalowe*. Pod red. E. Bociągi i T. Jarugi. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013.
- [34] Boczkowska A. i in. *Kompozyty*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [35] *Nowoczesne metody badawcze w metalurgii i metaloznawstwie*. Skrypt nr 797. Praca zbiorowa pod red. K. Przybyłowicza i St. Jasińskiej. AGH, Kraków 1981.
- [36] Oleś A. *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*. WNT, Warszawa 1998.
- [37] Bojarski Z., Łągiewka E. *Rentgenowska analiza strukturalna*. PWN, Warszawa 1988.
- [38] Baranowska J. i in. *Ćwiczenia laboratoryjne z materiałów metalicznych*. Praca zbiorowa pod red. B. Piekarskiego. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2013.
- [39] Garbiak M. *Ocena wpływu niobu i tytanu na strukturę i właściwości mechaniczne staliwa typu 30Ni–18Cr. Rozprawa doktorska*. Politechnika Szczecińska, Szczecin 2006.
- [40] Chylińska R. *Procesy wydzieleniowe w żaroodpornym staliwie typu 30Ni–18Cr stabilizowanym dodatkami niobu i tytanu. Rozprawa doktorska*. ZUT, Szczecin 2011.
- [41] Radzikowska J. Metallurgic techniques for cast iron. *ASM HANDBOOK 2004 Metallography and Microstructure*. 2004, (9), 563–587.

- [42] Pietrzak K. i in. Mikrostruktura i trwałość zmęczeniowa po wielokrotnym przetopie stopu A359 zbrojonego cząsteczkami Al_2O_3 , w: *Materiały 58 Konferencji Naukowej „Krzepnięcie i krystalizacja metali – 2017”*. Solec Zdrój, Kielce 6–8.09.2017. [b.w.].
- [43] Dobrzański L.A., Hajduczek E. *Metody badań metali i stopów. Mikroskopia świetlna i elektronowa*. WNT, Warszawa 1987.
- [44] Czyrska-Filemonowicz A. *Transmisyjna mikroskopia elektronowa w badaniach poznawczych i stosowanych. Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej*. Praca zbiorowa pod red. M. Hetmańczyka. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [45] Garbiak M., Piekarski B. Węglik w staliwie austenitycznym, *Inżynieria Materiałowa* 2010, (1), 12–16.
- [46] Tartakowski Z., Mydlowska K. *Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB. Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo*. Pod red. T. Klepka, Politechnika Lubelska, Lublin, 2016, s. 191–208.
- [47] Szummer A. i in. *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*. WNT, Warszawa 1994.
- [48] Żelechower M. *Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
- [49] Przybyłowicz K. *Metody badania tworzyw metalicznych*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej. Kielce 2011.
- [50] Chylińska R., Garbiak M., Lenart S. Morphology of preprecipitates in stabilised austenitic cast steel. *Acta Metallurgica Slovaca* 2007, (13), 264–267.
- [51] Woźniak M., Kozubowski J.A. *STM/AFM Mikroskopy ze skanującą sondą, elementy teorii i praktyki*. [b.w.], Warszawa 2002.
- [52] Kowalski C. *MultiMode SPM Instruction Manual*. Veeco Instruments Inc. 2004.
- [53] Howland R., Benatar L. *STM/AFM. Mikroskopy ze skanującą sondą – elementy teorii i praktyki*. Tłum. M. Woźniak, J.A. Kozubowski. WIM PW, Warszawa 2002.
- [54] Wojnar L., Majorek M. *Komputerowa analiza obrazu*. Wydawnictwo Fotobit Design, Kraków 1994.
- [55] Ryś J. *Stereologia materiałów*. Wydawnictwo Fotobit Design, Kraków 1995.
- [56] Szala J. *Zastosowanie metod komputerowej analizy obrazu do ilościowej oceny struktury materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
- [57] Wojnar L., Kurzydłowski K.J., Szala J. *Praktyka analizy obrazu*. Wydawnictwo PTS, Kraków 2002.
- [58] Bieńko G. *Ocena odporności na ścieranie ferrytycznych żeliw chromowych*. Praca dyplomowa. Politechnika Szczecińska, Szczecin 2000 (praca niepublikowana).
- [59] Cwajna J. *Metody badawcze współczesnej metalografii. Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej*. Praca zbiorowa pod red. M. Hetmańczyka. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [60] Bieńko G., Drotlew A. Wpływ warunków krzepnięcia na ilość i morfologię węglików w stopie wysokochromowym, w: *Materiały XXX Szkoły Inżynierii Materiałowej*, Kraków–Jaszowiec 1–4.10.2002. [b.w.], s. 87–92.

Nowsze czasy cenią się nader wysoko z powodu mnóstwa materiału, jaki zdołały objąć.

3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Obecnie wykorzystuje się zarówno materiały bezpośrednio występujące w przyrodzie (np.: drewno, niektóre kamienie i minerały), jak i te, które są wytworem człowieka – materiały inżynierskie. Oczywiście te drugie są przetworzonymi formami tego, co udostępniło nam środowisko naturalne.

Różnorodność materiałów sprawia, że są one klasyfikowane według różnych kryteriów [1–4]. Najbardziej powszechna jest klasyfikacja, która uwzględnia ich budowę w kontekście właściwości oraz wynikających z nich możliwości zastosowań. Wtedy materiały inżynierskie (rys. 1.47) dzieli się na: metale, polimery, ceramiki, kompozyty.

O tych materiałach, ich klasyfikacji, systemach oznaczeń, wymaganych właściwościach oraz zastosowaniach informują odpowiednie źródła: normy¹, podręczniki akademickie, poradniki inżynierskie, katalogi firmowe oraz bazy danych specjalistycznych programów komputerowych.

3.1. Metale

Metale są najbardziej uniwersalnymi materiałami inżynierskimi. W nauce i technice oraz praktyce dnia codziennego słowo „metal” jest często używane jako pojęcie nadrzędne albo odnosi się zarówno do metalu czystego, jak i do jego stopu(-ów). Przyjmuje się, że zawartość pierwiastka metalicznego w metalu czystym wynosi 99,990–99,999%, a w metalu technicznie czystym – 99,0–99,9%; resztę stanowią domieszki i zanieczyszczenia [5].

Metale otrzymuje się z rud w wyniku prowadzenia różnych procesów metalurgicznych, choć niektóre występują w przyrodzie także w postaci rodzimej (np. złoto czy miedź). Proces metalurgiczny polega zwykle na redukcji prowadzącej do ekstrakcji metalu z rudy oraz na

¹ Normy materiałowe powszechnie stosowane w krajowej technice:

- Polska Norma (PN-H/) – norma krajowa zatwierdzona przez Polski Komitet Normalizacyjny (PKN);
- Norma PN-EN – polska wersja normy europejskiej EN;
- Norma PN-EN ISO – polska wersja normy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO (ang. International Organization for Standardization).

Ogólne uwagi do stosowania norm:

1. Normy wycofanej ze zbioru PN (w wyniku zastąpienia jej normą PN-EN bądź niezgodności z nią) nie można utożsamiać z jej unieważnieniem. Nie ma przeszkód w jej stosowaniu w specyfikacjach technicznych, zwłaszcza jeśli jest to uzgodnione między dostawcą a odbiorcą. Należy jednak pamiętać, że normy wycofane zwykle prezentują mniej nowoczesne rozwiązania z punktu widzenia postępu naukowo-technicznego.
2. Normy PN-EN, określające metody badań, nawiązują wyłącznie do norm PN-EN; nie wolno ich stosować w powiązaniu z dawnymi normami PN.
3. Nie zaleca się stosowania norm w języku obcym, gdyż *Ustawa o normalizacji* zezwala na powoływanie się na normę w przepisach prawnych dopiero po jej opublikowaniu w języku polskim.

W terminologii naukowej nie ma jednoznacznej definicji metali. Metale (rys. 3.1) są obiektem badań i rozważań teoretycznych w chemii, inżynierii materiałowej oraz fizyce, zwłaszcza w fizyce metali. W każdej z tych dyscyplin naukowych definiuje się metal z uwzględnieniem innego kryterium. Decyduje właściwy dla danej dyscypliny cel poznawczy. W chemii dokonuje się podziału pierwiastków na metaliczne i niemetaliczne na podstawie kwasowo-zasadowych właściwości ich tlenków. W fizyce metali podstawą klasyfikacji ciał jest ich struktura elektronowa, stąd podział ciał stałych na: przewodniki (są nimi metale), półprzewodniki i izolatory elektryczne [5].

[illegible]

Metalem jest określone ciało wykazujące następujące właściwości:

- 116

Zróżnicowanie właściwości metali: fizycznych i mechanicznych (tab. 3.1) oraz chemicznych czyni je użytecznymi we wszystkich obszarach techniki.

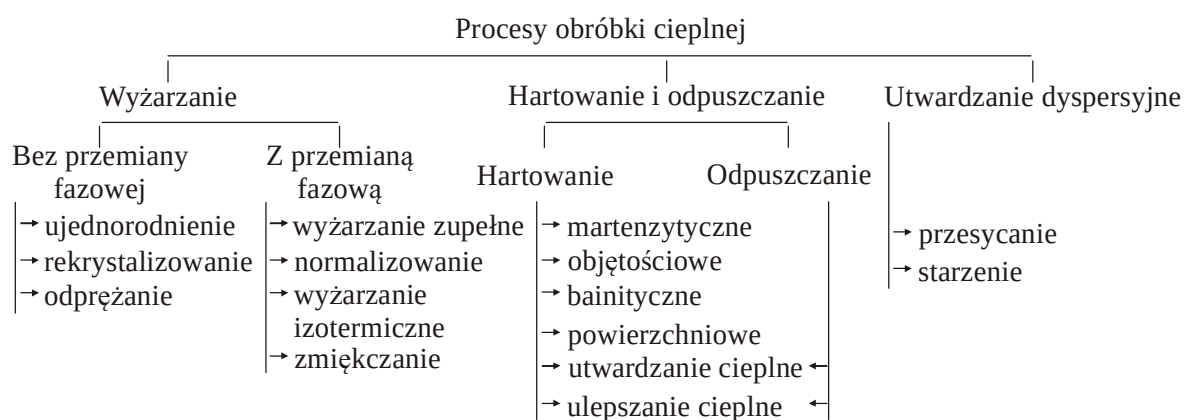
Wszystkie metale, z wyjątkiem żelaza, są nazywane metalami nieżelaznymi. Dlatego stopy dzieli się na stopy żelaza oraz stopy metali nieżelaznych.

Przy dalszym podziale metali uwzględnia się najczęściej: gęstość i temperaturę topnienia metali (tab. 3.2), ponadto ich budowę elektronową, aktywność chemiczną, radioaktywność oraz rozpowszechnienie w przyrodzie. Dokonuje się więc podziału na metale lekkie ($\leq 4500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) i metale ciężkie. W obu tych grupach występują metale łatwotopliwe (temperatura topnienia $\leq 660^\circ\text{C}$) i metale trudnotopliwe. Dodatkowo w grupie metali trudnotopliwych wyróżnia się podgrupę metali bardzo trudnotopliwych (temperatura topnienia $> 2000^\circ\text{C}$). Odpowiednio też wyróżnia się: stopy lekkie i ciężkie oraz stopy łatwo- i trudnotopliwe.

Ze względu na możliwości przetwarzania dzieli się stopy na:

- odlewnicze;
- do przeróbki plastycznej.

Procesy kształtowania właściwości materiałów, a zwłaszcza stopów metali związane są zarówno z doбором ich składu chemicznego (patrz rys. 2.19, 2.24 i 2.25), z mechanizmami odkształcenia plastycznego i usuwania skutków umocnienia zgniotem (np. rys. 2.20), jak również ze zmianami mikrostruktury (rys. 2.26, 2.27) spowodowanymi zabiegami obróbki cieplnej (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Klasyfikacja zabiegów obróbki cieplnej

Obróbka cieplna należy do procesów technologicznych obejmujących zespół zabiegów cieplnych wywołujących polepszenie właściwości mechanicznych i fizykochemicznych metali i stopów, spowodowane zmianami mikrostruktury w wyniku zmiany temperatury, czasu oraz działania środowiska. Gdy istotnymi parametrami procesu są temperatura i czas, nazywa się ją obróbką cieplną zwykłą; jej skutki obejmują zwykle całą objętość materiału.

Jeżeli procesy obróbki cieplnej oddziałują na zmianę mikrostruktury i właściwości warstwy wierzchniej materiału/ wyrobu (np.: wysokiej twardości i odporności na ścieranie, wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej, dobrej odporności na korozję lub żaroodporności), to taką obróbkę nazywa się obróbką powierzchniową.

Tabela 3.1. Właściwości fizyczne i mechaniczne metali najczęściej stosowanych w technice

Symbol	Gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Temperatura, °C		Ciepło właściwe przy 20°C, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$	Współczynnik przewodności cieplnej, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	Opór właściwy przy 20°C, $\cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$	Współczynnik sprężystości podłużnej, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Twardość, <i>HB</i>
		topnienia	wrzenia						
Mg	1740	649,0	1103	1017,2	138,0	4,70	16,70	211,0	35,0
Al	2698	660,1	2480	2480,0	899,9	2,82	2,50	64,0	18,0
Ti	4510	1668,0	3270	523,2	21,0	0042,00	107,00	490,0	180,0
Cr	7140	1903,0	2430	443,7	92,0	14,10	254,00	172,0	80,0
Mn	7300	1243,0	2097	464,6	5,8	278,00	198,00	245,0	65,0
Fe	7870	1535,0	3000	439,5	73,3	10,00	206,00	324,0	85,0
Ni	8960	1453,0	2900	445,8	58,6	6,99	214,00	196,0	40,0
Cu	8930	1084,0	2600	383,0	402,0	1,72	26,50	123,0	33,0
Zn	7133	419,6	907	387,6	111,0	5,90	108,00	540,0	220,0
Mo	10 220	2620,0	4800	255,3	138,0	5,03	324,00	137,0	25,0
Ag	10 492	960,5	2210	250,7	422,0	1,58	73,50	64,0	16,0
Sn	7298	231,9	2270	226,5	64,9	10,90	42,20	13,7	5,5
Sb	6620	630,5	1635	208,5	16,6	31,80	77,50	83,5	38,0
W	19 300	3380,0	5900	135,2	168,0	5,60	373,00	1715,0	200,0
Pt	21 450	1769,0	4300	132,7	73,0	9,81	157,00	142,0	30,0
Au	19 320	1064,4	2600	126,8	298,0	2,44	78,50	123,0	18,5
Pb	11 340	327,4	1740	127,7	34,8	22,00	17,70	13,7	4,0

Tabela 3.2. Podział niektórych metali w zależności od temperatury topnienia i gęstości [10]

Łatwotopliwe	Lekkie	Li, Mg, Al, Ca, Na, K	Ciężkie	Zn, Cd, Sn, Pb, Hg, Bi
Trudnotopliwe		Ti, Be, Sc		Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, V, Zr, Ag, Au
Bardzo trudnotopliwe		–		W, Mo, Ta, Nb

Można ją podzielić na trzy grupy [11]:

- obróbkę zmieniającą mikrostrukturę i właściwości warstwy wierzchniej, bez zmiany składu chemicznego (np. hartowanie powierzchniowe płomieniowe, laserowe itd.);
- obróbkę dyfuzyjną/ obróbkę cieplno-chemiczną (np.: nawęglanie, azotowanie, węglazotowanie, chromowanie czy aluminowanie) z wprowadzeniem pierwiastków w celu zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej i jej mikrostruktury;
- obróbkę wytwarzającą na powierzchni wyrobu warstwę/ powłokę całkowicie nowego materiału, o innym, niż podłoże, składzie chemicznym, strukturze i właściwościach.

Stosuje się także obróbkę cieplno-plastyczną oraz obróbkę cieplno-magnetyczną [6, 12].

3.1.1. Stopy żelaza

Stopy żelaza stanowią najważniejszą grupę metalicznych materiałów konstrukcyjnych, ponieważ ich właściwości spełniają większość wymagań stawianych wymienionym materiałom. Przy tym żelazo występuje obficie w przyrodzie, a proces wytwarzania wyrobów z jego stopów jest względnie tani – począwszy od pozyskiwania go z rud aż do otrzymania danego wyrobu – w porównaniu z procesami wymaganymi dla stopów metali nieżelaznych.

Pierwiastki występujące w stopach żelaza należy podzielić na następujące grupy:

1. Domieszki – niezbędne ze względów technologicznych, tj. mangan, krzem i aluminium, dodawane w celu odtleniania stopu w stanie ciekłym (usunięcia z niego tlenu, który jest składnikiem szkodliwym).
2. Zanieczyszczenia – będące pierwiastkami/ składnikami szkodliwymi, lecz całkowite ich usunięcie jest technicznie niemożliwe lub nieopłacalne (np.: siarka, fosfor, tlen, azot, wodor).
3. Dodatki stopowe – wprowadzane do stopu w stanie ciekłym w celu nadania mu określonych właściwości mechanicznych, fizycznych czy chemicznych, np.: węgiel, chrom, nikiel, miedź, bor, krzem kobalt, niob, tytan.

Stopy żelaza dzieli się na trzy grupy:

1. Stal², stop do przeróbki plastycznej; jest stopem żelaza z węglem i innymi pierwiastkami, zawierającym do 2,0% węgla, z którego wytwarza się między innymi blachy, pręty i rury. Nieliczne stale wysokochromowe mogą zawierać ponad 2% węgla.
2. Staliwo, stop odlewniczy; podobnie zdefiniowany jak stal, ale przeznaczony na odlew.

² Klasyfikacja poszczególnych gatunków stali i system ich oznaczeń są zawarte w normach:

- PN-EN 10020:2003. *Definicja i klasyfikacja gatunków stali.*
- PN-EN 10027-1:2007. *Systemy oznaczania stali. Część 1: Znaki stali.*
- PN-EN 10027-2:2015-07. *Systemy oznaczania stali. System cyfrowy.*

3. Żeliwo – stop odlewniczy; jest stopem żelaza z węglem i innymi pierwiastkami, zawierającym powyżej 2,0% węgla. Zawartość węgla w żeliwie może być w rzeczywistości mniejsza ze względu na obecność w nim wielu dodatków stopowych (krzemu, chromu, aluminium i innych). Ma to miejsce głównie w przypadku wytwarzania żeliwa stopowego (np. żeliwa aluminiowego). Żeliwo otrzymuje się przede wszystkim w wyniku wtórnego przetopu: surówki (produktu procesu wielkopiecowego – produktu otrzymywanego w hucie z wielkiego pieca), złomu i innych dodatków, przede wszystkim żelazostopów.

W zależności od zawartości pierwiastków (dodatków stopowych) występujących w stali wyróżnia się następujące ich klasy (PN-EN 10020:2003):

- stal niestopową (węglową) zawierającą tylko pierwiastki pochodzące z przerobu hutniczego, w której zawartość każdego z nich jest mniejsza od wartości granicznej (tab. 3.3);
- stal nierdzewną zawierającą $\geq 10,55\% \text{ Cr}$ i $\leq 1,25\% \text{ C}$;
- inne stale stopowe niepodlegające definicji stali nierdzewnej, w których zawartość co najmniej jednego z pierwiastków stopowych jest równa lub większa od wartości granicznej (tab. 3.3).

Tabela 3.3. Graniczne zawartości pierwiastków stopowych w stali

Pierwiastek	Zawartość graniczna, % mas.	Pierwiastek	Zawartość graniczna, % mas.
Al	0,3	Mo	0,08
B	0,0008	Ni	0,3
Bi	0,1	Nb	0,06
Cr	0,3	Pb	0,4
Zr	0,05	Se	0,1
Co	0,3	Te	0,1
Si	0,6	Ti	0,05
Lantanowce	0,1	V	0,1
Mn	1,65	W	0,3
Cu	0,4	inne (poza C, P, S, N)	0,1

Stal niestopową dzieli się (wg PN-EN 10020:2003):

A. W zależności od zawartości węgla na:

- stal niskowęglową, o zawartości węgla do ok. 0,3% mas.;
- stal średniowęglową; zawartość węgla zawiera się w przedziale (0,3, 0,6)% mas.;
- stal wysokowęglową, o zawartości węgla powyżej 0,6% mas.

Wpływ węgla na właściwości mechaniczne i skład fazowy stali niestopowej przedstawiono na rysunku 2.24.

B. W zależności od stopnia odtlenienia na:

- stal nieuspokojoną;
- stal półuspokojoną;
- stal uspokojoną.

C. W zależności od zawartości zanieczyszczeń na:

- stal zwykłej jakości, w której $\sum(P + S)$ jest mniejsza od 0,1% mas.;

- stal wyższej jakości – $\sum(P + S) < 0,07\%$ mas.;
- stal najwyższej jakości – $\sum(P + S) < 0,03\%$ mas.

Stal stopową ze względu na sumaryczną zawartość dodatków stopowych dzieli się na (wg PN-EN 10020:2003):

- stal niskostopową, w której zawartość jednego pierwiastka (oprócz węgla) nie przekracza 2% mas., a suma pierwiastków łącznie nie przekracza 3,5% mas.;
- stal średniostopową, w której zawartość jednego pierwiastka (oprócz węgla) zawiera się w granicach 2–8% mas., a suma pierwiastków łącznie nie przekracza 12% mas.;
- stal wysokostopową, w której zawartość jednego pierwiastka przekracza 8% mas., a suma pierwiastków łącznie nie przekracza 55% mas.

Zarówno stal niestopowa, jak i stal stopowa ze względu na kryterium jakości dzieli się na stal jakościową i stal specjalną (PN-EN 10020:2003).

Wyróżnia się następujące podgrupy stali stopowej specjalnej (ze względu na jej określone właściwości mechaniczne, technologiczne i użytkowe):

- stal konstrukcyjną;
- stal maszynową (do budowy maszyn);
- stal na urządzenia ciśnieniowe;
- stal narzędziową specjalną;
- stal szybko tnącą;
- stal na łożyska toczne;
- stal o szczególnych właściwościach fizycznych.

Przykłady stali niestopowych i stopowych według PN-EN (każdy gatunek stali, zgodnie z normami europejskimi, ma nadany znak i numer jednoznacznie ją identyfikujący):

C15 (1.0401) – PN-EN 10277-2:2009. *Wyroby stalowe o powierzchni jasnej. Warunki techniczne dostawy. Część 2: Stale konstrukcyjne ogólnego stosowania.*

Skład chemiczny³, % mas.

C	Si	Mn	P	S
0,12–0,18	maks. 0,40	0,30–0,80	maks. 0,045	maks. 0,045
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia				

Właściwości mechaniczne pręta 16–40 mm ze stali C15 w stanie wyżarzonym: $R_{p0,2}$ – min. 280 MPa, R_m = 430–730 MPa, A – min. 9%.

S275JRC (1.0128) – PN-EN 10277-2:2009 (norma j.w.).

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S
≤ 0,17	–	≤ 1,40	maks. 0,040	maks. 0,040
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia				

Właściwości mechaniczne pręta 16–40 mm ze stali S275JRC w stanie wyżarzonym: $R_{p0,2}$ – min. 260 MPa, R_m = 390–730 MPa, A – min. 10%.

³ Zarówno skład chemiczny, jak i właściwości każdego gatunku stali są zależne od momentu analizy (analiza wytopowa lub gotowego wyrobu) oraz od rodzaju i grubości produktu hutniczego, dlatego wszystkie podawane w tekście wartości należy traktować jako orientacyjne.

28Mn6 (1.1170), stal specjalna – PN-EN 10083-2:2008. *Stal do ulepszania cieplnego. Część*

2: Warunki techniczne odbioru stali niestopowych

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S
0,25–0,32	maks. 0,40	1,30–1,65	maks. 0,030	maks. 0,035
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia				

Procesy obróbki cieplnej⁴:

1. Ulepszanie cieplne: hartowanie 840–880°C; ośrodek hartowniczy: woda lub olej, odpuszczanie: 540–680°C.
2. Normalizowanie: 850–890°C.

C40 (1.0511), stal jakościowa – PN-EN 10083-2:2008 (norma j.w.).

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S
0,37–0,44	maks. 0,40	0,50–0,80	maks. 0,045	maks. 0,045
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia				

Procesy obróbki cieplnej:

1. Ulepszanie cieplne: hartowanie 830–870°C; ośrodek hartowniczy: woda lub olej, odpuszczanie: 550–660°C.
2. Normalizowanie: 850–910°C.

42CrMo4 (1.7225) – PN-EN 10083-3:2008/AC:2009. *Stal do ulepszania cieplnego. Część 3:*

Warunki techniczne odbioru stali stopowych

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0,38–0,45	maks. 0,40	0,60–0,90	maks. 0,025	maks. 0,035	0,90–1,20	0,15–0,30
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: ulepszanie cieplne: hartowanie 820–880°C; ośrodek hartowniczy: olej lub woda; odpuszczanie: 540–690°C.

16NiCr4 (1.5714) – PN-EN 10084:2009. *Stal do nawęglania. Warunki techniczne dostawy*

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,13–0,19	maks. 0,40	0,70–1,00	maks. 0,025	maks. 0,035	0,60–1,00	0,80–1,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Obróbka cieplno-chemiczna:

1. Temperatura nawęglania: hartowanie 880–980°C.
2. Odpuszczanie: 150–200°C.

⁴ PN-EN 10052:1999. *Słownik terminów obróbki cieplnej stopów żelaza.*

34CrAlMo5-10 (1.8507) – PN-EN 10085:2003. *Stal do azotowania. Warunki techniczne dostawy*

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr
0,30–0,37	maks. 0,40	0,40–0,70	maks. 0,025	maks. 0,035	0,80–1,20	1,00–1,30
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Obróbka cieplno-chemiczna:

1. Wyżarzanie zmiękczające: 650–750°C.
2. Hartowanie: 870–930°C; ośrodek hartowniczy: woda lub olej.
3. Odpuszczanie: 580–700°C.
4. Azotowanie: 480–570°C.

X6Cr13 (1.4000), stal ferrytyczna odporna na korozję – PN-EN 10088-1:2007. *Stal odporna na korozję. Część 1: Gatunki stali odpornej na korozję.*

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr
maks. 0,12	0,50–1,00	maks. 1,00	maks. 0,040	maks. 0,015	12,00–14,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia					

Procesy obróbki cieplnej: wyżarzanie: 750–810°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda.

X5CrNi18-10 (1.4301), stal austenityczna odporna na korozję – PN-EN 10088-1:2007 (norma j.w.).

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
maks. 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	maks. 0,045	maks. 0,015	17,5–19,5	8,00–10,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: wyżarzanie z przesycaniem: 1000–1100°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda.

X10CrAlSi13 (1.4724), stal ferrytyczna żaroodporna – PN-EN 10088-1:2007 (j.w.).

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
maks. 0,12	0,50–1,00	maks. 1,00	maks. 0,040	maks. 0,015	12,00–14,00	0,70–1,20
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: wyżarzanie: 800–860°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda.

X6CrNi18-10 (1.4948), stal austenityczna żarowytrzymała – PN-EN 10088-1:2007 (j.w.).

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,04–0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	maks. 0,035	maks. 0,015	17,00–19,00	8,00–11,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: jak w przypadku stali X5CrNi18-10 (1.4301).

Stale do pracy w wysokiej temperaturze – oprócz niektórych stali ujętych w normie PN-EN 10088-1:2007 – opisuje także norma PN-EN 10095:2002. *Stale i stopy niklu żaroodporne*. Tę grupę stali cechuje szczególnie dobra żaroodporność lub żarowytrzymałość:

- żaroodporność – odporność stali stosowanych powyżej 550°C na działanie gorących gazów i produktów spalania, a także odporność na działanie stopionych soli i metali oraz dobre właściwości mechaniczne podczas krótko- i długotrwałych naprężeń cieplnych. Stal żaroodporna to stal głównie ferrytyczna lub austenityczna;
- żarowytrzymałość – dobra odporność stali na odkształcenia pod długotrwałym obciążeniem mechanicznym w temperaturze wyższej niż 500°C; stal żarowytrzymała to głównie stal austenityczna.

Przykłady stali żaroodpornych i żarowytrzymałych:

X10CrAlSi18 (1.4742) – stal żaroodporna ferrytyczna.

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
maks. 0,12	0,70–1,40	maks. 1,00	maks. 0,040	maks. 0,015	17,00–19,00	0,70–1,20
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: wyżarzanie: 800–860°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda.

Szacunkowa wartość średniej wytrzymałości na pełzanie w temperaturze 800°C $R_{z/100\,000} = 2,3$ MPa – zerwanie próbki po upływie 100 000 godz.

X15CrNi25-21 (1.4841) – stal żaroodporna/ żarowytrzymała austenityczna.

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
maks. 0,2	1,50–2,50	maks. 2,00	maks. 0,045	maks. 0,015	24,00–26,00	19,00–22,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Procesy obróbki cieplnej: wyżarzanie z przesycaniem: 1050–1150°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda.

Szacunkowa wartość średniej wytrzymałości na pełzanie w temperaturze 800°C $R_{z/100\,000} = 7$ MPa – zerwanie próbki po upływie 100 000 godz.

Stale narzędziowe stosowane w kraju opisuje norma PN-EN ISO 4957: 2004. *Stal narzędziowa*. Są to stale (patrz rys. 1.21) stosowane na wyroby o dużej twardości oraz odporności na ścieranie i/ lub odporności na pękanie.

Przykłady stali narzędziowych:

X210Cr12 (1.2080) – stal narzędziowa stopowa do pracy na zimno.

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1,90–2,20	0,10–0,60	≤ 0,4	≤ 0,03	≤ 0,03	11,0–13,0	0,80–1,00
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Parametry obróbki cieplnej:

1. Temperatura hartowania: 1020°C; ośrodek chłodzący: olej.
2. Temperatura odpuszczania: 180°C.
Twardość w stanie wyżarzonym: maks. 255 HB.
Twardość po procesach obróbki cieplnej: min. 62 HRC.

X30WCrV9-3 (1.2591) – stal narzędziowa do pracy na gorąco.

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	W
0,25–0,35	0,10–0,40	≤ 0,4	≤ 0,03	≤ 0,02	2,50–3,20	0,30–0,50	8,50–9,50
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia							

Parametry obróbki cieplnej:

1. Temperatura hartowania: 1150°C; ośrodek chłodzący: olej.
2. Temperatura odpuszczania: 600°C.
Twardość w stanie wyżarzonym: maks. 241 HB.
Twardość po procesach obróbki cieplnej: min. 48 HRC.

HS18-0-1 (1.3355) – stal szybko tnąca.

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	S	Cr	V	W
0,73–0,83	maks. 0,40	≤ 0,4	≤ 0,03	≤ 0,03	3,80–4,50	1,00–1,20	17,20–18,70
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia							

Parametry obróbki cieplnej:

1. Temperatura hartowania: 1260°C; ośrodek chłodzący: olej lub kąpiel solna.
2. Temperatura odpuszczania: 560°C.
Twardość w stanie wyżarzonym: maks. 269 HB.
Twardość po procesach obróbki cieplnej: min. 64 HRC.

W II połowie XX wieku w krajach wysoko uprzemysłowionych nastąpiły zasadnicze zmiany w asortymencie produkowanych stali konstrukcyjnych masowego zastosowania [12, 14]. To odpowiedź na zapotrzebowanie głównie przemysłu okrętowego i budowy rurociągów. Wydobycie i transport bardzo dużych ilości ropy naftowej, szczególnie w warunkach obniżonej temperatury, wymagał stali pozwalających na istotne zmniejszenie masy projektowanych konstrukcji (zastosowanie stali o podwyższonej wytrzymałości w miejsce stali tradycyjnej, produkowanej do tej pory) i o niższym progu kruchości (niższej temperaturze przejścia stali w stan kruchy (rys. 2.21)). Dawniej były to stale węglowe, stosowane w stanie surowym po uprzednim walcowaniu. W latach 60. ub.w. narodziła się tendencja, aby w tych stalach zmniejszać zawartość węgla, obniżać poziom zanieczyszczeń ($\sum(P + S)$), a wzrost właściwości wytrzymałościowych uzyskiwać w wyniku przeróbki plastycznej w niższej temperaturze. Następnie zaczęto dodawać do nich nieznaczne ilości dodatków stopowych (Nb, Ti, V – najczęściej poniżej 0,1% mas.), których celem było przede wszystkim hamowanie rozrostu ziarna, co w efekcie zapewniło znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych. W Polsce tę stal nazwano stalą mikrostopową (rys. 1.2), a za granicą – stalą HSLA (ang. High Strength

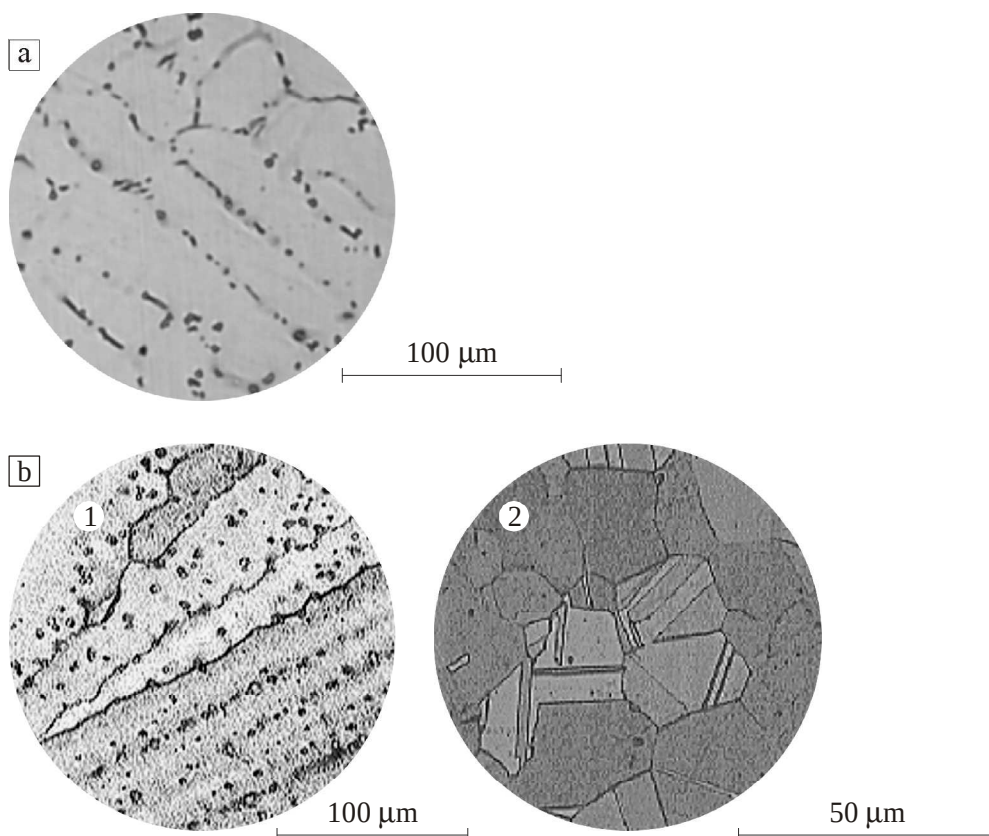
Low Alloy). Charakteryzuje się też ona dużą odpornością na kruche pękanie, bardzo dobrą podatnością na kształtowanie w niższej temperaturze, bardzo dobrą spawalnością i dobrą wytrzymałością zmęczeniową. Proces wprowadzania tej rodziny stali do przemysłu wymagał wcześniejszych, bardzo obszernych, prac badawczych z zakresu metaloznawstwa i przeróbki plastycznej stali niskowęglowych. W zależności od gatunku stali wartości umownej granicy plastyczności $R_{0,2}$ mieszczą się w przedziale 450–600 MPa, podczas gdy wydłużenie A wynosi 30–50%. Temperatura przejścia w stan kruchy T_{kr} , określona według kryterium 50% udziału przełomu kruchego, wynosi od -120°C do -40°C [14].

Podobne wyzwanie przed metaloznawcami postawił przemysł zajmujący się rozwojem techniki kosmicznej – budową statków kosmicznych. Potrzebował on stali o bardzo dużej wytrzymałości i odporności na kruche pękanie; inne cechy to dobra obrabialność, spawalność, oraz możliwość ciągłej pracy w podwyższonej i/ lub obniżonej temperaturze. Odpowiedzią naukowców było opracowanie stali wysokostopowej – stali maraging (rys. 1.2) – ang. *marte-site, aging*. Ta stal w podstawowym swoim składzie zawiera (% mas.): 20–25% Ni, 1,3–1,6% Ti, 0,15–0,30% Al i 0,3–0,5% Nb. Wymaga ona topienia w piecach próżniowych, ponieważ musi odznaczać się wysoką czystością metalurgiczną. W Polsce tę stal nazywa się stalą martenzytyczną starzoną. Orientacyjne jej właściwości to: umowna granica plastyczności $R_{0,2}$ do 2000 MPa, wytrzymałość na rozciąganie R_m – do 25 000 MPa, wydłużenie A – min. 5%. Granica plastyczności zmienia się nieznacznie do temperatury -196°C . Stal maraging może być eksploatowana do temperatury 500–600 $^{\circ}\text{C}$ bez zmiany twardości i przy niewielkiej zmianie innych właściwości mechanicznych [14].

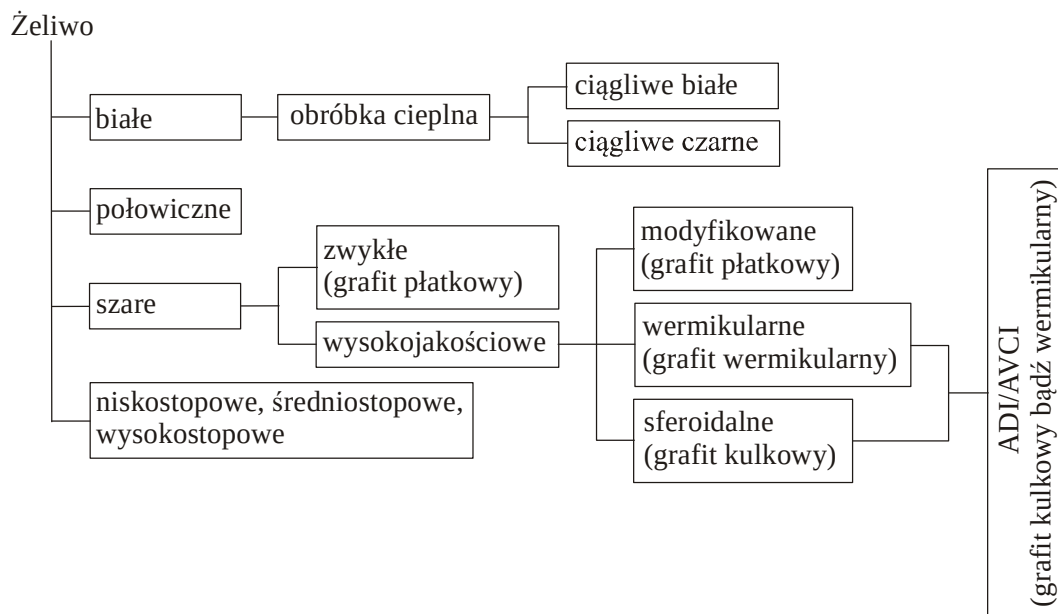
Staliwem nazywa się stal odlaną do formy odlewniczej – stosowaną bez obróbki plastycznej. Metody wytwarzania i skład chemiczny staliwa nie różnią się istotnie od stali, choć ze względu na właściwości odlewnicze, głównie lejność (zdolność ciekłego metalu do wypełniania wnęki formy odlewniczej), dopuszcza się w nim wyższą zawartość węgla w odniesieniu do stali [15]. Zdecydowane różnice występują natomiast w mikrostrukturze. Staliwo ma typową dla stanu lanego mikrostrukturę dendrytyczną (rys. 3.3a) (w stalach jest ona zmieniana w wyniku obróbki plastycznej, podobnie jak w innych stopach – patrz rys. 3.3b), której wynikiem są zwykle gorsze właściwości mechaniczne niż stali o tym samym składzie chemicznym. Mikrostrukturę cechuje też porowatość gazowa i skurczowa (patrz rys. 2.21). Klasyfikacja i podział staliwa, zgodnie z PN-EN 10020:2003, są dokonywane za zasadach identycznych jak stali. Różnicę stanowi poprzedzenie całego oznaczenia literą G (np.: staliwo austenityczne żarowytrzymałe GX5CrNi19-10). W normach PN dla stosowanych w nich oznaczeń staliwa jest to litera L.

Żeliwo, dzięki swoim właściwościom technologicznym i odlewniczym, względnie niskiej cenie wyrobów oraz stosunkowo nieskomplikowanej technologii topienia, jest rozpowszechnionym materiałem konstrukcyjnym, z którego wykonuje się odlewy [18–20].

Struktura odlewów żeliwnych kształtuje się podczas krystalizacji i ich stygnięcia lub w czasie obróbki cieplnej. Podczas krystalizacji ustalają się: rodzaj, udział, rozmieszczenie i geometria poszczególnych faz żeliwa, a od rodzaju faz wysokowęglowych (grafitu, cementytu) zależy barwa przełomu odlewu. Na podstawie tej ostatniej cechy rozróżnia się żeliwo: szare, białe i połowiczne (rys. 3.4).



Rys. 3.3. Mikrostruktura dendrytyczna staliwa 0,3% C–30% Ni–18%Cr w stanie lanym (a) [16] oraz – dla porównania – mikrostruktura mosiądzu jednofazowego (b): 1 – stan lany, 2 – po procesie wyżarzania i przeróbki plastycznej [17]



Rys. 3.4. Ogólna klasyfikacja żeliwa (gdzie: ADI – ang. Austempered Ductile Iron; AVCI – Austempered Vermicular Cast Ductile Iron); wg [20]

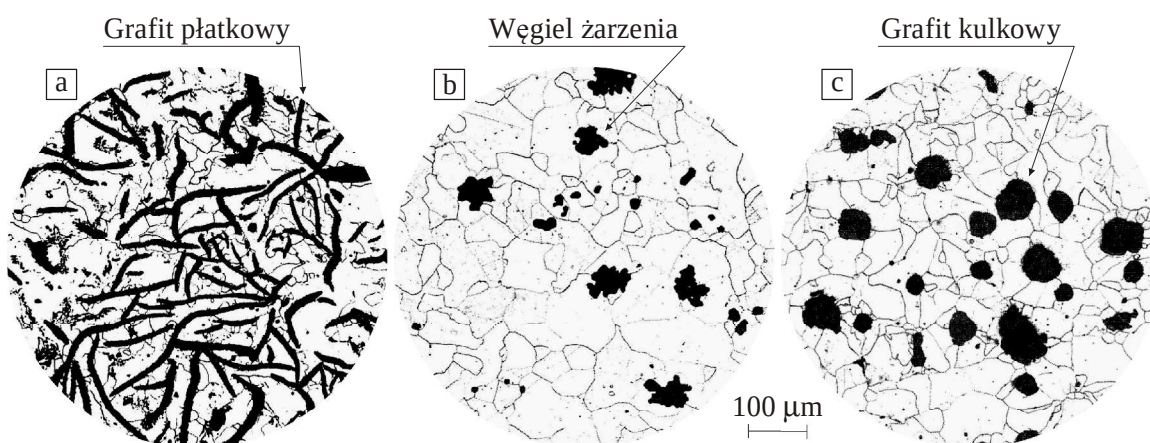
Na bazie tych trzech podstawowych struktur można sklasyfikować obecnie wytwarzane rodzaje żeliwa (rys. 3.4). Technologia wytwarzania odlewów żeliwnych o wymaganej strukturze polega w ogólnym zarysie na doborze odpowiedniej jakości ciekłego metalu (z uwzględ-

nieniem ewentualnej obróbki uszlachetniającej ciekłego metalu), jego temperatury przegrzania i odlewania, ustaleniu kształtu, wymiarów oraz materiału formy odlewniczej. Szczegółowo te zagadnienia opisano w pracy [18].

Żeliwo szare (rys. 3.4) jest najczęściej stosowanym materiałem konstrukcyjnym na odlewy żeliwne. Mikrostruktura żeliwa składa się z metalicznej osnowy (ferrytu, perlitu lub ich mieszaniny), grafitu oraz wtrąceń niemetalicznych. Jego właściwości zależą od postaci węgla, kształtu, wymiarów i rozłożenia grafitu oraz od objętości względnej i stopnia dyspersji składników fazowych osnowy.

Skład fazowy metalicznej osnowy wpływa na właściwości mechaniczne żeliwa szarego, podobnie jak w przypadku stali niestopowej (rys. 2.24) – wzrost udziału perlitu w osnowie ferrytyczno-perlitycznej powoduje wzrost wytrzymałości i twardości żeliwa. Stąd te dwa parametry mają najmniejszą wartość w przypadku żeliwa o osnowie ferrytycznej, a największą w przypadku żeliwa o osnowie perlitycznej.

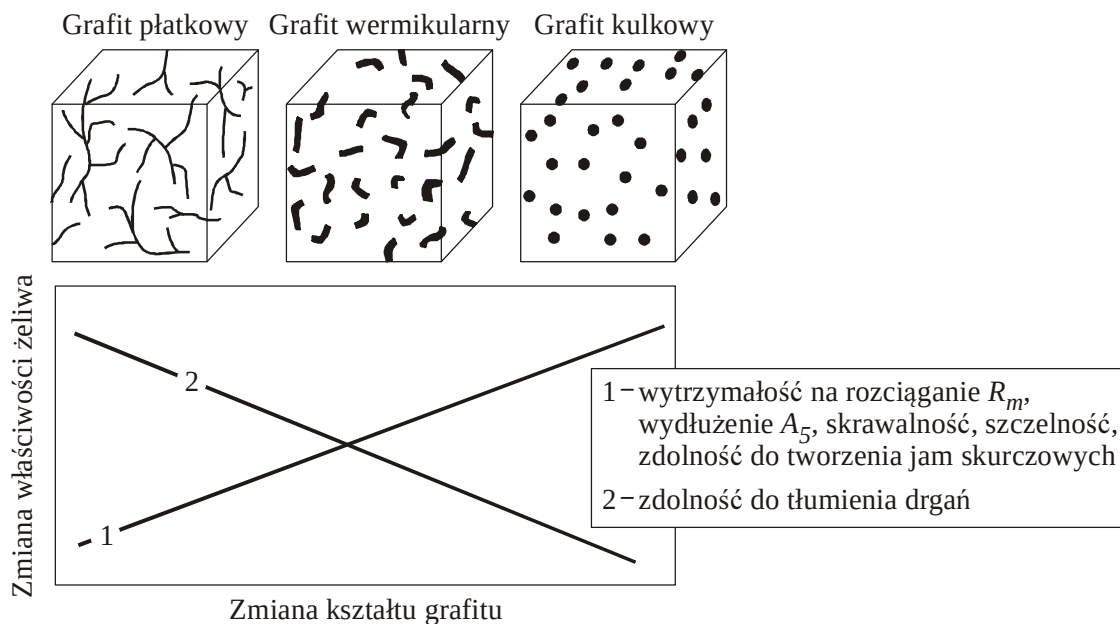
W żeliwie szarym, ze względu na kształt grafitu, wyróżnia się jego cztery podstawowe rodzaje (rys. 3.5, a także 2.43 i 2.44): płatkowy, węgiel żarzenia, sferoidalny (kulkowy) i wermikularny. Ponieważ jest on miękki i kruchy, wydzielения grafitu mogą być traktowane jako pory lub pustki w materiale. Najmniejszą wytrzymałość i plastyczność mają zatem żeliwa z grafitem płatkowym, który ma ostre krawędzie (działanie karbu).



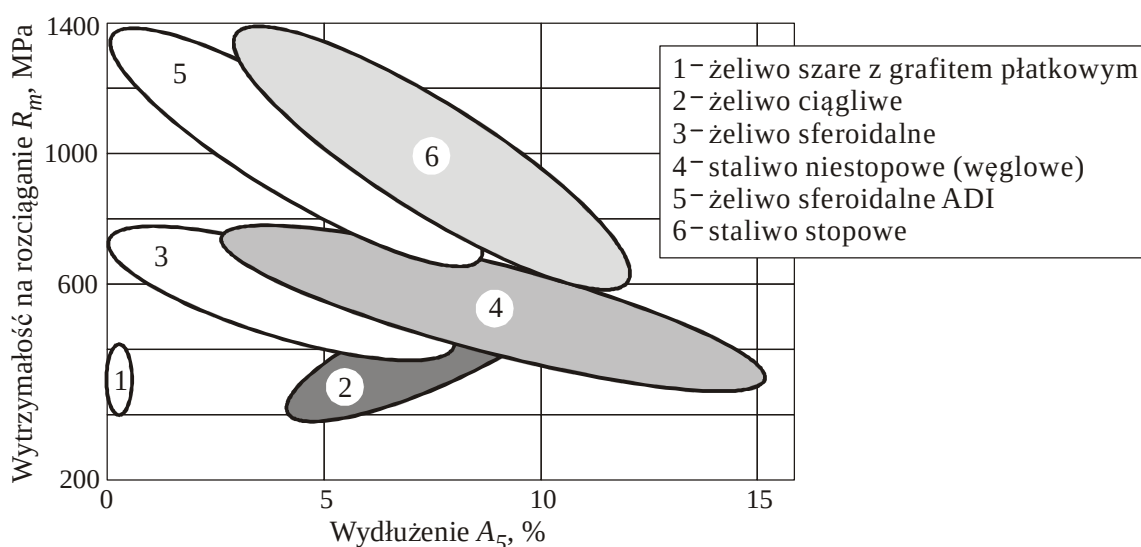
Rys. 3.5. Wydzielения grafitu w żeliwie o osnowie ferrytycznej: a) żeliwo z grafitem płatkowym, b) żeliwo ciągliwe, c) żeliwo sferoidalne; wg [21]

Żeliwo, w którym wydzielения grafitu są bardziej zwarte, charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi, ale kosztem utraty niektórych właściwości technologicznych i użytkowych (rys. 3.6).

Szczególnym rodzajem żeliwa z grafitem kulkowym jest żeliwo sferoidalne poddawane hartowaniu z przemianą izotermiczną, zazwyczaj oznaczane ADI (rys. 3.4). Jego osnowa, zwana ausferrytem, składa się z rozgałęzionych płytek ferrytu i wysokowęglowego austenitu. Wytrzymałość tego żeliwa jest prawie dwukrotnie większa od wytrzymałości typowego żeliwa sferoidalnego oraz wykazuje lepsze właściwości plastyczne (rys. 3.7). Ma też zdolność do utwardzania przez zgniot. Jednocześnie wytrzymałość żeliwa ADI jest porównywalna z wytrzymałością stali, dlatego może zastępować niektóre gatunki stali niestopowej i stopowej w wielu wyrobach [20].



Rys. 3.6. Schemat obrazujący zmianę właściwości mechanicznych i technologicznych żeliwa szarego w wyniku zmiany kształtu grafitu; wg [20]



Rys. 3.7. Wytrzymałość na rozciąganie R_m i wydłużenie A_5 różnych gatunków odlewniczych stopów żelaza; wg [22]

Postęp w badaniach naukowych, jaki dokonuje się w ostatnich dziesięcioleciach w uzyskiwaniu żeliwa sferoidalnego o większej wytrzymałości i plastyczności, oraz inne jego korzystne właściwości sprawiły, że w rodzinie odlewniczych stopów żelaza ustępuje on właściwościami mechanicznymi jedynie staliwu stopowemu (rys. 3.7 – patrz R_m i A_5 żeliwa sferoidalnego ADI i staliwa stopowego).

Wielokierunkowość wpływu dodatków stopowych na strukturę żeliwa, a w konsekwencji na właściwości (mechaniczne, fizyczne, chemiczne oraz użytkowe) odlewów żeliwnych stwarza szerokie możliwości jego stosowania. Żeliwo niskostopowe, zawierające takie dodatki pierwiastków jak nikiel, chrom, molibden i miedź, charakteryzuje się podwyższonymi właś-

ciwościami mechanicznymi i jest stosowane głównie jako materiał konstrukcyjny. Wymienione pierwiastki zwiększają również jego odporność na korozję atmosferyczną. Żeliwo średnio- i wysokostopowe (dodatki m.in.: chromu, aluminium, krzemu) ma właściwości antykorozyjne w środowiskach agresywnych oraz jest żaroodporne; jest też szeroko stosowane jako materiał o podwyższonej odporności na ścieranie, materiał paramagnetyczny i oporowy. Żeliwo stopowe można poddawać obróbce cieplnej, podobnie jak stal, co stwarza dodatkowe możliwości ulepszania jego właściwości [18, 23]. Gatunki, skład chemiczny, właściwości i zastosowanie żeliwa stopowego zawiera wycofana norma PN-88/H-83144.

Przykłady żeliwa niestopowego (klasyfikowanego na podstawie właściwości mechanicznych) i stopowego (klasyfikowanego na podstawie składu chemicznego) według PN-EN:

A. Żeliwo klasyfikowane na podstawie właściwości mechanicznych:

1. EN-GJL-250 (5.1301), żeliwo szare z grafitem płatkowym (PN-EN 1561:2012)
 R_m – min. 250 MPa
2. EN-GJMW-400-5 (5.4202), żeliwo ciągliwe białe (PN-EN 1562:2012)
 R_m – min. 400 MPa, A – min. 5%
3. EN-GJMB-550-4 (5.4207), żeliwo ciągliwe czarne (PN-EN 1562:2012)
 R_m – min. 550 MPa, A – min. 4%
4. EN-GJS-500-7 (5.3200), żeliwo sferoidalne (PN-EN 1563:2012)
 R_m – min. 500 MPa, A – min. 7%
5. EN-GJS-900-8 (5.3402), żeliwo sferoidalne ausferrytyczne (PN-EN 1564:2012)
 R_m – min. 900 MPa, A – min. 8%

B. Żeliwo klasyfikowane według składu chemicznego:

1. EN-GJN-HB555(XCr18) (5.5606), wysokochromowe żeliwo odporne na ścieranie (PN-EN 12513:2011)

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni
1,8–3,6	maks. 1,0	0,5–1,5	maks. 0,08	18,0–26,0	maks. 3,0	maks. 2,0
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia						

Twardość – min. 550 HB

2. EN-GJSA-XNi22 (5.3503), wysokoniklowe żeliwo stopowe (PN-EN 13835:2012)

Skład chemiczny, % mas.

C	Si	Mn	P	Ni	Cr
maks. 3,0	1,0–3,0	1,5–2,5	maks. 0,08	21,0–24,0	maks. 0,5
Reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia					

3.1.2. Stopy metali nieżelaznych

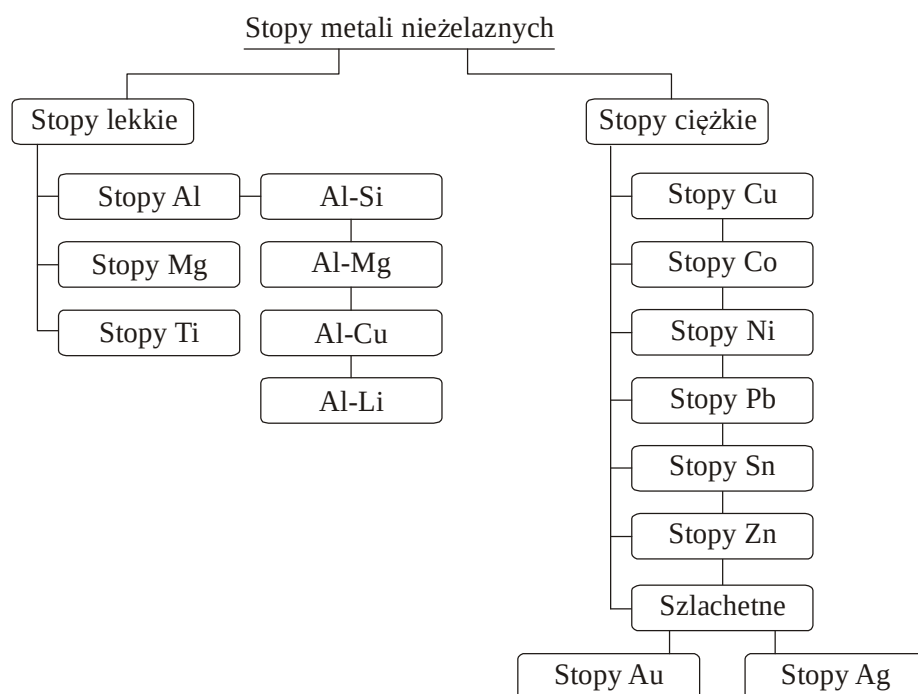
Powszechność zastosowania stopów żelaza we współczesnej technice nie powoduje, że stopy na podstawie innych pierwiastków metalicznych – metali nieżelaznych (MN) – odgrywają

w niej drugorzędną rolę. Wprost przeciwnie; w rozdziale 1 starano się m.in. wykazać, że bez udziału stopów MN rozwój wielu dziedzin techniki byłby niemożliwy.

Metaloznawstwo stopów żelaza i MN opiera się na wspólnych podstawach teoretycznych [24]:

- podlegają one tym samym prawom: termodynamiki, krystalizacji, rekrytalizacji, dyfuzji, przemian fazowych itd.;
- ich właściwości wykazują podobne zależności, np.: od wielkości ziarna, stopnia zgniotu, obecności defektów lub dyspersji faz itd.;
- podobna jest także obróbka cieplna, chociaż parametry tej obróbki są różne;
- badane są tymi samymi metodami.

Stopy metali nieżelaznych na ogół ustępują stalom wytrzymałością, ale górują nad nimi odpornością na korozję. Ich specyfika polega na bardzo dużej liczbie rodzajów i gatunków (rys. 3.8) i bardzo zróżnicowanych właściwościach, wynikających głównie z różnic we właściwości ich metali bazowych (tab. 3.1).



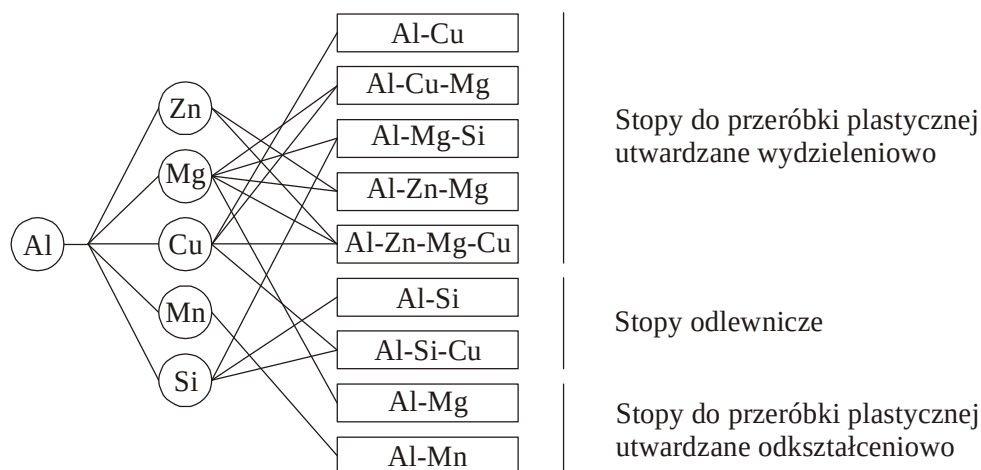
Rys. 3.8. Klasyfikacja powszechnie stosowanych stopów MN

Aluminium i jego stopy. Spośród MN jest stosowane w technice w największej ilości. Jego stopy (rys. 3.9) są przetwarzane przy użyciu różnych technologii (rys. 3.10).

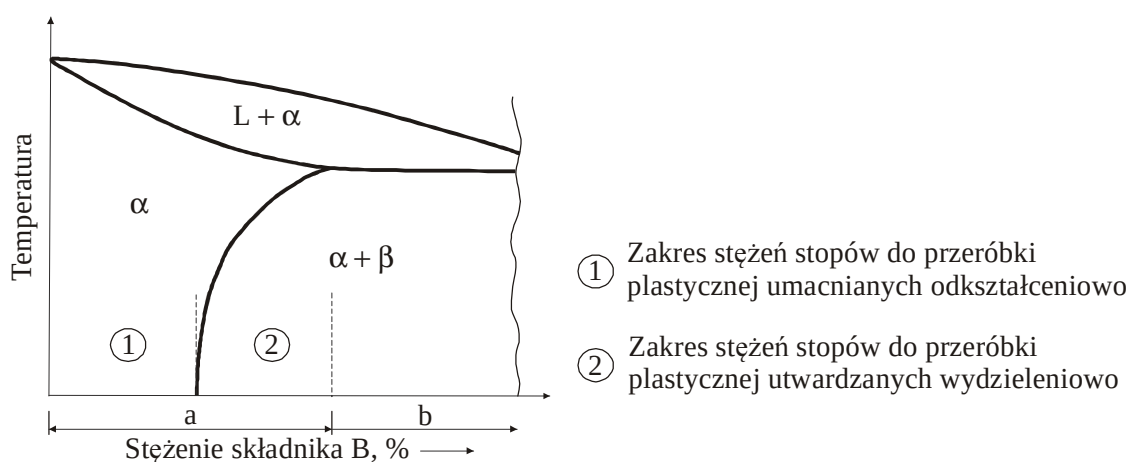
Aluminium tworzy podstawę zarówno stopów dwu-, jak i wieloskładnikowych. Charakteryzują się one:

- małą gęstością (prawie 3 razy mniejszą od żelaza – patrz tab. 3.1);
- dużą przewodnością elektryczną i cieplną;
- dobrą odpornością na korozję (na powierzchni materiału, w kontakcie z tlenem, tworzy się warstwa Al_2O_3 efektywnie chroniąca go przed dalszym utlenianiem).

Schemat typowego układu równowagi Al–M (aluminium/ dodatek stopowy – składnik B) (rys. 3.10) wyjaśnia podział stopów Al na trzy grupy (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Podstawowe typy stopów aluminium; wg [25]



Rys. 3.10. Podział stopów aluminium na podstawie dwuskładnikowego układu równowagi fazowej; wg [26, 27]: a) stopy do przeróbki plastycznej, b) stopy odlewnicze

Stopy z grupy pierwszej (1 – stopy utwardzane/umacniane odkształceniowo; rys. 3.9 i 3.10) mają niską wytrzymałość, ale dobre właściwości plastyczne. Ich właściwości można kształtować w pewnym zakresie poprzez odkształcanie na zimno (zgniot). Jak wiadomo, powoduje ono wzrost właściwości wytrzymałościowych kosztem zmniejszenia plastyczności. Te stopy nie są zwykle poddawane obróbce cieplnej. W przypadku drugiej grupy (dwa – stopy utwardzane wydzieleniowo) do kształtowania ich właściwości wykorzystuje się fakt zmniejszania się rozpuszczalności dodatku stopowego wraz ze spadkiem temperatury (jak w przypadku stopu AlCu4; patrz rys. 2.26). Z kolei te stopy są poddawane zarówno obróbce plastycznej, jak i cieplnej. Mikrostruktura stopów z trzeciej grupy powoduje, że źle znoszą odkształcenie plastyczne, dlatego przeznaczone są na odlewy. Ich właściwości mechaniczne można istotnie poprawić poprzez zabiegi modyfikacji i procesy obróbki cieplnej (patrz. rys. 2.19).

Spśród stopów Al obrabianych plastycznie najbardziej rozpowszechnione są stopy Al-Cu-Mg – durale (rys. 1.31), gdyż mają wśród konwencjonalnych stopów aluminium najlepsze właściwości wytrzymałościowe. Ich orientacyjne właściwości po procesie utwardzania wydzieleniowego wynoszą: $R_m \sim 400$ MPa, $R_{0,2} \sim 300$ MPa, $A_{10} \sim 40\%$.

EN AW-AlCu4Mg1 (EN AW-2024) – stop aluminium utwardzany wydzieleniowo. PN-EN 573-3:2010. *Aluminium i stopy aluminium*
Skład chemiczny, % mas.

Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Zn	Ti
3,8–4,9	1,2–1,8	0,4–0,9	0,50	0,50	0,10	0,25	0,17
Reszta Al i nieuniknione zanieczyszczenia							

Stosowane są również stopy: Al-Mn, Al-Mg, Al-Zn-Cu-Mg, Al-Li⁵ oraz żarowytrzymałe stopy aluminium. Dwie ostatnie grupy, ze względu na właściwości, zwykle się zaliczać do grupy tzw. nowoczesnych stopów Al.

EN AW-AlCu2Mg1,5Ni (EN AW-2618A) – żarowytrzymały stop aluminium – PN-EN 573-3:2010 (norma j.w.)
Skład chemiczny, % mas.

Cu	Mg	Ni	Fe	Ti	Si	Fe	Zn
1,9–2,7	1,2–1,8	0,8–1,4	0,8–1,4	0,02–0,10	0,15–0,25	0,9–1,4	0,15
Reszta Al i nieuniknione zanieczyszczenia							

W grupie odlewniczych stopów Al wyróżnia się też stopy z krzemem, miedzią i manganem – zarówno dwu-, jak i wieloskładnikowe. Najczęściej stosowane są stopy Al-Si – siluminy. W zależności od zawartości krzemu dzielą się na:

- siluminy podeutektyczne – 4–10% Si;
- siluminy eutektyczne – 10–13% Si;
- siluminy nadeutektyczne – 13–30% Si.

Wadą siluminów jest tworzenie w odlewie gruboziarnistej mikrostruktury (rys. 2.19b1). By temu zapobiec, siluminy podeutektyczne i eutektyczne poddaje się procesom modyfikacji (rys. 2.19b2) sodem lub jego solami. Siluminy nadeutektyczne modyfikuje się fosforem.

Powszechnie stosuje się siluminy wieloskładnikowe z dodatkami manganu, miedzi i magnezu, co poprawia wytrzymałość i twardość oraz umożliwia umacnianie wydzieleniowe.

EN AC-ALSi11 (EN AW-44000) – silumin eutektyczny – PN-EN 1706:2011. *Aluminium i stopy aluminium. Odlewy*
Skład chemiczny, % mas.

Si	Cu	Mn	Fe	Mg	Zn
10,00–13,00	0,50–1,00	maks. 1,00	0,19	0,45	0,07
Reszta Al i nieuniknione zanieczyszczenia					

⁵ Zawartość litu w stopie Al-Li zwykle nie przekracza 2,5%. Przy jego gęstości 534 kg·m⁻³, czyni to gęstość stopu o 10% mniejszą od konwencjonalnych stopów Al. Duża wytrzymałość właściwa stopów Al-Li, w połączeniu z dobrą ich odpornością na zmęczenie i udurowieniem w niskiej temperaturze, powoduje, że są stosowane w samolotach cywilnych i wojskowych. Również w samolotach znajdują zastosowanie żarowytrzymałe stopy Al. Wykonane z nich elementy mogą być eksploatowane w temperaturze do 350°C.

Zabiegi obróbki cieplnej siluminu to: wyżarzanie: 800–860°C; ośrodek chłodzący: powietrze lub woda. Orientacyjne właściwości mechaniczne stopów odlewanych kokilowo wyznaczono na próbkach do badań oddzielnie odlanych: R_m – min. 170 MPa, $R_{0,2}$ ~80 MPa, A ~7%.

Stopy aluminium wytwarza się też metodą metalurgii proszków [6, 12, 13, 26, 27].

Do grupy stopów lekkich, szerzej stosowanych w technice, zalicza się też stopy magnezu i tytanu (rys. 3.8).

Stopy magnezu. Mają małą gęstość ($\sim 1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; patrz Mg w tab. 3.1) i charakteryzują się względnie dobrą wytrzymałością ($R_m < 350 \text{ MPa}$). Dodatkami stopowymi są najczęściej (% mas.): Al – 3–11%; Zn < 5,5%; Mn < 2,5%; Si < 0,5%; Ce < 1% i Zr < 1% czy metale ziem rzadkich [27]. Do stopów Mg wprowadza się je pojedynczo bądź zbiorczo w celu: zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie R_m i wydłużenia A , poprawienia właściwości odlewniczych, odporności na korozję czy podatności do spawania.

Najczęściej stosowanymi stopami magnezu przerabianymi plastycznie są tzw. elektrony, zawierające (% mas.): 4–10% aluminium, 1–3% cynku oraz do 3% manganu.

MgAl6Zn3Mn (GA5) – stop magnezu – PN-H-88051:1964. *Stopy magnezu do przeróbki plastycznej (norma wycofana)*

Skład chemiczny, % mas.

Al	Zn	Mn
5,0–7,0	2,0–3,0	0,2–0,5
Reszta Mg i nieuniknione zanieczyszczenia		

Umocnienie wydzieleniowe stopów magnezu polega na przesycaniu 340–420°C/16–24 godziny w powietrzu i starzeniu: 150–200°C/12–16 godzin.

Ten stop jest stosowany w przemyśle motoryzacyjnym na elementy silnie obciążone.

Obecnie większość wyrobów ze stopów magnezu jest odlewana pod ciśnieniem do form metalowych (odlewanie ciśnieniowe). Główne dodatki stopowe to: aluminium, cynk, mangan i krzem. Te stopy stosuje się powszechnie na elementy samochodów.

EN-MC MgAl8Zn1 (EN-MC21110) – stop magnezu – PN-EN 1753:2001. *Stopy magnezu odlewane*

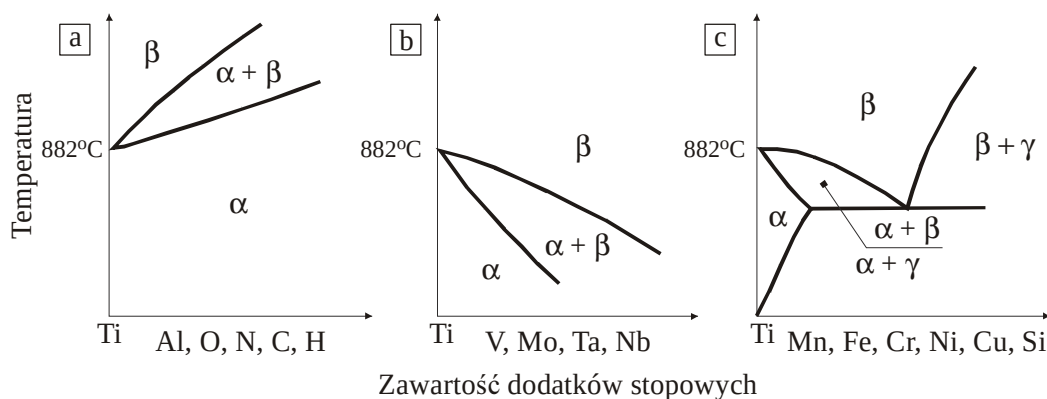
Skład chemiczny, % mas.

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu
7,0–8,7	0,35–1,0	0,10	0,10	0,005	0,30
Reszta Mg i nieuniknione zanieczyszczenia					

Właściwości mechaniczne w stanie surowym: $R_m = 200\text{--}250 \text{ MPa}$, $R_{0,2} = 140\text{--}160 \text{ MPa}$, $A = 1\text{--}7\%$.

Tytan i jego stopy. Charakteryzują się wieloma unikatowymi właściwościami. W grupie materiałów metalicznych powszechnie stosowanych w technice wyróżnia je: dobra odporność korozyjna w wielu środowiskach, mała gęstość (tab. 3.1), duża wytrzymałość właściwa $R_m/\rho \cong 200$ (dla stopów Al $R_m/\rho \cong 179$, a dla stali $R_m/\rho \cong 128$ – tab. 2.6), biotolerancja oraz żaroodporność i żarowytrzymałość w temperaturze do ok. 450°C.

Stopy tytanu, w zależności od składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej, zarówno stopy do przeróbki plastycznej, jak i stopy odlewnicze, można podzielić na stopy o mikrostrukturze jednofazowej α lub β oraz dwufazowej $\alpha + \beta$ (patrz rys. 2.27), co wynika z doboru dodatków stopowych (rys. 3.11) i procesów obróbki cieplnej. Przykłady stopów tytanu zestawiono w tab. 3.4.



Rys. 3.11. Fragmenty układów równowagi: Ti – dodatki stopowe; wg [2]

Tabela 3.4. Skład i wybrane właściwości niektórych stopów tytanu; wg [6]

Mikrostruktura i oznaczenie	Gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Min. wytrzymałość na rozciąganie R_m , MPa	Min. umowna granica plastyczności $R_{0,2}$, MPa	Min. wydłużenie A w temp. 20°C, %
Jednofazowe α Ti3Al2,5V	4480	621	483	15
Dwufazowe $\alpha + \beta$ Ti6Al4V	4420	897	828	10
Jednofazowe β Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr	4810	1172	1107	6

Najpopularniejszy spośród ponad 100 stopów tytanu jest dwufazowy stop tytanu Ti6Al4V stosowany we wszystkich gałęziach techniki. Jego właściwości kształtuje się poprzez obróbkę cieplną i przeróbkę plastyczną [27].

Do stopów ciężkich należą stopy: miedzi, niklu, cynku, cyny i ołowiu. Są one stosowane w technice najczęściej. Ich zbiorową, bardziej szczegółową charakterystykę, ale też i charakterystykę pozostałych metali/ stopów przedstawiają prace [13, 26].

Miedź i jej stopy. Cu ma bardzo dobrą przewodność cieplną – stąd jej powszechne używanie na elementy chłodnic stosowanych np. w energetyce, przemyśle chemicznym – i przewodność elektryczną (przewody stosowane w elektrotechnice). Jest też bardzo plastyczna i ma dobrą odporność na korozję.

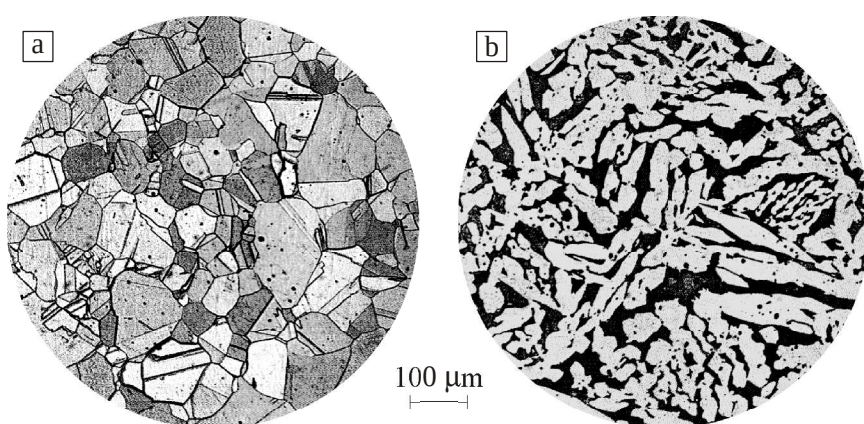
Stopy miedzi, w zależności od zawartości głównego dodatku stopowego (powyżej 2% mas.), dzieli się na:

- mosiądze – głównym dodatkiem stopowym jest cynk;
- miedzionikle – głównym dodatkiem stopowym jest nikiel;
- brązy – głównymi dodatkami stopowymi są między innymi: cyna, aluminium, krzem, beryl, fosfor (brązy cynowe, brązy alumińowe, brązy krzemowe, brązy berylowe).

Stopy z tych trzech grup mogą być dwu- i wieloskładnikowe w zależności od tego, czy prócz głównego dodatku zawierają jeszcze inne pierwiastki stopowe. Tradycyjne nazwy stopów miedzi (mosiądz, brąz, miedzionikiel) nie są podawane w PN-EN – w ich miejsce podawane są określenia związane ze składem chemicznym, np. stopy miedzi z cyną itd.

Dwuskładnikowe stopy miedzi z cynkiem (mosiądze) ze względu na skład chemiczny, dzieli się na:

- jednofazowe, o zawartości cynku od 2 do 39% i mikrostrukturze roztworu α (rys. 3.12a, mosiądz o zawartości ok. 20% Zn). Wytrzymałość fazy α zwiększa się wraz z zawartością cynku, z zachowaniem dobrej plastyczności;
- dwufazowe, o zawartości cynku od 39 do 45% i mikrostrukturze mieszaniny $\alpha + \beta$ (rys. 3.12b, mosiądz o zawartości ok. 40% Zn). Obecność fazy β powoduje dalszy wzrost wytrzymałości mosiądzu, ale zmniejsza jego plastyczność.



Rys. 3.12. Mikrostruktura mosiądzu jednofazowego (a) i dwufazowego (b); wg [21]

Przykładowy skład chemiczny i właściwości mechaniczne mosiądzu do obróbki plastycznej i odlewniczego wg PN-EN:

CuZn30 (CW505L) – stop miedzi z cynkiem przeznaczony do obróbki plastycznej – PN-EN 1652:1999. *Miedź i stopy miedzi. Pręty, blachy, taśmy i krążki ogólnego przeznaczenia*
Skład chemiczny, % mas.

Cu	Al	Fe	Ni	Pb	Sn
69,00–71,00	0,02	0,05	0,3	0,05	0,1
Reszta Zn i nieuniknione zanieczyszczenia					

Właściwości mechaniczne stopu: $R_m = 410\text{--}490$ MPa, $R_{0,2}$ – min. 260 MPa, A – min. 15%.

CuZn33Pb2-C (CC750S) – odlewniczy stop miedzi z cynkiem – PN-EN 1982:2010. *Miedź i stopy miedzi. Gąski i odlewy*
Skład chemiczny, % mas.

Cu	Ni	Pb	Sn
63,00–67,00	maks. 1,0	1,0–3,0	maks. 1,0
Reszta Zn i nieuniknione zanieczyszczenia			

Właściwości mechaniczne stopu odlewane do formy piaskowej: R_m – min. 180 MPa, $R_{0,2}$ – min. 70 MPa, A – min. 12%.

Ważną grupę technicznych stopów miedzi, przeznaczonych do obróbki plastycznej, stanowią stopy miedzi z niklem, zwanych tradycyjnie miedzioniklami. Stopy te dzielą się na:

- stopy odporne na korozję, na przykład stop CuNi25 stosowany na monety;
- stopy oporowe na elementy grzejne, w tym głównie CuNi44Mn1 (konstantan).

CuNi25 (CW350H) – stop miedzi z niklem przeznaczony do obróbki plastycznej – PN-EN 1652:1999. *Miedź i stopy miedzi. Pręty, blachy, taśmy i krążki ogólnego przeznaczenia*

Skład chemiczny, % mas.

C	Co	Fe	Mn	Ni	Pb	S	Sn	Zn
0,05	0,1	0,3	0,5	24,00–26,00	0,02	0,05	0,03	0,5
Reszta Cu i nieuniknione zanieczyszczenia								

Właściwości mechaniczne stopu: R_m – min. 290 MPa, $R_{0,2}$ – maks. 100 MPa.

W rodzinie brązów brąz cynowy jest stopem najdłużej wykorzystywanym przez ludzkość (rys. 1.3). Na ogół brązy cynowe o zawartości 4–6% cyny mają strukturę roztworu α ; w stopach o większej zawartości cyny występuje jeszcze eutektoid $\alpha + \delta$ (rys. 2.25a). Zmiana zawartości cyny istotnie wpływa na właściwości mechaniczne tego brązu (rys. 2.25b). Obecność kruchej fazy δ ogranicza możliwości przeróbki plastycznej brązu, dlatego stopy o większej zawartości cyny stosuje się wyłącznie na odlewy.

Przykładowy skład chemiczny i właściwości mechaniczne brązu cynowego do przeróbki plastycznej i odlewniczego wg PN-EN:

CuSn8 (CW453K) – stop miedzi z cyną przeznaczony do obróbki plastycznej – PN-EN 1652:1999. *Miedź i stopy miedzi. Pręty, blachy, taśmy i krążki ogólnego przeznaczenia*

Skład chemiczny, % mas.

Sn	Fe	Ni	P	Pb	Zn
69,00–71,00	0,1	0,2	0,01–0,04	0,02	0,2
Reszta Cu i nieuniknione zanieczyszczenia					

Właściwości mechaniczne stopu: R_m = 450–550 MPa, $R_{0,2}$ – min. 460 MPa, A – min. 23%.

CuSn10-C (CC480K) – odlewniczy stop miedzi z cyną – PN-EN 1982: 2010. *Miedź i stopy miedzi. Gąski i odlewy*

Skład chemiczny, % mas.

Cu	Ni	P	Pb	Sn
68,00–90,00	maks. 2,0	maks. 0,2	maks. 1,0	9,00–11,00

Właściwości mechaniczne stopu odlewanego do formy piaskowej: R_m – min. 250 MPa, $R_{0,2}$ – min. 130 MPa, A – min. 18%.

W celu polepszenia niektórych właściwości brązu cynowego oraz ograniczenia użycia drogiej cyny produkowane są stopy zawierające, oprócz tego pierwiastka, dodatki: Zn, Pb i Zn + Pb. Deficyt cyny nie jest jednak dużym ograniczeniem. Konkurencyjnymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na korozję, a także ceną, charakteryzują się mosiądze oraz pozostałe gatunki brązu, m.in. brąz aluminiowy i brąz krzemowy.

Nikiel i jego stopy. Należą do najważniejszych materiałów metalicznych. Decydują o tym jego/ ich bardzo cenne i różnorodne właściwości, do których należą:

- dobra żaroodporność i żarowytrzymałość;
- duża przenikalność magnetyczna i rezystywność;
- dobre właściwości wytrzymałościowe i plastyczne.

Ponad 70% światowej produkcji niklu zużywa przemysł stalowy, głównie do wytwarzania austenitycznej stali odpornej na korozję. Pozostałe zastosowania niklu to produkcja:

- stopów konstrukcyjnych;
- stopów oporowych;
- stopów o specjalnych właściwościach fizycznych;
- stopów żaroodpornych i żarowytrzymałych.

Najczęściej stosowanymi stopami konstrukcyjnymi niklu są monele, zawierające 27–34% Cu, do 2% Mn i do 2,5% Fe (np. NiCu30Fe2Mn1 – PN-ISO 9722:2000. *Nikiel i stopy niklu. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie*).

Podstawowe stopy oporowe niklu to:

- chromel zawierający ok. 9–10% Cr;
- alumel zawierający do 2,5% Al, 2% Mn i 2% Si (chromel i alumel są stosowane na druty termoelementów do pomiaru temperatury);
- nichrom zawierający 15–20% Cr (stosowany na grzejne elementy oporowe, rezystory i termoelementy);
- kanthal zawierający 20–35% Cr, 4–7% Al, także do 3% Co i do 0,1% C (stosowany na elementy grzewcze w zakresie temperatury do 1300°C).

Spośród stopów niklu o specjalnych właściwościach fizycznych należy wymienić przede wszystkim [24]:

- stopy o określonej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej – używane do budowy przyrządów, których elementy nie powinny zmieniać wymiarów wraz ze zmianą temperatury, np. Inwar (36–52% Ni i reszta Fe, a w niektórych gatunkach do 5% Cr lub 1,25% Mn);
- stopy magnetyczne – do budowy mocnych magnesów, np. Permalloy (20–22% Fe i reszta Ni);
- stopy odporne na korozję, charakteryzujące się dużą odpornością na korozję, przy dobrych właściwościach mechanicznych, np. stopy typu Inconel i Hastelloy (tab. 3.5). Ich odpowiedniki, a także inne stopy niklu do przeróbki plastycznej, odporne na korozję, podaje norma PN-ISO 9722:2000. *Nikiel i stopy niklu. Skład chemiczny i postacie wyrobów przerobionych plastycznie*.

Tabela 3.5. Nominalny skład chemiczny (% mas.) wybranych stopów niklu odpornych na korozję; wg [24]

Nazwa stopu	Cr	Co maks.	Mo	W	Nb	Al maks.	Ti maks.	Fe maks.	Mn maks.	Si maks.	C maks.	B	Zr
Inconel 625	21,5	1,0	9,0	–	3,65	4,4	0,4	5,0	0,5	0,015	0,10	–	–
Hastelloy X	15,0	20,0	5,0	–	–	4,7	1,2	–	0,3	0,3	0,13	0,005	0,1
Reszta Ni i nieuniknione zanieczyszczenia													

Żaroodporne i żarowytrzymałe stopy niklu, nazywane także nadstopami lub superstopami (ang. *superalloys*), są stopami o dobrych właściwościach fizycznych i chemicznych, szcze-

gólnie w wysokiej temperaturze. Korzystne połączenie żarowytrzymałości z odpornością na zmęczenie cieplne i odpornością na pękanie w wysokiej temperaturze pozwala na ich stosowanie do budowy elementów maszyn i urządzeń pracujących w ekstremalnie trudnych warunkach eksploatacyjnych (wysoka temperatura, zmienne i dynamiczne obciążenia oraz bardzo agresywne środowisko gorących gazów). Zastosowanie nadstopów na łopatki wirników oraz dysze turbin gazowych, silników raketowych i odrzutowych opisano w rozdziale 1. Stosowane są one też powszechnie w wysokotemperaturowych instalacjach przemysłu chemicznego. Skład chemiczny niektórych nadstopów przedstawiono w tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Nominalny skład chemiczny (% mas.) wybranych nadstopów niklu; wg [24]

Nazwa stopu	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr
Inconel 718	19,0	–	3,0	–	5,1	0,5	0,9	18,5	0,2	0,2	0,04	–	–
Nimonic 105	15,0	20,0	5,0	–	–	4,7	1,2	–	0,3	0,3	0,13	0,005	0,1
Reszta Ni i nieuniknione zanieczyszczenia													

Normy PN-EN, opisujące żaroodporne i żarowytrzymałe stopy niklu do przeróbki plastycznej i odlewnicze, to:

- PN-EN 10095:2002. *Stale i stopy niklu żaroodporne*;
- PN-EN 10295:2004. *Odlewy ze staliwa żaroodpornego*.

Cynk i jego stopy. Zn jest czwartym najpowszechniej używanym metalem na świecie, po żelazie, aluminium i miedzi. Prawie 50% światowej produkcji tego pierwiastka przeznaczona jest na powłoki ochronne wyrobów ze stali, staliwa i z żeliwa. Natomiast podstawowymi stopami cynku są Zn-Al. Zn-Al odlewnicze zawierają (% mas.): aluminium w ilości 4–30% oraz miedź w ilości 1–3%, zaś Zn-Al do przeróbki plastycznej zawierają – aluminium w ilości 4–10%, również miedź w ilości 1–3%. Najczęściej wykorzystywane są Zn-Al odlewnicze. Wykonuje się z nich głównie odlewy ciśnieniowe; stosowane są przede wszystkim w częściach samochodowych, urządzeniach domowych i biurowych oraz w wielu elementach armatury budowlanej (okucia, klamki, ramy, krany itp.).

ZP0410 (ZP5) – stop cynku z aluminium przeznaczony do odlewania ciśnieniowego –

PN-EN 12844:2001. *Cynk i stopy cynku. Odlewy*

Skład chemiczny, % mas.

Al	Cu	Mg	Pb	Cd	Sn	Fe	Ni	Si
3,7–4,3	0,7–1,2	0,025–0,06	0,005	0,005	0,05	0,05	0,02	0,03

Reszta Zn i nieuniknione zanieczyszczenia

Orientacyjne właściwości mechaniczne stopu w temp. 20°C: $R_m \sim 330$ MPa, $R_{0,2} \sim 250$ MPa, $A \sim 5\%$.

ZP2720 (ZP27) – stop cynku z aluminium przeznaczony do odlewania ciśnieniowego –

PN-EN 12844:2001 (norma j.w.)

Skład chemiczny, % mas.

Al	Cu	Mg	Pb, Cd	Sn	Fe	Ni	Si
25,0–28,0	2,0–2,5	0,01–0,02	0,006	0,006	0,1	0,02	0,08

Reszta Zn i nieuniknione zanieczyszczenia

Orientacyjne właściwości mechaniczne stopu w temp. 20°C: $R_m \sim 425$ MPa, $R_{0,2} \sim 370$ MPa, $A \sim 2,5\%$.

Cyna, ołów i ich stopy. Sn i Pb są metalami niskotopliwymi, plastycznymi, ale o pomijalnie małych właściwościach wytrzymałościowych (tab. 3.1). Oba charakteryzuje też dobra odporność na korozję. Czysta cyna znajduje zastosowanie do zabezpieczania antykorozyjnego stopów żelaza i jako składnik stopów głównie miedzi i lutów miękkich. Ołów służy do produkcji głównie elektrod akumulatorowych (na te elementy zużywa się ok. 80% produkcji światowej ołowiu) oraz powłok i muf do kabli elektroenergetycznych i ekranów zabezpieczających przed promieniowaniem rentgenowskim i promieniowaniem gamma.

Stopy cyny i ołowiu, biorąc pod uwagę zastosowanie, to:

a) stopy łożyskowe zwane tradycyjnie babbitami, min. takie jak SnSb8Cu4Cd;

Stopy łożyskowe stosowane są w przekładniach, walcarkach, na łożyska ślizgowe w maszynach elektrycznych oraz na segmenty i łożyska korbowodów;

b) stopy specjalne:

- drukarskie, stopy odlewnicze Pb-Sn(11–26%)-Sn(3–12%) – temperatura topnienia 240 – 330°C;
- niskotopliwe, stopy odlewnicze i przerabiane plastycznie Pb-Sn-Bi-Zn-Cd-Sb – temperatura topnienia < 240°C, np. stop PbSn30Bi25 – temperatura topnienia 135°C (norma wycofana PN-H-87203:1991);
- luty miękkie Pb-Sn(3–90%)-Sb(1–6%).

SnSb8Cu4Cd – babbitt cynowy – PN-ISO 4381:1997. *Odlewnicze stopy ołowiu na łożyska ślizgowe wielowarstwowe*

Skład chemiczny, % mas.

Sb	Cu	Cd	Pb	As	Ni	Bi	Fe	Al, Zn
7–8	3–4	0,8–1,2	0,35	0,5	0,1–0,5	0,08	0,05	0,01
Reszta Sn i nieuniknione zanieczyszczenia								

PbSb14Sn9CuAs, babbitt ołowiowy – PN-ISO 4381:1997 (norma j.w.)

Skład chemiczny, % mas.

Sb	Sn	Cu	As	Cd	Ni	Bi, Fe	Al, Zn
13–15	8–10	0,7–1,5	0,3–1	0,3–0,7	0,2–0,6	0,1	0,01
Reszta Pb i nieuniknione zanieczyszczenia							

Niektóre stopy MN charakteryzują się wieloma wspólnymi specjalnymi/ unikatowymi właściwościami. Takimi stopami, najbardziej znanymi, są:

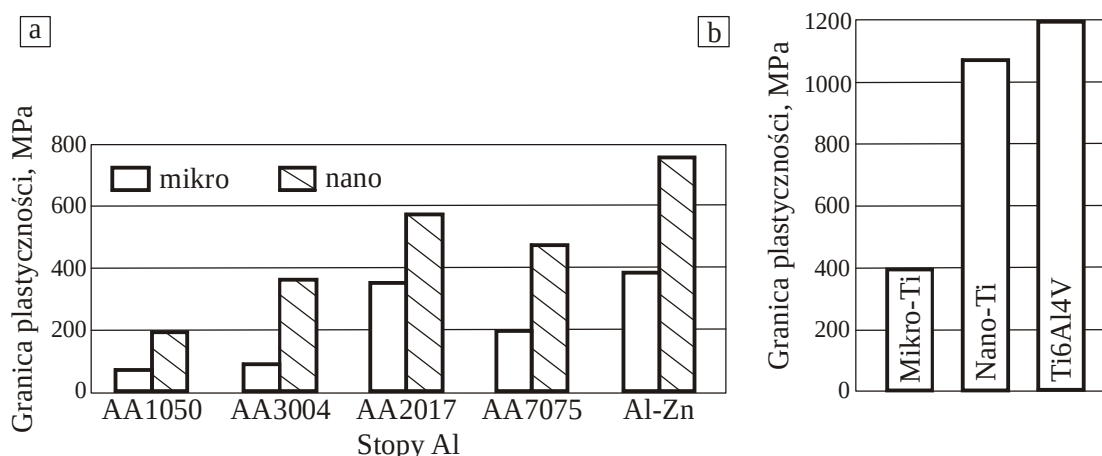
Stopy z pamięcią kształtu SMA (ang. Shape Memory Alloys) [13]. Jest to grupa materiałów, które mają zdolności do zapamiętywania pierwotnie nadanego kształtu oraz jego odtworzenia pod wpływem odpowiednich warunków zewnętrznych, np. zmiany pola magnetycznego lub temperatury. Najczęściej stosowanymi materiałami z tej grupy są stopy Ni-Ti, Cu-Al, Cu-Zn-Al i Ni-Mn-Ga. Ponad 90% komercyjnych zastosowań stanowią stopy na osnowie NiTi (stop Nitinol – stop niklu z tytanem, który jest praktycznie stosowany przy zawartości

53–57% mas. Ni), wykazujące nie tylko najsilniejszy efekt pamięci kształtu, w porównaniu z pozostałymi stopami, ale także najlepsze właściwości mechaniczne czy zdolność tłumienia drgań. Ponadto wykazują one doskonałą biokompatybilność, a zatem nadają się do stosowania jako biomateriały.

Przykłady zastosowań stopu Nitinol:

- w medycynie: klamry do redukcji i zespalania kości, druty łukowe w ortodoncji, gwoździe kostne, stenty, filtry do blokady skrzepów krwi;
- w technice: trwałe połączenia elektryczne i mechaniczne, temperaturowe zawory bezpieczeństwa w sieci gazowej, czujniki przeciwpożarowe.

Nanometale. Są to stopy o strukturze kontrolowanej, rzędu kilku, kilkunastu mikrometrów. Ich wytwarzanie umożliwia zmniejszenie wymiarów i masy elementów konstrukcyjnych, ponieważ mają wytrzymałość dwu- lub trzykrotnie większą niż wytrzymałość ich konwencjonalnych odpowiedników. Najwięcej doświadczeń dotyczących właściwości tej grupy stopów zebrano, wytwarzając stopy aluminium i tytanu (rys. 3.13). Wśród obecnych i potencjalnych odbiorców nanometali wymienić należy w szczególności przemysł lotniczy, samochodowy, energetyczny oraz przemysł produktów inżynierii biomedycznej [4].

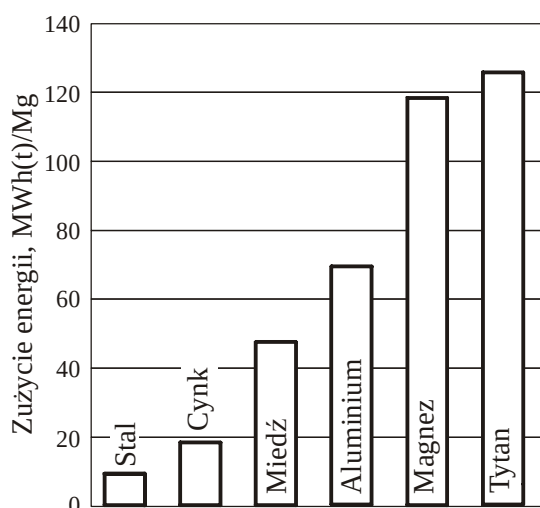


Rys. 3.13. Porównanie granicy plastyczności: a) stopów aluminium o strukturze mikro- i nanometrycznej, b) tytanu mikro- i nanokrystalicznego oraz stopu Ti6Al4V; wg [4]

Stopy tytanu, np. stop Ti6Al4V, ze względu na swoje właściwości są powszechnie stosowane w produkcji implantów metalicznych, którym stawia się specjalne wymagania. Problemem w takim wykorzystaniu stopów Ti pozostaje nie zawsze zadowalająca ich biozgodność. Szczególnie dodatki stopowe, takie jak aluminium i wanad, nie są obojętne dla zdrowia człowieka, a dodatkowo pogarszają odporność korozyjną materiału w trakcie bardzo długiego eksploatowania implantu. Znacznie korzystniejsze jest stosowanie czystego tytanu. Jednak jego użycie jest ograniczone ze względu na małą wytrzymałość w odniesieniu do jego stopów (rys. 3.13b). Ograniczenie to można usunąć poprzez wytworzenie nanostruktury w czystym tytanie. Dodatkowo nanokrystaliczny tytan charakteryzuje się lepszą odpornością na korozję niż mikrokryształiczny, mając jednocześnie właściwości zmęczeniowe porównywalne ze stopem Ti6Al4V [4].

Intermetale. Są to stopy na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych (np. Ni_3Al , NiAl , Ti_3Al , TiAl , MoSi_2). Intermetale są materiałami żarowytrzymałymi, o unikatowych właściwościach pośrednich między właściwościami metali a właściwościami ceramiki. Ich mała gęstość, wysoka wytrzymałość i odporność na utlenianie, połączone z dostateczną plastycznością oraz odpornością na pękanie, czynią je atrakcyjnym materiałem na elementy maszyn pracujące w podwyższonej temperaturze oraz w środowisku korozyjnym.

Kończąc opis MN, należy jeszcze dodać, że wytwarzanie większości z nich jest procesem bardzo energochłonnym w odniesieniu do metalurgii żelaza/ stali (rys. 3.14), co między innymi tłumaczy ich wysokie ceny.



Rys. 3.14. Orientacyjne zużycie energii cieplnej, w przeliczeniu na energię elektryczną potrzebną do wytworzenia wybranych metali nieżelaznych i stali; wg [26]

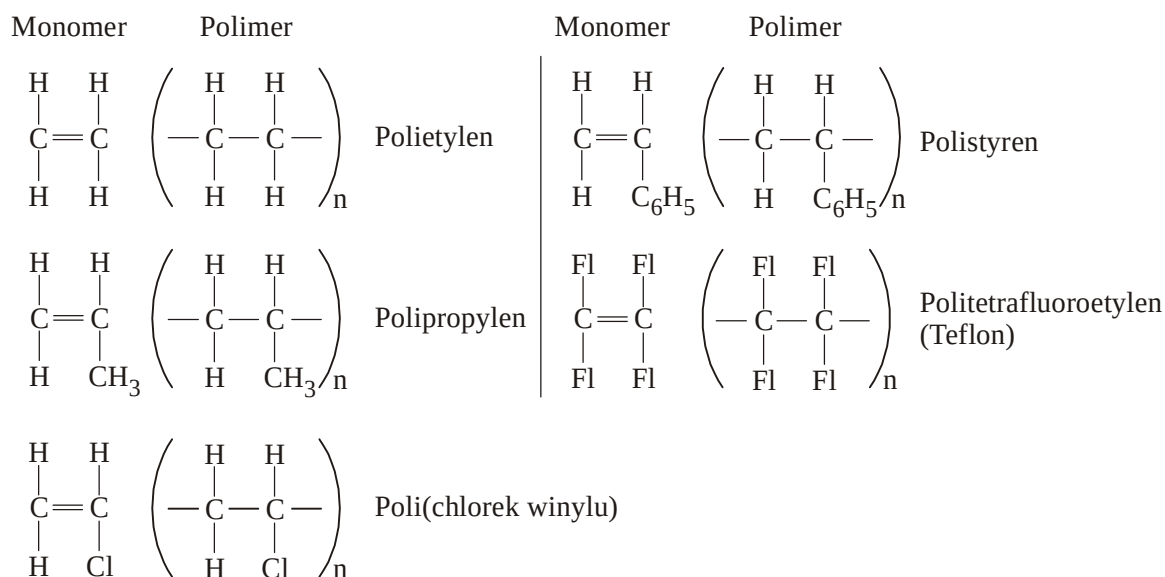
3.2. Polimery

Polimer (*poly* z greckiego ‘wiele’, *mer* z greckiego ‘cząsteczka’) jest wielkocząsteczkowym związkiem chemicznym, zbudowanym z powtarzających się grup atomów (jednostek chemicznych), połączonych ze sobą wiązaniami chemicznymi. Te jednostki są nazwane merami (M); w strukturze polimeru powtarzają się wielokrotnie, tworząc makrocząsteczkę (patrz rys. 2.30) o dużej długości: $-\text{M}-\text{M}-\text{M}-\text{M}-\text{M}- = -[\text{M}]_n-$. Liczba merów w typowych polimerach wynosi zwykle od 1000 do 100 000, a długość jego łańcucha zmienia się od 1 do 10 μm .

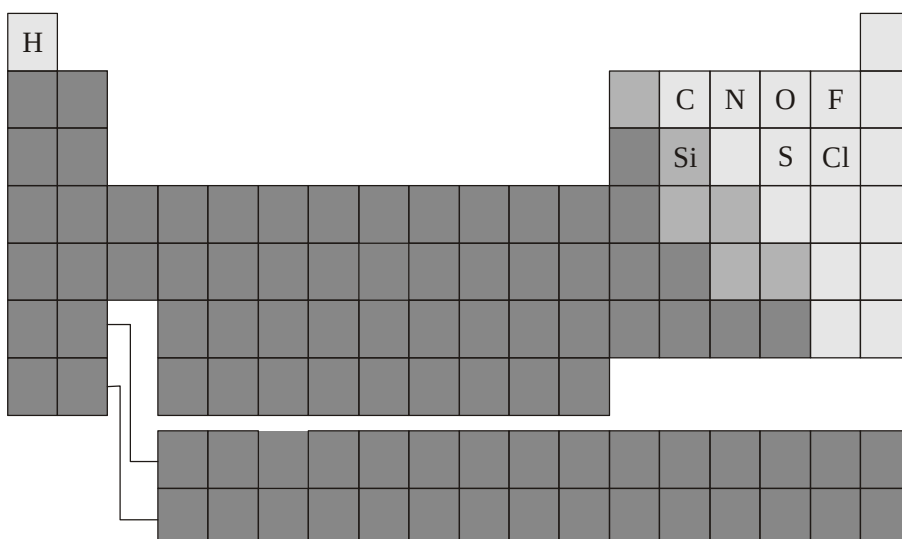
Jeżeli polimer powstaje z jednego rodzaju merów, nosi nazwę homopolimeru. Jeżeli natomiast w procesie polimeryzacji bierze udział więcej niż jeden rodzaj cząsteczek (monomerów – surowców do produkcji polimerów), to taki polimer nazywa się kopolimerem.

Monomerem jest związek chemiczny małowcząsteczkowy, który zawiera podwójne (rys. 3.15) lub potrójne wiązania, ale musi także spełniać inne wymagania przy tworzeniu bardziej skomplikowanych struktur polimeru [28, 29].

Polimery, ze względu na swoją budowę, są powszechnie nazywane materiałami wielkocząsteczkowymi; są to głównie związki chemiczne węgla z wodorem, ale mogą one również zawierać inne pierwiastki (rys. 3.15 i 3.16).



Rys. 3.15. Struktura molekularna wybranych powszechnie stosowanych polimerów (n jest liczbą merów wchodzących w skład łańcucha polimeru); wg [31]. Monomer stanowi pojedynczą cząsteczkę, która może łączyć się z innymi podobnymi cząstkami, tworząc polimer o nazwie pochodzącej od nazwy monomeru z przedrostkiem „poli”



Rys. 3.16. Pierwiastki chemiczne tworzące typowe materiały polimerowe na tle uproszczonego układu okresowego pierwiastków (patrz też rys. 1.3)

Większość powszechnie stosowanych materiałów polimerowych wykazuje:

- małą gęstość, w związku z czym wyroby z nich produkowane są lekkie;
- bardzo dobre właściwości termo- i elektroizolacyjne (jednak niektóre polimery można stosować jako przewodniki elektryczne⁶);
- odporność na działanie różnych czynników powodujących korozję w przypadku wielu innych materiałów inżynierskich;

⁶ Alan J. Heeger, Alan McDiarmid, Hideki Shirakawa – Nagroda Nobla w 2000 roku za badania nad polimerami półprzewodzącymi. Takie polimery można wykorzystać w urządzeniach elektronicznych, np. w wyświetlaczach LED i OLED, bateriach i magazynach energii (superkondensatorach), biosensorach, ale przede wszystkim w ogniwach fotowoltaicznych opartych na polimerach.

- podatność na kształtowanie, tzn. łatwo można im nadać skomplikowany kształt, a także łączyć je z innymi materiałami.

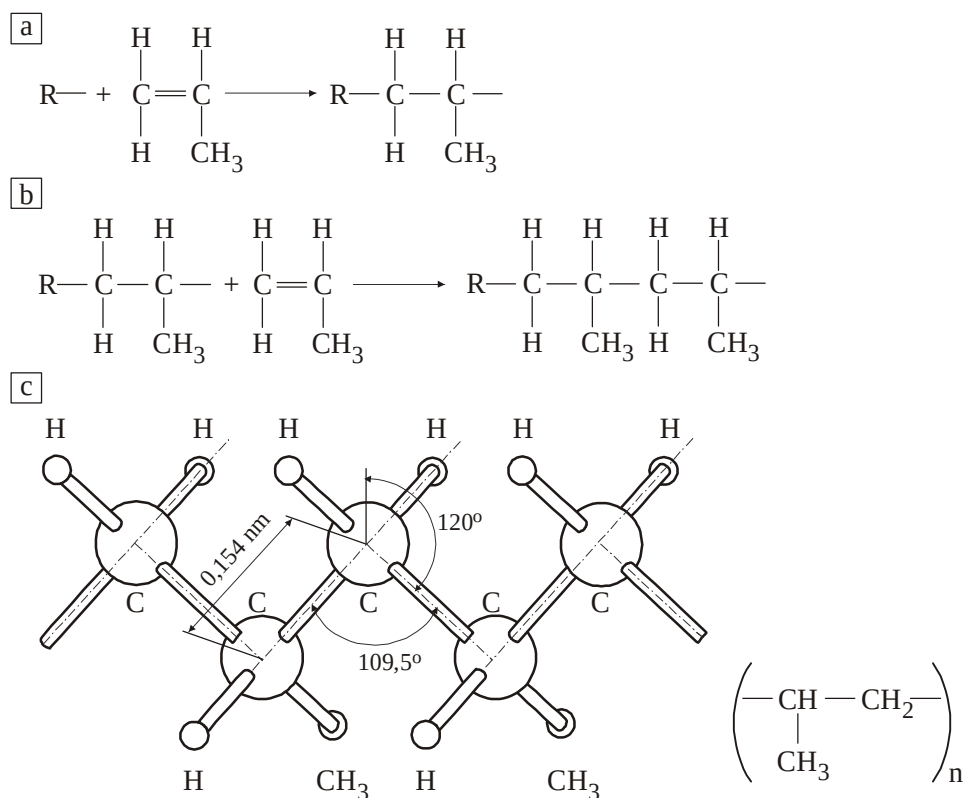
Polimery ze względu na pochodzenie dzieli się na:

- polimery naturalne (biopolimery) powszechnie występujące w przyrodzie, otrzymywane w wyniku modyfikacji produktów pochodzenia naturalnego, tj.: kauczuki naturalne, kwasy nukleinowe, peptydy i białka, polisacharydy, celuloza;
- polimery syntetyczne. Nie występują w przyrodzie, lecz są w całości otrzymywane w wyniku polimeryzacji z produktów chemicznej przeróbki węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego;
- polimery modyfikowane naturalne lub syntetyczne, których struktura powierzchni lub ich całej masy została zmieniona na drodze chemicznej lub fizycznej.

Polimeryzacja (proces łączenia związków małych cząsteczkowych w makrocząsteczki) wszystkich trzech grup polimerów rozpoczyna się od utworzenia łańcuchów lub trójwymiarowych sieci przestrzennych, w których atomy są związane mocnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Liczba i siła tych wiązań nadają każdej grupie polimerów specyficzne właściwości. Polimeryzacja może zachodzić poprzez addycję (dodawanie) oraz przez kondensację. Polimeryzacja addycyjna polega na szybkiej „reakcji łańcuchowej” monomerów (zob. np. rys. 3.17 i 3.18), natomiast polimeryzacja kondensacyjna (polikondensacja) polega na indywidualnych reakcjach chemicznych między poszczególnymi grupami monomerów. Jest ona procesem znacznie wolniejszym, podczas którego dochodzi również do wydzielania związku małej cząsteczki, np. wody – rys. 3.20 [2]. Krytyczną właściwością monomeru, umożliwiającą jego połączenie z innymi cząsteczkami podczas polimeryzacji, jest obecność wiązań zdolnych do reakcji chemicznej. W przypadku polimeryzacji addycyjnej takimi wiązaniami są wiązania podwójne w monomerze. W procesie polimeryzacji są one zastępowane wiązaniami pojedynczymi w merze, np. w przypadku wytwarzania polietylenu (rys. 3.17) czy polipropylenu (rys. 3.18).



Rys. 3.17. Polimeryzacja etylenu: a) wzór strukturalny, b) wzór skrócony; wg [30]. Etylen jest gazem. W procesie jego polimeryzacji wraz ze wzrostem długości cząstek staje się cieczą, a gdy liczba merów w cząsteczkach wzrośnie do wartości między 200–500, materiał staje się ciałem stałym, a zatem polimerem [2]



Rys. 3.18. Polimeryzacja propylenu: a) reakcja cząsteczki propylenu z rodnikiem, b) reakcja rodnika pośredniego z kolejną cząsteczką propylenu, c) konfiguracja makrocząsteczki polipropylenu; wg [32]

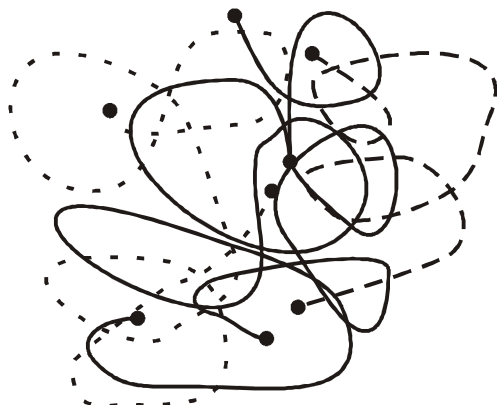
Proces polimeryzacji przebiega w specjalnych warunkach (podwyższona temperatura i ciśnienie) w obecności inicjatora – wolnego rodnika R (rys. 3.18a). Rodnikami są atomy lub grupy atomów mające niesparowany elektron. Inicjatorem procesu polimeryzacji, w przypadku tworzenia się polietylenu/ polipropylenu, może być na przykład nadtlenek wodoru H_2O_2 , nadzwyczaj łatwo rozpadający się na rodniki OH.

Rodnik OH jest zdolny do rozerwania wiązania w cząsteczce monomeru i połączenia się z jednym z atomów węgla. W ten sposób powstaje zespół wykazujący również cechy rodnika, a więc zdolny do rozerwania wiązania w następnej cząsteczce monomeru i przyłączenia jej do siebie (rys. 3.18b). Rozbudowa makrocząsteczki polimeru według tego mechanizmu będzie zachodziła szybko (jest limitowana przede wszystkim dostępnością monomerów) i trwała, aż do pojawienia się przyczyny przerywającej reakcję przyłączania – połączenie się końców dwóch rosnących łańcuchów czy połączenia się aktywnego końca łańcucha z rodnikiem.

W procesie polimeryzacji addycyjnej i kondensacyjnej możliwe jest otrzymanie polimerów zawierających mieszaninę dwóch lub większej liczby rodzajów merów; takie struktury nazywa się kopolimerami.

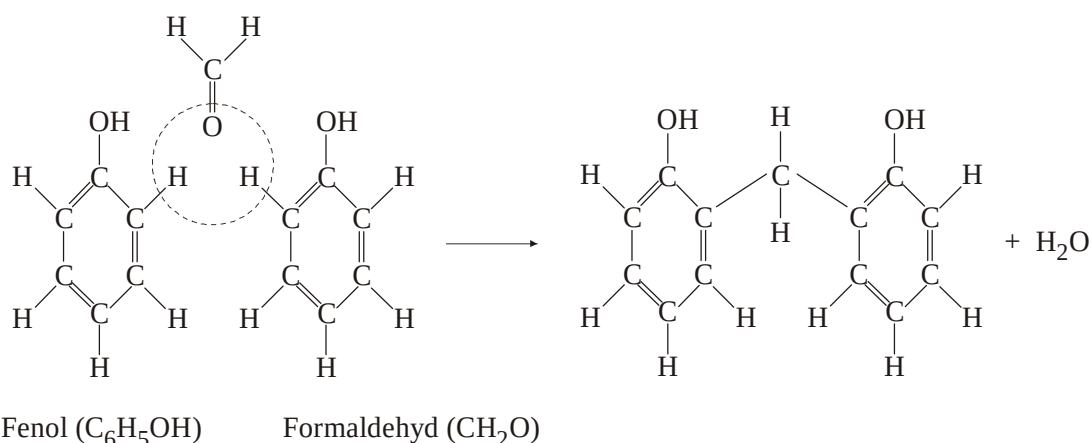
Przedstawione cząsteczki polimerów (rys. 3.18b) są ułożone wzdłuż linii prostej. W rzeczywistości ich kształt jest inny (rys. 3.18c). Ze względu na naturę wiązań atomów węgla w łańcuchu głównym kąty między sąsiednimi wiązaniami węgiel–węgiel C–C wynoszą $109,5^\circ$ (rys. 3.18c), przez co mają one zygzakowaty kształt. Prowadzi to też do zwijania się makrocząsteczki i przyjmowania kształtu przypominającego kłębek sznurka (rys. 3.19). Dlatego przeciętna makrocząsteczka, o długości około $50 \mu\text{m}$, zajmuje w materiale przestrzeń

zwartą o promieniu nieprzekraczającym 50 nm. Również dlatego makrocząsteczka polietylenu/ polipropylenu, pomimo istnienia w nich silnych ukierunkowanych wiązań kowalencyjnych, jest tworem „elastycznym” [32]. Ta grupa polimerów charakteryzuje się także dużą skłonnością do powstawania w nich obszarów o strukturze krystalicznej (rys. 2.31).



Rys. 3.19. Model przypadkowych, przenikających się, splotów makrocząsteczek polimerowych; wg [32]

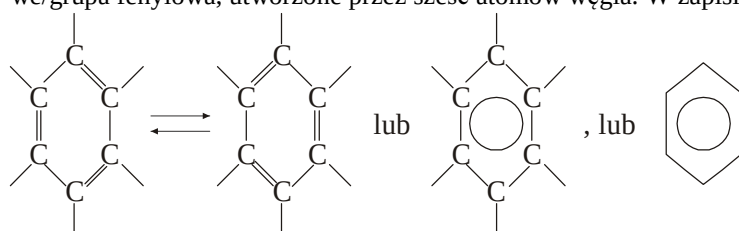
Przykładem polimeryzacji kondensacyjnej (polikondensacji) jest tworzenie się żywicy fenolowo-formaldehydowej (rys. 3.20). W pojedynczym stopniu polikondensacji dwie cząsteczki fenolu⁷ zostają połączone cząsteczką formaldehydu.



Rys. 3.20. Tworzenie się żywicy fenolowo-formaldehydowej w procesie polikondensacji – jeden stopień reakcji; wg [2]

Podczas każdego stopnia procesu polikondensacji powstaje jako produkt uboczny cząsteczka wody (rys. 3.20), gdyż każda cząsteczka fenolu oddaje atom wodoru, natomiast częs-

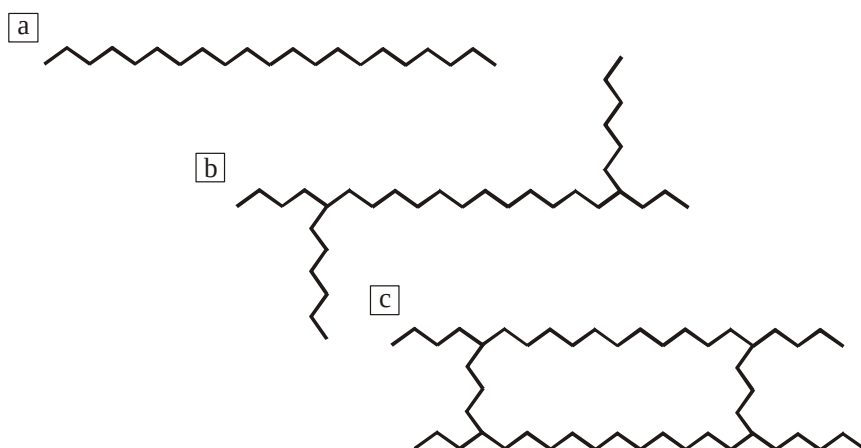
⁷ W strukturze wielu polimerów występują pierścienie aromatyczne lub alternatywnie: pierścienie benzenowe/grupa fenyłowa, utworzone przez sześć atomów węgla. W zapisie polimerów stosuje się różne ich wersje:



teczka formaldehydu oddaje atom tlenu. Przy każdym jednostkowym wzroście cząsteczki tego polimeru musi nastąpić powtórzenie tej trójcząsteczkowej reakcji [2].

Analizując schemat budowy polimerów (rys. 2.30), można przyjąć, że w wyniku polimeryzacji powstają makrocząsteczki, które można zakwalifikować do jednej z trzech grup:

- do polimerów o strukturze liniowej (rys. 3.21a);
- do polimerów o strukturze rozgałęzionej (rys. 3.21b), z wiązaniami poprzecznymi (struktura nieznacznie usieciowana);
- do polimerów o strukturze silnie usieciowanej (rys. 3.21c).



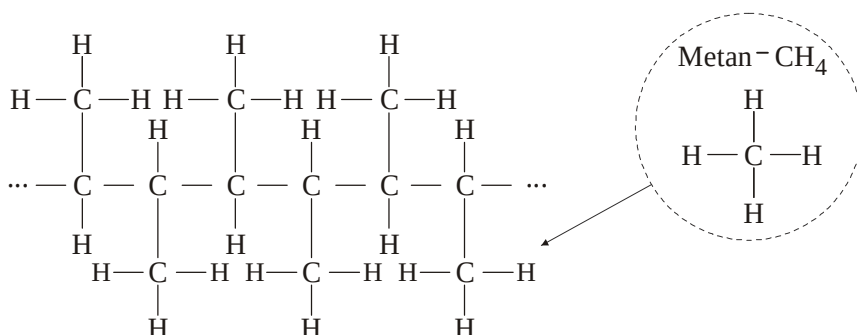
Rys. 3.21. Schemat budowy polimerów: a) polimer liniowy, b) polimer rozgałęziony, c) polimer usieciowany; wg [33]

Polimery o strukturze liniowej stanowią grupę najliczniejszą. Są zbudowane z monomerów (połączonych jeden z drugim w sposób liniowy) tworzących łańcuch. Najprostszym polimerem o takiej strukturze jest polietylen⁸ (rys. 3.15). Należy przyjąć, przynajmniej teoretycznie, że każdy atom wodoru w merze (etylenie) może być zastąpiony przez inny atom lub ich grupę (grupę boczną), a wtedy tworzy się bardzo duża rodzina polimerów z wieloma możliwymi połączeniami takich asymetrycznych monomerów. Grupy boczne mogą znajdować się po tej samej stronie głównego łańcucha węglowego cząsteczki polimeru – przemennie po obu jego stronach (np. rys. 3.22) czy wreszcie nieregularnie – po jednej stronie bądź po obu stronach łańcucha głównego, tworząc izomery polimeru. Wraz ze wzrostem wielkości grupy bocznej i nieregularności jej rozmieszczenia maleją gęstość polimeru oraz jego skłonność do krystalizacji. Ogólnie zmieniają się istotnie jego właściwości fizykochemiczne i użytkowe.

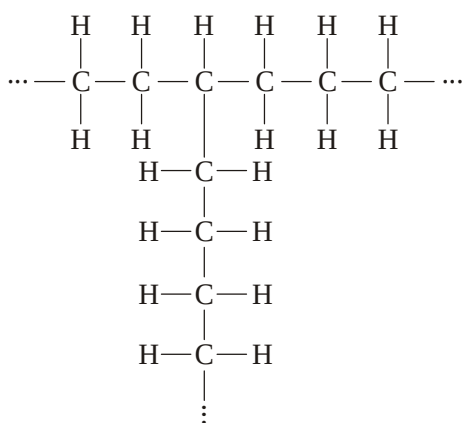
Poszerzeniem koncepcji grup bocznych jest przyłączanie do łańcucha głównego polimeru o strukturze liniowej innego łańcucha (rys. 3.23). Rozgałęzienie powoduje zwiększenie wytrzymałości polimerów amorficznych w wyniku utrudniania ślizgania się łańcuchów. Obserwuje się także zmniejszenie gęstości polimeru i jego skłonności do krystalizacji.

Polimery o strukturze usieciowanej (rys. 3.21c) charakteryzują się obecnością wiązań poprzecznych. Najbardziej znanym przykładem struktury usieciowanej są gumy, w których do utworzenia wiązań poprzecznych stosuje się siarkę (rys. 3.24).

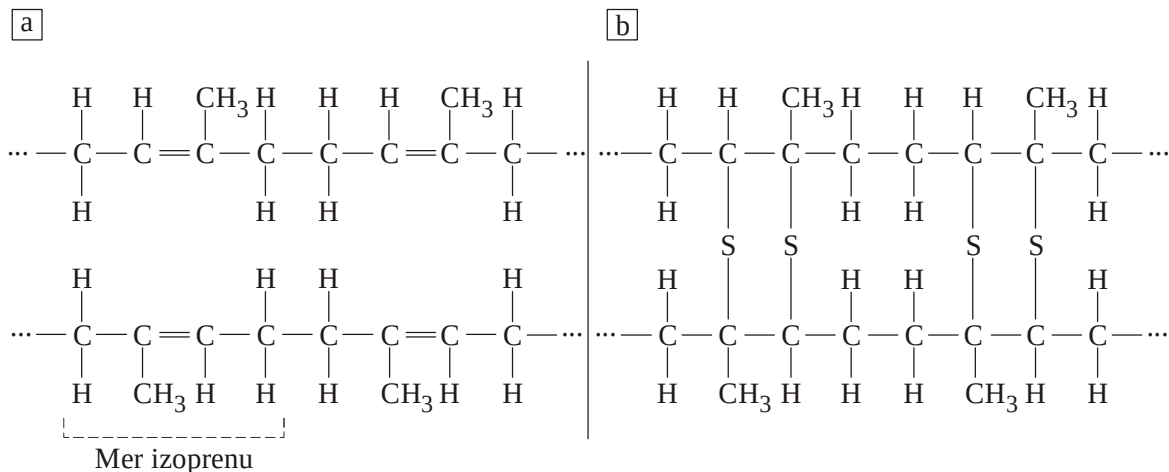
⁸ Polietylen jest też najczęściej produkowanym polimerem na świecie – średnia roczna masa wyrobów wyprodukowanych z polietylenu wynosi ok. 10 kg na osobę. Początkowo był stosowany głównie jako materiał izolujący przewody elektryczne. Obecnie jest wykorzystywany do wykonywania zarówno miękkich i elastycznych, jak i wytrzymałych i twardych wyrobów o zróżnicowanych wymiarach i przeznaczeniu (patrz tab. 3.8).



Rys. 3.22. Częsteczka polietylenu utworzona poprzez zastąpienie w każdym merze jednego atomu wodoru grupą $-\text{CH}_3$ rozmieszczoną przemiennie po obu stronach łańcucha głównego



Rys. 3.23. Rozgałęziona struktura polimeru powstała w wyniku przyłączenia kolejnej częsteczki polimeru (w tym przypadku polietylenu) do boku łańcucha głównego; wg [2]



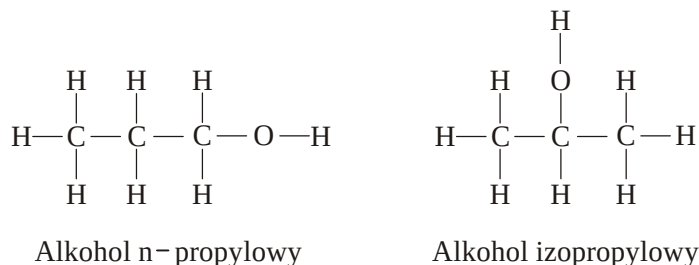
Rys. 3.24. Wulkanizacja kauczuku naturalnego z użyciem siarki: a) elementy łańcuchów kauczuku naturalnego, b) łańcuchy po usieciowaniu siarką; wg [2]

Mer izoprenu (rys. 3.24a) w strukturze liniowej częsteczki utworzonej podczas polimeryzacji zawiera wiązanie podwójne, umożliwiając utworzenie wiązań kowalencyjnych między atomami siarki i dwiema sąsiednimi częsteczkami polimeru (rys. 3.24b). Gęstość wiązań poprzecznych jest regulowana przez ilość dodanej siarki. Wraz ze wzrostem jej ilości zachowanie gumy zmienia się od postaci kleistej, poprzez sprężystą, do twardej i kruchej.

Duża liczba polimerów wynika ze zdolności atomów węgla do wzajemnego tworzenia trwałych wiązań. Powstają w ten sposób łańcuchy proste lub rozgałęzione i inne – bardziej

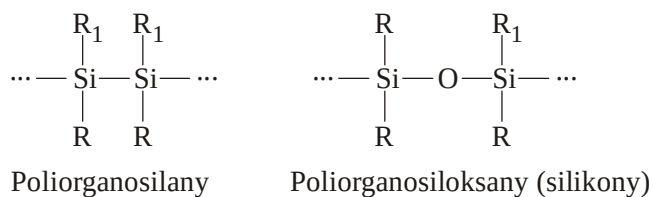
skomplikowane struktury (rys. 2.30, 3.22–3.24). Wiązania atomów węgla, niewykorzystane w konstrukcji szkieletu węglowego, są zwykle zajmowane przez atomy wodoru. Mogą je też zajmować inne atomy albo grupy atomów (rys. 3.15).

Polimery organiczne zawierające taką samą liczbę tych samych atomów, ale połączonych w inny sposób nazywa się izomerami. Przy jednakowej masie cząsteczkowej różnią się jednak właściwościami. Na przykład izomerami propanolu o wzorze sumarycznym C_3H_7OH są [32]:



Dzięki odmiennemu rozmieszczeniu grupy atomów (w powyższym przykładzie grupy wodorotlenowej – hydroksylowej) izomery mogą mieć zupełnie inne właściwości. Dlatego posługiwanie się wzorami strukturalnymi, zamiast wzoru sumarycznego, pozwala w wielu wypadkach na jednoznaczne określenie charakteru związku organicznego.

Liczną grupę polimerów stanowią też polimery o niewęglowym łańcuchu głównym, w których grupą boczną jest grupa węglowodorowa. Łańcuch ten może być zbudowany z krzemu, tytanu, glinu i innych pierwiastków. Są to polimery nieorganiczne, np. organosilany [32]:



Polimery amorficzne (bezpostaciowe) mogą się znajdować w jednym z trzech stanów fizycznych, charakteryzowanych sposobem odkształcania próbki pod działaniem przyłożonej siły [28]. Są to stany:

- szklisty (kruchy), w którym próbka ulega odkształceniu nieodwracalnemu (pęka);
- elastyczny, w którym próbka ulega odkształceniu typu elastycznego, zanikającemu po odjęciu siły;
- plastyczny (ciekły) powyżej temperatury płynięcia, w którym próbka ulega odkształceniu typu plastycznego, niezanikającemu po odjęciu siły.

Przejścia polimeru z jednego stanu w drugi zachodzą w określonej temperaturze, której wartość jest charakterystyczna dla danego rodzaju polimeru [28]; są to:

- temperatura kruchości T_k – temperatura przejścia ze stanu szklistego kruchego w stan szklisty z wymuszoną elastycznością;
- temperatura zeszklenia T_g – temperatura przejścia ze stanu szklistego do elastycznego i odwrotnie;
- temperatura płynięcia T_f – temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego i odwrotnie.

W przypadku polimerów krystalicznych zamiast temperatury T_f jest określana temperatura topnienia T_m – jako najwyższa temperatura, w której topią się ostatnie kryształy [28].

Dla opisu właściwości technologicznych i użytkowych polimerów bardzo duże znaczenie ma temperatura zeszklenia T_g , której wartość niezbyt odbiega od temperatury pokojowej. Poniżej temperatury zeszklenia polimery są twarde i kruche, w jej pobliżu zachowują się podobnie do skóry, natomiast tuż powyżej temperatury T_g polimery charakteryzują się dużą elastycznością [2].

Do najczęściej stosowanych materiałów polimerowych należą:

- polietylen (PE⁹);
- polipropylen (PP);
- polichlorek winylu (PVC);
- polistyren (PS);
- politereftalan etylenu (PET).

Duże znaczenie w technice mają również takie polimery, jak:

- akrylonitryl-butadien-styren (ABS);
- poliwęglan (PC);
- polimetakrylan metylu (PMMA);
- epoksyd (EP);
- fenoplast (PF);
- poliuretany (PUR);
- politetrafluoroetylen (PTFE).

Oprócz nazwy „polimer” często używana jest nazwa „tworzywo sztuczne”. To termin niejednoznaczny, a raczej umowny materiał, w którym – oprócz podstawowego składnika masy – polimeru – znajdują się rozproszone (zdyspergowane) określone substancje, zwane dodatkami lub środkami pomocniczymi [28]; są nimi:

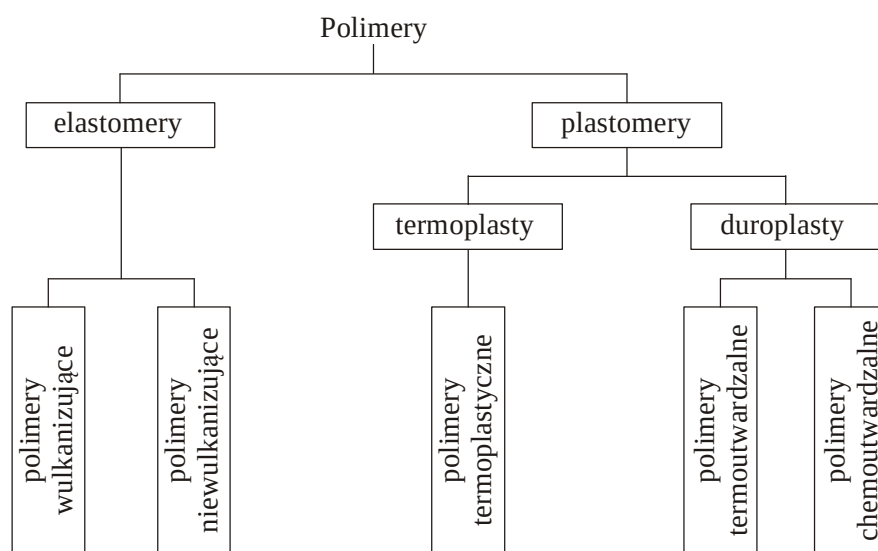
1. Napełniacze – związki chemiczne zarówno nieorganiczne (np.: talk, kreda, proszki metali), jak i organiczne (np.: celuloza, mączka drzewna), które zmieszane z odpowiednim polimerem polepszają jego właściwości, w tym: mechaniczne, sztywność, odporność cieplną, właściwości elektroizolacyjne lub przewodzenia prądu; obniżają też cenę gotowego wyrobu.
2. Stabilizatory – poprawiają stabilność cieplną, przeciwdziałają rozpadowi polimeru pod wpływem tlenu i promieniowania.
3. Zmiękczacze (plastyfikatory) – ułatwiają przetwórstwo oraz modyfikują mechaniczne i cieplne własności materiału.
4. Barwniki – barwne substancje organiczne, rozpuszczalne w danym polimerze, służące do otrzymywania barwnych, przezroczystych tworzyw.
5. Pigmenty – barwne substancje chemiczne, nierozpuszczalne w polimerze, które nadają barwę otrzymanemu tworzywu, a równocześnie czynią go nieprzezroczystym.

⁹ Nazwy polimerów są często zapisywane w postaci skrótów, np. polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC). Sposoby oznakowania regulują normy:

- PN-EN ISO 1043-1:2004. *Tworzywa sztuczne. Symbole i skróty nazw. Polimery podstawowe i ich cechy charakterystyczne.*
- PN-EN ISO 11469:2003. *Tworzywa sztuczne. Identyfikacja rodzaju tworzywa i znakowanie wyrobów z tworzyw sztucznych.*

6. Antystatyki – modyfikują właściwości powierzchniowe materiału, w celu zapobiegania jego elektryzowaniu.
7. Antypireny – opóźniacze palenia wywołujące efekt samogaśnięcia materiału.

Najczęściej stosowaną klasyfikacją polimerów jest podział technologiczny – ze względu na właściwości reologiczne, które wiążą się z własnościami użytkowymi (rys. 3.25). Głównym kryterium podziału w tej klasyfikacji jest zachowanie się polimeru w temperaturze pokojowej, określone na podstawie zależności naprężenie–odkształcenie.



Rys. 3.25. Podział polimerów według właściwości użytkowych; wg [34]

Elastomery, w zbiorze których znaczącą ich część stanowią gumy, są to polimery, które w temperaturze pokojowej, przy małych naprężeniach, wykazują duże odkształcenia elastyczne, odwracalne. Współczynnik sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) wynosi 1–4 MPa, a wydłużenie przy rozciąganiu – rzędu kilkuset procent. O właściwościach sprężystych elastomerów decydują długość łańcuchów, stopień ich zwinięcia oraz liczba wiązań poprzecznych między łańcuchami polimerowymi, przy czym zwiększenie liczby wiązań poprzecznych zwiększa twardość oraz wytrzymałość, natomiast zmniejsza elastyczność elastomeru. Temperatura zeszklenia T_g elastomerów jest niższa od temperatury pokojowej. Elastomery z uwagi na możliwość utwardzania przez wulkanizację dzielimy na wulkanizujące i niewulkanizujące (rys. 3.25). Proces wulkanizacji, przebiegający najczęściej w podwyższonej temperaturze, polega na kowalencyjnym wiązaniu sąsiednich makrocząsteczek, w miejscach nienasyconych wiązań, za pomocą siarki¹⁰, tlenu, selenu lub telluru, nadtlenków lub żywicy.

Najczęściej stosowane elastomery wulkanizujące to: kauczuk butadienowo-sterynowy (GRS), kauczuk naturalny (IR), polizobutylen (PIB), kauczuk butylowy (GRI), kauczuk nitylowy (GRN), polichloropren (CR), poliuretany niesieciowane (PU) oraz silikony (SL).

Elastomery niewulkanizujące są to tworzywa z makrocząsteczkami liniowymi lub rozgałęzionymi, niepodlegające procesowi wulkanizacji. Najbardziej znane są: polichlorek winylu

¹⁰ Ilość siarki, dodawanej w celu utworzenia wiązań poprzecznych, wynosi zwykle od 0,5 do 5% (w bieżnikach opon samochodowych), chociaż czasami może dochodzić do 40%, jak w przypadku bardzo twardego ebonitu [2].

zmiękczone, zwany popularnie igelitem (wykładziny podłogowe, rury, kable, uszczelki, tkaniny) oraz kopolimer etylenu i propylenu (wstęgi transporterów, rury gazowe, wysokonapięciowe kable, uszczelki).

Plastomery są to polimery, które w temperaturze pokojowej pod wpływem małych naprężeń odkształcają się nieznacznie (odkształcenie nie przekracza zwykle 1%), a poddawane wzrastającemu obciążeniu odkształcają się plastycznie aż do mechanicznego zniszczenia. Współczynnik sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) plastomerów wynosi zwykle 1000–1500 MPa. Temperatura zeszklenia T_g plastomerów jest zazwyczaj wyższa od temperatury pokojowej.

Do plastomerów (tab. 3.7 i 3.8) zalicza się [28]:

1. Termoplasty (polimery termoplastyczne); są to polimery, które
 - mają strukturę liniową lub rozgałęzioną (amorficzne lub krystaliczne);
 - zwykle są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych;
 - topią się i płyną;
 - można je łatwo formować różnymi metodami przetwórczymi;
 - mogą być ogrzewane (poniżej temperatury termodegradacji) i chłodzone, przy czym wielokrotnie zmieniają swoją płynność i plastyczność.
2. Duroplasty (polimery termoutwardzalne i polimery chemoutwardzalne); są to polimery, które
 - mają strukturę charakteryzującą się dużym stopniem usieciowania;
 - są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych;
 - nie topią się i nie płyną;
 - trudno formować i które nie są łatwe do recyklingu;
 - podczas ogrzewania powyżej temperatury termoutwardzania ulegają zwykle termicznej degradacji.

Tabela 3.7. Najważniejsze polimery z grupy termoplastów krystalicznych i amorficznych oraz duroplastów termo- i chemoutwardzalnych; wg [35]

Plastomery			
termoplasty		duroplasty	
amorficzne	krystaliczne	termoutwardzalne	chemoutwardzalne
polistyren (PS)	polietylen (PE)	żywice fenolowo-formaldehydowe (PF)	żywice epoksydowe (EP)
poli(chlorek winylu) (PVC)	polipropylen (PP)		poliestry nienasycone (UP)
poliwęglan (PC)	poliamidy (PA)		
poli(metakrylan metylu) (PMMA)	poli(teraftalan etylenu) (PET)	żywice mocznikowe (UF)	silikony (SI)
poli(tlenek fenylenu) (PPO)	poli(tereftalan butylenu) (PBT)		

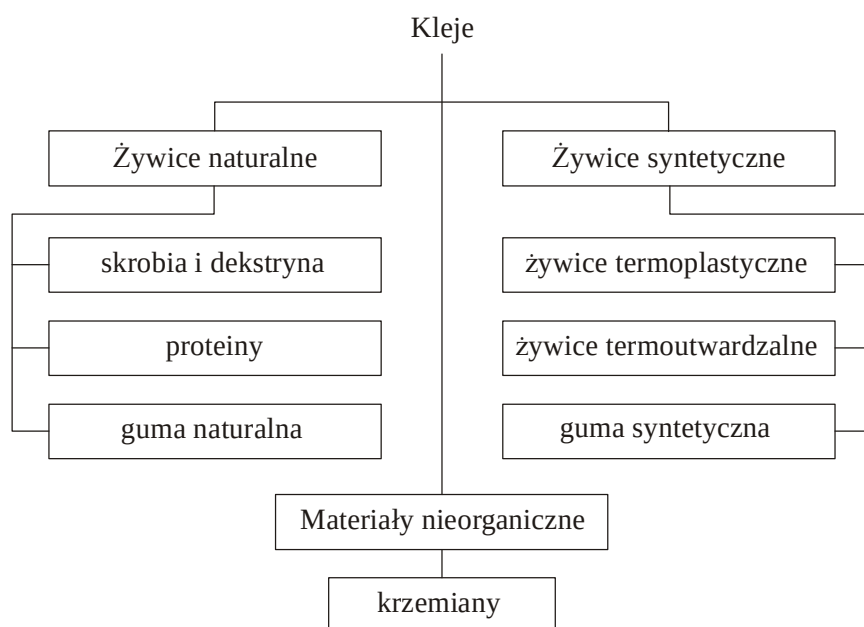
Tabela 3.8. Właściwości i zastosowanie polimerów termoplastycznych, wg [2, 36]

Nazwa, oznaczenie	Gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Temperatura ciągłego użytkowania, °C		Temperatura zeszklenia T_g , °C
				maks.	min.	
Polietylen (PE–LD) – PE o małej gęstości	914–928	8–23	300–10000	60–75	–50	(–110, –90)
Polietylen (PE–HU) – PE o dużej gęstości	940–960	18–35	100–1000	70–80	–50	(–90, –20)
Torby zakupowe, kaptury termokurczliwe, folie przemysłowe, opakowania ogólne, wieczka opakowań, skrzynki						
Polipropylen (PP)	900–907	21–37	20–800	100	(–30, 0)	–14
Opakowania na artykuły spożywcze (np.: cukierki, makarony, jogurt, talerzyki turystyczne); sprzęt laboratoryjny i medyczny (strzykawki i opakowania leków) oraz izolacja kabli i przewodów, zderzaki, części karoserii i wyposażenia samochodów, przewody instalacji gazowej, klimatyzacji, części mebli, artykuły gospodarstwa domowego, zabawki						
Polistyren (PS)	1050	45–65	3–4	50–70	0	100
Styropian, sztuczna biżuteria, szczoteczki do zębów, elementy zabawek, opakowań płyt kompaktowych						
Poli(chlorek winylu) (PVC–U) – PVC twardy	1138–1550	50–75	10–50	65–85	–5	87
Poli(chlorek winylu) (PVC–P) – PVC miękki	1160–1350	10–25	170–400	50–55	(–20, 0)	87
Profile budowlane (np. ramy okienne), wykładziny podłogowe, wyroby skóropodobne, rury, węże, wyroby dla medycyny (np. cewniki, dreny)						
Politetrafluoro- etylen (PTFE)	2150–2200	25–36	350–550	250	–200	–90
Mało obciążone mechanicznie elementy pracujące ślizgowo, wszelkiego rodzaju uszczelki, elementy zaworów						
Poli(metakrylan metylu) (PMMA)	1170–1200	50–77	2–10	65–90	–60	105
Szyby lotnicze i samochodowe, soczewki, szkiełka zegarkowe i odbłaskowe, reflektory, artykuły gospodarstwa domowego, elementy maszyn biurowych i instrumentów muzycznych, elementy dekoracyjne						

Materiały polimerowe można też podzielić ze względu na zapotrzebowanie na [37, 38]:

- materiały masowe – polietyleny wysokiej i niskiej gęstości (HDPE, LDPE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz polistyren (PS), łącznie z polistyrenem do spieniania;
- materiały specjalistyczne (konstrukcyjne, techniczne) – materiały, które ze względu na dobre właściwości mechaniczne i wysoką odporność cieplną są stosowane jako materiały konstrukcyjne urządzeń i maszyn, np.: kopolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS), kopolimer akrylonitrylu i styrenu (SAN), poliamidy (PA), politetrafluoroetylen (PTFE), polioksometylen (POM), poliwęglan (PC), polimetakrylan metylu (PMMA);
- materiały wysokospecjalistyczne (często projektowane z myślą o konkretnym zastosowaniu) – np. materiały wyróżniające się wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi w temperaturze pokojowej i podwyższonej, tj. aramidy (kevlar, nomex), poliamidy (PI), poli(eteroeteroketony) (PEEK).

Polimery są też powszechnie stosowane w produkcji klejów (rys. 3.26) i lakierów.



Rys. 3.26. Ogólna klasyfikacja klejów polimerowych; wg [36]

Klejem jest materiał niemetaliczny, który wprowadzony pomiędzy dwie powierzchnie wykazuje zdolność ich trwałego połączenia w wyniku działania sił przyczepności (adhezji) między powierzchnią klejoną a warstwą klejową oraz siły spójności wewnętrznej (kohezji) w warstwie klejowej. Ich znaczenie w technice stale wzrasta, ponieważ postęp badań nad klejami umożliwia otrzymywanie połączeń klejowych o coraz wyższej wytrzymałości na ścinanie; stąd klejenie elementów różnego typu konstrukcji, zamiast ich łączenia z użyciem technologii spawalniczych, jest coraz częstsze.

Można wskazać kilka interesujących kierunków obecnie prowadzonych badań, dotyczących opracowywania nowych materiałów polimerowych; badane są:

Polimery biodegradowalne. Ponieważ ponad 99% produkowanych obecnie materiałów polimerowych wytwarza się z surowców nieodnawialnych (ropy naftowej i gazu ziemnego), dąży się do poszukiwania metod otrzymywania polimerów z surowców odnawialnych – bio-

masy. Dlatego konieczne jest ciągle poszukiwanie nowych monomerów zdolnych do tworzenia w procesie polimeryzacji materiałów polimerowych degradujących się w środowisku naturalnym.

Szczególną grupą są polimery otrzymywane z odtwarzalnych surowców roślinnych. Cukry i produkty ich przetwarzania stosowane są w różnych dziedzinach gospodarki. Ostatnio w coraz większym stopniu są one wykorzystywane do produkcji wyrobów niespożywczych, w tym między innymi do materiałów opakowaniowych, głównie w postaci wypełniacza [36–38].

Podatność polimerów/ tworzyw sztucznych na biodegradację zależy przede wszystkim od ich struktury chemicznej. Z tego powodu pochodzenie polimerów (czy są one otrzymywane ze źródeł odnawialnych – z biomasy czy nieodnawialnych – ze źródeł kopalnych) nie dotyczy pojęcia biodegradacji. Istotna jest złożoność struktury polimeru. Polimery biodegradowalne mogą być otrzymywane z obu ww. źródeł [37].

Interesującym kierunkiem badań jest wytwarzanie polimerów z CO₂. Pozwoli to na zmniejszenie zależności ich produkcji od wydobycia ropy naftowej i jednocześnie przyczyni się do zmniejszenia efektywnej emisji gazów cieplarnianych [34].

Polimery z pamięcią kształtu SMP (ang. Shape Memory Polymer). Zjawisko pamięci kształtu w tych materiałach polega na powrocie polimeru do kształtu pierwotnego po odjęciu obciążenia wywołującego zmianę kształtu i po ogrzaniu polimeru do temperatury wyższej niż temperatura zeszklenia T_g . Siłą napędową tego unikatowego zjawiska są mikroruchy Brana w temperaturze powyżej T_g , a nie – jak w przypadku stopów metali z pamięcią kształtu SMA – zmiany mikrostruktury wywołane przemianami fazowymi. Zjawisko pamięci kształtu w polimerach charakteryzują znaczne wartości wywoływanych odkształceń i duża szybkość powrotu do stanu wyjściowego [39].

Przykładem SMP są termoplastyczne poliuretany, dla których temperatura zeszklenia może wynosić od –70 do 70°C. Z takich materiałów wytwarza się elastyczne pianki, stosowane w budownictwie i przemyśle kosmicznym (NASA), oraz tekstylia poprawiające komfort termofizjologiczny użytkowanej odzieży – tkanina z włókien tego typu w podwyższonej temperaturze staje się porowata, umożliwiając transport wilgoci i ciepła. SMP znalazły również zastosowanie, między innymi, jako czujniki temperatury, a w medycynie – jako inteligentne szwy chirurgiczne, które po nałożeniu samoczynnie zacieśniają się na zeszytwniałej ranie [39].

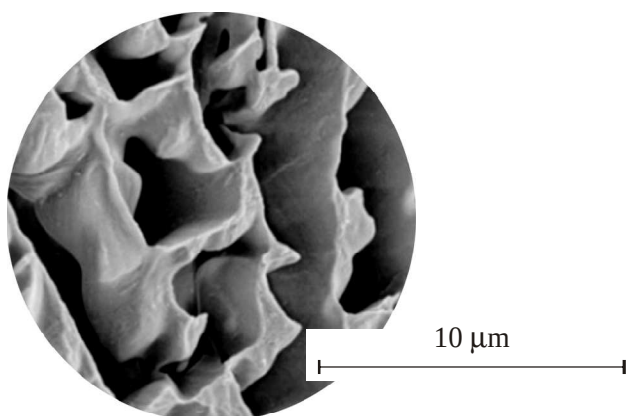
Polimery z grupy SMP należy zaliczyć do materiałów funkcjonalnych, a dokładniej: do polimerowych materiałów funkcjonalnych. Ogólnie ta grupa materiałów wykazuje ściśle zadane specjalne właściwości, np.: optyczne, elektryczne, magnetyczne, biologiczne. Osiąga się je w wyniku wprowadzenia do struktury polimerów specyficznych grup funkcyjnych. Polimery takie służą jako: katalizatory, wymienniki jonowe, selektywne sorbenty, superabsorbenty lub podłoża dla enzymów i komórek. To właśnie ta grupa materiałów decyduje głównie o dzisiejszym rozwoju elektroniki, optoelektroniki, informatyki czy telekomunikacji, jak również medycyny i inżynierii tkankowej, a te dziedziny z kolei powodują rozwój innych gałęzi gospodarki [37].

Polimery o doskonale uporządkowanych sztywnych obszarach krystalicznych wewnątrz fazy ciekłej. Nazywane są one ciekłymi kryształami LCP (ang. Liquid Crystal Poly-

mers). Różnią się przez to znacznie od stanu nieuporządkowanego typowych makrocząstek w stanie stopionym. LCP tworzą ciekłokrystaliczny status pośredni – strukturę pośrednią między amorficzną a krystaliczną, nazywaną mezomorficzną.

Znanych jest ponad 100 000 organicznych i organometalicznych związków chemicznych, które wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Około 1% tych związków jest stosowanych w technologiach wyświetlaczy i jest podstawą przemysłu LCD (ang. Liquid-Crystal Display). Ciekłe kryształy znajdują też zastosowanie w pamięciach masowych komputerów, jako indykatory temperatury (zmieniające kolor przy ściśle określonej temperaturze), oraz jako dodatki do farb i emulsji zmieniających kolor pod wpływem temperatury – są one stosowane jako przyciemniacze szyb samochodowych, farby, którymi pokrywa się zabawki zmieniające barwę w trakcie kąpieli, oraz do tworzenia termogramów ciał osób chorych.

Żele (makro-, mikro- i nanożele). Ich osnowę stanowią polimery. Wśród tego typu materiałów szczególnym zainteresowaniem badaczy cieszą się naturalne i syntetyczne hydrożele, zdolne chłonać wodę lub płyny fizjologiczne w ilościach od 10-krotnie do nawet 1000-krotnie większych od ich suchej masy polimerowej. Mają one wiele zastosowań, począwszy od farmacji oraz medycyny, a skończywszy na zastosowaniach w rolnictwie. W farmacji mogą być stosowane jako nośniki substancji leczniczej (rys. 3.27).



Rys. 3.27. Morfologia powierzchni porów hydrożelu stosowanego jako nośnik leków, które są aplikowane na skórę pacjenta [37]

Polimerów nie należy utożsamiać wyłącznie z ich obecnością w technice, gdyż występują one także obficie w naturze, na przykład stanowią 20% masy człowieka.

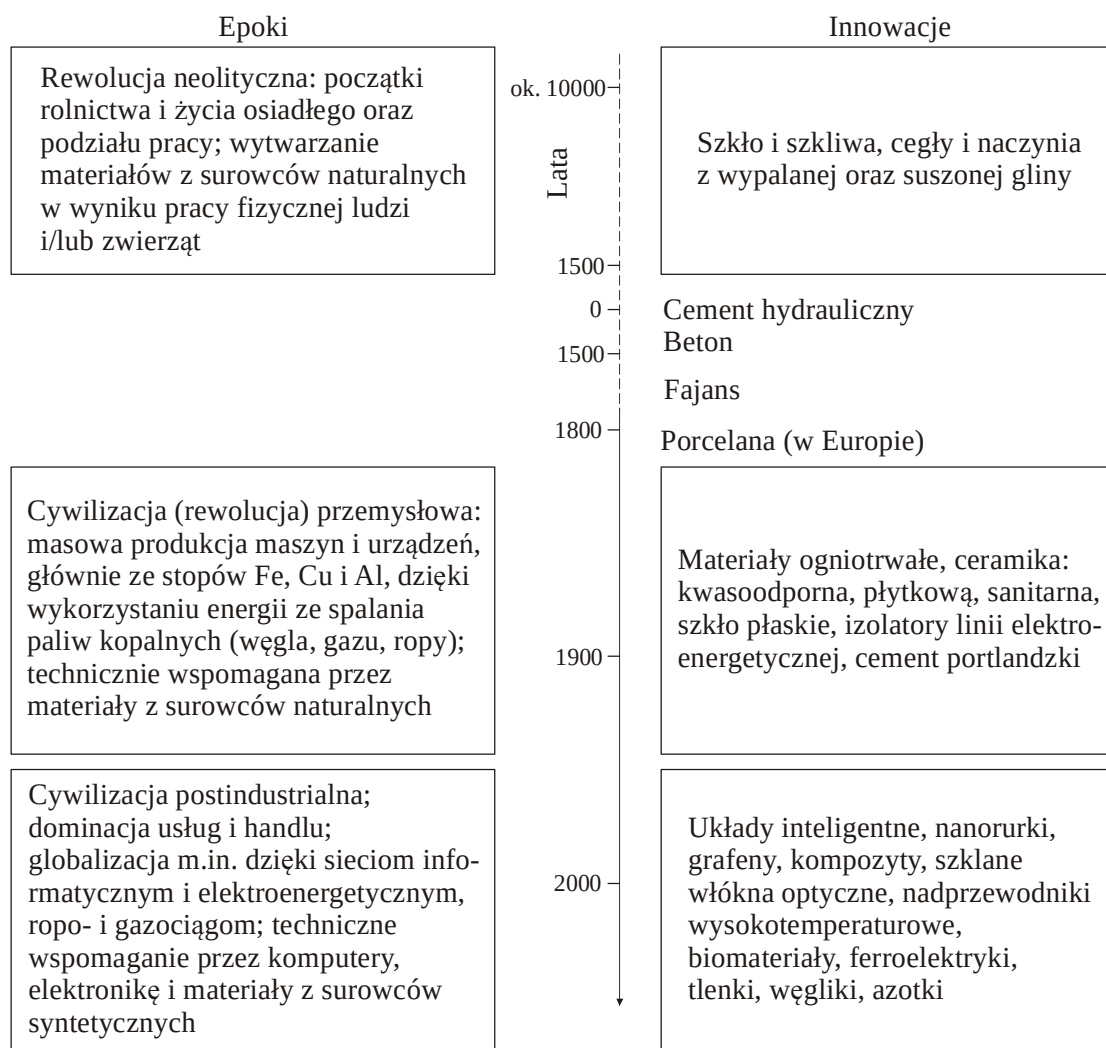
3.3. Ceramiki

Przez materiały ceramiczne (ceramika – z języka greckiego *kéramos* ‘naczynia wykonane z gliny’, a *Ho kéramos* ‘ziemia, glina’) należy rozumieć trwałe termicznie materiały nieorganiczno-niemetaliczne uzyskujące swoje typowe właściwości podczas wyżarzania w wysokiej temperaturze, przeważnie powyżej 800°C. W materiałach tych dominują kowalencyjne i jonowe wiązania atomowe, które tworzą zazwyczaj sieć przestrzenną, co nadaje materiałom wysoką temperaturę topnienia, dużą sztywność i twardość oraz odporność na agresywne środowisko. Te właściwości są zachowywane przez ceramiki do wysokiej temperatury [41, 43].

Historia rozwoju ceramiki (rys. 1.3 i 3.28), za początki której można przyjąć umiejętność lepienia naczyń z gliny i ich wypalanie, sięga najprawdopodobniej ponad 15 000 lat p.n.e.

Jednak za najbardziej prawdopodobny czas narodzin ceramiki uważa się okres sprzed 8000 lat p.n.e., w którym były już stosowane budowlane materiały ceramiczne (zwłaszcza cegła) [41, 44].

Najstarsze, dobrze zachowane, zdobione naczynia formowane ręcznie pochodzą z Mezopotamii sprzed około 5000 lat p.n.e. Świadczą one o wysokim poziomie technicznym i artystycznym ówczesnych ceramików [44].

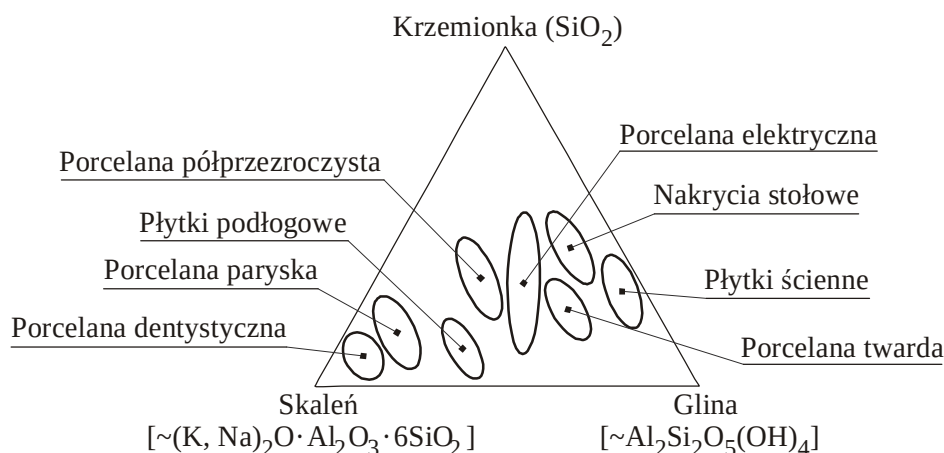


Rys. 3.28. Ważniejsze innowacje z zakresu ceramiki; wg [41]

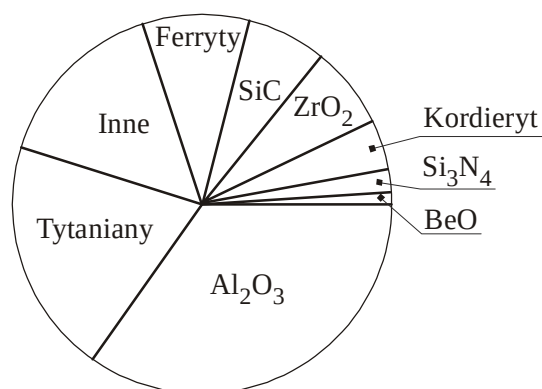
Innowacje w dziedzinie materiałów ceramicznych odgrywały istotną rolę we wszystkich okresach rozwoju ludzkości (rys. 3.28).

Ogólnie, w składzie chemicznym materiałów ceramicznych obecnych jest wiele pierwiastków (rys. 3.29).

Podstawowymi surowcami dla tradycyjnych wyrobów ceramicznych były i nadal są gliny, wszechobecne na Ziemi. Z biegiem czasu zakres podstawowych surowców poszerzył się o skalenie, kwarcyty, piaski kwarcowe (tab. 3.9). Korzysta się jeszcze z innych rodzajów surowców naturalnych. Te związki otrzymuje się za pomocą różnych metod syntezy [41].



Rys. 3.30. Zawartość minerałów w typowych wyrobach z gliny; wg [2]



Rys. 3.31. Procentowy udział syntetycznych związków wykorzystywanych do produkcji zaawansowanych materiałów ceramicznych (stan z roku 1998); wg [41]

O wykorzystaniu zaawansowanych materiałów ceramicznych (rys. 3.31) jako materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych decydują ich immanentne właściwości, zależne od natury wiązań i struktury atomowej. W przypadku materiałów konstrukcyjnych ważne są duża twardość, sztywność i trwałość termiczna materiałów ceramicznych, która wynika z jonowo-kowalencyjnego charakteru wiązań atomowych. Trwałość termiczna, w połączeniu ze składem chemicznym, nadaje im wysoką odporność na erozję oraz na korozję w agresywnych środowiskach i wysokiej temperaturze. W przypadku materiałów funkcjonalnych istotna jest głównie struktura elektronowa [41].

Duża szerokość przerwy energetycznej w wielu materiałach ceramicznych powoduje, że są one przezroczyste i nie przewodzą prądu elektrycznego (choć niektóre z nich tworzą unikatową grupę wysokotemperaturowych nadprzewodników). Dzięki temu niektóre materiały ceramiczne, które w stanie czystym są izolatorami elektrycznymi, można przekształcić w półprzewodniki wprowadzając odpowiednie domieszki do struktury. W połączeniu z przezroczystością pozwala to na ich wykorzystanie jako materiałów optoelektronicznych. Jonowo-kowalencyjny typ wiązań atomowych oraz struktura są także przyczyną wyjątkowych właściwości piezoelektrycznych, piroelektrycznych, ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych [41].

Przemysł ceramiczny wytwarza bardzo dużo półproduktów i wyrobów, bez których nie można sobie wyobrazić funkcjonowania kraju i każdego człowieka. Obecnie do wyrobów tego przemysłu zalicza się następujące rodzaje ceramiki [46]: ceramikę szlachetną, budowlaną,

ogniotrwałą, materiały wiążące, szkło, emalie, materiały ściernie, ceramikę konstrukcyjną, funkcjonalną, nanoceramikę.

Ceramika szlachetna. Wytwarzane są z niej wyroby cienkościenne wypalające się na biało (porcelana, porcelit, fajans). W tym sensie najwyższej jakości są wyroby porcelanowe, następnie porcelitowe i fajansowe. Podstawowymi składnikami do jej wytwarzania są kwarc, skałen i substancje ilaste, na które składają się ły (gliny i kaoliny) – tab. 3.9 i rys. 3.30;

Ceramika budowlana. Wykonywana jest z tej samej grupy surowców co ceramika szlachetna. Ze względu na przeznaczenie ceramikę budowlaną dzieli się na:

- konstrukcyjną (cegły, pustaki, dachówki, rury, kształtki kanalizacyjne itp.);
- wykończeniową i dekoracyjną (płytki ścienne i posadzkowe itd.);
- sanitarną (umywalki, miski ustępowe, pisuary itd.).

Ceramika ogniotrwała. Jest to ceramika odporna na działanie wysokiej temperatury (powyżej 1500°C). Są to materiały konstrukcyjne służące do budowy pieców przemysłowych i innych urządzeń pracujących w podwyższonej i wysokiej temperaturze; zarówno wyroby o określonych kształtach (formowane, odlewane, topione oraz wycinane ze skał naturalnych), jak i luźne masy (ziarniste i proszkowe).

Podział i klasyfikacja materiałów ogniotrwałych uwzględnia między innymi ich następujące ich cechy:

- odporność na oddziaływanie czynników chemicznych, która jest związana z ich składem chemicznym i mineralogicznym, w związku z czym wyróżniamy materiały kwaśne, zasadowe i obojętne (tab. 3.10). Na przykład w metalurgii jest to odporność na chemiczne działanie żużli, których właściwości mają istotny wpływ na jakość wytapianych metali;
- pochodzenie: naturalne (kopaliny: glinki i łupki ogniotrwałe, kwarcyty, azbest, piaski kwarcowe itd., poddawane w zależności od potrzeb jedynie obróbce mechanicznej) i sztuczne (powstające w wyniku formowania i wypalania mieszanin z różnych surowców);
- ogniotrwałość (przybliżony zakres temperaturowej trwałości): zwykłą (do temperatury 1700°C), wysoką (od 1700°C do 2000°C) i najwyższą (powyżej 2000°C).

Tabela 3.10. Skład typowych materiałów ogniotrwałych (% mas.); wg [2]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Materiały kwaśne					
Krzemionkowe	93–97	–	–	–	–
Szamotowe	45–60	28–45	–	–	–
Wysokoglinowe	10–45	45–85	–	–	–
Materiały zasadowe					
Magnezytowe	0,5–4	–	85–98	–	–
Forsterytowe	30–35	–	50–65	7–10	–
Materiały obojętne					
Chromitowe	3–13	12–30	10–20	12–25	30–50
Chromitowo-magnezytowe	2–6	8–15	40–60	7–13	20–40

Materiały wiążące (cement, wapno, gips). Są powszechnie stosowane w budownictwie jako podstawowe składniki betonów i zapraw.

Szkło¹¹ (szkło ceramiczne) i dewitryfikaty (materiały szklano-ceramiczne). Szkło ceramiczne jest ciałem amorficznym, nieorganicznym i niemetalicznym – związkiem lub mieszaniną związków, głównie tlenków (tab. 3.11). Głównym składnikiem szkłotwórczym jest zwykle SiO_2 . Szkłotwórczymi (tworzącymi sieć przestrzenną szkła – tzw. więźbę) są również inne tlenki, takie jak: B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 . W składzie szkła może być też obecnych wiele innych tlenków modyfikujących i stabilizujących sieć (tab. 3.11). Ich rodzaj i udział pozwala zmieniać właściwości fizyczne szkła, tj.: temperaturę mięknienia, lepkość, gęstość i odporność na wysoką temperaturę.

Tabela 3.11. Rodzaje tlenków w tworzeniu szkieł; wg [2]

Tlenki tworzące sieć	Tlenki modyfikujące sieć	Tlenki stabilizujące sieć
SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5	Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BeO , Sb_2O_3 , PbO , ZnO

Szkła [krzemionkowe]-wapienno-sodowe są najczęściej spotykane i stosowane (tab. 1.1).

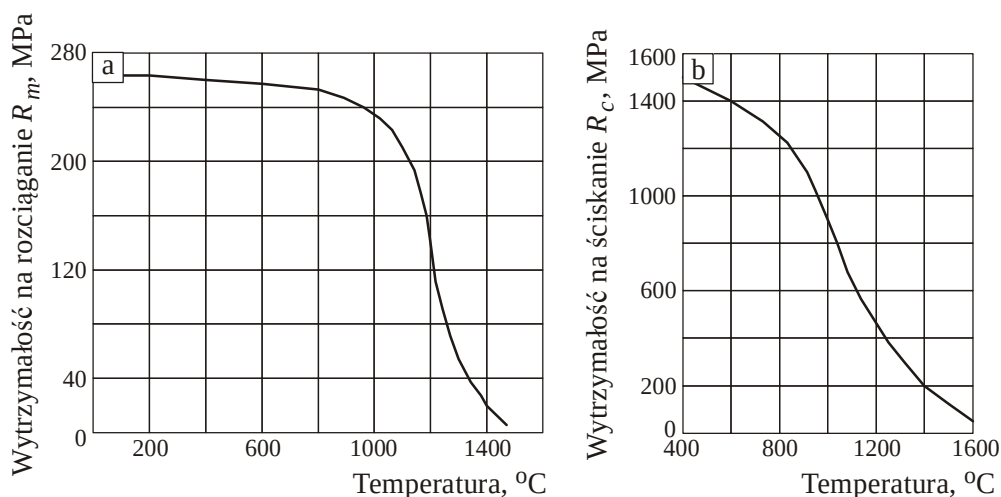
Dewitryfikaty zawierają co najmniej dwie fazy – szklistą/amorficzną i krystaliczną. Otrzymuje się je w procesie odpowiedniej obróbki termicznej szkieł (wcześniej uformowanych wyrobów szklanych), podczas której ponad 90% materiału krystalizuje. Wyroby o strukturze szklano-ceramicznej charakteryzują się znacznie większą odpornością na gwałtowne zmiany temperatury, większą wytrzymałością mechaniczną i wytrzymałością na kruche pękanie niż ceramika tradycyjna. Przykładowe układy tlenków wykorzystywane do otrzymywania dewitryfikatorów [43]: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Tlenki Al_2O_3 , SiO_2 i Li_2O to tlenki o bardzo małych współczynnikach rozszerzalności cieplnej.

Emalie. Są to warstwy ceramiczne nakładane na metale, zabezpieczające wyroby przed korozją, ścieraniem i nadające emaliowanym wyrobom nowe właściwości, np. wannom czy garnkom.

Materiały ściernie. Służą do cięcia, szlifowania i polerowania bardziej miękkich materiałów. Najlepszym materiałem ściernym jest diament naturalny i sztuczny. Natomiast najczęściej stosowanymi materiałami ściernymi są: węgiel krzemu (SiC – karborund), tlenek aluminium (Al_2O_3 – korund), węgiel wolframu (WC) i krzemionka (SiO_2).

Ceramika konstrukcyjna (tab. 3.12). Jest wytwarzana głównie z Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , AlN i SiC . Na przykład w technice często wykorzystuje się spieki ceramiczne, zwłaszcza z tlenkiem aluminium, nazywane też spiekami korundowymi. Cechuje je wysoka twardość i stosunkowo wysoka wytrzymałość, również w wysokiej temperaturze (rys. 3.32). Dodatkowo są one odporne na korozyjne i erozyjne działanie gazów o wysokiej temperaturze i wykazują dobre właściwości dielektryczne.

¹¹ Pojęcie „szkło” w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej określa zarówno stan materii (ciało amorficzne/ ciało bezpostaciowe/ ciało szkliste), jak i rodzaj ceramiki czy polimeru (szkło organiczne, np. poli(metakrylan metylu)) stosowany między innymi na szyby w samochodach, śmigłowcach, szybowcach, do wyrobu soczewek i innych elementów aparatury optycznej, światłowodów, przemysłowych okularów ochronnych.



Rys. 3.32. Wpływ temperatury na właściwości spiekane go tlenku aluminium [39]: a) wytrzymałość na rozciąganie, b) wytrzymałość na ściskanie

Ceramika funkcjonalna. Jest to ceramika do specjalnych zastosowań wymagających właściwości elektrycznych, magnetycznych lub optycznych. Jest nią: ceramika elektroniczna, elektrotechniczna, magnetyczna, piezoelektryczna, jądrowa, kosmiczna, bioceramika. Gama ceramicznych wyrobów funkcjonalnych, wykorzystywanych w szeroko pojętej elektronice, jest bardzo duża. Stosuje się tu przede wszystkim takie materiały, jak tytaniany (BaTiO_3 i SrTiO_3) czy materiały z tlenkiem glinu, otrzymane przez spiekanie proszków złożonych głównie z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nanoceramika. Dotyczy materiałów ceramicznych, w których wielkość ziarna po procesie spiekania wynosi poniżej 100 nm.

Przykładem innowacyjnego materiału ceramicznego, reprezentującego ceramikę funkcjonalną i nanoceramikę, jest aerożel (rys. 3.33) – materiał wytwarzany metodą zol–żel. Jest on rodzajem sztywnej piany (materiału porowatego) o bardzo małej gęstości, nie większej niż 4-krotna wartość gęstości powietrza. Na jego masę składa się w (90–99,8)% powietrze, resztę stanowi porowaty materiał tworzący jego strukturę.

Otrzymywanie aerożelu przebiega w trzech etapach (rys. 3.33). W pierwszym etapie następuje hydroliza prekursora (substancji, która występuje albo tworzy się w pierwszym stadium reakcji lub procesu; następnie przetwarza się ją w inną substancję), który występuje najczęściej w roztworze ciekłym.

Prekursorami w procesie wytwarzania aerożeli są najczęściej związki metaloorganiczne, np. alkoholany – związki organiczne, pochodne alkoholi o cząsteczkach, w których atom wodoru grupy hydroksylowej jest zastąpiony atomem metalu. W wyniku hydrolizy powstaje zawiesina koloidalnych cząsteczek (zolu). Dalsza ich polimeryzacja zwiększa ciężar cząsteczkowy oraz zwiększa lepkość zolu, prowadząc do koagulacji koloidalnych cząsteczek i utworzenia elastycznego ciała stałego (żelu) w kształcie nadanym przez formę.

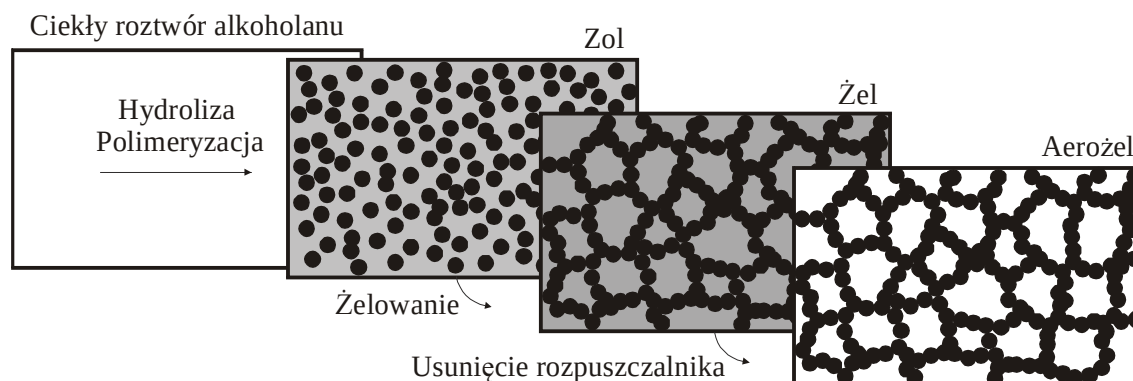
Proces wytwarzania aerożeli kończy suszenie i dojrzewanie, których celem jest usunięcie całości lub znacznej części rozpuszczalnika. Powstaje porowaty prekursor (aerożel), który jest poddawany prażeniu w niezbyt wysokiej temperaturze. Najczęściej jest wytwarzany aerożel SiO_2 . Aerożele krzemionkowe są stabilne do temperatury topnienia krzemionki – do ok.

1200°C. Są obecnie materiałami o najmniejszym w przypadku ciał stałych współczynniku przewodnictwa ciepła. W technice stosuje się też aerozele Al_2O_3 i mieszane tlenkowe oraz aerozele węglowe [45].

Tabela 3.12. Zastosowanie nowoczesnej ceramiki konstrukcyjnej [41]

Właściwość	Zastosowanie	Materiał
Wysoka twardość	wyłożenia młynów, środki mielące	Al_2O_3
Wysoka twardość i odporność na ścieranie	dysze pulweryzatorów ^a i spawalnicze, wyłożenia form, tłoczników i dysz przedziałniczych	Al_2O_3 , Si_3N_4
Wysoka twardość i odporność na ścieranie oraz trwałość termiczna	pancerze pojazdów bojowych, płytki kamizelek kuloodpornych	Al_2O_3 , SiC, B_4C
Wysoka twardość i kruchość oraz trwałość termiczna	narzędzia skrawające, materiały ściernie	Al_2O_3 , Si_3N_4 , CBN, SiC
Wysoka twardość i odporność na ścieranie oraz trwałość termiczna i chemiczna	pierścienie uszczelniające, kule do łożysk tocznych eksploatowanych w złożonych warunkach	Si_3N_4 , SiC, Al_2O_3
Wysoka trwałość termiczna	rury, muflę i komory pieców przemysłowych	Al_2O_3
Wysoka trwałość termiczna i mały ciężar właściwy	rotory turbosprężarek	Si_3N_4
Wysoka trwałość termiczna i wysokie przewodnictwo cieplne	wysokotemperaturowe wymienniki ciepła, palniki rekuperacyjne	SiC
Trwałość termiczna i mała reaktywność względem metali	elementy urządzeń do transportu ciekłego metalu oraz gorących elementów	Al_2O_3 , SiC, ZrO_2
Wysoka rezystywność, niskie przewodnictwo cieplne, odporność na wstrząsy cieplne i mała reaktywność względem metali	grzejniki indukcyjne, dielektryczne i mikrofalowe stykające się z gorącymi elementami	Si_3N_4 , SiC, MgO

^aUrządzenia do rozpylania cieczy/ proszków lub do rozdrabniania materiałów



Rys. 3.33. Technologia wytwarzania aerożeli; wg [4]

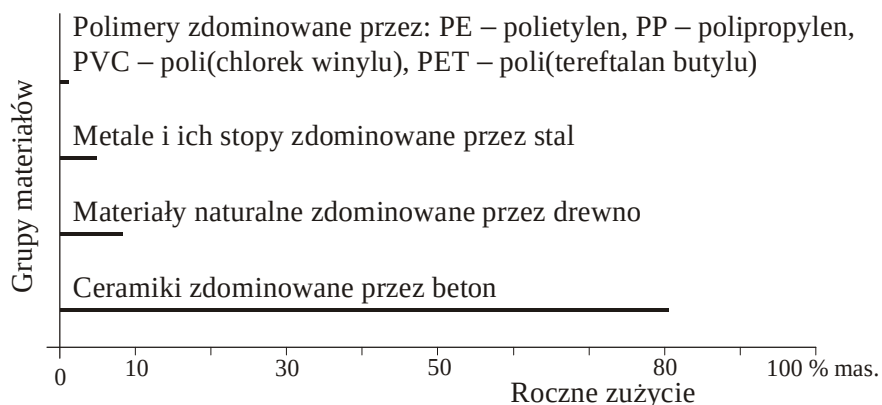
Przykłady zastosowania aerożeli:

- materiały absorpcyjne, np.: do oczyszczania wód ściekowych, magazynowania wodoru, odpadów radioaktywnych i paliw rakietowych, o działaniu insektobójczym;
- izolacja termiczna i akustyczna, np. absorbowanie promieniowania z promieniowania słonecznego, tkaniny termoizolacyjne (kompozyt włókien i aerożelu);
- katalizatory;
- otrzymywanie lekkich materiałów kompozytowych o dużej wytrzymałości mechanicznej i właściwościach amortyzujących, np. rakietę tenisową (kompozyt włókien i aerożelu);
- izolacja elektroniki mikrofalowej, układów wysokonapięciowych, dielektryki w mikroelektronice, elektrody próżniowe.

Proces technologiczny otrzymywania wyrobów ceramicznych (patrz rozdz. 5) można podzielić na trzy główne etapy:

- otrzymywania surowców ceramicznych;
- formowania wyrobów do kształtu najbardziej zbliżonego do wyrobu końcowego, który zostanie uzyskany po procesie spiekania;
- wypalania.

Światowe zużycie materiałów ceramicznych (w procentach masowych) jest największe (rys. 3.34), ale o tak dużym ich udziale decyduje przede wszystkim zapotrzebowanie na beton. Ogólnie rocznie zużywa się ok. 10 mld Mg różnych materiałów [2].



Rys. 3.34. Światowe zużycie poszczególnych grup materiałów uwzględniające ich masę; wg [2]

3.4. Kompozyty

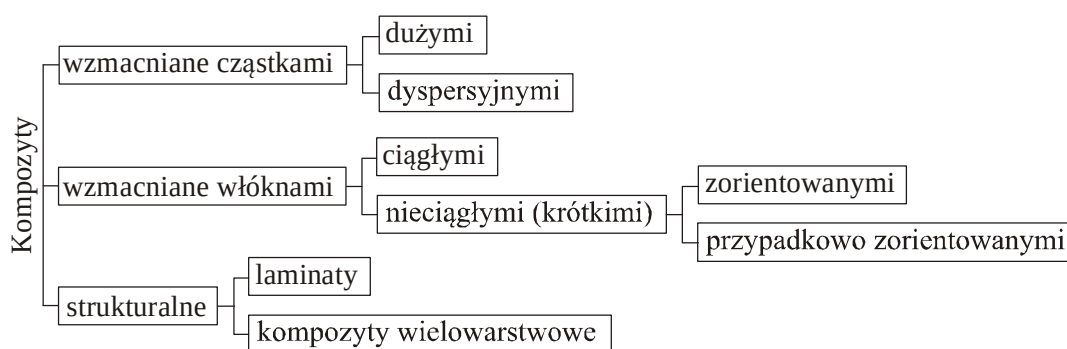
Definicja kompozytu najszerzej akceptowana w kraju jest następująca [47]: kompozyt to materiał utworzony sztucznie z co najmniej dwóch komponentów/ faz o różnych właściwościach w taki sposób, że ma on właściwości lepsze i/ lub właściwości nowe/ dodatkowe, w odniesieniu do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości; kompozyt jest materiałem zewnętrźnie monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między fazami/ komponentami.

Przykładem kompozytu (rys. 2.32) mogą być włókna lub ziarna (cząstki) jednego materiału rozproszony w osnowie innego materiału lub powłoki na jego powierzchni, a także naprzemienne warstwy różnych materiałów o jednakowej lub zróżnicowanej grubości. Ta róż-

norodność faz, w sensie ich układów geometrycznych i rodzaju materiału, daje duże możliwości projektowania struktury kompozytu w celu uzyskania żądanych właściwości. Charakterystyczną cechą kompozytów jest więc ich budowa, w której wyróżnia się dwa elementy; nazywa się je osnową i fazą wzmacniającą/ zbrojeniem.

Cechy geometryczne faz wzmacniających dają podstawę do podziału kompozytów (rys. 2.32 oraz 3.35) na:

- a) kompozyty wzmacniane cząstkami (kompozyty ziarniste/ proszkowe) – rys. 3.23d; wyróżnia się dwa ich typy
 - kompozyty wzmacniane dużymi cząstkami – kompozyty agregatowe – rys. 2.32d, 2.46;
 - kompozyty utwardzane dyspersyjnie cząstkami o średnicy 0,01–0,1 μm .
- b) kompozyty wzmacniane włóknami (kompozyty włókniste) – rys. 2.32a–c, 3.38;
- c) kompozyty strukturalne, w tym kompozyty warstwowe (laminaty – rys. 3.23e) i kompozyty wielowarstwowe, które w odróżnieniu od laminatów, mogących składać się z wielu różnych warstw, często różnie zorientowanych względem siebie, zbudowane są z warstw zewnętrznych o dużej wytrzymałości/ twardości, rozdzielonych warstwą słabszego materiału (rdzenia) o mniejszej gęstości, w odniesieniu do materiału pokrywającego. Często rdzeń ma strukturę plastra miodu lub jest materiałem porowatym. Kompozyty wielowarstwowe są szczególnym przykładem materiałów o względnie dużej sztywności i małej gęstości.



Rys. 3.35. Klasyfikacja materiałów kompozytowych ze względu na rodzaj fazy wzmacniających; wg [34]

Łatwo zauważyć (rys. 2.32), że kompozyty – w zależności od postaci i ułożenia fazy wzmacniającej – mogą wykazywać cechy materiałów izo- bądź anizotropowych.

Najczęściej stosowaną klasyfikacją kompozytów jest ich podział według rodzaju osnowy [14, 47]. Wyróżnia się w związku z tym:

- **kompozyty o osnowie polimerowej** lub krócej: kompozyty polimerowe PMC (ang. Polymer Matrix Composites);
- **kompozyty o osnowie metalowej**/ kompozyty metalowe MMC (ang. Metal Matrix Composites);
- **kompozyty o osnowie ceramicznej**/ kompozyty ceramiczne CMC (ang. Ceramic Matrix Composites).

Fazy metalowa i ceramiczna mogą występować w kompozytach zarówno jako osnowa, jak i jako wzmocnienie. Natomiast faza polimerowa wykorzystywana jest głównie jako osnowa. Kompozyty polimerowe mogą być wzmacniane zarówno metalem, jak i ceramiką. Kompozy-

ty metalowe są wzmacniane ceramiką, a kompozyty ceramiczne – metalem lub inną ceramiką. W przypadku kompozytów polimerowych i metalicznych faza wzmacniająca jest bardzo twarda, wytrzymała i sztywna, gdyż oczekuje się od nich przede wszystkim zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie i zmęczenie oraz sztywności [4]. Natomiast pamiętając o tym, że kruchość jest podstawową wadą materiałów ceramicznych, oczekuje się, by kompozyty ceramiczne wykazywały się przede wszystkim zwiększoną odpornością na pękanie.

Właściwości kompozytów zależą zarówno od osnowy, ale też od kształtu i wielkości fazy wzmacniającej oraz jej rodzaju [2, 47].

Osnowa kompozytu w istotnym stopniu wpływa na całkowitą wytrzymałość kompozytu, jednak jej najważniejszymi zadaniami są:

- zespolenie fazy wzmacniającej oraz zabezpieczenie jej przed uszkodzeniem (np. korozyjnym, mechanicznym);
- przekazywanie obciążeń na fazę wzmacniającą;
- umożliwienie formowania kompozytu i nadanie wyrobowi zadanego kształtu.

Jako osnowę kompozytów najczęściej wykorzystuje się:

- a) w kompozytach z osnową polimerową:
 - żywice termoutwardzalne: fenoplasty, aminoplasty;
 - żywice chemoutwardzalne: poliestrowe, epoksydowe i silikonowe;
 - polimery termoplastyczne: poliamidy, polipropylen, poliestry i poliwęglan.
- b) w kompozytach z osnową metalową – metale, tj. Ti, Ni, Fe, Al, Cu lub ich stopy;
- c) w kompozytach z osnową ceramiczną – m.in.: ceramikę techniczną (tj. Al_2O_3 , Si_3N_4), szkła, ceramiki szklano-ceramiczne (dewitryfikaty) czy węgiel.

Jednym z ważniejszych kryteriów doboru kompozytów może być temperatura pracy. Za zachowanie odpowiednich właściwości kompozytu w funkcji temperatury odpowiada zarówno osnowa, jak i faza wzmacniająca.

Kompozyty z osnową polimerową można stosować zwykle w temperaturze do ok. 150°C . Kompozyty z osnową metalową, gdy jest wykonana z metali lekkich łatwotopliwych (tab. 3.2), można stosować do temperatury ok. 300°C , a gdy jest wykonana z metali lekkich trudnotopliwych (np. Ti) – do 550°C . Natomiast osnowa z metali/ stopów ciężkich trudnotopliwych (np. Ni lub Co) umożliwia eksploatację kompozytów w temperaturze $700\text{--}1000^\circ\text{C}$. Kompozyty z osnową ceramiczną (SiC , Al_2O_3) mogą być eksploatowane w temperaturze do 1650°C , a kompozyty węgiel amorficzny/ włókno grafitowe (z ochronną powłoką SiC) – do 2700°C .

Włókna stosowane do produkcji kompozytów można podzielić na [47, 48]:

- a) włókna metalowe, m.in.: stalowe, molibdenowe, wolframowe czy berylowe;
- b) włókna boru¹²;
- c) włókna ceramiczne, w tym
 - włókna szklane. Istnieją dwa podstawowe ich typy – E i S. Pierwszy ma gorsze właściwości (m.in.: wytrzymałościowe, termiczne, reologiczne), ale znacznie niższą cenę;
 - włókna węglowe, a ostatnio nanorurki;
 - włókna tlenkowe, m.in.: Al_2O_3 , ZrO_2 oraz Al_2O_3 z udziałem SiO_2 , ZrO_2 lub B_2O_3 ;

¹² Bor jest zaliczany do półmetali (metaloide). Równocześnie włókno boru należy opisać jako wielofazowe – otrzymuje się je przez osadzanie boru na nici wolframowej.

- włókna węglkowe, m.in.: SiC, TiC;
- d) włókna organiczne. Najważniejsze z nich to włókna aramidowe znane pod nazwą handlową Kevlar – produkt koncernu Du Ponta (Kevlar 49 jest stosowany najpowszechniej);
- e) wiskersy¹³ – SiC, Si₃N₄;
- f) włókna naturalne¹⁴, m.in.: juta, sizal, len, bawełna, konopie, kokos.

Do wzmacniania kompozytów są najczęściej stosowane włókna szklane i wyroby z nich produkowane (np.: tkaniny, maty, roving¹⁵), a następnie włókna węglowe, aramidowe (Kevlar), boru, węgla krzemu i tlenku aluminium (tab. 3.13 i 3.14). Należy podkreślić, że właściwości włókna węglowego, gdy jest ono chronione przed oddziaływaniem atmosfery utleniającej, nie zmieniają się do temperatury 2000°C (rys. 3.36).

Tabela 3.13. Właściwości włókien kompozytowych; wg [1–3, 47]

Włókno	Średnica ^a , μm	Gęstość, kg·m ⁻³	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł sprężystości, GPa	Temperatura topnienia, °C
Szklane	4–15	2500	3000–5000	80–100	< 1725
Węglowe	5–12	1600–2000	1500–4000	200–500	3550
Aramidowe (Kevlar 49)	5–20	1440	2800	125	500
Boru	100–125	2360	3500–5000	400	2300
SiC	10–140	3000	3000	480	2700
Al ₂ O ₃	5–20	3950	400	380	2020

^aWłókna charakteryzują się wzrostem wytrzymałości wraz ze zmniejszeniem ich średnicy, co tłumaczy się mniejszym prawdopodobieństwem wystąpienia w nich wad powierzchniowych, np. mikropęknięć, uskoków itp., sprzyjających zarodkowaniu i rozwojowi pęknięć. Szczególnie wysoką wytrzymałość wykazują włókna o średnicy mniejszej niż 15 μm [47], np. wiskersy. Uogólniając, oznacza to, że włókna o małej średnicy mogą przenosić znacznie większe naprężenia rozciągające niż materiał o składzie włókien, lecz o dużych wymiarach

Najbardziej rozpowszechnioną grupę kompozytów stanowią kompozyty polimerowe, a wśród nich kompozyty wzmacniane włóknem ciągłym. Są to materiały lekkie i wytrzymałe, ze względu na właściwości tworzących je składników, a przy tym charakteryzują się dużą sztywnością. Porównanie wytrzymałości właściwej różnych rodzajów materiałów (rys. 3.37) dowodzi ich bezkonkurencyjności, szczególnie gdy stosowane są w przemyśle lotniczym,

¹³ Wiskersy – kryształy włoskowe, specyficzny rodzaj monokryształów, o grubości 0,05–2,0 μm oraz o wielokątnym (kwadratowym, sześciokątnym itp.) przekroju poprzecznym. Proporcja ich długości do grubości wynosi ok. 10³. Mają one prawie idealną (niemal bez dyslokacji) sieć krystaliczną, wskutek czego ich wytrzymałość jest zbliżona do teoretycznej – przekracza wielokrotnie (do 10⁴ razy) wytrzymałość większości kryształów rzeczywistych. Wykazują one także mniejszą szybkość utleniania, rozpuszczania i sublimacji niż inne kryształy tej samej substancji. Jednak bardzo wysoki koszt wytwarzania eliminuje je z powszechnego zastosowania.

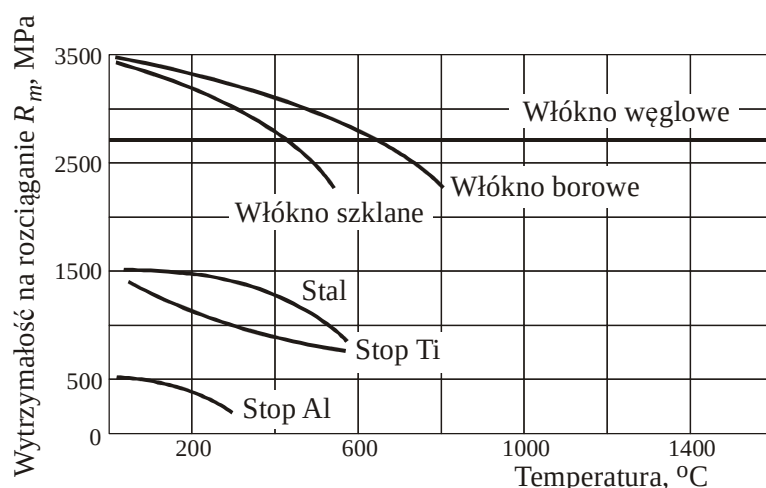
¹⁴ Włókna naturalne stanowią coraz częściej ekologiczną alternatywę dla włókien sztucznych, głównie ze względu na biodegradowalność, czyli rozkład pod wpływem mikroorganizmów i enzymów [47].

¹⁵ pasma elementarnych włókien, połączonych ze sobą bez skrętu. Wytwarza się roving o różnej zawartości włókien w paśmie – od kilkudziesięciu do kilku lub nawet kilkuset tysięcy. Z rovingu wytwarza się też tkaniny (tkaniny rovingowe), roving cięty i maty z rovingu ciętego [47].

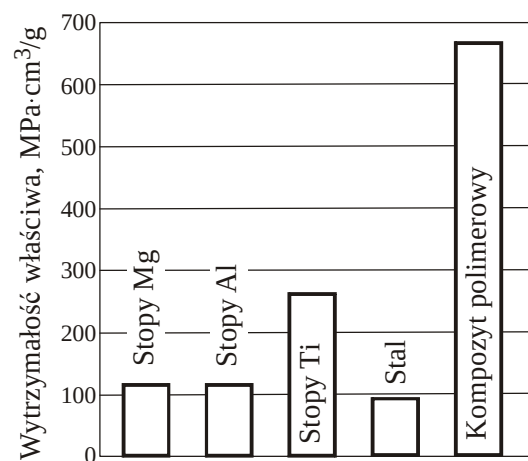
motoryzacji oraz w produkcji sprzętu sportowego. Ich wadą jest jednak ograniczona temperatura pracy (patrz tab. 3.8) ze względu na degradację osnowy polimerowej.

Tabela 3.14. Orientacyjne właściwości krajowych kompozytów polimerowych epoksydowo-szkłanych; wg [42]

Postać włókna	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	Wytrzymałość na zginanie, MPa
Roving	1050	800	1000
Tkanina	370	350	440
Mata	165	160	225



Rys. 3.36. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie w funkcji temperatury włókien stosowanych w kompozytach, w odniesieniu do niektórych materiałów metalicznych [42]

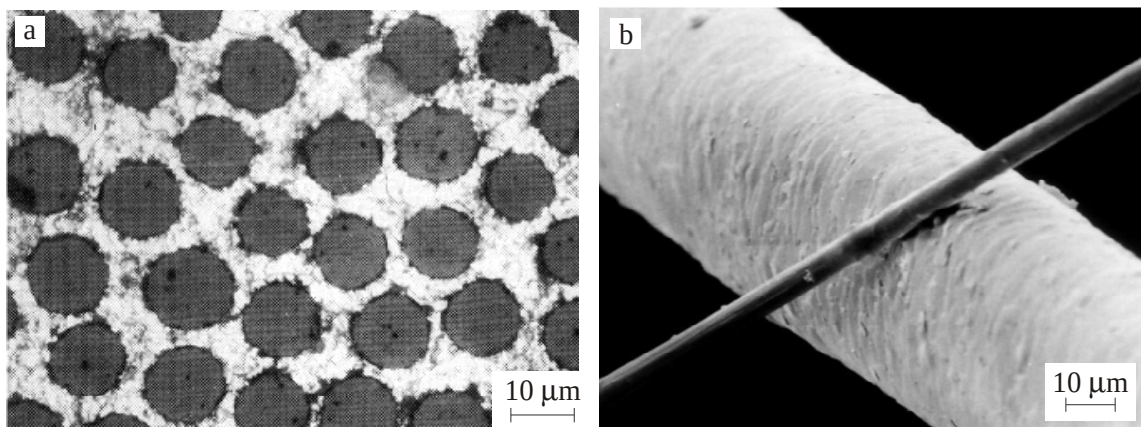


Rys. 3.37. Wytrzymałość właściwa materiałów inżynierskich; wg [4]. Kompozyt polimerowy, w tym przypadku kompozyt wzmacniany włóknami węglowymi

Wytrzymałość i sztywność kompozytu umacnianego włóknami rośnie w miarę wzrostu udziału objętościowego włókien. Aby osiągnąć efekt umocnienia, udział objętościowy włókien musi przekroczyć tzw. objętość krytyczną. Wartość tego parametru w kompozytach może dochodzić nawet do 90% [47], ale już powyżej 80% jest bardzo trudno uzyskać pełne „zapotopienie” włókien w osnowie [2].

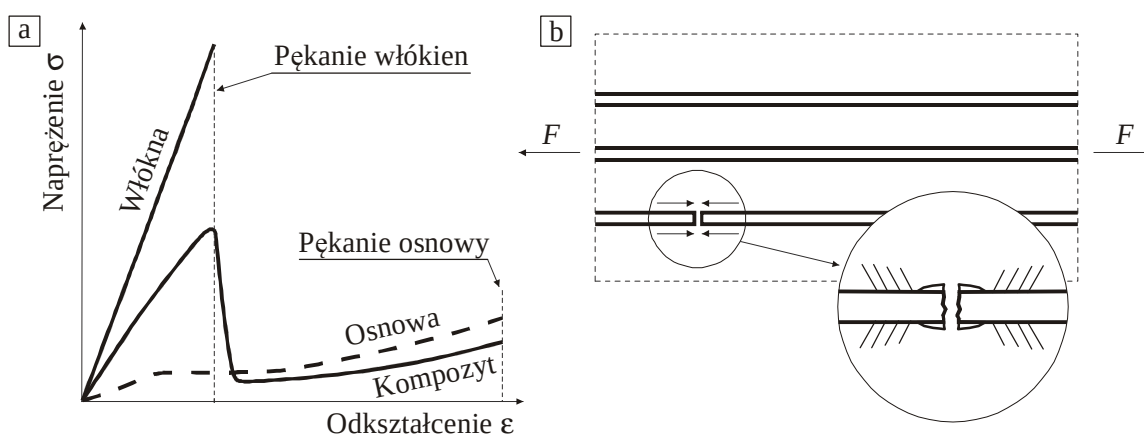
Warunkiem uzyskania optymalnych właściwości kompozytu jest doskonałe powiązanie osnowy i fazy wzmacniającej – dobra adhezja włókien i osnowy (rys. 2.55 i 3.38). Wiąże się

to z dobrą zwilżalnością powierzchni włókien oraz brakiem pęcherzy i pustek (miejsc, gdzie nie dociera materiał osnowy – na granicy włókno/ osnowa). Cechy te są związane z metodą wytwarzania kompozytu. Czasami trzeba wykonywać specjalne operacje, aby poprawić zwilżalność włókien (np. osnowa aluminiowa słabo zwilża włókna węglowe, trzeba więc na ich powierzchni wytwarzać odpowiednią powłokę).



Rys. 3.38. Kompozyt Al/ włókno węglowe (włókna w przekroju poprzecznym) (a); wg [14] oraz porównanie grubości włosa ludzkiego (jasny kolor) i włókna węglowego (b); wg [49]

Pod działaniem obciążenia zewnętrznego osnowa kompozytu zaczyna się plastycznie odkształcać i w pewnym momencie następuje przejmowanie naprężeń przez zespoloną z nią fazę wzmacniającą (rys. 3.39). W ten sposób cały przekrój poprzeczny elementu konstrukcyjnego przenosi naprężenia przewyższające wytrzymałość osnowy (rys. 3.40a). Niektóre włókna (rys. 3.40b) mogą ulec pęknięciu w czasie eksploatacji, ale istotną zaletę kompozytów stanowi małe znaczenie takich pęknięć, ponieważ ich propagacja jest ograniczona przez osnowę, a ponadto już w niewielkiej odległości od zerwania, włókno może dalej przenosić obciążenie wskutek zespolenia z osnową.

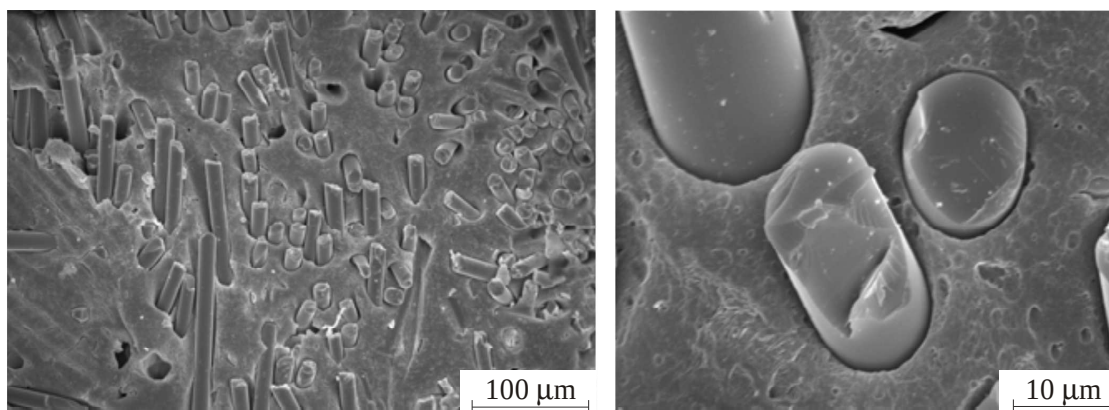


Rys. 3.39. Krzywa naprężenie–odkształcenie dla kompozytu z włóknami ciągłymi oraz odpowiednie krzywe dla włókna i osnowy (a); wg [2]; schemat przenoszenia obciążenia przez zerwane włókno w kompozycie (b); wg [42]; obciążenie równoległe do osi włókien

Pęknięcie jednego czy kilku włókien nie może istotnie wpłynąć na obniżenie wytrzymałości przekroju elementu wykonanego z kompozytu (rys. 3.38 i 3.40). Podobną rolę w zapewnieniu

niu kompozytowi dobrych właściwości mechanicznych odgrywają włókna krótkie, jeżeli mają odpowiednią minimalną długość – większą od długości krytycznej [4, 47].

Spośród kompozytów polimerowych bardzo szerokie zastosowanie znalazły te, w których osnową jest żywica epoksydowa. Jest ona dobrym dielektrykiem, cechują ją duża wytrzymałość mechaniczna i wysoka odporność na działanie czynników chemicznych. Ponadto szerokiemu wykorzystaniu sprzyja możliwość modyfikowania właściwości mechanicznych oraz proste i tanie przetwórstwo. Szczególnie popularne są kompozyty wzmacniane wyrobami z włókna szklanego (tab. 3.14).



Rys. 3.40. Kompozyt polipropylenu z włóknem szklanym (50% mas.); wg [51] – przełom próbki poddanej rozciąganiu

W kompozytach polimerowych fazą wzmacniającą są często substancje sproszkowane. Mogą one mieć pochodzenie mineralne: kwarcowe, krzemionkowe, dolomitowe, kaolinowe itd. Są to też sproszkowane metale i ich tlenki: żelaza, aluminium, jak również mikrobalony z żywicy fenolowej czy polistyren ekspandowany [47], płatki mączki szklanej (rys. 3.41) lub kulki szklane (rys. 2.55b), a także nanorurki.

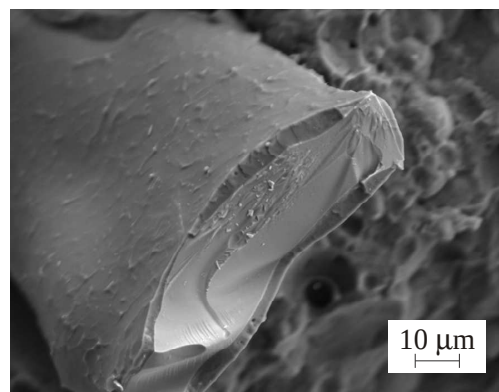
Kompozyty z osnową metalową, eksploatowane w temperaturze otoczenia, mają najczęściej osnowę aluminium, w temperaturze wyższej – osnowę tytanową, a powyżej 550°C – osnowę z niklu lub kobaltu bądź z ich stopów. Włóknami wzmacniającymi są przede wszystkim włókna węglowe lub borowe, lub drut wolframowy. Do zbrojenia cząstkami wykorzystuje się liczne tlenki, np. Al_2O_3 , SiC), węgliki i borki, zwykle 20–35% objętościowych tych związków [47]. Najliczniejszą grupą kompozytów metalowych są kompozyty na osnowie aluminium, w tym wzmacniane włóknem węglowym (rys. 3.38).

Osobną grupą kompozytów metalowych są stopy eutektyczne krystalizowane kierunkowo, zwane kompozytami *in situ* [3, 4, 14, 47].

Procesy technologiczne wytwarzania kompozytów metalowych są bardzo złożone, a więc i kosztowne [47].

Kompozyty z osnową ceramiczną są opracowywane i rozwijane w celu zastępowania nimi nieodpornych na kruche pękanie materiałów ceramicznych. Zarówno włókna długie i krótkie, jak i cząstki są wykorzystywane jako fazy wzmacniające. Zazwyczaj fazami wzmacniającymi jest Al_2O_3 lub SiC .

Rys. 3.41. Pęknięty płatek fazy wzmacniającej – cząstki mączki szklanej, przełom próbki z kompozytu polimerowego; wg [50]. Patrz też rys. 2.55a



Efekt zwiększania odporności na pękanie kruchej osnowy ceramicznej (również zamiar zwiększenia odporności kompozytu na zginanie) uzyskuje się poprzez jej słabsze związanie z fazą wzmacniającą niż w kompozytach metalowych. Rozprzestrzeniające się pęknięcie w takim kompozycie po dojściu do granicy osnowa/włókno podąża dalej po tej granicy, a jednocześnie słabe związanie włókna z osnową umożliwia wyciąganie się włókien z osnowy. Oba procesy pochłaniają energię, a przez to zwiększają odporność kompozytu na pękanie [2].

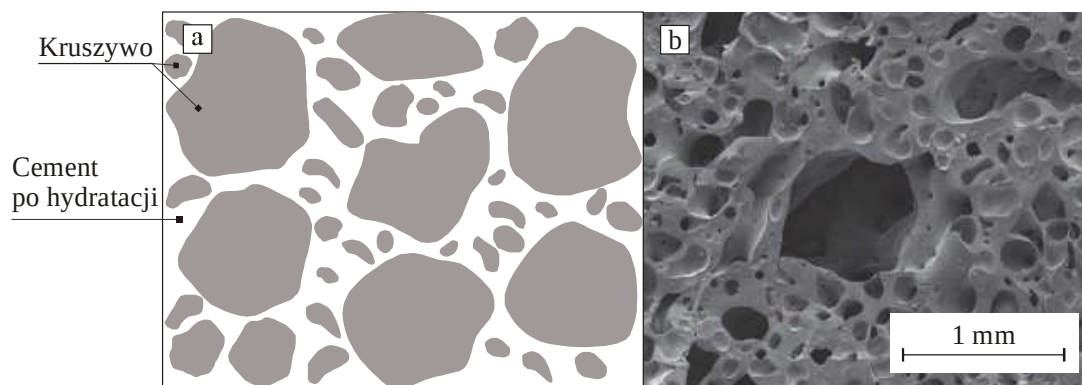
Szczególną pozycję wśród kompozytów o osnowie ceramicznej zajmują kompozyty węgiel–węgiel (C–C). W procesie ich otrzymywania impregnuje się wcześniej uformowany z włókna węglowego szkielet prekursorem węglowym, który następnie się zwęglą i poddaje zagęszczeniu (tzn. przekształca się w osnowę węglową). Taki materiał odznacza się korzystnymi właściwościami wytrzymałościowymi i cieplnymi, a także dużą odpornością na ścieranie – stąd najważniejsze jego obecne zastosowanie w układach hamulcowych samolotów wojskowych i pasażerskich. Jest on też wykorzystywany jako osłony cieplne pojazdów kosmicznych, części napędu rakiet, a także w medycynie do łączenia kości [47].

Kompozyty strukturalne, oprócz wykorzystania jako materiały konstrukcyjne, są też materiałami gradientowymi FGM (ang. Functional Gradient Materials). Składają się one z połączonych ze sobą kilku warstw dwuwymiarowych płyt lub paneli, o zróżnicowanych i odpowiednio dobranych właściwościach. Każda z warstw może mieć uprzywilejowany kierunek, w którym występują najlepsze pożądane właściwości. Zróżnicowane rozmieszczenie komponentów, na przykład w kompozytowym płaszczu statku kosmicznego, pozwala na zapewnienie dużej żaroodporności powierzchni zewnętrznej, dużą wytrzymałość przy powierzchni wewnętrznej, a jednocześnie odporność całości na duże gradienty temperatury. Takie zróżnicowanie właściwości na przekroju elementu zapewnia zwiększony udział komponentu ceramicznego w składzie warstwy zewnętrznej (a więc dużą jej żaroodporność) i zwiększający się udział odpowiedniego drugiego komponentu – stopu żarowytrzymałego w kierunku powierzchni wewnętrznej [47].

Tonażowo najbardziej masowymi produktami stosowanymi przez człowieka są beton i drewno (rys. 3.34). Obydwa są kompozytami. Pierwszy to przykład kompozytu zaprojektowanego i wytworzonego przez człowieka; drugi jest kompozytem naturalnym.

Beton – kompozyt agregatowy. Jest to materiał kompozytowy umacniany dużymi cząstkami (rys. 3.42a) – uzyskany z połączenia cementu, kruszywa (piasek + żwir) i wody. Jego wytrzymałość na ściskanie wnosi zwykle (20–30) MPa, a wytrzymałość na rozciąganie jest

ok. 10 razy mniejsza. Przyczyną małej wytrzymałości są występujące w nim pęknięcia i pory (patrz. rys. 2.28).

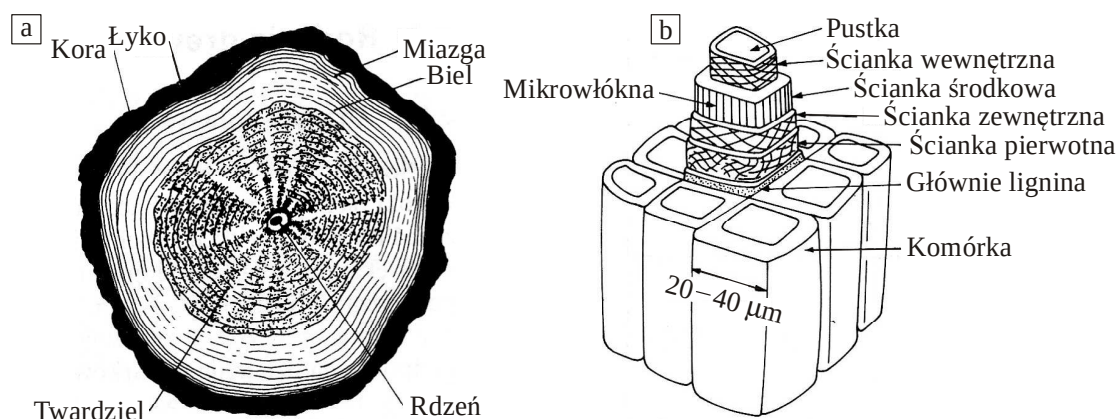


Rys. 3.42. Beton: a) schemat struktury betonu; wg [2], b) porowata mikrostruktura betonu wysokowartościowego; wg [52]

Wprowadzając do betonu dwa składniki nieobecne w składzie betonów zwykłych – pył krzemionkowy oraz środek plastyfikujący, można radykalnie poprawić właściwości betonu, otrzymując w efekcie tzw. beton wysokowartościowy (BWW) – rys. 3.42b [52]. Główne zalety jego stosowania to oszczędność materiałów wynikająca z mniejszych i bardziej smukłych elementów konstrukcyjnych w porównaniu z elementami wykonanymi z betonu zwykłego oraz możliwość wydłużenia trwałości obiektu budowlanego. Kolejnym czynnikiem modyfikującym cechy betonu może być dodanie stalowych lub syntetycznych włókien jako mikroubrojenia oraz polimerów w postaci dodatków lub impregnatów.

Drewno – naturalny kompozyt włóknisty. Nazwa drewno odnosi się do drzewa ściętego. W makrostrukturze drewna (rys. 3.43a) można wyróżnić: korę odgrywającą rolę tkanki okrywającej, łyko, miazgę, właściwe drewno składające się z bieli i twardego lub tylko z bieli oraz rdzeń.

Głównym elementem struktury drewna są długie, w środku puste, komórki. Ścianki komórek są kompozytem o złożonej strukturze (rys. 3.43b). Struktura i skład ścianek są prawie takie same we wszystkich rodzajach drewna, ale poszczególne ich gatunki różnią się między sobą wyglądem i właściwościami (tab. 3.15). Należy zauważyć, że właściwości drewna są silnie anizotropowe. Składniki uboczne, tj.: żywice, garbniki, tłuszcze oraz sole mineralne, nadają drewnu kolor i zapach, a niekiedy również odporność na szkodniki.



Rys. 3.43. Drewno: a) przekrój przez pień; wg [53]; b) struktura ścianki komórki drewna; wg [2]

Tabela 3.15. Orientacyjne właściwości fizyczne i chemiczne niektórych gatunków drewna; wg [42]

Gatunek drewna	Gęstość kg·m ⁻³	Twardość <i>HJ/ HB</i>	Średnia wytrzymałość, MPa			
			na ściskanie		na rozciąganie	
			wzdłuż włókien	w poprzek włókien	wzdłuż włókien	w poprzek włókien
Drewno iglaste						
Sosna	550	300 / 400	43,5	7,5	104	3
Drewno liściaste miękkie						
Lipa	530	300 / –	44,0	9,5	85	–
Olcha	530	440 / 380	40,0	6,5	–	2
Drewno liściaste twarde						
Dąb	710	670 / 660	47,0	11	90	4
Buk	730	780 / 720	53,0	9	135	7
Machoń	600	700 / –	49,0	–	–	7
<i>HJ</i> – twardość Janki; liczba oznaczająca wartość siły potrzebnej do wciśnięcia stalowej kulki, o średnicy 11,284 mm, w drewno na głębokość promienia						

Ważnym technicznie uzupełnieniem produktów z drewna są materiały drewnopochodne (sklejka, płyty: stolarskie, wiórowe, pilśniowe) oraz drewno modyfikowane (lignoston, ligno-foł) [53].

W ostatnich kilku dekadach zasadniczą rolę w zastępowaniu konwencjonalnych kompozytów polimerowych, w różnego typu aplikacjach, odgrywają kompozyty otrzymywane z udziałem surowców odnawialnych. Kompozyt polimerowy, w którym chociaż jeden ze składników jest biopochodny lub biodegradowalny, nazywa się biokompozytem. Zasadnicze korzyści, wynikające z zastosowania biokompozytów jako materiałów alternatywnych dla wyrobów „ropopochodnych”, to między innymi zapobieganie naruszeniu równowagi popytu i podaży produktów wytwarzanych z nieodnawialnych surowców kopalnych, zrównoważona gospodarka odpadami, zmniejszenie emisji dwutlenku węgla, biodegradowalność kompozytu lub ułatwiony proces recyklingu. Wadą tej grupy kompozytów jest niestabilność właściwości. Badania kompozytów napełnionych mączkami drzewnymi różnego typu – kompozytów WPC (ang. Wood Polymer Composites) wskazują na różnice we właściwościach otrzymywanych materiałów. Wpływa na to między innymi rodzaj użytego napełniacza, źródło jego pochodzenia lub/i stopień rozdrobnienia [54].

Literatura

- [1] Ashby M., Shercliff H., Cebon D. *Inżynieria materiałowa*. T. 1. Wydawnictwo Galaktyka Sp. z o. o., Łódź 2011.
- [2] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2017.
- [3] Dobrzański L.A. *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe*. WNT, Warszawa 2006.

- [4] *Nanomateriały inżynierskie*. Praca zbiorowa pod. red. nauk. K. Kurzydłowskiego i M. Lewandowskiej. PWN, Warszawa 2015.
- [5] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Metale. Wybrane zagadnienia z fizyki metali i metaloznawstwa teoretycznego*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2015.
- [6] *Inżynieria metali i ich stopów*. Praca pod red. S.J. Skrzypka i K. Przybyłowicza. Wydawnictwo AGH, Kraków 20012.
- [7] Benesz R., Jankowski J., Kopeć R. *Metalurgia ogólna*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1980.
- [8] Chodkowski S. *Metalurgia metali nieżelaznych*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1971.
- [9] Cholewa M., Gawroński J., Przybył M. *Podstawy procesów metalurgicznych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [10] Hetmańczyk M. *Podstawy nauki o materiałach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [11] Blicharski M. *Inżynieria powierzchni*. WNT, Warszawa 2016.
- [12] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa – stal*. WNT, Warszawa 2017.
- [13] Dobrzański L.A. *Metalowe materiały inżynierskie*. WNT, Warszawa 2004.
- [14] Ciszewski B., Przetakiewicz W. *Nowoczesne materiały w technice*. Wydawnictwo Bellona, Warszawa 1993.
- [15] Chojecki A., Telejko I. *Odlewnictwo staliwa*. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2003.
- [16] Piekarski B. Effect of Nb and Ti additions on microstructure and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Materials Characterization* 2002, 47(3–4), 181.
- [17] www.zimo.am.szczecin.pl/Stopy_miedzi_-_instrukcja.pdf, dostęp: 15.02.2017.
- [18] Podrzucki C. *Żeliwo. Struktura, właściwości, zastosowanie*. T. 1/2. Wydawnictwo ZG STOP, Kraków 1991.
- [19] Kosowski A. *Podstawy odlewnictwa*. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2008.
- [20] Guzik E. *Procesy uszlachetniania żeliwa – wybrane zagadnienia*. Archiwum Odlewnictwa. Monografia Nr 1M. Wydawnictwa PAN Oddział Katowice, Katowice 2001.
- [21] Krajczyk A. *Podręczny atlas mikrostruktur metali i stopów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
- [22] Bińczyk F. *Konstrukcyjne stopy odlewnicze*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
- [23] Kosowski A., Podrzucki C. *Żeliwo stopowe*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1981.
- [24] Przybyłowicz K. *Metaloznawstwo*. WNT, Warszawa 2007.
- [25] Davis J.R. *Aluminum and aluminum alloys*. ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA 1994.
- [26] Adamczyk J. *Inżynieria materiałów metalicznych*. Cz. 1. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [27] *Metaloznawstwo i podstawy obróbki cieplnej*. Praca zbiorowa pod red. J. Sieniawskiego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2014.
- [28] Rabek J.F. *Współczesna wiedza o polimerach*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
- [29] *Saechtling. Tworzywa sztuczne. Poradnik*. Wydanie piąte. WNT, Warszawa 2000.
- [30] Ehrenstein G.W., Brocka-Krzemińska Ż. *Materiały polimerowe. Struktura, właściwości, zastosowanie*. PWN, Warszawa 2016.
- [31] Celiński Z. *Materiałoznawstwo elektrotechniczne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [32] Mittemeijer E.J. *Fundamentals of materials science*. Springer-Verlag, Berlin 2010.
- [33] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Struktura ciała stałego*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [34] Wojtkun F., Sołncew J.P. *Materiałoznawstwo*. T. II. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1997.

- [35] Kubiński W. *Materiałoznawstwo*. T 1. Wydawnictwa AGH, Kraków 2010.
- [36] www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/identyfikacja-tworzyw, dostęp: 26.06.2017.
- [37] Borkowski K. Przemysł tworzyw sztucznych – materiałów XXI wieku. *Mechanik* 2015, (4), 278.
- [38] *Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w produkcji polimerów*, www.ekoportal.gov.pl/.../8_Dokument_referencyjny_BREF_Produkcja_poli-merow_POL, dostęp: 26.06.2017.
- [39] Ukielski R., Sobecki P.P. Inteligentne polimery z termicznym efektem pamięci kształtu. *Polimery* 2008, (11–12), 53.
- [40] Wang W. Y. et al. Enhanced transdermal permeability via constructing the porous structure of poloxamer-based hydrogel. *Polymers* 2016, 8(11), 406.
- [41] Pampuch R. *Siedem wykładów o ceramice*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2001.
- [42] Chodorowski J., Ciszewski A., Radomski T. *Materiałoznawstwo lotnicze*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [43] Oczóś K.E. *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [44] Kordek M. *Ceramika szlachetna i techniczna*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2001.
- [45] Pampuch R. *Współczesne materiały ceramiczne*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
- [46] Schmidt-Szałowski K. i in. *Technologia chemiczna. Przemysł nieorganiczny*. PWN, Warszawa 2013.
- [47] Boczkowska A., Krzesiński G. *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2016.
- [48] Fejdyś M., Łandwajt M. Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2010, (1/2), 12–21.
- [49] <https://carbonfiberdesignes.com/carbon-fiber-facts.html>, dostęp: 03.08.2017.
- [50] Tartakowski Z., Mydlowska K., *Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB. Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo*. Monografia pod red. T. Klepka, Politechnika Lubelska, Lublin, 2016, 191–208.
- [51] Postawa P., Koszkuł J. Obserwacje mikroskopowe polimerów i ich kompozytów. *Kompozyty* 2004, (4), 12.
- [52] Smarzewski P., Barnat-Hunek D. Mechaniczne i mikrostrukturalne właściwości betonu wysokowartościowego z dodatkiem żużla paleniskowego. *Izolacje* 2015, (10), 26.
- [53] *Budownictwo ogólne*. T 1. *Materiały i wyroby budowlane*. Praca zbiorowa pod red. B. Stefańczyka. Arkady, Warszawa 2005.
- [54] Barton J. i in. *Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań*. *Chemicz* 2014, (4), 280.

W sztuce i nauce, podobnie jak w działaniu praktycznym, wszystko zależy od tego, żeby przedmiot ująć dokładnie i traktować zgodnie z jego naturą.

4. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW I ICH OCENA

Właściwości materiału wynikają z jego składu chemicznego, ze struktury i z technologii wytwarzania¹ (rys. 1.17). Działanie i funkcjonalność jakiegokolwiek części lub urządzenia rzadko zależą od jednej właściwości materiału. Dlatego projektant, dobierając materiał na dany wyrób, musi umiejętnie uwzględnić wiele współczynników (rys. 1.1 i 1.46, tab. 4.1), tak by rezultat jego pracy był najlepszy – aby wyrób był trwały i niezawodny, dostatecznie tani oraz możliwie łatwy w utylizacji po okresie eksploatacji.

Tabela 4.1. Właściwości materiałów i ważniejsze wskaźniki je opisujące; wg [1, 2]

Właściwości mechaniczne objętościowe	moduł Younga, granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne udarność twardość wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na pękanie odporność na pełzanie i zmęczenie cieplne
Właściwości technologiczne	łatwość wytwarzania, łączenia części, wykańczania
Właściwości niemechanicznie objętościowe	gęstość przewodność elektryczna właściwa (właściwości elektryczne) przenikalność magnetyczna (właściwości magnetyczne) temperatura topienia, ciepło właściwe, przewodność cieplna, liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej (właściwości cieplne) współczynnik załamania światła, absorpcja promieniowania (właściwości optyczne)
Właściwości powierzchni	odporność na zużycie tribologiczne i korozyjne
Właściwości ekonomiczne	cena i dostępność, łatwość recyklingu
Właściwości estetyczne	wygląd, powierzchnia, przyjemny dotyk i barwa

Szczegółowe dane, dotyczące warunków i sposobu prowadzenia wszystkich pomiarów właściwości materiałów naturalnych i inżynierskich oraz ich interpretacji, są podane w normach: PN-H, PN-EN i PN-EN ISO.

¹ Zagadnienia przedstawione w tym i w następnym rozdziale będą omawiane bardziej szczegółowo w trakcie dalszych studiów, tu przedstawione służą tylko lepszemu zrozumieniu treści powyższych rozdziałów tego podręcznika.

4.1. Właściwości mechaniczne objętościowe

Spśród różnych właściwości materiałów stosowanych w przemyśle największe znaczenie mają właściwości mechaniczne, tj. te cechy materiału, które determinują jego zdolność do przeciwstawiania się działaniu różnych obciążeń mechanicznych.

Badania właściwości mechanicznych można podzielić na [3–6]:

1. Badania statyczne (przy wolno zwiększającym się obciążeniu).
2. Badania dynamiczne (przy gwałtownie działającym obciążeniu).
3. Badania zmęczeniowe (przy długotrwałym obciążeniu cyklicznym).

Rozróżnia się dwie grupy właściwości mechanicznych materiałów:

- właściwości wytrzymałościowe;
- właściwości technologiczne.

Właściwości wytrzymałościowe dostarczają danych liczbowych określających dopuszczalne naprężenia, jakie mogą przenosić materiały pracujące w warunkach rzeczywistych, z uwzględnieniem charakteru obciążania, często też oddziaływania środowiska. Badania są prowadzone na odpowiednio przygotowanych próbkach lub elementach konstrukcyjnych, w symulowanych rzeczywistych warunkach pracy.

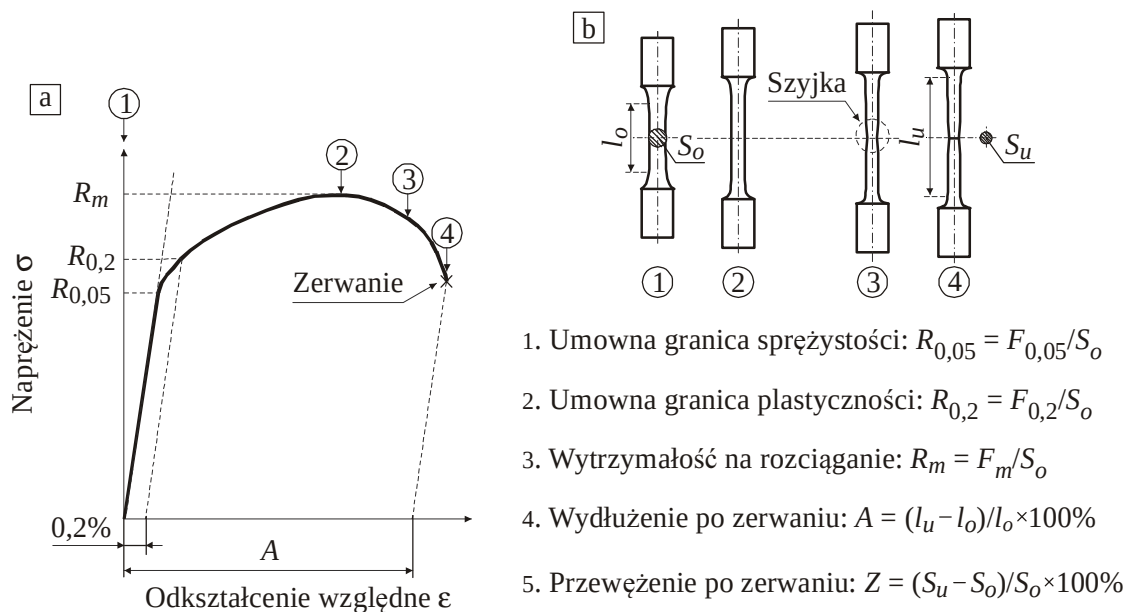
Wyniki badań wytrzymałościowych umożliwiają:

- porównywanie właściwości różnych materiałów;
- kwalifikowanie przydatności poszczególnych materiałów na określone konstrukcje lub do kształtowania z nich wyrobów z użyciem określonej techniki wytwarzania;
- obliczanie przewidywanych odkształceń i nośności konstrukcji w toku ich projektowania.

Do podstawowych badań wytrzymałościowych można zaliczyć:

- statyczną próbę rozciągania;
- próbę udarności;
- pomiar twardości;
- próby zmęczeniowe;
- próbę pełzania.

Statyczna próba rozciągania. Dostarcza ona podstawowych informacji o właściwościach mechanicznych materiału [3, 4]. W trakcie trwania procesu statycznego rozciągania próbki z określoną prędkością rejestrowana jest jednocześnie zmiana długości jej części pomiarowej i wartość siły obciążającej. Jednak w technice miernikiem właściwości wytrzymałościowych materiału nie jest wartość siły a naprężenie. Dlatego siłę zastępuje się naprężeniem σ – ilorazem siły obciążającej do powierzchni przekroju próbki. Wynikiem pomiaru jest wtedy wykres naprężenie σ – odkształcenie względne ε (rys. 4.1a). Za miarę odkształcenia przyjmuje się iloraz zmiany długości części pomiarowej próbki i jej długości w stanie początkowym. Z tego wykresu można wyznaczyć jedną wielkość lub kilka wielkości charakteryzujących właściwości mechaniczne badanego materiału (rys. 4.1a). Próbę prowadzi się na uniwersalnych maszynach wytrzymałościowych (rys. 4.2a). Obecnie są one wyposażone w elektroniczny system pomiaru siły i odkształcenia oraz sterowania maszyną.



$F_{0,05}$ – siła powodująca wydłużenie próbki o 0,05%, $F_{0,2}$ – siła powodująca wydłużenie trwałe próbki o 0,2%, F_m – siła maksymalna, l_0 – długość pomiarowa próbki w stanie początkowym, l_u – długość pomiarowa próbki po zerwaniu, S_0 – pole przekroju poprzecznego próbki w stanie początkowym, S_u – pole najmniejszego przekroju próbki po zerwaniu

Rys. 4.1. Typowa krzywa naprężenie–odkształcenie dla metali i ważniejsze wielkości określone w statycznej próbie rozciągania (a) oraz próbki odkształcone w trakcie rozciągania (b)

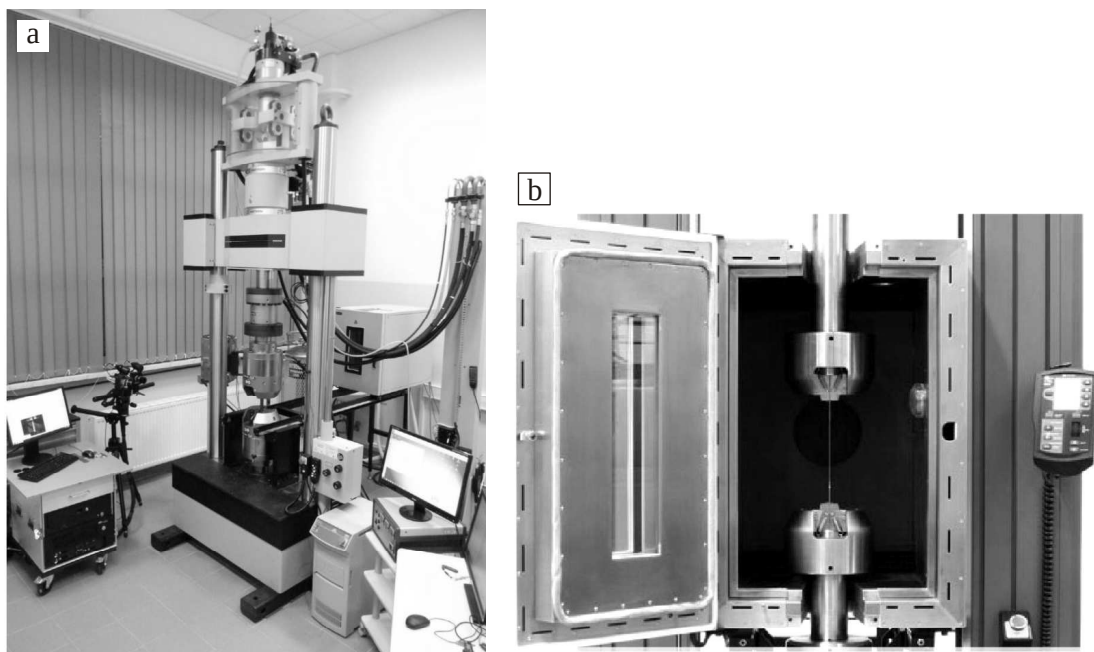
W początkowym okresie rozciągania zachodzi proporcjonalny wzrost odkształcenia części pomiarowej próbki – wykres ma charakter prostoliniowy zgodnie z prawem Hooke’a ($\sigma = E \times \epsilon$, gdzie E jest nazywane modułem Younga lub współczynnikiem sprężystości wzdłużnej. Wartość E określa sztywność materiału, tj. opór materiału przeciw wydłużeniu i ścisłaniu sprężystemu – tę samą zależność stosuje się do naprężeń i odkształceń podczas ściskania. Metale i ceramika mają duże moduły Younga, a polimery zdecydowanie mniejsze. Jest to etap odkształcenia sprężystego². Gdy obciążenie zostanie usunięte, długość próbki powróci do stanu początkowego. Gdy będzie nadal rosło, próbka będzie już odkształcać się plastycznie (trwale). Najpierw będzie to odkształcenie równomierne, a po przekroczeniu naprężenia odpowiadającego wytrzymałości na rozciąganie R_m rozpocznie się tzw. płynięcie – zwykle w połowie długości pomiarowej próbki nastąpi duże lokalne odkształcenie (wydłużenie i przewężenie) prowadzące do powstania szyjki (rys. 4.1b). Dalszy wzrost obciążenia spowoduje zerwanie próbki³.

Maszyna wytrzymałościowa INSTRON 8850 (rys. 4.2a) wyposażona w odpowiednie oprzyrządowanie umożliwia – poza rozciąganiem – także realizację innych prostych stanów

² Na wykresie naprężenie–odkształcenie (rys. 4.3), zwłaszcza w przypadku żelaza i stali miękkich (niektórych stali niskowęglowych), może pojawić się przystanek – wyraźna granica plastyczności.

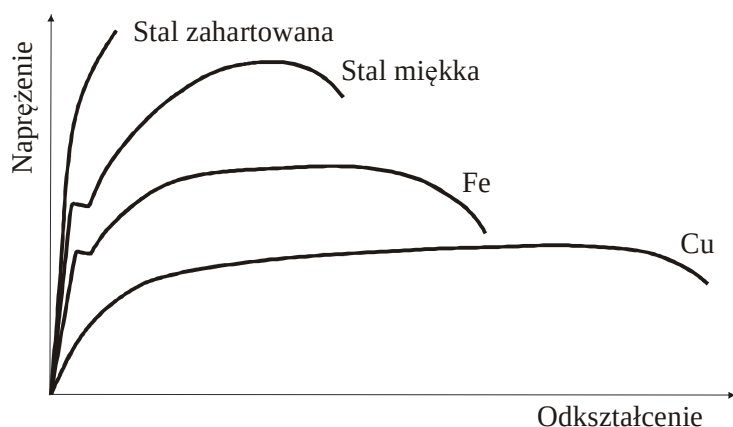
³ Z przebiegu krzywej (rys. 4.1a) można by sądzić, iż po przekroczeniu wytrzymałości na rozciąganie R_m wydłużenie próbki powiększa się pomimo malejącego naprężenia. Jest to sprzeczność pozorna, spowodowana jedynie tym, że naprężenia i odkształcenia są zdefiniowane względem początkowych wymiarów próbki, początkowego jej przekroju S_0 . Gdyby odnieść obciążenie do rzeczywistego, zmniejszającego się, przekroju próbki, następowałby wzrost naprężenia aż do zerwania próbki.

obciążenia (np. ściskania, zginania, ścinania, skręcania) i złożonych stanów obciążenia (np. jednocześnie rozciąganie i skręcanie). Dodatkowo może być wyposażona w piec (rys. 4.2b), który pozwala na prowadzenie badań w temperaturze podwyższonej, lub komorę chłodzącą, umożliwiającą prowadzenie badań w temperaturze obniżonej – do -196°C .



Rys. 4.2. Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa INSTRON 8850 (a) oraz piec do badań w temperaturze do 1200°C (b); KMiPKM ZUT w Szczecinie

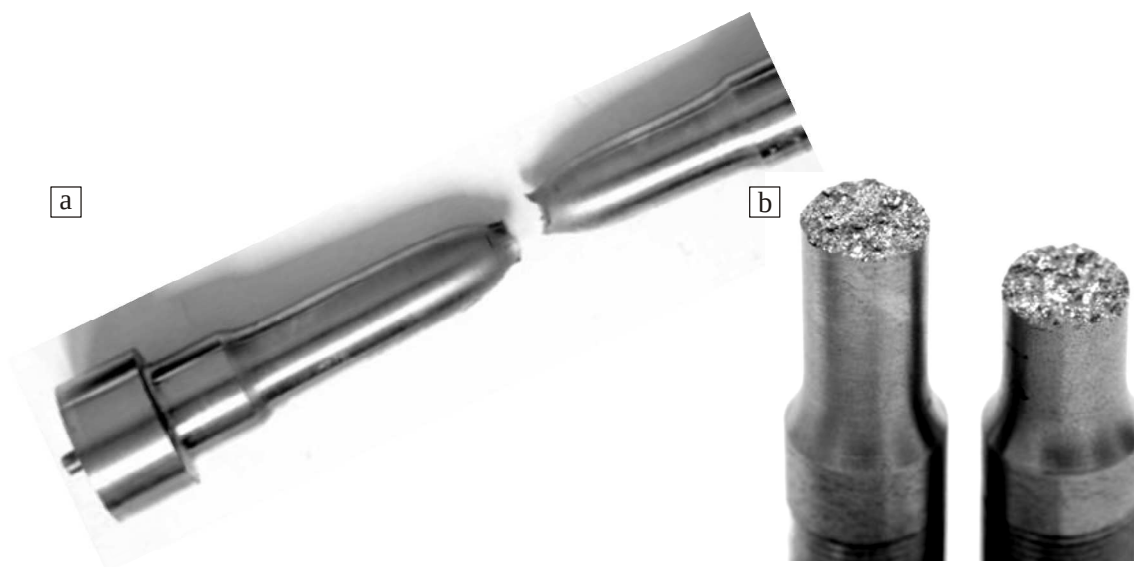
Wytrzymałość materiału jest w pewien sposób związana z jego ciągliwością, jak to wynika z wykresu naprężenie–odkształcenie (rys. 4.3). Materiały o dużej ciągliwości (np. Al, Cu i ich stopy) odznaczają się niewielką wytrzymałością, ale bardzo dużym odkształceniem plastycznym (rys. 4.4a). Stal miękka, przy znacznej wytrzymałości i odkształceniu plastycznym, ma wyraźną granicę plastyczności. Natomiast materiały kruche odznaczają się dużą (np. stal zahartowana – rys. 4.3) albo małą (żeliwo szare z grafitem płatkowym) wytrzymałością, przy bardzo małym odkształceniu plastycznym (rys. 4.4b) i niezaznaczonej granicy plastyczności.



Rys. 4.3. Zależność odkształcenia od naprężenia dla różnych materiałów metalowych; wg [7]

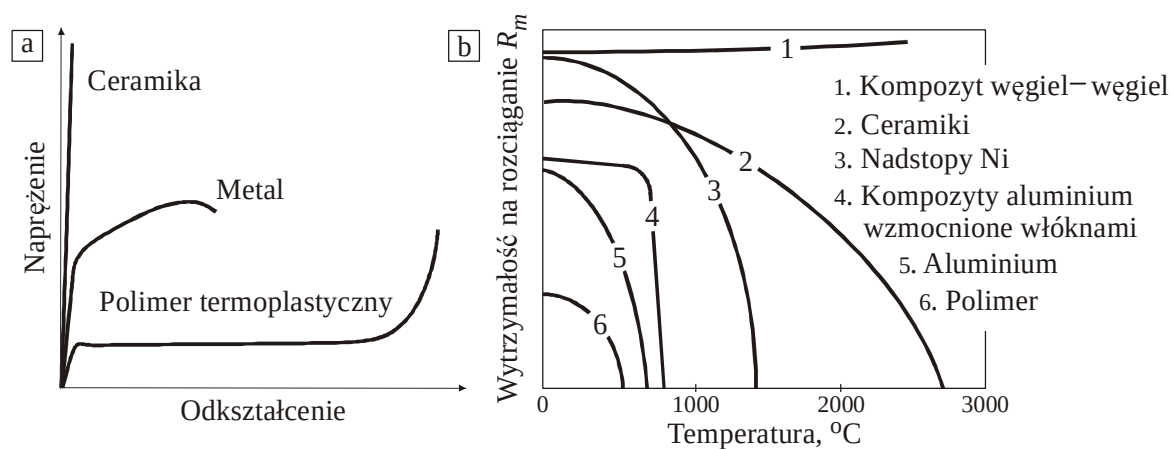
Ogólnie statyczna próba rozciągania umożliwia między innymi:

- ocenę zachowania się materiału podczas eksploatacji na podstawie wartości wyznaczonych (w niej) parametrów;
- zilustrowanie różnic we właściwościach różnych materiałów (rys. 4.3 i 4.5);
- ocenę wpływu obróbki cieplnej (rys. 4.6a) i obróbki plastycznej (rys. 4.6b) na zmianę właściwości materiału;
- ocenę zdolności materiału do odkształceń podczas nadawania mu kształtu, w tym w procesie przeróbki plastycznej na gorąco (rys. 4.7) i na zimno.

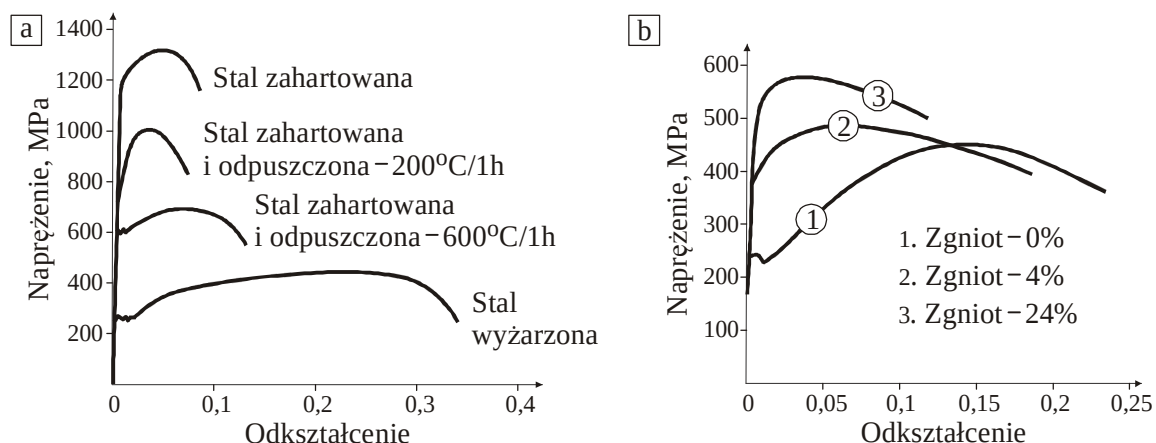


Rys. 4.4. Odształcenie plastyczne próbek po próbie statycznego rozciągania; wg [8–10]: a) próbka wykonana z materiału wykazującego duże odkształcenie plastyczne – przełom plastyczny; b) próbka wykonana z materiału kruchego – przełom kruchy. Rodzaj przełomu zależy od właściwości materiału, temperatury i sposobu obciążania. Obniżenie temperatury, duża szybkość odkształcania, dwuosiowy lub trójosiowy stan naprężenia mogą wywołać przełom kruchy w materiale ciągliwym

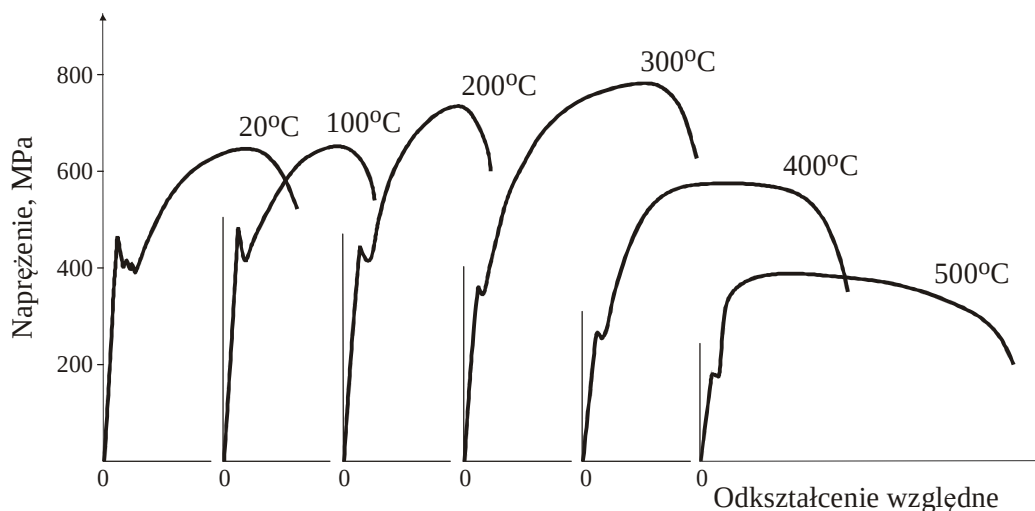
Uniwersalne maszyny wytrzymałościowe wytwarza się w typoszeręgach dostosowanych do różnych obciążeń i odkształceń (do badania różnych materiałów).



Rys. 4.5. Krzywe naprężenie–odkształcenie dla materiałów inżynierskich (a) oraz zależność wytrzymałości na rozciąganie niektórych materiałów od temperatury (b); wg [11]



Rys. 4.6. Krzywe naprężenie–odkształcenie; wg [11]: a) stal o zawartości 0,4% C po różnych procesach obróbki cieplnej, b) stal niskowęglowa po przeróbce plastycznej na zimno (po zgniocie)

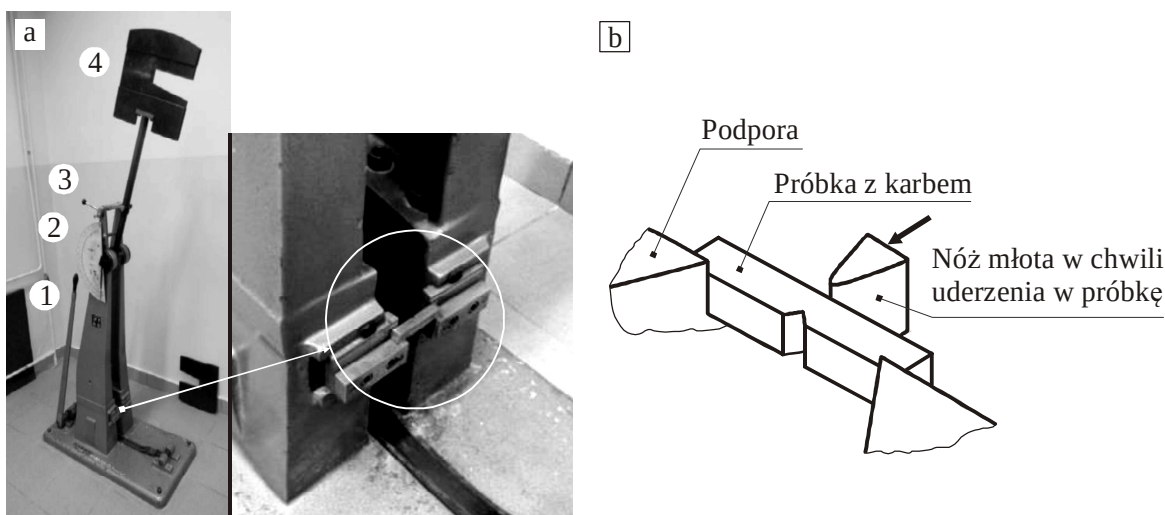


Rys. 4.7. Krzywe rozciągania stali węglowej przy różnej temperaturze; wg [12]. Zwykle z podwyższeniem temperatury polepszają się właściwości plastyczne materiału, a pogarszają właściwości wytrzymałościowe

Próba udarności. Jest próbą dynamiczną, określającą zdolność materiału do przenoszenia gwałtownych obciążeń typu uderzeniowego. Charakteryzuje ona te właściwości mechaniczne materiału, których nie można wyznaczyć za pomocą prób statycznych. Najczęściej jest stosowana próba udarności Charpy'ego⁴ (rys. 4.8). Wykonuje się ją w celu przeprowadzenia oceny zachowania się materiału w warunkach sprzyjających kruchemu pękaniu. Próba polega na złamaniu jednym uderzeniem młota próbki z karbem, podpartej swobodnie na obu końcach (rys. 4.8b). Miarą udarności jest praca zużyta na złamanie próbki, wyrażona w dżulach.

Obecnie młoty wahadłowe są wyposażone w urządzenia rejestrujące, umożliwiające bezpośredni odczyt udarności i wydruk wyników, w tym rejestrację zależności siły łamiącej próbkę i przemieszczania się pęknięcia lub obu tych wielkości w funkcji czasu.

⁴ Georges Augustin Albert Charpy (1865–1945) – francuski chemik i metaloznawca. Opracował tę próbę w 1901 roku.



1. Dźwignia hamulca 3. Uchwyt zwalniający wahadło
2. Tarcza z podziałką 4. Wahadło z nożem młota

Rys. 4.8. Młot wahadłowy typu Charpy: a) widok ogólny; KMiPKM ZUT w Szczecinie; b) próbka do badania udarności z karbem typu V, ułożona na podporach młota; wg [11]

Próba Charpy'ego jest najczęściej stosowana w przypadku metali i polimerów ze względu na to, że obie rodziny materiałów mają inny charakter pękania (przejścia od pękania ciągliwego do kruchego) z obniżeniem temperatury – łatwo jest z jej użyciem określić temperaturę T_{kr} (rys. 2.21), w której to przejście następuje.

Udarność materiałów polimerowych jest oznaczana również metodą Izoda i Dynstat [13].

Pomiar twardości. Jest kolejną rozpowszechnioną próbą określającą właściwości mechaniczne materiałów. Stosuje się ją w różnych gałęziach techniki, w praktyce konstrukcyjnej, technologicznej i eksploatacyjnej oraz, równie szeroko, w badaniach naukowych [11–14].

Twardość jest miarą oporu materiału, jaki wykazuje on przeciw lokalnym odkształceniom trwałym powstałym na jego powierzchni wskutek wciskania z określoną siłą drugiego twardszego ciała nazywanego wgłębnikiem. Główne zalety pomiaru twardości to:

- nieskomplikowane i proste w obsłudze urządzenia (twardościomierze);
- krótki, łatwy i dokładny sposób przeprowadzenia;
- zwykle nieniszczący charakter próby ze względu na nieznaczne uszkodzenie badanej powierzchni;
- możliwość ustalenia związku między wynikiem pomiaru (twardością) a wynikami pomiaru innych właściwości badanego materiału, np. między wytrzymałością na rozciąganie czy odpornością na ścieranie, ale również między twardością a składem fazowym lub modułem Younga.

Próby twardości mogą być przeprowadzane w sposób statyczny lub dynamiczny [14].

Zależnie od materiału i geometrii wgłębnika wyróżnia się trzy zasadnicze sposoby statycznego pomiaru twardości: Brinella⁵ (HB), Rockwella⁶ (HR) i Vickersa⁷ (HV) – tab. 4.2. Miarą twardości badanego materiału jest w nich odpowiednio (tab. 2.4): średnica odcisku wgłębnika

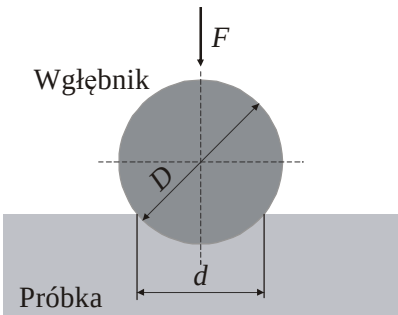
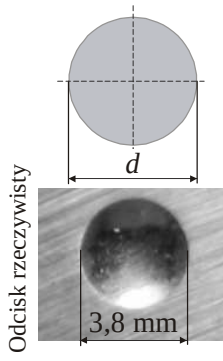
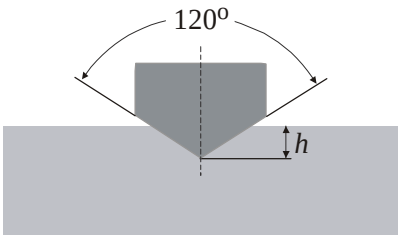
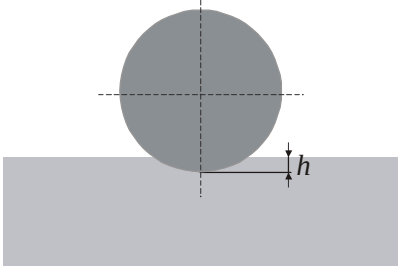
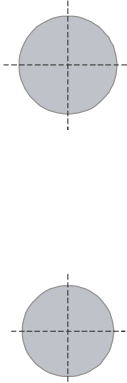
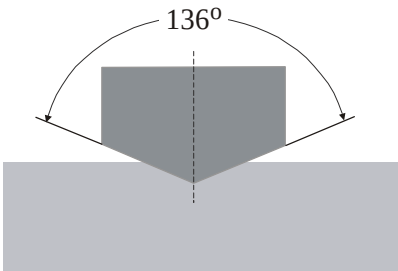
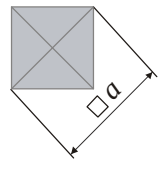
⁵ Johann A. Brinell (1849–1925) – szwedzki metaloznawca i metalurg; opracował tę metodę w 1900 r.

⁶ Hughon M. Rockwell (1890–1957) i Stanley P. Rockwell (1886–1940) – amerykańscy inżynierowie; opatentowali tę metodę w 1914 r.

⁷ Anglicy Robert L. Smith i George E. Sandland opracowali tę metodę w 1921 r. w firmie Vickers Ltd.

ka, głębokość wniknięcia wgłębnika oraz przekątna odcisku wgłębnika (tab. 4.2). Tym parametrom są przyporządkowane wartości twardości materiału (HB, HR, HV) [14].

Tabela 4.2. Podstawowe metody pomiaru twardości

	Wgłębnik	Schemat pomiaru – widok z boku	Odcisk – widok z góry
Sposób Brinella	hartowana kulka stalowa lub z węgla wolframu o średnicy <u>10</u> , 5, 2,5 lub 1 mm <u>10</u> – zalecana średnica kulki		
Sposób Rockwella	stożek diamentowy kulka stalowa o średnicy 1,5875 mm	 	
Sposób Vickersa	piramida diamentowa		

Przykładowe oznaczanie twardości:

1. 185 HB – twardość Brinella 185 (pomiar z użyciem kulki stalowej o średnicy 10 mm, przy obciążeniu 29 420 N, w ciągu 10–15 s).
2. 60 HRC – twardość Rockwella 60 zmierzona za pomocą stożka diamentowego.
3. 640 HV30/20 – twardość Vickersa 640 (pomiar przy obciążeniu wgłębnika siłą 294,2 N w czasie działania obciążenia przez 20 s).

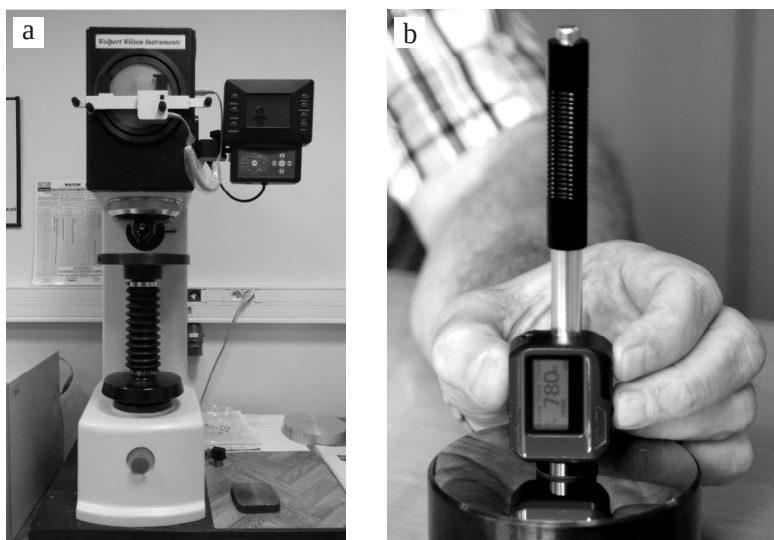
Metoda pomiaru twardości sposobem Brinella wyróżnia się dużą powierzchnią odcisku w porównaniu z innymi sposobami pomiaru twardości. Dzięki temu nadaje się ona szczegól-

nie do badań materiałów niejednorodnych, natomiast uniemożliwia określenie twardości materiałów/ wyrobów bardzo małych i cienkich oraz twardych [13].

Metoda pomiaru twardości sposobem Rockwella bardzo dobrze nadaje się do pomiarów twardości materiałów/ wyrobów twardych i niektórych warstw utwardzonych wytworzonych na ich powierzchni. Natomiast metoda pomiaru twardości sposobem Vickersa jest najbardziej uniwersalna. Zakres twardości HV jest duży, co oznacza, że ten sposób nadaje się do pomiaru twardości zarówno materiałów miękkich, jak i bardzo twardych [13].

Obecnie budowane twardościomierze umożliwiają pomiar twardości zarówno sposobem Brinella, jak i sposobami Rockwella oraz Vickersa (rys. 4.9a); są to twardościomierze uniwersalne. Odcisk wgłębnika jest mierzony automatycznie, a wartość twardości (w wybranej skali twardości) wyświetlona zostaje na ekranie monitora, w który wyposażony jest twardościomierz.

Przykładem twardościomierza, realizującego pomiar twardości sposobem dynamicznym, jest uniwersalny twardościomierz przenośny (rys. 4.9b) wykorzystujący metodę Leeba–RHT (ang. Rebound Hardness Testing). Metoda ta polega na pomiarze straty energii bijaka o masie 5,5 g, zakończonego kulką z węgla wolframu o średnicy 3 mm. Twardość jest określana na podstawie pomiaru prędkości bijaka przed zderzeniem i po zderzeniu z badaną powierzchnią. Jest to aktualnie najbardziej popularna na świecie metoda *in situ* (pomiaru wykonanego na miejscu) badania twardości metali [3].



Rys. 4.9. Twardościomierze uniwersalne: a) INSTRON-WOLPERT WILSON DIGI-TESTOR 930/250 N; KMIPKM ZUT w Szczecinie, b) MC-ETIP D; ZMiO IIM ZUT w Szczecinie

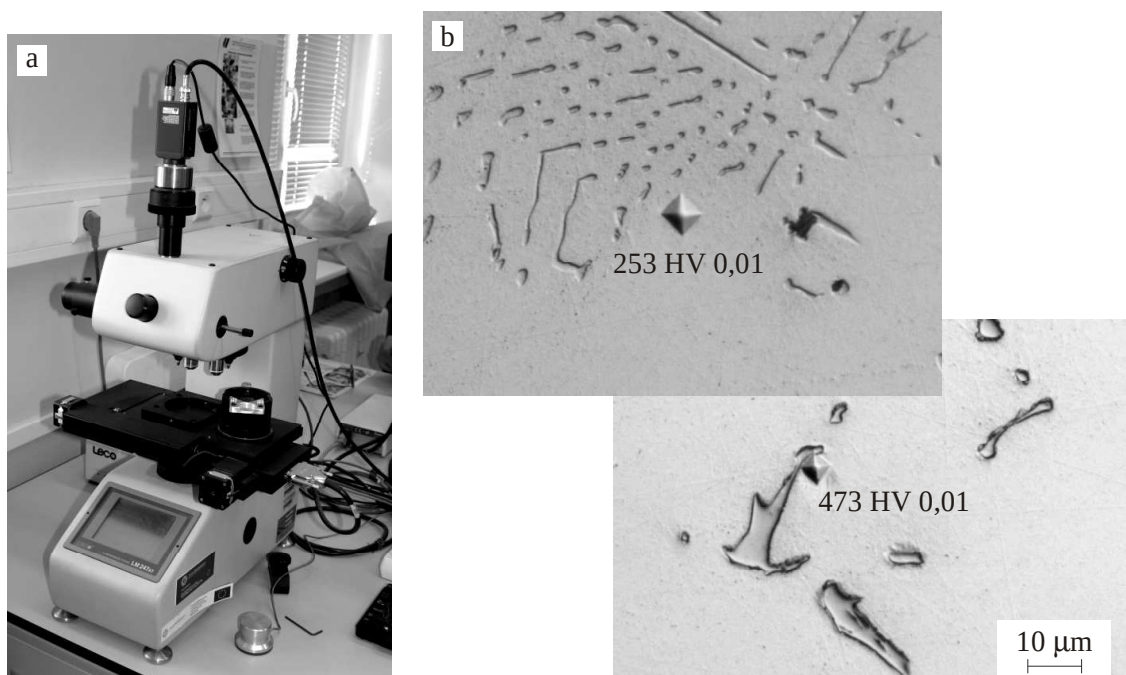
W praktyce stosowane są też inne sposoby pomiaru twardości. Są to między innymi:

- metoda Shore’a w przypadku badania materiałów polimerowych;
- metoda Mosha w przypadku materiałów ceramicznych – skala twardości Mohsa – dziesięciostopniowa skala twardości minerałów, charakteryzująca odporność na zarysowania albo ścieranie materiałów twardszych przez materiały bardziej miękkie;
- metoda Janki (tab. 3.15) w przypadku badania drewna i materiałów drewnopochodnych.

Pomiary twardości prowadzi się także w celu określenia twardości składników fazowych mikrostruktury (faz) lub obszarów mikrostruktury charakteryzujących się niejednorodnością

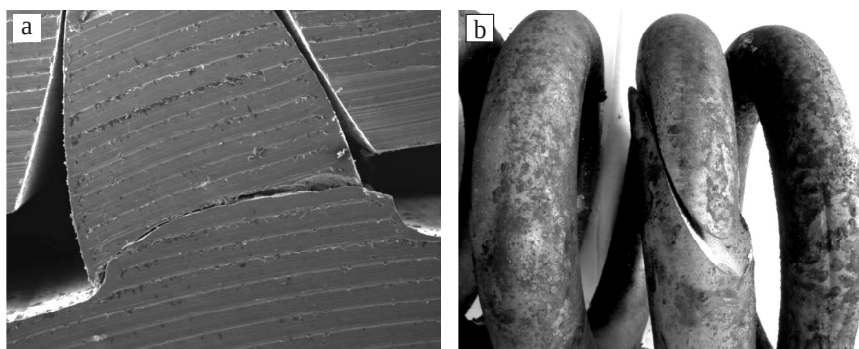
składu chemicznego, czy fazowego, cienkich warstw dyfuzyjnych lub powłok galwanicznych [13]. Badania twardości przeprowadza się za pomocą mikrotwardościomierza (rys. 4.10a), przy małej wartości obciążenia (rys. 4.10b).

Mikrotwardość materiału, w odróżnieniu od jego twardości, określa się przy bardzo małych obciążeniach wgłębnika (1–150)G ($< 9,81\text{N}$). Tego rodzaju pomiary są bardzo dobrym miernikiem zmian strukturalno-fazowych wywołanych obróbką cieplną/ cieplno-chemiczną czy mechaniczną oraz procesami starzenia zachodzącymi w materiale części maszyn i urządzeń w trakcie eksploatacji [13–15].



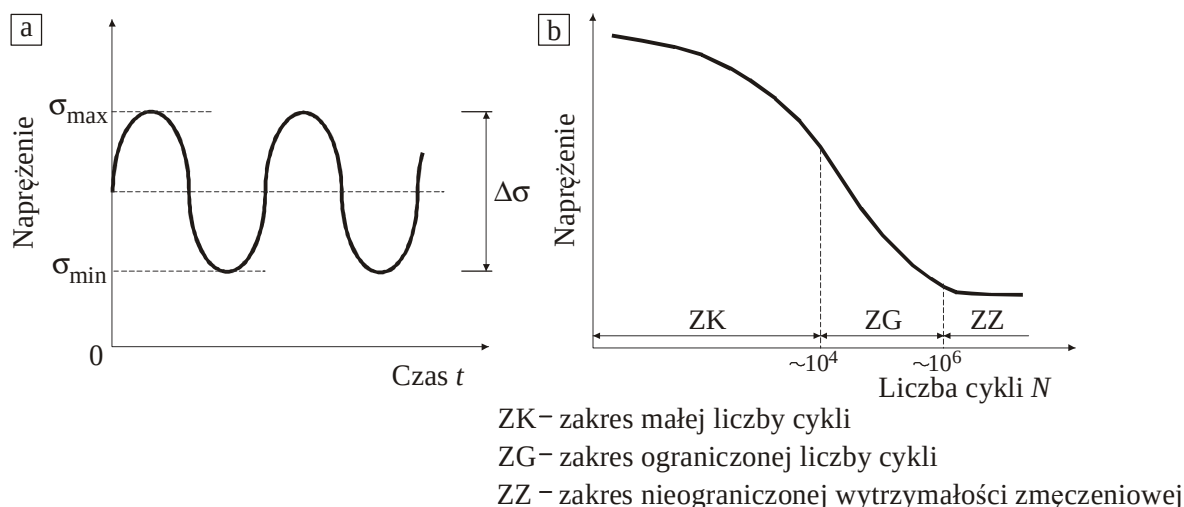
Rys. 4.10. Pomiar mikrotwardości: a) mikrotwardościomierz LM 247AT; ZMiO IIM ZUT w Szczecinie; b) odcisk wgłębnika (obciążenie 10 G w czasie 10 s) na tle mikrostruktury staliwa austenitycznego [16]

Wytrzymałość zmęczeniowa. Pękanie materiału pod wpływem cyklicznie działających obciążeń nazywa się zmęczeniem [17–120]. Elementy maszyn i konstrukcji często ulegają uszkodzeniu w wyniku inicjacji i rozwoju pęknięć zmęczeniowych (rys. 4.11).



Rys. 4.11. Pękanie materiału: a) pęknięcie w zębie koła zębatego przekładni powstałe w wyniku działania obciążeń zmęczeniowych; wg [21], b) pęknięcie sprężyny zaworu bezpieczeństwa; wg [22]

Zmienne obciążenia mogą mieć charakter cykliczny (np. sinusoidalny – patrz rys. 4.12a) lub losowy, jednoosiowy lub wieloosiowy.



Rys. 4.12. Zmęczenie: a) krzywa opisująca naprężenia cyklicznie zmienne – sinusoidalny przebieg naprężeń zmiennych, b) wykres Wöhlera w układzie współrzędnych N - σ

W zależności od przyjętej liczby cykli rozróżnia się wytrzymałość zmęczeniową niskocyklową ($N = 10^3$ – 10^4 ; zmęczenie/ zniszczenie z małą liczbą cykli, zachodzące przy dużych naprężeniach i dużych odkształceniach, gdy liczba cykli N do zniszczenia jest mniejsza od ok. 10^4), ograniczoną ($N = 10^4$ – 10^6) i nieograniczoną ($N = > 10^6$) – rys. 4.12b. Znając wartość naprężeń, jakim będzie poddawany materiał w trakcie eksploatacji, można ocenić liczbę cykli, w czasie których zachowa on trwałość (nie ulegnie zniszczeniu) lub zmniejszając naprężenie w kolejnych próbkach, dochodzi się do takiego naprężenia, które działając na próbkę, nie spowoduje jej zniszczenia, nawet przy liczbie cykli dążącej do nieskończoności. W praktyce niemożliwe jest przeprowadzanie prób przy nieskończonej liczbie cykli – dlatego określa się graniczną liczbę cykli, do której prowadzi się próbę zmęczeniową. Jeśli próbka nie ulegnie zniszczeniu przy granicznej liczbie cykli, to naprężenie, przy którym badanie było prowadzone nazywa się praktyczną wytrzymałością zmęczeniową.

Badania mające na celu wyjaśnienie zjawiska zmęczenia materiału prowadzone są od XIX wieku. Pierwsze prace, istotne z naukowego punktu widzenia, zrealizował dla wybranych metali August Wöhler w latach 1852–1860, niemiecki inżynier kolejnictwa. Jego wkład w ten obszar wiedzy o trwałości materiałów spowodował, że wykresy zmęczeniowe nazywa się też wykresami Wöhlera.

Bezpośrednią przyczyną pęknięć, prowadzących do awarii maszyn i urządzeń, są wady materiałowe – nieciągłości (szczeliny) wynikające z procesu technologicznego, oddziaływania obciążenia oraz środowiska. Ich rozwój do rozmiarów krytycznych jest główną przyczyną uruchomienia procesu pęknięcia. Ilościowa ocena wady, przy której konstrukcja będzie pracowała bezpiecznie, sprowadza się do ustalenia związku między odpornością (wytrzymałością) na pęknięcie danego materiału, spodziewanym krytycznym wymiarem wady, a obciążeniem niszczącym [17–20].

Tabela 4.3. Odporność na kruche pękanie K_{Ic} różnych materiałów; wg [11, 23]

Materiały	K_{Ic} , MPa·m ^{1/2}	Materiały	K_{Ic} , MPa·m ^{1/2}
Metale i ich stopy	Cu, Ni, Ag, Al – (100–350)	ceramiki	Al ₂ O ₃ – (3–5)
	stale o wysokiej wytrzymałości – (50–144)		SiC – 3
	stal niskowęglowa – 140		porcelana elektrotechniczna – 1
	stal średniowęglowa – 51		szkło sodowe – (0,7–0,8)
	stopy Ti – (5–115)	polimery	polipropylen – 3
	stopy Al – (23–45)		polistyren – 2
	żeliwo – (6–20)		żywice epoksydowe – (0,3–0,5)
		kompozyty	żywica epoksydowa wzmocniana włóknami szklanymi – (42–50)
			żywica epoksydowa wzmocniana włóknami boru – 46
			cement wzmocniany stalą – (10–15)

Odporność na pękanie zwykle określa się trzema sposobami poprzez:

- przeprowadzanie badań wytrzymałościowych (np. próby udarności). Są to jednak badania o charakterze jakościowym. Pozwalają przede wszystkim na określenie, czy materiał nie znajduje się w stanie kruchym, ale nie dają możliwości ustalenia związku między wynikami pomiaru a poziomem naprężeń inicjujących pękanie;
- badania próbek będących modelami określonych węzłów konstrukcyjnych i istniejących w nich warunkach obciążenia. Wymagają one jednak wykonywania zwykle próbek o dużych rozmiarach i stosowania specjalnych, dużych maszyn wytrzymałościowych, co znacznie podnosi koszty prowadzonych badań;
- badanie względnie małych, znormalizowanych, próbek pozwalających na określanie warunków inicjacji pęknięć przy danej wielkości wady i przy danym poziomie naprężeń. Tym obszarem badań zajmuje się głównie mechanika pęknięcia (rozpatrywaniem zachowania się pęknięcia/ wady w materiale pod wpływem określonych obciążeń). W tej grupie badań najczęściej wyznaczany jest wskaźnik materiałowy odporności na kruche pękanie K_{Ic} [3, 10] – tab. 4.3:

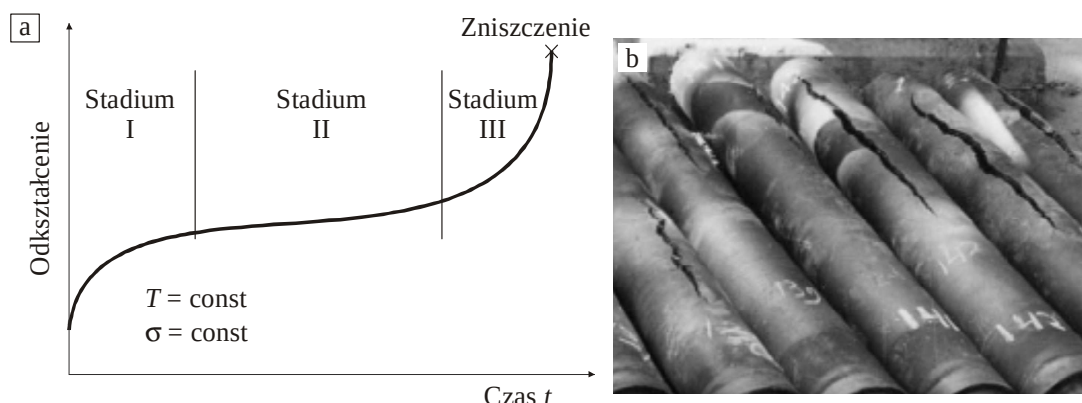
$$K_{Ic} = \sigma_c \cdot (\pi \cdot c_c)^{0,5}$$

gdzie c_c jest krytyczną długością szczeliny, przy której krytyczne naprężenie σ_c osiąga wartość wytrzymałości teoretycznej. Oznacza to, że pęknięcie o długości krytycznej może rozprzestrzeniać się bez wzrostu obciążenia.

Odporność na pełzanie. Pełzanie to zjawisko polegające na wzroście odkształceń materiału pod wpływem długotrwałego działania stałego obciążenia, w stałej temperaturze. Powstałe odkształcenia są zależne od czasu działania obciążenia (rys. 4.13a).

Sporządzając wykres pełzania (rys. 4.13a), można stwierdzić, że każdą krzywą cechują trzy dające się wyodrębnić stadia. W stadium I jest obserwowana malejąca prędkość pełzania, w stadium II prędkość pełzania jest względnie stała, a w stadium III następuje gwałtowny wzrost prędkości pełzania – aż do zniszczenia próbki. W zastosowaniu praktycznym najwięk-

sze znaczenie mają stadia I i II, ponieważ bezpieczna eksploatacja urządzeń może być prowadzona tylko w tym czasie.



Rys. 4.13. Pełzanie: a) klasyczna krzywa pełzania materiału przy temperaturze powyżej $0,4 T_b$; wg [24]; b) pęknięcia rur katalitycznych w wyniku pełzania w temp. 700–900°C; wg [25]

Proces pełzania w temperaturze pokojowej można zaobserwować w materiałach polimerowych i w niektórych łatwotopliwych stopach metali lekkich, a w temperaturze podwyższonej i wysokiej – w stopach trudnotopliwych. Przyjmuje się, że za powstawanie zjawiska pełzania w metalach odpowiadają ruchy dyslokacji (defektów sieci krystalicznej), efekty dyfuzyjne oraz poślizg na granicach ziarn. Pod wpływem obciążenia defekty sieci mogą się przemieszczać i nawarstwiać, co skutkuje jej plastycznym odkształcaniem. W obszarze granic ziarn powstają pory, które mogą być przyczyną powstania mikropęknięć. Rozwój tych zjawisk prowadzi do zniszczenia wiązań atomowych, powstania pęknięcia i zniszczenia materiału/ wyrobu pod wpływem stałego obciążenia (rys. 4.13b) [24].

Dla większości materiałów w temperaturze pokojowej naprężenia wywołujące pełzanie są większe od naprężeń wywołujących granicę plastyczności R_e . W miarę podwyższania temperatury obniża się zarówno granica plastyczności, jak i granica pełzania materiału. Dlatego przy konstruowaniu elementów maszyn i urządzeń eksploatowanych w podwyższonej temperaturze o stosowaniu bezpiecznych wartości naprężeń decyduje pełzanie, a nie granica plastyczności materiału, z którego je wykonano.

Na podstawie danych uzyskanych z testów pełzania (rys. 4.13a) wyznacza się:

1. Wytrzymałość na pełzanie $R_{z/T/t}$, wyrażającą stałe obciążenie F podzielone przez przekrój początkowy próbki S_0 , które po upływie określonego czasu t w ustalonej temperaturze T doprowadzi do zerwania próbki.
2. Granicę pełzania $R_{x/T/t}$, która jest ilorazem stałego obciążenia F przez przekrój początkowy próbki S_0 . Informuje ona, że po upływie określonego czasu t w ustalonej temperaturze T nastąpi trwałe wydłużenie próbki o wartość $x\%$.

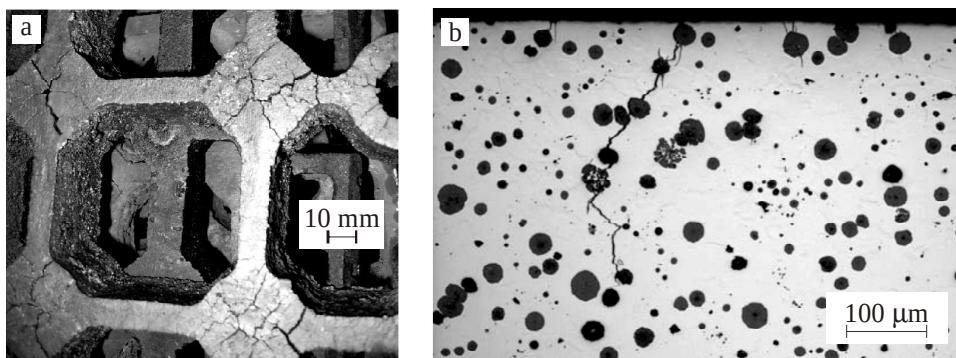
Wartości $R_{z/T/t}$ i $R_{x/T/t}$ wyznacza się na podstawie krótkotrwałych prób pełzania trwających od 10^3 do 3×10^3 i więcej godzin, a następnie przeprowadza się interpolację lub ekstrapolację wyników do czasu przewidywanej eksploatacji [24].

Maszyny do badania pełzania nazywa się pełzarkami. Wyposaża się je w automatyczny rejestrator odkształcenia i temperatury.

Odporność na zmęczenie cieplne. Jest to zdolność do przenoszenia określonej liczby cykli cieplnych bez zniszczenia. Istnieje wiele konstrukcji, w których zmęczenie cieplne jest pod-

stawowym czynnikiem powodującym zniszczenie danego elementu. Zasadniczymi przyczynami zmęczenia cieplnego elementów konstrukcji są cykliczne zmiany temperatury i całkowite lub częściowe (na skutek istnienia więzów) ograniczenie swobody ich odkształceń cieplnych. Ze względu na sposób hamowania odkształceń cieplnych zmęczenie cieplne można podzielić na dwie grupy, obejmujące zmęczenie cieplne z ograniczeniami zewnętrznymi i wewnętrznymi. Zewnętrznymi ograniczeniami swobody odkształceń cieplnych są więzy narzucone na elementy konstrukcyjne przemienne nagrzewane i chłodzone. Przyczynami wewnętrznych ograniczeń są na przykład gradient temperatury, anizotropia struktury. Zmęczenie cieplne należy do procesów zmęczeniowych o małej liczbie cykli. Kryterium odporności materiału na zmęczenie cieplne może być: liczba cykli, po której następuje istotna zmiana wymiarów, kształtu, złom albo pojawienie się pęknięcia (rys. 4.14), co uniemożliwia dalszą eksploatację elementu/urządzenia. W literaturze najczęściej wskazuje się na fakt pojawienia się pęknięć jako kryterium jego zniszczenia. Pęknięcia pojawiają się po określonej liczbie cykli zależnej od rodzaju materiału, z którego został wykonany element, parametrów procesu eksploatacji i otaczającego środowiska [26–29].

Zmęczenie cieplne jest wynikiem kumulacji skutków różnorodnych procesów zachodzących w materiale w każdym cyklu zmiany temperatury, tj.: zjawiska pełzania i relaksacji naprężeń oraz wzrostu objętości materiału wynikającego z łączenia się mikroszczelin, przerw i porów. Istotny wpływ na skalę dokonujących się w materiale zmian, oprócz warunków, w jakich prowadzone są badania, ma jego skład chemiczny [24].



Rys. 4.14. Zmęczenie cieplne: a) siatka pęknięć na powierzchni odlewu palety stosowanej do obróbki cieplnej części maszyn i urządzeń [30], b) pęknięcie w ścianie próbki z żeliwa sferoidalnego EN-GJS-700; wg [31]

Właściwości technologiczne. Określają one przydatność materiału do ściśle określonych celów praktycznych lub do odpowiedniej technologii obróbki, np. odlewania, skrawania, spawania, kucia, tłoczenia, skręcania itp. (właściwości technologiczne – patrz. tab. 4.1). Decydują o podatności materiału na sposób doprowadzenia go do postaci użytkowej, o wymaganym kształcie, wyrobu. Próby technologiczne są próbami jakościowymi. W przypadku kucia, tłoczenia czy skręcania sprowadzają się one najczęściej do bezpośredniej obserwacji wyników działania siły i stwierdzenia, czy określony proces technologiczny można przeprowadzić w ustalonych warunkach. Są stosowane przede wszystkim jako próby odbiorcze materiałów w postaci blachy, drutu, taśmy, rury itp., na przykład: próby lejności czy tłoczności, próby skręcania drutu, nawijania sprężyny, spłaszczania i rozciągania rur [4].

4.2. Właściwości niemechaniczne objętościowe

O doborze odpowiedniego materiału na elementy konstrukcyjne maszyn i urządzeń decydują głównie jego właściwości mechaniczne, natomiast o wykorzystaniu materiału funkcjonalnego – właściwości niemechaniczne, takie jak: właściwości elektryczne, magnetyczne, cieplne i optyczne (patrz tab. 4.1).

Gęstość. Jest ilorazem masy ciała m do jego objętości V ($\rho = m/V$, kg/m^3 ; patrz tab. 2.5). Najprostszy sposób wyznaczania tej wielkości polega na zważeniu ciała o znanej objętości w powietrzu lub w cieczy o znanej gęstości. W trakcie projektowania wielu wyrobów jednym z jego podstawowych celów jest zminimalizowanie masy, między innymi poprzez dobór materiału o możliwie małej gęstości. Jednocześnie wyrób powinien charakteryzować się również określoną sztywnością, wytrzymałością czy odpornością na pękanie. W praktyce może to oznaczać, że w zbiorze materiałów o małej gęstości nie można wskazać takiego materiału, który spełni pozostałe wymagania.

Właściwości elektryczne. Określają zdolność materiału do przewodzenia lub nieprzewodzenia prądu elektrycznego, w związku z czym jedną z możliwych klasyfikacji materiałów jest ich podział na: przewodniki, półprzewodniki oraz izolatory (dielektryki). Ogólnie metale są dobrymi przewodnikami prądu, a polimery i ceramiki – izolatorami [32].

Właściwości elektryczne charakteryzuje między innymi elektryczna przewodność właściwa (konduktywność) σ (tab. 4.4), której odwrotnością jest opór elektryczny właściwy ρ ($\rho = 1/\sigma$, $\Omega \cdot \mu$). Jest to zdolność materiału do przewodzenia prądu elektrycznego dzięki ruchowi nośników ładunku elektrycznego (elektronów, jonów). W metalach, półprzewodnikach i niektórych izolatorach o wiązaniach kowalencyjnych nośnikami ładunków są elektrony. Natomiast w materiałach o wiązaniach jonowych głównymi nośnikami ładunków są jony.

Ukierunkowany ruch ładunków elektrycznych często napotyka przeszkodę w strukturze krystalicznej. Jest nią ich rozpraszanie przez drgania cieplne atomów, atomy obce i inne defekty struktury (wakanse, dyslokacje). Dodatkowo przewodność elektryczna jest funkcją temperatury. Ponieważ wraz z jej wzrostem zwiększa się amplituda drgań atomów oraz stężenie defektów struktury krystalicznej, następuje coraz silniejsze rozpraszanie ukierunkowanego ruchu ładunków elektrycznych, co oznacza, że ze wzrostem temperatury przewodność elektryczna maleje. Przewodność elektryczna materiałów zmienia się w szerokim zakresie, obejmując zmiany prawie 25 rzędów wielkości (tab. 4.4).

Tabela 4.4. Przewodność elektryczna właściwa σ niektórych materiałów w temperaturze pokojowej (20°C); wg [11]

Materiały	Przewodność właściwa σ , $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	Materiały	Przewodność właściwa σ , $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
Metale	Al – $3,55 \times 10^7$	ceramiki	Al_2O_3 – (10^{-12} – 10^{-10})
	Cu – $5,82 \times 10^7$		BN – 10^{-11}
	Ag – $6,15 \times 10^7$		SiC – (1–10)
	Fe – $1,00 \times 10^7$		szkło borowo-krzemianowe – 10^{-13}
	Sn – $9,00 \times 10^6$	polimery	polietylen – (10^{-15} – 10^{-13})
Półmetale	Si – $4,00 \times 10^{-4}$		polistyren – (10^{-17} – 10^{-15})
	Ge – 2,00		żywica epoksydowa – (10^{-10} – 10^{-15})

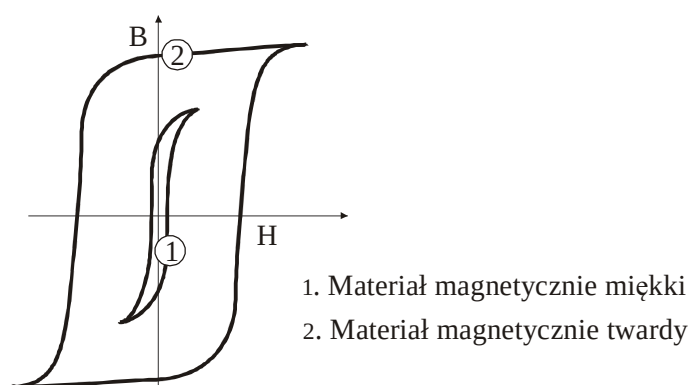
Niektóre metale (np.: Ti, Zn, Al), stopy (np.: Nb-Zr i Nb-Ti) oraz fazy międzymetaliczne (np.: SnSb, CuS) wykazują tzw. stan nadprzewodnictwa. Takie materiały – materiały nadprzewodzące – charakteryzują się tym, że zanika w nich całkowicie opór elektryczny w temperaturze bliskiej 0K. Zdolność nadprzewodnictwa stwierdzono dla ok. 20 metali (np.: Hg, Pb, Sn, Ti, Zn, Cd) i wielu tysięcy stopów [7, 33, 34].

Właściwości magnetyczne. Opisują one zachowanie materiału w polu magnetycznym. Biorąc je pod uwagę, wszystkie materiały można podzielić na trzy główne grupy:

1. Materiały diamagnetyczne – magnetyzują się w bardzo słabym stopniu i w kierunku przeciwnym do kierunku działania zewnętrznego pola magnetycznego.
2. Materiały paramagnetyczne – magnetyzują się również w niewielkim stopniu, lecz w kierunku zgodnym z kierunkiem działania zewnętrznego pola magnetycznego.
3. Materiały ferromagnetyczne – magnetyzują się w bardzo silnym stopniu i w kierunku zgodnym z kierunkiem działania zewnętrznego pola magnetycznego.

Wyróżnia się też materiały o właściwościach antyferromagnetycznych i ferrimagnetycznych (ferryty) [32], ale nie są one tak powszechnie stosowane jak materiały sklasyfikowane jako główne.

Materiałami magnetycznymi nazywa się te materiały, które wykazują ferromagnetyzm lub ferrimagnetyzm. Ich właściwości charakteryzuje wielkość i kształt pętli histerezy (rys. 4.15).



Rys. 4.15. Kształt i wielkość pętli histerezy dla materiałów magnetycznych; wg [11]

Nazwa histereza (gr. *hysteresis* ‘pozostawanie w tyle’) określa zjawiska polegające na tym, że zmiana parametrów charakteryzujących stan układu, wywołana zmianami czynników zewnętrznych, zależy od stanów poprzedzających dany stan. W przypadku krzywej histerezy jej kształt i wielkość zależy od „historii magnetycznej” badanej próbki – od tego, czy jest ona namagnesowana, roznamagnesowywana czy namagnesowana po raz pierwszy.

W praktyce materiały magnetyczne dzieli się na dwie grupy:

- materiały magnetyczne miękkie;
- materiały magnetyczne trwałe.

Ich odróżniającą cechą jest kształt pętli histerezy (rys. 4.15), co pociąga za sobą zasadnicze różnice we właściwościach obu rodzajów magnetyków.

Materiały magnetyczne miękkie łatwo, ale nietrwale magnesują się pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Łatwo też się roznamagnesowują pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Materiały magnetyczne trwałe zachowują się odwrotnie. Wymagają do

namagnesowania dużego wydatku energetycznego, ale raz namagnesowane zachowują trwale swoje właściwości magnetyczne.

Wszystkie materiały wykazują pewną aktywność magnetyczną. Ich właściwości magnetyczne są scharakteryzowane przez przenikalność magnetyczną względną μ_w lub podatność magnetyczną η_m . Zachowanie w polu magnetycznym opisuje zależność natężenia pola magnetycznego wzbudzonego, tj. indukcji magnetycznej B , od natężenia pola magnetycznego zewnętrznego H (wzbudzającego). Iloraz tych wielkości nazywa się przenikalnością magnetyczną μ ($\mu = B/H$, $H \cdot m^{-1}$); stanowi ona miarę zdolności materiału do namagnesowania się. Wartość μ_m oraz μ_w opisują zależności:

$$\mu_w = 1 + \eta_m \quad \text{ i } \quad \mu_w = \mu/\mu_0$$

gdzie: μ – absolutna przenikalność magnetyczna; μ_0 – przenikalność próżni (stała magnetyczna).

Wartości μ_w materiałów diamagnetycznych są nieco mniejsze od jedności, materiałów paramagnetycznych – nieco większe od jedności, a materiałów ferromagnetycznych – znacznie większe od jedności (tab. 4.5) [32]. Materiały dia- i paramagnetyczne są materiałami o liniowych stałych charakterystykach $B = F(H)$, natomiast dla materiałów ferromagnetycznych charakterystyki są nieliniowe (rys. 4.14) oraz zależne od stanu układu, jak wyżej wspomniano.

Tabela 4.5. Wartość przenikalności magnetycznej względnej μ_w dla niektórych materiałów wg [32]

Materiał	Właściwości magnetyczne	μ_w
Ag	diamagnetyczne	0,99998
Pb	diamagnetyczne	0,999983
Cu	diamagnetyczne	0,99991
Al	paramagnetyczne	1,00002
Co	ferromagnetyczne	250
Ni	ferromagnetyczne	600
Stal krzemowa	ferromagnetyczne	7000
Fe	ferromagnetyczne	20 0000
Próżnia	niemagnetyczna	1
Powietrze	paramagnetyczne	1,0000004

Właściwości cieplne. Są reakcją materiału na działanie ciepła, dlatego znajomość właściwości cieplnych jest niezbędna podczas projektowania maszyn i urządzeń bądź ich elementów eksploatowanych w zmiennym polu temperatury (np. urządzeń grzewczych lub chłodzących).

Ważnymi parametrami opisującymi właściwości cieplne materiałów są wartości temperatury określające ich przydatność do określonych zastosowań (tab. 2.5, 3.1, 3.8 i 3.13) [2]; są to:

- temperatura topnienia T_m i zeszklenia T_g . Druga temperatura odnosi się do materiałów o strukturze niekryształicznej (amorficznej), w których nie występuje wyraźna temperatura topnienia. Odpowiada ona przejściu ze stanu stałego w stan bardzo lepkiej cieczy;
- dopuszczalna (maks.) temperatura pracy $T_{\max}$ i temperatura mięknięcia T_S . Pierwsza określa najwyższą temperaturę, przy której materiał może być stosowany bez istotnego uszkodzenia na skutek utleniania, zmian składu chemicznego, pęcznienia. Druga temperatura jest przydatna do ustalenia warunków plastycznego formowania materiału.

Innymi wykorzystywanymi w technice właściwościami cieplnymi są (tab. 4.6):

- ciepło właściwe c_p – ilość ciepła potrzebna do ogrzania jednostki masy substancji o 1K;
- przewodność cieplna (współczynnik przewodzenia ciepła) λ – prędkość rozchodzenia się ciepła w ciele stałym w warunkach ustalonych (w ustalonym w czasie rozkładzie temperatury). Główną przyczyną przewodzenia ciepła przez ciało jest występowanie różnicy temperatury w jego masie;
- liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α – rozszerzalność/ wydłużenie materiału odniesione do 1K. Wraz ze zmianą temperatury ciała stałego zmieniają się jego wymiary. Najczęściej obserwujemy rozszerzanie się ciał przy ich ogrzewaniu, a kurczenie przy obniżaniu temperatury.

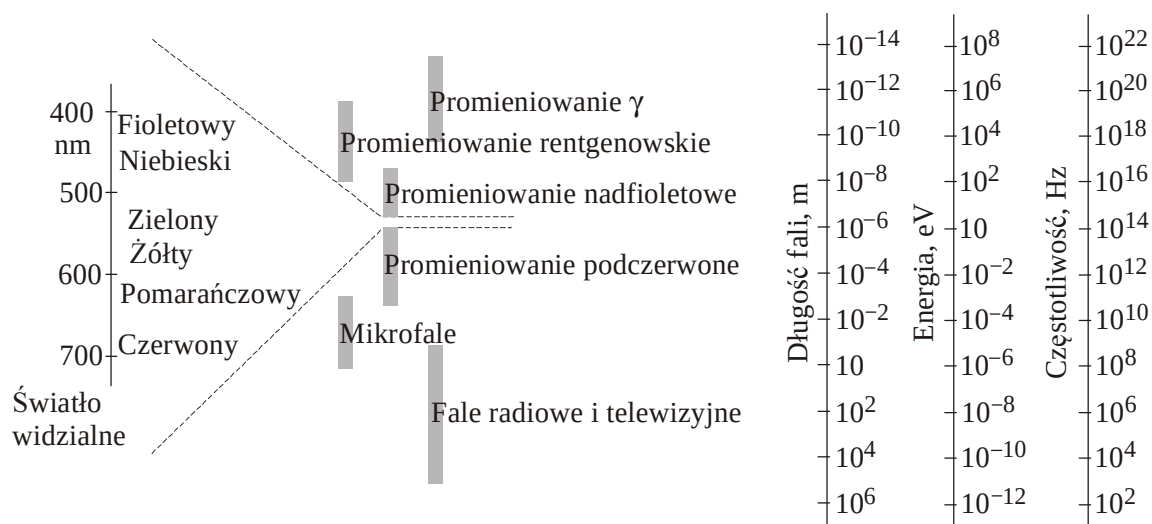
Tabela 4.6. Właściwości cieplne materiałów; wg [11]

Materiały	Ciepło właściwe c_p , $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Przewodność cieplna λ , $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha \cdot 10^5$, K^{-1}
Metale i ich stopy	Al – 897	Cu – 401	Al – 2,39
	Ni – 456	Al – 237	Cu – 1,67
	Fe – 449	Ni – 91	Fe – 1,23
	Cu – 385	Fe – 80,2	Ni – 1,18
	X5CrNiMo17-12-3 – 502	CuZn30 – 120	CuZn30 – 2,00
	CuZn30 – 375	X5CrNiMo17-12-3 – 16,3	X5CrNiMo17-12-3 – 1,60
Ceramiki	SiC – 1046	SiC – 87,9	Al_2O_3 – 0,88
	grafit – 904	Al_2O_3 – 35	SiC – 0,43
	Al_2O_3 – 837	Si_3N_4 – 14	Si_3N_4 – 0,33
	Si_3N_4 – 711	szkło sodowo-wapienne – 0,95	szkło kwarcowe – 0,05
Polimery	polietylen – 1840	polietylen – 0,38	polietylen – 10,00
	nylon 66 – 1670	nylon 66 – 0,24	poliamid – 66–8,00
	polietrafluoroetylen – 1050	polietrafluoroetylen – 0,225	
		pianka polistyrenowa – 0,03	

Właściwości optyczne. Są skutkiem oddziaływania fal elektromagnetycznych, czego wynikiem są zjawiska: załamanie, odbicie (zachodzi jednocześnie z załamaniem, gdy wiązka

promieni świetlnych pada na granicę dwóch ośrodków przezroczystych), absorpcja i rozpraszanie promieni świetlnych.

W trakcie rozpatrywania tych zjawisk bierze się pod uwagę korpuskularno-falowy charakter promieniowania elektromagnetycznego [11]. Zakres długości fali promieniowania elektromagnetycznego, ze względu na właściwości optyczne materiałów inżynierskich, dotyczy przede wszystkim długości fali światła widzialnego (380–780 nm), promieniowania podczerwonego i ultrafioletowego (rys. 4.16). Światło widzialne wywołuje wrażenia barwne (barwa – rys. 4.16), a światło białe jest mieszaniną światła o różnej długości fal.



Rys. 4.16. Zakres fal elektromagnetycznych z zaznaczeniem długości fal dla poszczególnych barw światła widzialnego; wg [11]

Światło wysyłane jest ze swojego źródła nie w sposób ciągły, lecz w porcjach – kwantach – o energii $h \times \nu$ (ν – częstotliwość światła, h – stała Planca). Poszczególne kwanty światła, określone fotonami, są niepodzielne i zachowują swoją odrębność w procesie rozprzestrzeniania się oraz oddziaływania na materię.

W wyniku oddziaływania światła na ciało stałe zmieniają się trzy podstawowe wielkości charakteryzujące falę: jeden skalar – częstotliwość drgań i dwa wektory – kierunek i prędkość promieni oraz kierunek i wartość natężenia pola elektrycznego [11]. Towarzyszące tym zmianom zjawiska opisano powyżej.

Współczynnik załamania światła n jest wielkością opisującą załamanie światła przy przejściu z jednego ośrodka do drugiego. Liczbowo współczynnik załamania wyraża się poprzez iloraz prędkości światła v_1 w jednym ośrodku do prędkości v_2 w drugim ośrodku – $n_{21} = v_1/v_2$. Jeśli jednym z ośrodków jest próżnia⁸, to współczynnik załamania nosi nazwę bezwzględnego $n = c/v$, gdzie: c oznacza prędkość światła w próżni. Współczynnik n jest podstawową stałą materiałową uwzględnianą przy doborze ciał przezroczystych do zastosowań optycznych, na przykład w telekomunikacji (światłowody)⁹ czy w medycynie (badania endoskopowe).

⁸ Światło zawsze porusza się wolniej w ośrodku innym niż próżnia. Dla próżni $n = 1$. W przybliżeniu można przyjąć, że współczynnik załamania światła powietrza również wynosi 1.

⁹ Jeżeli promień wpada do przezroczystego przewodu i jego współczynnik załamania światła jest większy od współczynnika załamania otoczenia, to promień może ulegać całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Światło zostaje „uwięzione” w przewodzie – odbija się całkowicie od granicy ośrodków, nawet jeżeli przewód jest

Absorpcja światła – pochłanianie światła podczas przechodzenia przez ośrodek, co prowadzi do zmniejszenia natężenia wiązki światła. Część energii promieniowania zamienia się bezpowrotnie w inne formy energii, np. w energię wewnętrzną, energię wzbudzenia lub jonizacji atomów lub cząsteczek. Absorpcja światła zależy od długości fali świetlnej, a także od gęstości optycznej ośrodka i jest opisana zależnością:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

gdzie: I – natężenie fali świetlnej po przejściu przez warstwę pochłaniającą; I_0 – natężenie fali świetlnej padającej na warstwę; μ – liniowy współczynnik pochłaniania światła (charakteryzuje właściwości optyczne danego materiału); d – grubość warstwy pochłaniającej.

Rozproszenie światła – zmiana w rozkładzie przestrzennym promieniowania, które wskutek odbicia od powierzchni albo przejścia przez środowisko rozchodzi się w wielu kierunkach. Lub inaczej: jeżeli wiązka równoległych promieni światła pada na powierzchnię, która nie jest idealnie gładka, to po odbiciu takiej wiązki powstaje wiązka promieni rozbieżnych. W tym zjawisku prawo odbicia światła nie jest spełnione, gdyż kąt padania różni się od kąta odbicia.

Niektóre materiały mają zdolność luminescencji. Energia zaabsorbowana przez ciało jest emitowana z opóźnieniem w postaci promieniowania świetlnego. Promieniowanie jest wysyłane podczas przejścia powrotnego atomów, jonów lub cząsteczek ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. W materiałach optycznych stosowanych w technice, w tym w budowie laserów, największe znaczenie ma fotoluminescencja. Jest ona wywołana promieniowaniem widzialnym, podczerwonym lub nadfioletowym [33].

4.3. Właściwości powierzchni

Właściwości wyrobu są determinowane przez strukturę jego wnętrza oraz stan powierzchni zewnętrznej mającej bezpośredni kontakt mechaniczny i chemiczny z otoczeniem. Jeżeli spełnienie funkcji użytkowej wyrobu zależy od stanu jego powierzchni, to wymagana jest obróbka powierzchniowa w celu wytworzenia tzw. warstwy wierzchniej różniącej się od wnętrza wyrobu strukturą i właściwościami, a często również składem chemicznym. Przez obróbkę powierzchniową można zwiększyć twardość, wytrzymałość i odporność na pękanie, odporność na korozję i utlenianie, odporność na zużycie oraz zmęczenie i erozję. Dyscypliną naukową, która zajmuje się budową, metodami wytwarzania, obróbki i badania warstwy wierzchniej wyrobu jest inżynieria powierzchni [34].

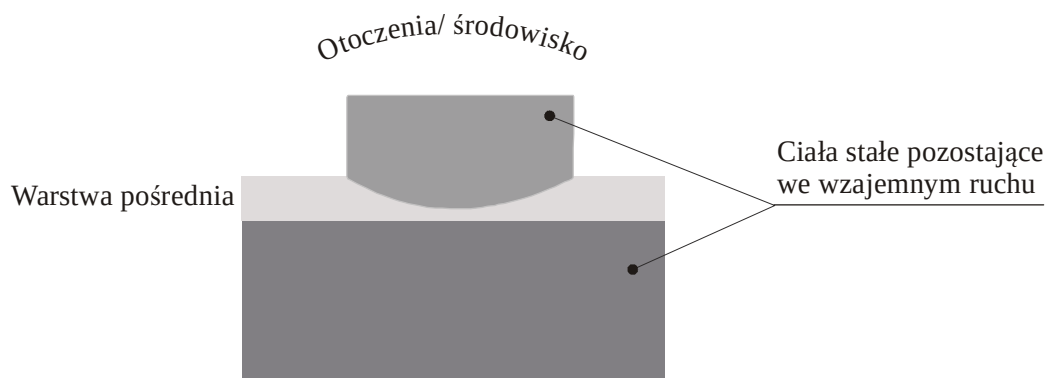
Spośród wymagań, jakie są stawiane warstwie wierzchniej, najważniejszymi są: duża odporność na zużycie tribologiczne oraz duża odporność korozyjna. Wynika to z faktu, że za-

wygięty. Takie przewody nazywa się światłowodami. Wiązka włókien szklanych lub polimerowych zachowuje się w ten sam sposób i dodatkowo jest elastyczna. Taka wiązka może składać się z tysięcy pojedynczych włókien o grubości od 0,002 do 0,01mm. Wprowadzenie systemów światłowodowych do telekomunikacji, w miejsce przewodów metalowych, pozwoliło na zwiększenie prędkości transmisji i gęstości informacji oraz na obniżenie poziomu błędów. Zjawisko całkowitego odbicia wewnętrznego jest od dawna wykorzystywane w jubilerstwie przy doborze szlifów diamentów i innych przezroczystych kamieni szlachetnych.

równy w technice, jak i w życiu codziennym procesy niszczenia materiałów/ wyrobów spowodowane tarciem i/ lub korozją występują powszechnie.

Odporność na zużycie tribologiczne. Tribologia jest nauką zajmująca się zjawiskami zachodzącymi między powierzchniami trącymi części maszyn i urządzeń. Natomiast zużycie tribologiczne jest to rodzaj zużycia powierzchni tarcia spowodowany procesem tarcia – procesem niszczenia i usuwania materiału z powierzchni tarcia ciała stałego. W jego trakcie następuje zmiana masy lub/ i wymiarów i kształtów oraz mikrostruktury i właściwości fizycznych trących się współpracujących części [36–38].

Wszystkie elementy istotne z punktu widzenia procesu zużycia tworzą tzw. system tribologiczny (rys. 4.17); są nimi: dwa ciała pozostające w ruchu wzajemnym, otoczenie (środowisko) oraz warstwa pośrednia pomiędzy ciałami będącymi w kontakcie (np. warstwa smaru, warstwa zaadsorbowana). Zużycie ciał/ części przez tarcie w takim systemie polega na ubytku ich masy w efekcie zjawisk fizyczno-chemicznych wywołanych ruchem wzajemnym i oddziaływaniem środowiska.

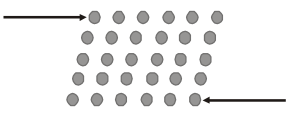
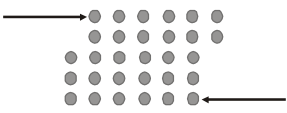
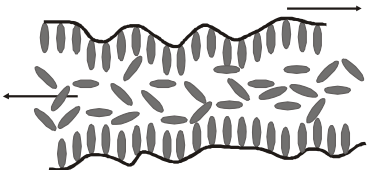
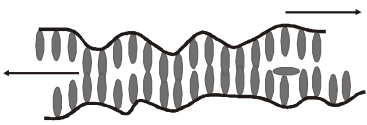
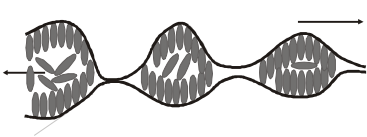


Rys. 4.17. Schemat budowy systemu tribologicznego [38]

Tabela 4.7. Rodzaje tarcia ruchowego ze względu na rodzaj ruchu wzajemnego; wg [39]

Rodzaj tarcia	Schemat	Charakterystyka
Tarcie toczne		opór ruchu występujący podczas toczenia jednego ciała po drugim
Tarcie ślizgowe		opór ruchu występujący podczas przesuwania się ciał względem siebie lub gdy ciała spoczywają względem siebie i gdy istnieje siła dążąca do ich przesunięcia

Tabela 4.8. Rodzaje tarcia ruchowego ze względu na miejsce występowania; wg [39]

Rodzaj tarcia	Schemat	Charakterystyka
Tarcie wewnętrzne w ciałach stałych		
Odształcenie sprężyste		chwilowe pokonanie sił kohezji (sił spójności) wewnątrz ciała stałego
Odształcenie plastyczne		trwale pokonanie sił kohezji wewnątrz ciała stałego
Tarcie wewnętrzne w cieczach		
Tarcie płynne		opór ruchu w trakcie przemieszczania się względem siebie warstw cieczy lub gazu rozdzielających powierzchnie poruszających się ciał
Tarcie graniczne		występuje w warstwie cieczy (gazu) rozdzielającej dwa poruszające się ciała. Grubość tej warstwy jest tak mała, że cząsteczki ośrodka przemieszczające się względem siebie znajdują się pod wpływem oddziaływania sił adhezji, występujących na granicy poruszających się ciał
Tarcie mieszane		występuje w warunkach zróżnicowanej grubości warstwy cieczy/ gazu rozdzielającej dwa poruszające się ciała (np. przy znacznych nierównościach powierzchni). Jest efektem występowania równoczesnego tarcia płynnego i granicznego. Charakteryzuje je znaczna niestabilność współczynnika tarcia
Tarcie zewnętrzne		
Tarcie fizycznie suche		występuje pomiędzy poruszającymi się ciałami stałymi przy braku warstw zaadsorbowanych (gazów, cieczy, ciał stałych). Opory ruchu są silnie zdominowane przez zjawiska adhezji; może występować lokalnie w warunkach uszkodzenia warstw pośrednich
Tarcie technicznie suche		występuje pomiędzy poruszającymi się ciałami przy braku smarowania, ale w obecności warstw pośrednich; wynika z kontaktu bezpośredniego tych warstw

Przez zjawisko tarcia rozumieć należy całość zjawisk fizycznych występujących podczas przemieszczania się ciał (tarcie ruchowe – zob. tab. 4.7 i 4.8) lub próby ich przemieszczania (tarcie spoczynkowe). Efektem tych zjawisk jest siła (siła tarcia F_T) styczna do powierzchni

kontaktu i skierowana przeciwnie do siły F wywołującej przemieszczenie (patrz rys. w tab. 4.7); jest ona odpowiedzialna za opory ruchu.

Tarcie może występować między powierzchniami dwóch ciał (tarcie zewnętrzne) lub wewnątrz tego samego ciała (tarcie wewnętrzne) – tab. 4.8. Opisuje je współczynnik tarcia μ wyznaczany z równania:

$$\mu = F_T/F$$

gdzie: F_T – siła tarcia, N; F – siła wywołująca przemieszczenie, N.

Wartości współczynników tarcia dla różnych materiałów zestawiono w tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Współczynnik tarcia μ ; wg [23]

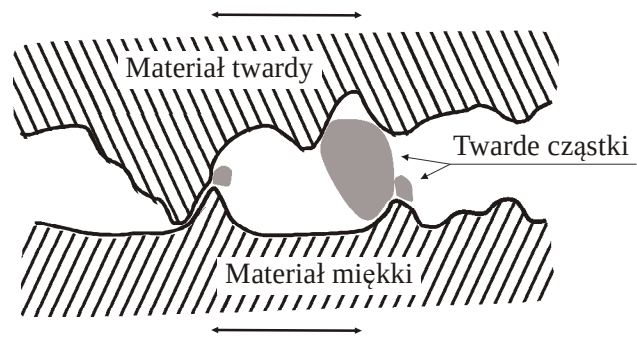
Materiał	μ
Stal po suchych metalach i stopach łożyskowych	0,1–0,5
Stal po ceramice (np. po diamencie)	0,1–0,5
Ceramika po ceramice (np. węgliki po węglkach)	0,1–0,5
Polimery po polimerach	0,05–1,0
Metale i ceramiki po polimerach	0,04–0,5
Smarowanie graniczne metali	0,05–0,2

Wyróżnia się następujące rodzaje mechanizmów zużycia (rys. 4.18):

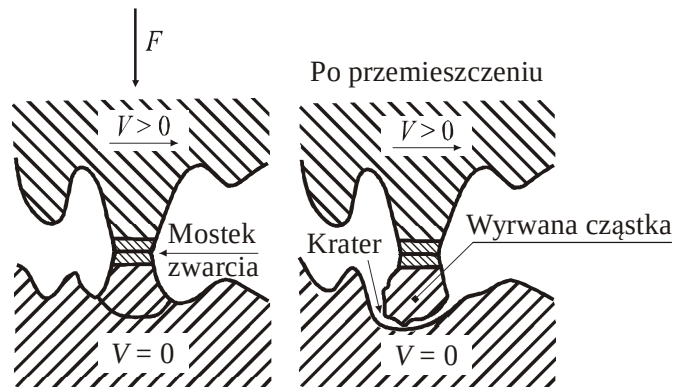
1. Zużycie ścierne – zużycie w efekcie mikroskrawania lub bruzdowania, najczęściej w warunkach tarcia ślizgowego. Występuje często w obecności twardych, niezwiązanych z materiałem cząstek.
2. Zużycie adhezyjne – występuje w efekcie tworzenia i niszczenia połączeń adhezyjnych w punktach rzeczywistego styku powierzchni (mostek zwarcia). Sprzyjają mu małe prędkości i duże naciski podczas ruchu oraz powinowactwo chemiczne kontaktujących się powierzchni.
3. Zużycie przez utlenianie – polega na ciągłym usuwaniu i tworzeniu warstw tlenkowych w efekcie tarcia. Zachodzi zarówno przy tarcu ślizgowym, jak i tocznym. Szybkość tworzenia warstewek tlenkowych musi być większa od szybkości procesu ścierania.
4. Zużycie zmęczeniowe – występuje w efekcie długotrwałego cyklicznego oddziaływania naprężeń w warunkach tarcia tocznego lub tocznego z poślizgiem; dzieli się na zużycie:
 - przez łuszczenie w warunkach tarcia bez smarowania (ang. *spalling*);
 - gruzełkowe w warunkach smarowania (ang. *pitting*).
5. Zużycie ścierno-korozyjne (ang. *fretting*) – polega na powstawaniu miejscowych ubytków w wyniku tarcia w efekcie drgań lub niewielkich poślizgów i jednoczesnego oddziaływania korozyjnego.

Badania tribologiczne mogą być wykonywane na różnych poziomach złożoności systemu tribologicznego.

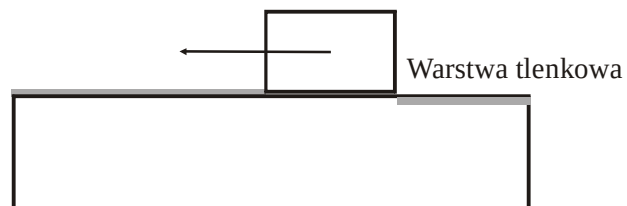
Zużycie ścierne



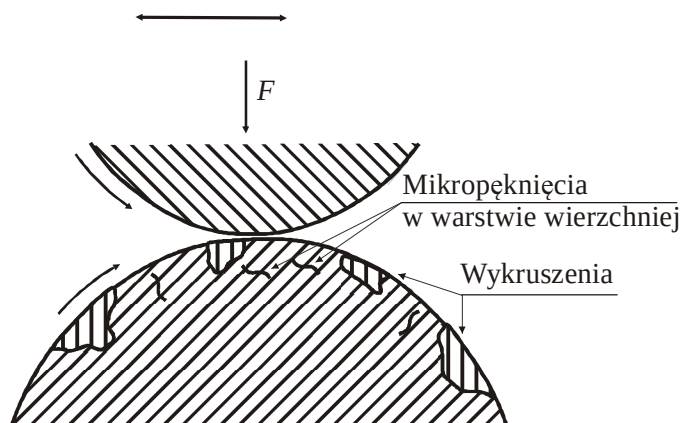
Zużycie adhezyjne



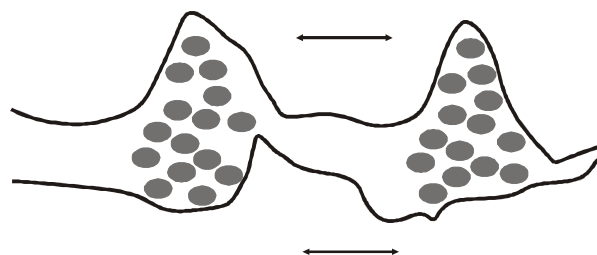
Zużycie przez utlenianie



Zużycie zmęczeniowe



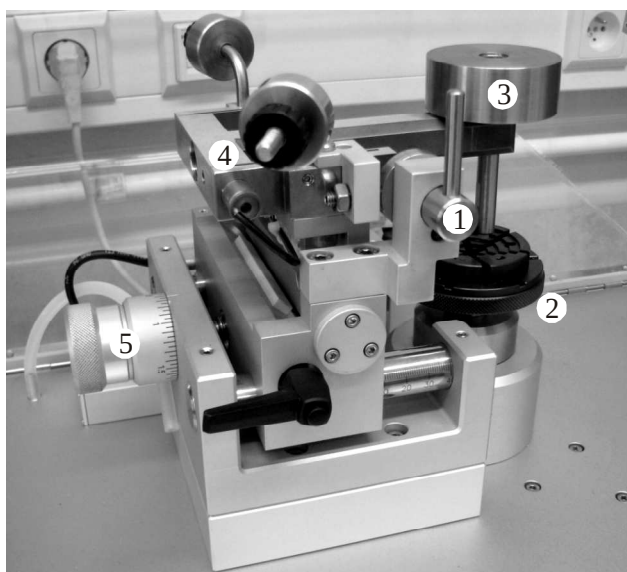
Zużycie ścierno-korozyjne



Rys. 4.18. Rodzaje mechanizmów zużycia; wg [39]

Biorąc pod uwagę mnogość czynników determinujących wielkość zużycia, idealnym rozwiązaniem byłoby przeprowadzanie badań w warunkach rzeczywistych, na elementach o rzeczywistej geometrii i wymiarach. Jednakże przeprowadzenie tego typu badań może być technicznie niemożliwe lub zbyt kosztowne. Dlatego badania elementów prototypowych przeprowadza się tylko w ściśle uzasadnionych przypadkach i tylko w celu sprawdzenia wcześniejszych badań, przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych [39].

Badania tribologiczne w warunkach laboratoryjnych przeprowadza się na urządzeniach zwanych tribometrami. Tribometr do pomiaru zużycia powierzchni materiałów metodą kulka–tarcza (ang. *ball-on-disk*) przedstawiono na rysunku 4.19. Jest to metoda badań w warunkach tarcia ślizgowego w skojarzeniu kula–powierzchnia płaska.



1. Uchwyt z kulą (przeciwpółka)
2. Stolik do mocowania próbki
3. Obciążenie
4. Przeciwwagi
5. Śruba mikrometryczna do ustalania położenia próbki

Rys. 4.19. Tribometr do badania metodą tarcza–kulka w ruchu obrotowym [39]; ZMiO IIM ZUT w Szczecinie

Celem badania jest poznanie wartości prędkości zużycia, na przykład poprzez wyznaczenie właściwej szybkości zużycia K :

$$K = V/(F \cdot s)$$

gdzie: K – szybkość zużycia, $\text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$; V – objętość śladu zużycia, m^3 ; F – obciążenie normalne, N ; s – droga tarcia, m .

Do oceny procesu zużycia stosuje się też powszechnie metodę wagową, w przypadku której niezbędna jest znajomość gęstości materiału ulegającego zużyciu. W trakcie badania wyznacza się masę próbki przed procesem tarcia i po nim, a następnie oblicza masę zużytego materiału:

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

gdzie: Δm – masa zużytego materiału, g ; m_0 – masa początkowa próbki, g ; m_1 – masa próbki po badaniach, g .

Na tej podstawie wyznacza się objętość zużytego materiału V :

$$V = \Delta m / \rho, \text{ m}^3$$

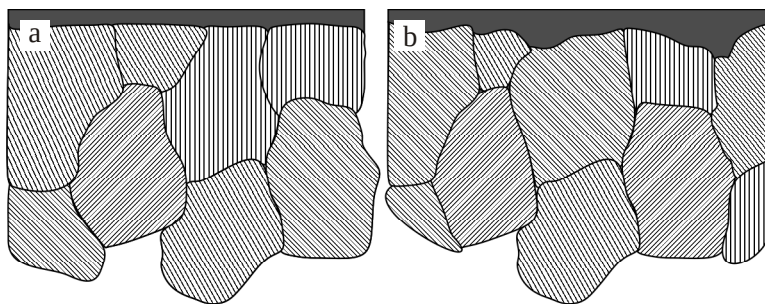
gdzie: ρ – gęstość materiału, g/m^3 .

Szybkość zużycia wszystkich materiałów można ograniczyć poprzez zmniejszenie obciążenia, zwiększenie twardości materiałów oraz zastosowanie smarowania. Należy też zauważyć, że w wielu zastosowaniach wymagane jest możliwie największe tarcie, np. w przypadku okładzin hamulcowych, tarcz sprzęgieł itd.

Odporność na zużycie korozyjne. Korozja to proces niszczenia materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska. Z powodu powszechności stosowania metali w technice i ich dużego powinowactwa z tlenem słowo „korozja” dość powszechnie utożsamia się z procesem utleniania metali, jak również – w jeszcze węższym znaczeniu – z procesami związanymi z tworzeniem rdzy na powierzchni stali. Należy jednak wiedzieć, że zjawisku korozji ulegają różnorodne materiały, nie tylko metaliczne. Obserwuje się niszczące działanie środowiska na ceramikę, tworzywa sztuczne, kompozyty. Mechanizm korozji różnych materiałów zależy od typu przewodności elektrycznej na granicy faz materiał–środowisko i od rodzaju środowiska. Dla materiałów o wysokiej przewodności elektrycznej korozja ma charakter głównie elektrochemiczny. Przy niskiej przewodności lub przy jej braku korozja zachodzi jako proces chemiczny lub fizykochemiczny [39–43].

W zależności od charakteru zniszczenia korozyjnego (objawów korozji) rozróżnia się:

- korozję ogólną równomierną bądź nierównomierną (rys. 4.20);
- korozję miejscową (lokalną), w tym korozję międzykrystaliczną (po granicach ziarn), wżerową, plamkową (rys. 4.21 i 4.22), selektywną, szczelinową czy pękanie korozyjne.

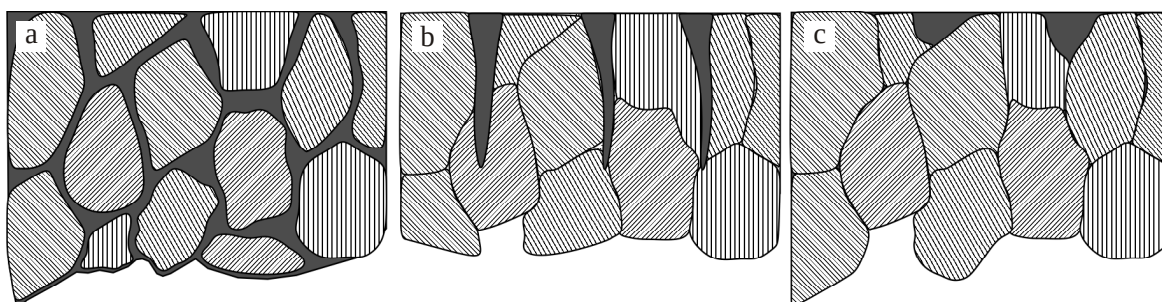


Rys. 4.20. Schematy korozji ogólnej [39]: równomiernej (a) i nierównomiernej (b)

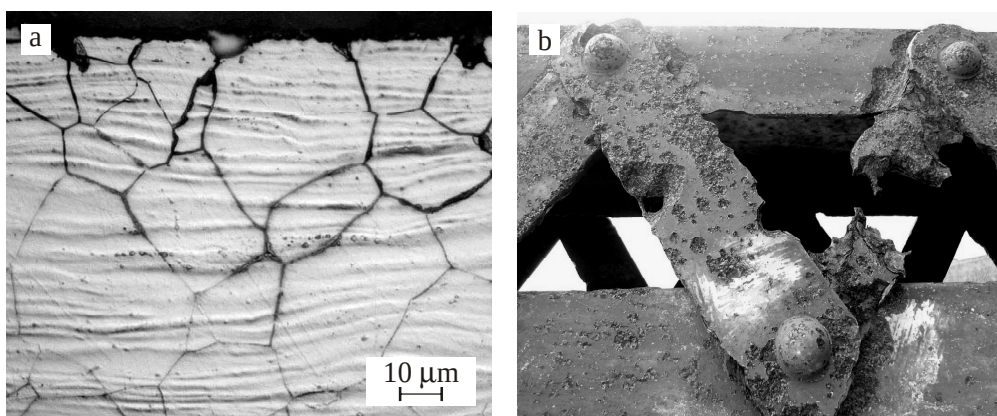
W zależności od czynników mechanicznych współdziałających z procesem korozyjnym rozróżnia się:

- korozję naprężeniową, która jest wynikiem równoczesnego działania naprężeń i środowiska korozyjnego. Naprężenia w materiale mogą być wywołane siłami zewnętrznymi, ale mogą też być naprężeniami własnymi wywołanymi, między innymi, zginaniem na zimno czy spawaniem. Ten typ korozji występuje najczęściej, gdyż praktycznie każda konstrukcja poddawana jest naprężeniom (rys. 4.23);
- korozję zmęczeniową, która – podobnie jak korozja naprężeniowa – występuje na skutek współdziałania agresywnego środowiska korozyjnego oraz naprężeń mechanicznych. W tym jednak przypadku mają one (naprężenia) charakter cykliczny lub zmienny;

- korozję cierną, występującą, gdy części maszyn i/lub urządzeń są narażone na zużycie cierne w trakcie eksploatacji (rys. 4.24a);
- erozję kawitacyjną, której podstawową przyczyną jest powstawanie i wzrost oraz gwałtowne zanikanie pęcherzyków zawierających parę danej cieczy, gaz lub mieszanę parowo-gazową. Powstające pęcherzyki powiększają się szybko w obszarach obniżonego ciśnienia przepływającej cieczy i zanikają, implodując w strefie podwyższonego ciśnienia, powodując ubytki materiału (rys. 4.24b), a także pęknięcia.



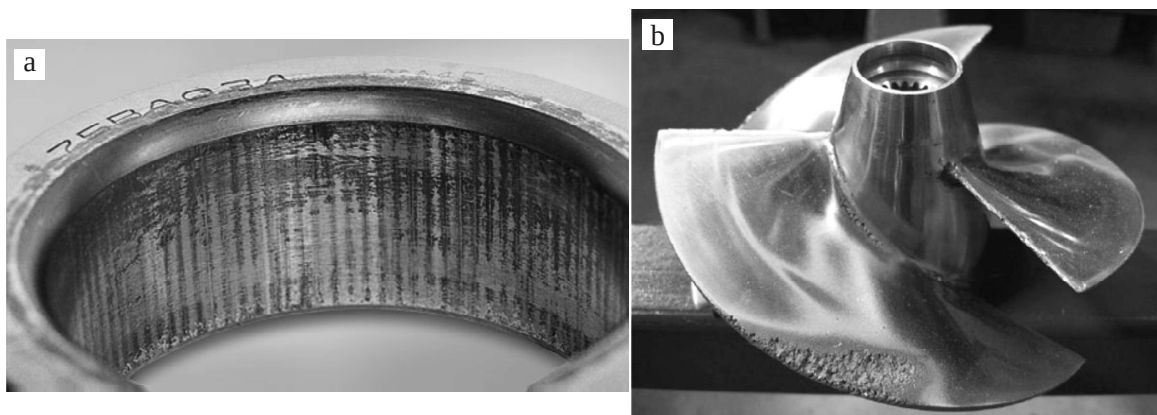
Rys. 4.21. Schematyczne przedstawienie przykładów korozji lokalnej [39]: międzykrystalicznej (a), wżerowej (b) i plamkowej (c)



Rys. 4.22. Przykłady korozji lokalnej: a) korozja międzykrystaliczna (po granicach ziarn) stali odpornej na korozję [44], b) korozja wżerowa elementów przęsła mostu [45]



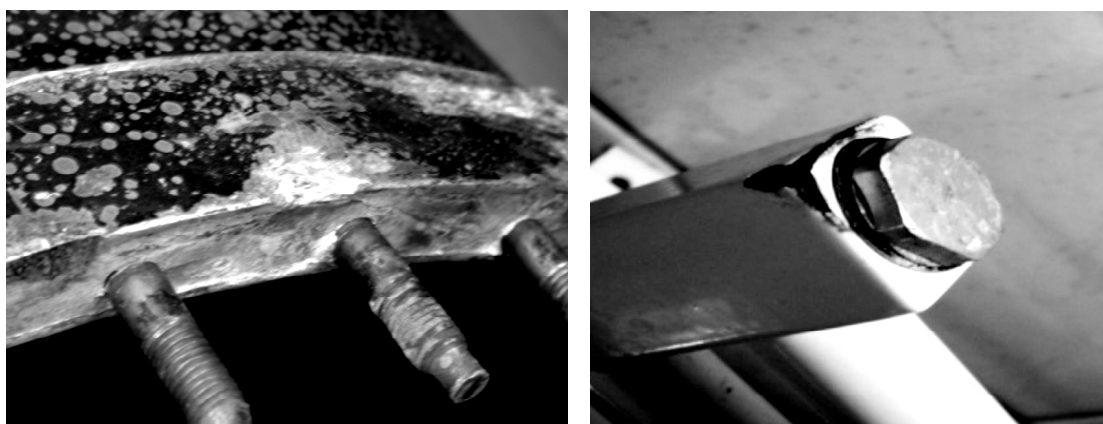
Rys. 4.23. Przykład korozji naprężeniowej – zewnętrzne pęknięcie korozyjne w rurociągu wysokociśnieniowym [46]



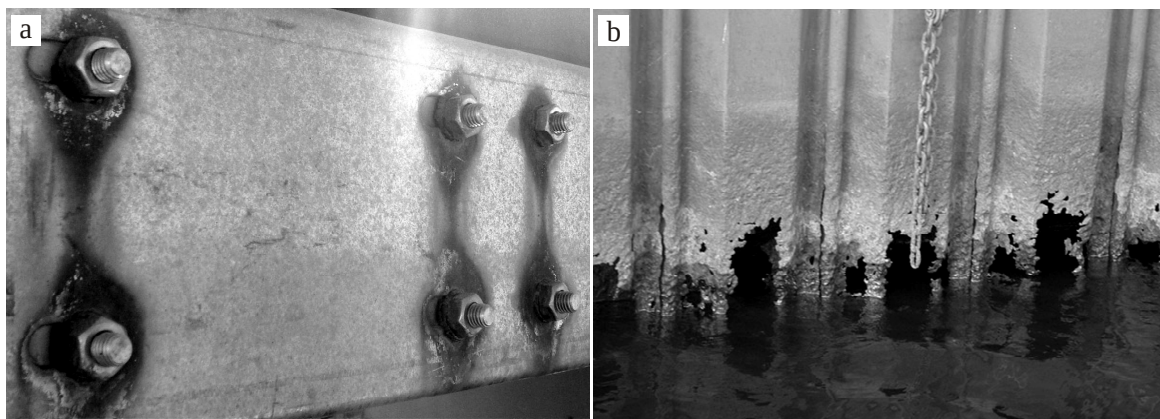
Rys. 4.24. Korozja cierna na całym obwodzie pierścienia wewnętrznego łożyska kulkowego [47] (a) oraz erozja kawitacyjna śruby okrętowej [48] (b)

W zależności od mechanizmu korozyjnego rozróżnia się dwa rodzaje korozji:

1. Korozję chemiczną, której nie towarzyszy przepływ prądu elektrycznego:
 - korozję gazową (najczęściej w podwyższonej temperaturze), np. w suchym powietrzu, tlenie czy chlorze;
 - korozję w nieelektrolitach, np. w ciekłym bromie (Br), cukrze, obojętnych tlenkach i wodorkach, alkoholu, węglowodanach oraz w niemal wszystkich związkach organicznych, z wyjątkiem kwasów organicznych i ich soli.
2. Korozję elektrochemiczną, podczas której zachodzi możliwość przepływu prądu elektrycznego, np. w rozpuszczalnikach (w wodzie lub alkoholu) czy w roztworach elektrolitów (solach, kwasach, alkaliach rozpuszczonych w wodzie). Przykładami tego typu korozji są:
 - korozja ziemna (spowodowana agresywnym działaniem gleby);
 - elektrokorozja (korozja pod wpływem prądu ze źródła zewnętrznego);
 - korozja atmosferyczna;
 - korozja kontaktowa (rys. 4.25), galwaniczna (rys. 4.26a), stykowa (różnica potencjałów);
 - korozja biologiczna (mikroorganizmy) (rys. 4.26b).



Rys. 4.25. Uszkodzenia spowodowane procesem korozji kontaktowej [39]



Rys. 4.26. Przykłady korozji: a) galwanicznej stali odpornej na korozję [49], b) biologicznej – korozja palików w porcie Duluth Superior w stanie Minnesota USA. Zdjęcie dzięki uprzejmości Gene Clark, University of Wisconsin Sea Grant Institute; wg [50]

Szybkość korozji (V_k) definiowana jest jako ubytek materiału, odniesiony do jednostki powierzchni korodującego materiału i czasu trwania procesu korozji:

$$V_k = \Delta m / S \cdot t$$

gdzie: Δm – różnica masy próbki przed i po próbie korozyjnej (ubytek masy materiału); S – powierzchnia geometryczna próbki; t – czas trwania procesu korozji.

Dla porównania stopnia odporności korozyjnej różnych materiałów stosuje się następujące jednostki korozji:

- jednostkę ubytku masy (J_c), $\text{mg/m}^2 \cdot \text{doba}$;
- jednostkę szybkości przeciętnego zużycia przekroju (J_p), mm/rok ;
- jednostkę procentową szybkości korozji (J_f), definiowaną jako 1% zmiany badanej właściwości fizycznej materiału w ciągu doby lub roku:

$$V_f = ((W_0 \cdot W_t) / W_0 \cdot t) \cdot 100\%$$

gdzie: W_0 – wartość badanej właściwości fizycznej przed próbą, W_t – po próbie, t – czas trwania próby.

Badania korozyjne stanowią bardzo rozległą dziedzinę. Obejmują zarówno ocenę charakteru i przyczyn zniszczeń korozyjnych, jak i ocenę odporności korozyjnej materiałów konstrukcyjnych czy powłok ochronnych na ich powierzchni. Do badania odporności korozyjnej stosuje się bardzo wiele metod, które można podzielić na badania laboratoryjne, do których należą metody elektrochemiczne (np. metoda anodowych krzywych polaryzacji) i długotrwałe, polegające na wielodobowej lub wielomiesięcznej ekspozycji próbek badanych materiałów w środowisku korozyjnym (przyspieszone, modelowe, eksploatacyjne lub polowe) [39].

W przypadku większości materiałów nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie procesów korozji, w związku z czym w praktyce dąży się nie tyle do jej zapobiegania co do mak-

symalnego ograniczenia jej skutków. Zatem ochrona materiału przed korozją sprowadza się do spowolnienia procesów korozji (zmniejszenia jej szybkości) do akceptowalnego poziomu.

Istnieją trzy główne sposoby zapobiegania/ograniczania procesów korozji:

1. Droga metalurgiczna i konstrukcyjno-technologiczna, polegająca na zmianie składu chemicznego materiału oraz kształtu konstrukcji i/lub przestrzegania określonych procedur technologicznych w trakcie jej projektowania/ wykonywania (wadliwe projektowanie konstrukcji, części oraz ich połączeń często stanowi główną przyczynę ich korozji).
2. Stosowanie pokrycia antykorozyjnego i innych przedsięwzięć związanych z zabezpieczeniem powierzchni, co pozwala na stosowanie gorszych gatunkowo, zatem i tańszych materiałów, bez obawy ich szybkiego skorodowania. Duże znaczenie mają powłoki z metali aktywniejszych (powłoki anodowe), np. powłoki cynkowe czy aluminiowe. Stosuje się także powłoki katodowe oraz tzw. ochronę katodową polegającą na prądowym nadaniu konstrukcji potencjału bardziej ujemnego (ok. 0,3 V). Najczęściej są jednak stosowane powłoki organiczne. Oprócz farb epoksydowych i poliestrowych coraz częściej stosuje się obecnie farby proszkowe, niezawierające rozpuszczalników organicznych.
3. Modyfikacja czynników środowiskowych polegająca na świadomej ingerencji w agresywność środowiska korozyjnego. Najczęściej sprowadza się ona do obniżenia kwasowości środowiska lub zmniejszenia stężenia substancji utleniających, zmniejszenia przewodnictwa roztworu i do obniżenia temperatury. W niektórych przypadkach można stosować dodatki do środowiska agresywnego zwane inhibitorami korozji – substancje, które wprowadzone w niewielkich ilościach, powodują znaczne zmniejszenie szybkości korozji materiału stykającego się z nim.

Literatura

- [1] Ashby M.F., Jones D.R.H. *Materiały inżynierskie. Właściwości i zastosowane*. WNT, Warszawa 1995.
- [2] Ashby M., Shercliff H., Cebon D. *Inżynieria materiałowa*. T. 1. Wydawnictwo Galaktyka Sp. z o. o., Łódź 2011.
- [3] Ashby M.F. *Dobór materiałów w projektowaniu inżynierskim*. WNT, Warszawa 1998.
- [4] Kubiński W. *Wybrane metody badania materiałów. Badania metali i stopów*. PWN, Warszawa 2016.
- [5] Dobrzański L.A., Nowosielski R. *Metody badań metali i stopów. Badanie własności fizycznych*. WNT, Warszawa 1987.
- [6] Przybyłowicz K. *Metody badania tworzyw metalicznych*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2011.
- [7] Prowans S. *Struktura stopów*. PWN, Warszawa 2000.
- [8] http://www.ara.com/Projects/SVO/popups/weld_geometry, dostęp: 17.03.2015.
- [9] <http://oregonstate.edu/instruct/engr322/Homework/AllHomework/S10/ENGR322HW7.html>, dostęp: 17.03.2015.
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ductility>, dostęp: 17.03.2015.
- [11] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2017.
- [12] Katarzyński S., Kocańda S., Zakrzewski M. *Badanie własności mechanicznych metali*. WNT, Warszawa 1969.

- [13] *Materiały niemetalowe*. Praca pod red. E. Bociagi i T. Jarugi. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013.
- [14] Błazewski S., Mikoszewski J. *Pomiary twardości metali*. WNT, Warszawa 1981.
- [15] *Metaloznawstwo i podstawy obróbki cieplnej*. Praca zbiorowa pod. red. J. Sieniawskiego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2014.
- [16] Chylińska R. *Procesy wydzieleniowe w żaroodpornym staliwie typu 30Ni–18Cr stabilizowanym dodatkami niobu i tytanu. Rozprawa doktorska*. ZUT, Szczecin 2011.
- [17] Kocańda S. *Zmęczeniowe pękanie metali*. WNT, Warszawa 1985.
- [18] Bochenek A. *Elementy mechaniki pękania. Cz. I. Podręcznik dla materiałoznawców*. Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [19] Neimitz A. *Mechanika pękania*. PWN, Warszawa 1998.
- [20] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J. *Odkształcenie i pękanie metali*. WNT, Warszawa 1999.
- [21] Weresa E., Seweryn A., Szusta J., Rak Z. *Doświadczalne badania trwałości zmęczeniowej przekładni zębatych*, <http://ein.org.pl/sites/default/files/2015-02-06.pdf>, dostęp: 25.10. 2017.
- [22] *Niszczenie materiałów podczas eksploatacji*, <http://www.pg.gda.pl/mech/kim/14> Niszczenie materiałow.pdf, dostęp: 31.10.2017.
- [23] Woźnica H. *Podstawy materiałoznawstwa*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [24] Hernas A. *Żarowytrzymałość stali i stopów. Cz. I*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [25] Kumar A.R. i in. Analysis of failed reformers tubes. *Engineering Failure Analysis* 2003, 10, 351.
- [26] Żuchowski R. Zmęczenie cieplne metali i elementów konstrukcji. *Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Monografie* 1981, 15.
- [27] Weroński A. *Zmęczenie cieplne metali*. WNT, Warszawa 1983.
- [28] *Naprężenia cieplne*. Praca zbiorowa pod red. Z. Orłosa. PWN, Warszawa 1991.
- [29] Weroński A., Hejwowski T. *Problematyka trwałości elementów pracujących przy podwyższonych temperaturach*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1993.
- [30] Piekarski B. *Odlewy ze stopów żarowytrzymałych w piecach do obróbki cieplnej*. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2012.
- [31] Grochal T., Jaśkowiec K. *Założenia projektowe urządzenia do badania zmęczenia cieplnego tworzyw metalowych*, www.tworzywa.iod.krakow.pl/ref8.pp, dostęp: 21.06.2017.
- [32] Celiński Z. *Materiałoznawstwo elektrotechniczne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [33] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Właściwości ciał stałych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009.
- [34] Hetmańczyk M. *Podstawy nauki o materiałach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [35] Blicharski M. *Inżynieria powierzchni*. WNT, Warszawa 2016.
- [36] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G. *Wstęp do tribologii i trybochemia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
- [37] Lawrowski Z. *Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- [38] Nosal S. *Tribologia. Wprowadzenie do zagadnień tarcia, zużywania i smarowania*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2012.
- [39] Baranowska J. i in. *Ćwiczenia laboratoryjne z materiałów metalicznych*. Praca zbiorowa pod red. B. Piekarskiego. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2013.

- [40] *Procesy korozyjne*. Red. K. Darowicki. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2007, <http://www.korozja.pl>, dostęp: 23.03.2017.
- [41] Surowska B. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002.
- [42] Baszkiewicz J., Kamiński M. *Podstawy korozji materiałów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2009.
- [43] Wranglen G. *Podstawy korozji i ochrony metali*. WNT, Warszawa 1985.
- [44] https://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular_corrosion, dostęp: 23.09.2017.
- [45] https://en.wikipedia.org/wiki/Pitting_corrosion, dostęp: 23.09.2017.
- [46] <http://met-tech.com/images/preheater-tube-failure-4.jpg>, dostęp: 23.11.2017.
- [47] <http://www.nskeurope.pl/korozja-cierna>, dostęp: 23.11.2017.
- [48] Adamski M. Kawitacja – lekceważone zjawisko. *Rynek Instalacyjny* 2009, 11, 1.
- [49] <http://www.rainandgutters.com/2015/10/06/galvanic-corrosion-what-you-need-to-know/>, dostęp: 23.11.2017.
- [50] <http://www.materialsperformance.com/.../a-closer-look-at-microbiologic...>, dostęp: 23.11.2017.

Główna wartość człowieka polega wszakże na sposobie traktowania i opanowywania materiału.

5. KSZTAŁTOWANIE WYROBÓW

Celem procesu kształtowania jest otrzymanie wyrobu o wymaganym kształcie i wymaganych wymiarach oraz właściwościach [1]. Materiał, począwszy od jego syntezy aż do nadania mu wymaganej postaci wyrobu i pożądanych właściwości, jest poddawany różnym oddziaływaniom: mechanicznym, cieplnym, chemicznym i innym. Techniki jego wytwarzania (patrz rys. 1.45) można podzielić na trzy grupy ze względu na osiągnięte zmiany kształtu i właściwości obrabianego materiału [2]:

1. Techniki kształtowania pierwotnego – formujące materiał w wyrób o niemal końcowym kształcie i rozmiarach. Umożliwiają one dużą ingerencję w mikrostrukturę materiału. Należą do nich: odlewnictwo, przeróbka plastyczna, technologia spieków oraz techniki specjalne, stosowane głównie w produkcji kompozytów.
2. Techniki pozwalające nadać materiałowi dokładny kształt zaprojektowanego wyrobu, lecz niewywołujące zmian mikrostruktury i właściwości materiału, a przynajmniej nie w sposób zamierzony. Należą do nich procesy usuwania nadmiaru materiału technikami kształtowania ubytkowego (np. poprzez toczenie czy frezowanie) oraz techniki kształtowania przyrostowego.
3. Techniki stosowane po kształtowaniu pierwotnym lub ubytkowym – techniki ulepszające. Kształt wyrobu nie ulega wówczas zmianie. Zostaje natomiast przebudowana mikrostruktura i są zmienione właściwości materiału w całej objętości wyrobu bądź tylko w jego warstwie wierzchniej. Cel jest osiągnięty w wyniku zabiegów obróbki cieplnej lub cieplno-chemicznej materiału oraz innych zabiegów specjalnych.

Można też zaproponować nieco inną klasyfikację technik kształtowania wyrobów [3], w której wyróżnia się:

1. Kształtowanie formujące. Odbywa się ono przez wytwarzanie wyrobów z ciekłego metalu za pomocą różnych metod odlewania lub technologii metalurgii proszków metali, z wykorzystaniem sposobów ich formowania i spiekania.
2. Kształtowanie plastyczne – technika, za pomocą której poprzez plastyczne odkształcanie materiału osiąga się wymagane cechy geometryczne wyrobu i mikrostrukturę.
3. Kształtowanie ubytkowe – polega na usuwaniu (ubytku) części materiału z kształtowanej przygotówki, m.in. poprzez skrawanie (obróbkę skrawaniem), ściernie (obróbkę ścierną) czy erodowanie (obróbkę erozyjną).
4. Kształtowanie przyrostowe – techniki służące do szybkiego projektowania i wytwarzania modeli fizycznych oraz prototypów produktów otrzymywanych zazwyczaj w wyniku przyrostowego nakładania warstw materiału na podstawie 3D modeli wirtualnych.

5. Kształtowanie przez łączenie – polega na łączeniu różnych części składowych wyrobu w sposób nierozłączny lub składaniu w sposób rozłączny za pomocą montażu.

W ostatnich latach – praktycznie we wszystkich podstawowych rodzajach kształtowania wyrobów – techniki wytwarzania charakteryzowały się nieustannym rozwojem. Znalazło to wymierny wyraz, z jednej strony, w zwiększającej się liczbie sposobów (metod) czy ich odmian w poszczególnych rodzajach kształtowania, z drugiej zaś strony – w poszukiwaniu efektywniejszych rozwiązań zmierzających do zwiększania produktywności stosowanych urządzeń, a przede wszystkim do dostosowywania maszyn o optymalnej proporcji cena/ wydajność do różnych zadań wytwórczych [2].

Materiały należące do poszczególnych rodzin: metali, ceramik, polimerów charakteryzują się zbliżonymi właściwościami. Proces ich kształtowania zależy w dużym stopniu od ich właściwości. Dlatego podstawowe procesy kształtowania wyrobów można opisać w odniesieniu do danej rodziny materiałów (tab. 5.1). W tym podziale wyodrębniono procesy kształtowania przyrostowego ze względu na ich innowacyjny charakter.

Tabela 5.1. Typowe procesy kształtowania wyrobów z różnych materiałów

Wyroby	Procesy
Metalowe	1. Odlewanie. 2. Przeróbka plastyczna. 3. Obróbka skrawaniem. 4. Spajanie. 5. Metalurgia proszków
Polimerowe	Termoplastyczne
	1. Wtryskiwanie. 2. Wyciskanie. 3. Rozdmuchiwanie
	Termoutwardzalne
	1. Prasowanie. 2. Właczanie do formy
Ceramiczne	1. Odlewanie z gęstwy. 2. Zagęszczanie i spiekanie uzyskanej kształtki
Kompozytowe	1. Prasowanie 2. Odlewanie. 3. Przeróbka plastyczna. 4. Spajanie. 5. Metalurgia proszków
Metalowe, polimerowe, ceramiczne	Kształtowanie przyrostowe

5.1. Wyroby metalowe

5.1.1. Odlewanie

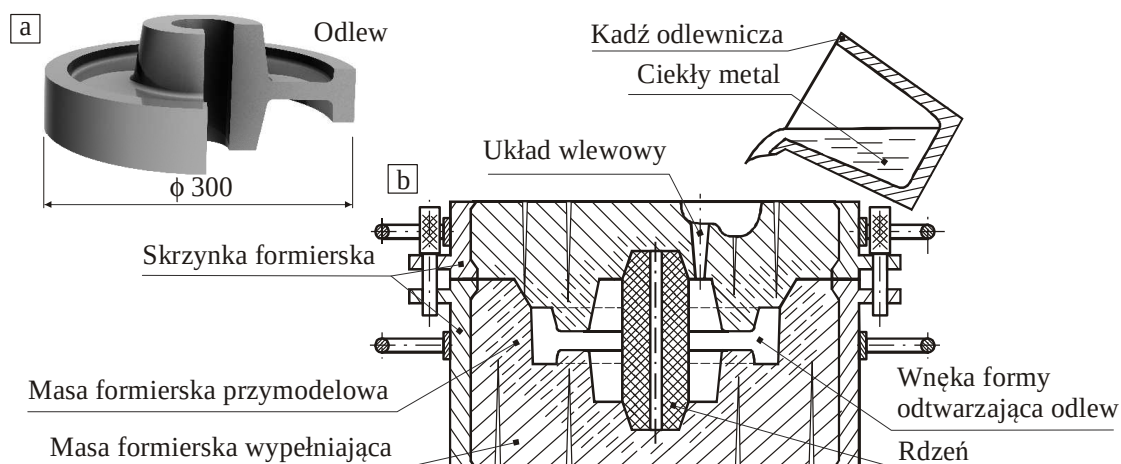
Jest to metoda wytwarzania wyrobów poprzez odlewanie ciekłego metalu do formy odlewniczej (tab. 5.2). Ze względu na swoją wszechstronność i względnie niski koszt jest powszechnie stosowaną techniką do wytwarzania wyrobów metalowych dla wszystkich gałęzi przemysłu [4–7].

Odlewanie do formy piaskowej. Większość odlewów wykonywana jest grawitacyjnie w formach piaskowych (rys. 5.1). Ta metoda odlewania pozwala na otrzymywanie odlewów o różnej dokładności wymiarowej i gładkości powierzchni. Forma jest wykonana z masy formierskiej, której głównymi składnikami są kwarcowy piasek formierski i materiał wiążący pochodzenia organicznego lub nieorganicznego. Jej wykonanie wymaga przygotowania:

oprzyrządowania odlewniczego (zespołu elementów obejmującego głównie: model, rdzennicę, model układu wlewowego oraz płytę modelową), masy formierskiej i rdzeniowej o odpowiednich właściwościach oraz posiadania odpowiedniego rozmiaru i wielkości skrzynki formierskiej. Wnęka formy odtwarzająca kształt zewnętrzny odlewu wykonywana jest z użyciem modelu. Rdzeń (wykonywany w rdzennicy) odtwarza z reguły wewnętrzne kształty odlewu. Formy i rdzenie wykonuje się zarówno ręcznie, jak i maszynowo.

Tabela 5.2. Najczęściej stosowane metody wytwarzania odlewów [4–8]

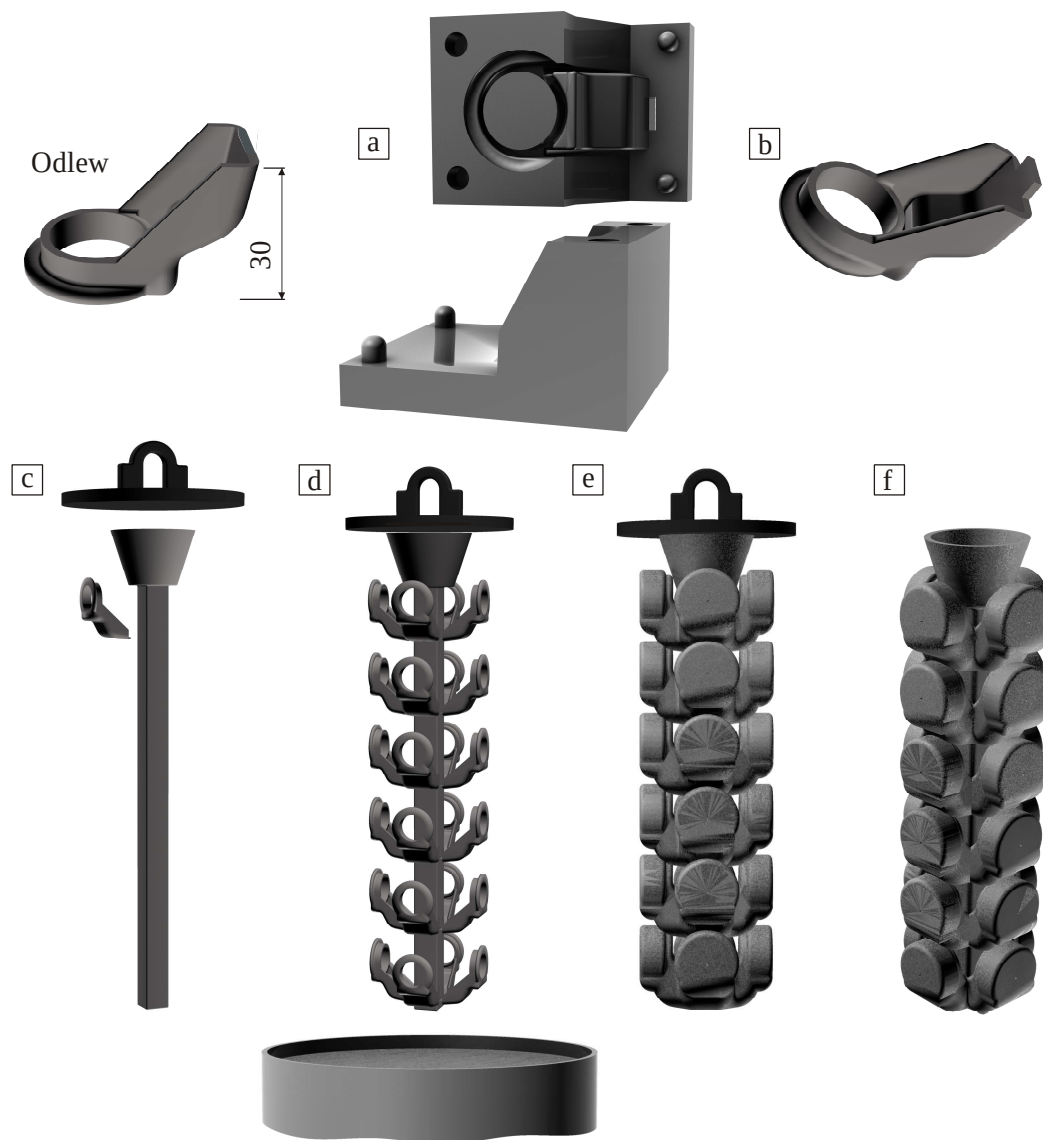
Zalewanie formy ciekłym metalem	Z użyciem formy odlewniczej	
	jednorazowej	trwałej
	metoda odlewania	
Grawitacyjne	odlewanie do formy: – piaskowej – skorupowej – precyzyjnej – pełnej (model zgazowywany) – próżniowej	odlewanie kokilowe odlewanie ciągłe
Niskociśnieniowe	odlewanie do formy: – piaskowej – pełnej (model zgazowywany)	odlewanie: – niskociśnieniowe – z przeciw ciśnieniem – próżniowo-ciśnieniowe
Wysokociśnieniowe		odlewanie: – klasyczne ciśnieniowe: z gorącą komorą prasowania, z zimną komorą prasowania – tiksotropowe – prasowanie w stanie ciekłym
Odśrodkowe		odlewanie: – odśrodkowe właściwe – półodśrodkowe – pod ciśnieniem odśrodkowym



Rys. 5.1.1. Wykonanie żeliwnego koła pasowego w formie piaskowej [8]: a) kształt elementu odlewanego (rysunek w 3D, półwidok/ półprzekrój), b) przekrój przez formę dzieloną

Odlewanie do form piaskowych ma wiele wariantów – zarówno ze względu na sposób formowania (formowanie z modelu niedzielnego i dzielonego, z obieraniem, wzornikowe itd.), jak i ze względu na stosowane masy formierskie (formowanie w masach klasycznych, sypkich i ciekłych masach samoutwardzalnych) [4].

Odlewanie do formy precyzyjnej. Spośród metod odlewania grawitacyjnego należy wskazać też tę metodę (rys. 5.1.2) – historycznie jedną z najstarszych metod odlewania.



Rys. 5.1.2. Odlewanie zawieszki w formie precyzyjnej [8]: a) matryca do wykonania modelu woskowego, b) model woskowy z elementem odwzorowującym kształt wlewu doprowadzającego, c) budowanie zestawu modelowego – mocowanie modeli i zaczepu transportowego do modelu układu wlewowego, d) złożony zestaw modelowy nad zbiornikiem z ciekłą masą ceramiczną, e) forma ceramiczna wytworzona na powierzchni zestawu modelowego, f) forma gotowa do zalania ciekłym metalem

Obecnie wytwarzanie odlewów w formach precyzyjnych pozwala na zapewnienie im największej dokładności wymiarowej i gładkości powierzchni w całej rodzinie wyrobów odlanych. Przeciętnie przyjmuje się minimalną odchyłkę wymiarową wynoszącą $\pm 0,1$ mm,

a nawet $\pm 0,005$ mm. Chropowatość powierzchni surowej odlewu odpowiada chropowatości powierzchni uzyskanej po obróbce mechanicznej. Proces wytwarzania odlewów obejmuje:

1. Wykonanie modelu odlewu (np. zawieszki – rys. 5.1.2); służy do tego matryca metalowa (rys. 5.1.2a–c), do której wtryskuje się mieszaninę woskową w temperaturze 45–55°C. Jako materiał na modele i układy wlewowe wykorzystuje się mieszaniny niskotopliwe, najczęściej wosku syntetycznego i naturalnego, ale też stopy metali o niskiej temperaturze topnienia.
2. Wykonanie zestawu modelowego (rys. 5.1.2c, d); połączenie modeli z wlewem głównym układu wlewowego poprzez zgrzewanie lutownicą o płaskim ostrzu lub specjalnym przyrządem elektrycznym. Układ wlewowy wykonuje się tą samą technologią co modele. Zestaw modelowy uzupełnia się o zaczep transportowy (rys. 5.1.2c).
3. Wykonanie formy ceramicznej (rys. 5.1.2e); zestaw modelowy jest zanurzany kilkakrotnie (rys. 5.1.2d) w ciekłej masie ceramicznej (osnowę masy stanowi materiał drobnoziarnisty, tj. mulit czy cyrkonit; spoiwo to najczęściej krzemian etylu), by otrzymać niedzieloną, wielowarstwową formę, o grubości ścianki w granicach od 4 do 8 mm. Każdą kolejną warstwę o grubości ok. 0,15–1 mm obsypuje się ceramicznym materiałem ziarnistym (np. piaskiem kwarcowym) i utwardza poprzez suszenie na powietrzu. Następnie z formy wytapia się modele i układ wlewowy w autoklawie z przegrzaną parą wodną o temperaturze 135–165°C; na końcu wypraża się ją w temperaturze 850–1100°C.

4. Zalanie formy (rys. 5.1.2f) ciekłym metalem.

5. Rozkruszenie formy, odcięcie odlewów od układu wlewowego i ich obróbkę końcową.

Odlewy precyzyjne można też wykonywać metodą Shawa lub w formie gipsowej [4–9].

Odlewanie do form trwałych (form metalowych wielokrotnego użytku) jest realizowane przede wszystkim metodami [4–8]:

- odlewania kokilowego (rys. 5.1.3);
- odlewania niskociśnieniowego (rys. 5.1.4);
- odlewania ciągłego (rys. 5.1.5);
- odlewania ciśnieniowego (rys. 5.1.6);
- odlewania odśrodkowego (rys. 5.1.7).

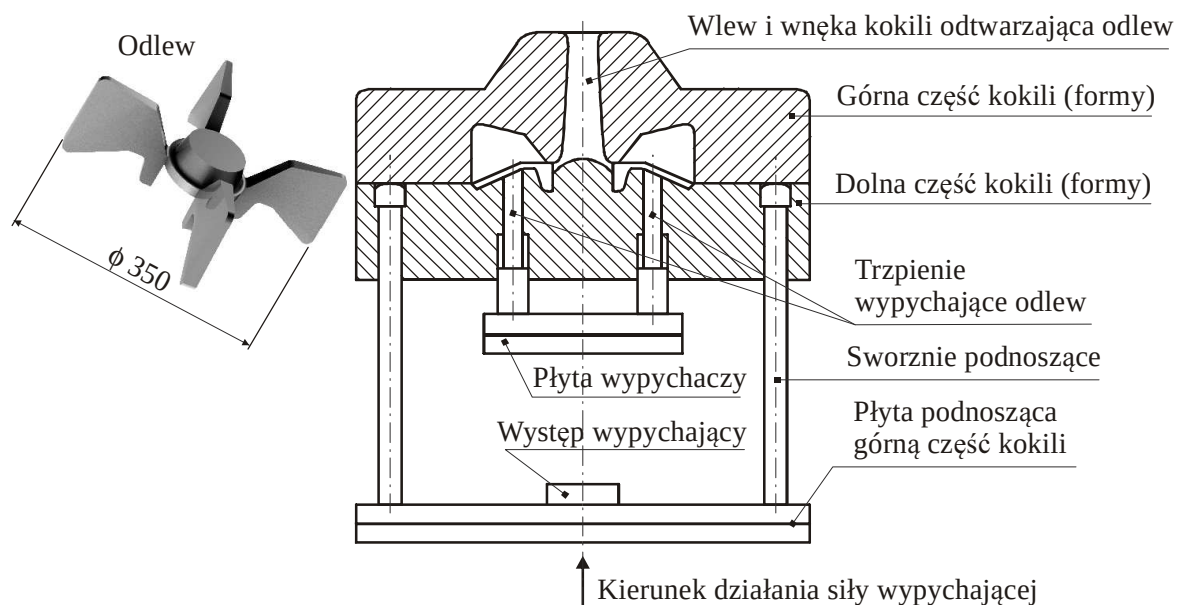
Odlewanie kokilowe (rys. 5.1.3). Jest to wypełnianie ciekłym metalem formy metalowej (kokili) pod działaniem siły grawitacji, przy ewentualnym zastosowaniu rdzeni metalowych lub piaskowych. Forma jest częścią urządzenia, które pozwala na realizację w sposób zmechanizowany następujących operacji: zwierania poszczególnych części formy, usuwania rdzeni, chłodzenia formy i usuwania z niej odlewów. Takie urządzenie nazywa się kokilarką.

Zaletami odlewania kokilowego, w porównaniu z odlewaniem w formach piaskowych, są między innymi [4]:

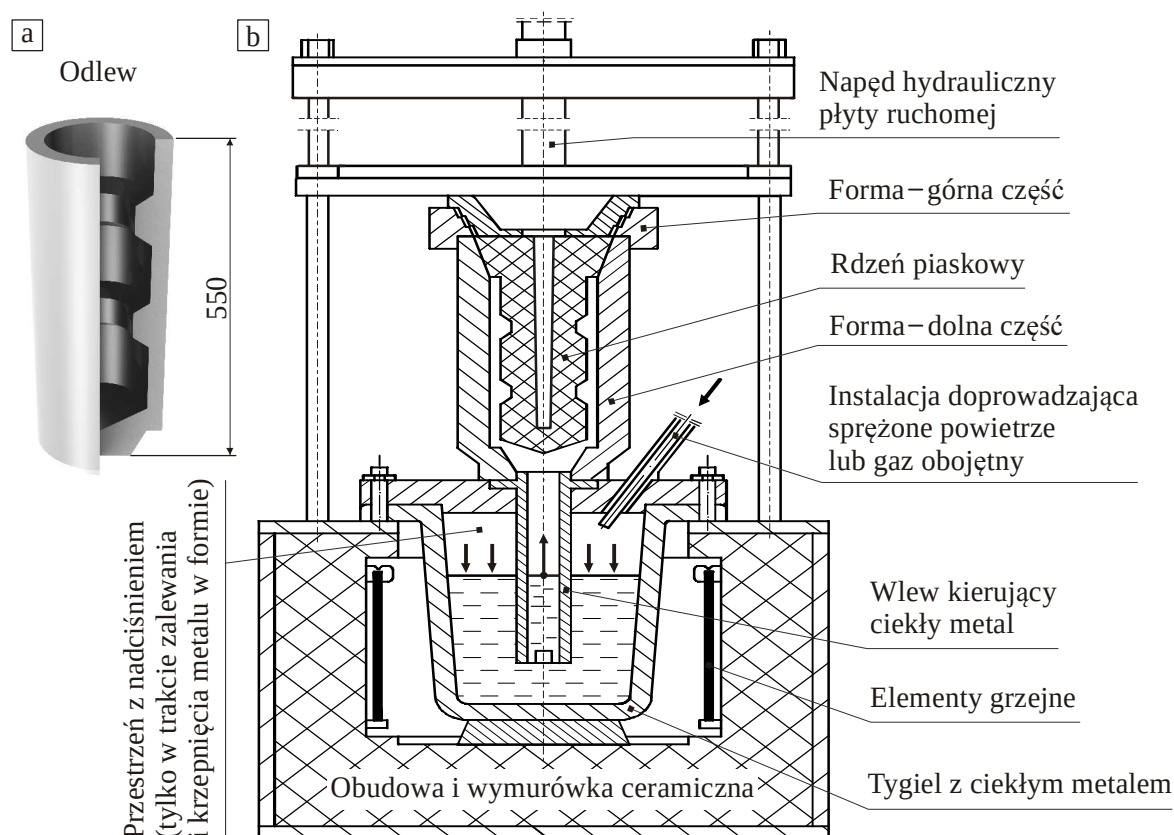
- większa dokładność wymiarowa odlewów oraz mniejsza chropowatość powierzchni, umożliwiającą zmniejszenie naddatków na obróbkę skrawaniem lub ich uniknięcie;
- bardziej drobnoziarnista struktura odlewu, a więc polepszenie jego właściwości fizycznych i mechanicznych.

Odlewanie niskociśnieniowe (rys. 5.1.4). Zwane jest również odlewaniem pod niskim ciśnieniem – polega na zapełnieniu formy metalem wlewany z tygla pieca podgrzewczego, wewnątrz którego panuje niewielkie nadciśnienie gazu w granicach 0,10–0,17 MPa. Wskutek

parcia wywieranego przez gaz na powierzchnię ciekłego stopu następuje jego przepływ do wnęki formy znajdującej się nad piecem podgrzewczym. Metal doprowadzony do formy krzepnie w warunkach zwiększonego ciśnienia. Ta metoda odlewania ma podobne zalety jak odlewanie kokilowe.

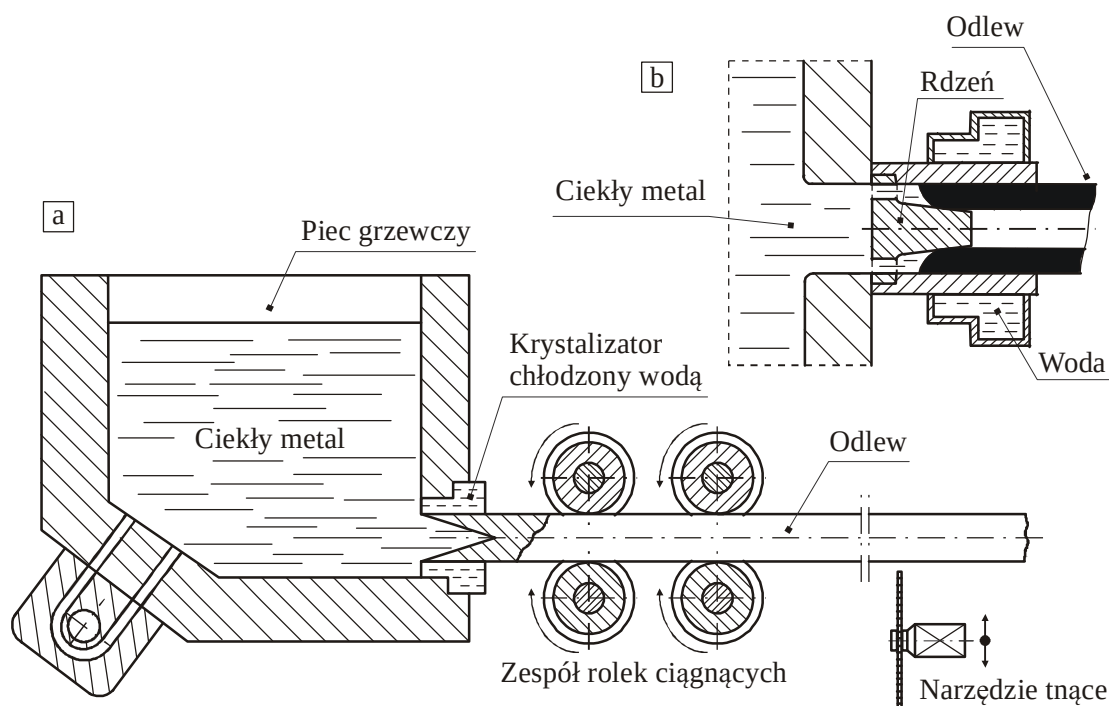


Rys. 5.1.3. Odlewanie kokilowe wirnika [8]. Kokila z podziałem po linii krzywej; przedstawiono sposób otwierania kokili i wypychania odlewu



Rys. 5.1.4. Odlewanie osłony w maszynie niskociśnieniowej [8]: a) odlew osłony, b) schemat maszyny i formy dla wykonania odlewu

Odlewanie ciągłe (rys. 5.1.5). Jest to grawitacyjne wypełnianie ciekłym metalem intensywnie chłodzonej formy (krystalizatora), przy równoczesnym usuwaniu z niej zakrzepłego odlewu. Krystalizator o odpowiednio zaprojektowanym kształcie wewnętrznym pozwala na wykonanie odlewu o różnych przekrojach, na przykład prętów czy rury (rys. 5.1.5a, b), a także blach o stałym przekroju. W tej metodzie stosowane jest też pojęcie odlewania półciągłego. Jest ono oparte na podobnej zasadzie, jednak wytwarzany odlew charakteryzuje się ograniczoną długością (przerywane wlewanie), dzięki czemu nie ma potrzeby jego okresowego przecinania, jak w przypadku odlewania ciągłego. Najczęściej spotykanym w odlewniach rozwiązaniem jest odlewanie ciągłe w układzie poziomym (rys. 5.1.5), ale stosuje się też urządzenia do odlewania w układzie pionowym [5, 6].



Rys. 5.1.5. Odlewanie ciągłe w układzie poziomym [8]: a) pręta, b) rury z użyciem rdzenia metalowego zamontowanego w osi krystalizatora

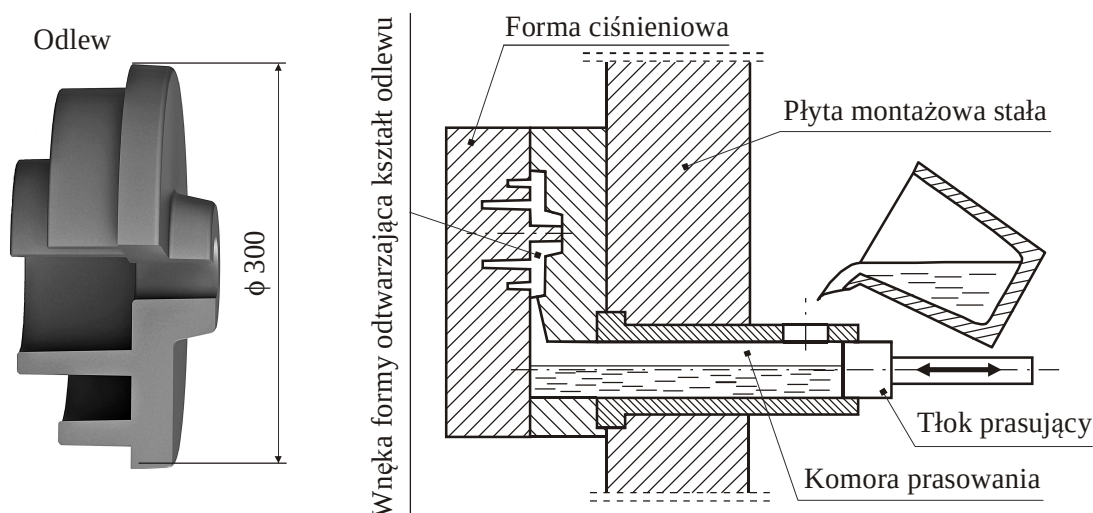
Odlewanie ciśnieniowe (rys. 5.1.6). Jest to wywieranie na ciekły metal doprowadzany do wnętrza komory prasowania (formy ciśnieniowej) wysokiego ciśnienia – od 2 do 300 MPa. Wielkość pola sił działających na metal w czasie kształtowania odlewu, wyrażona za pomocą ciśnienia, może być zmienna w czasie wypełniania formy i krzepnięcia metalu [5, 6]. Z technologicznego punktu widzenia odlewanie ciśnieniowe dzieli się na:

- odlewanie z użyciem maszyny ciśnieniowej gorącomorowej – komora prasowania jest zanurzona w tyglu z ciekłym metalem;
- odlewanie z użyciem maszyny ciśnieniowej zimnokomorowej (rys. 5.1.6) – komora prasowania znajduje się poza zbiornikiem z ciekłym metalem. Te maszyny, ze względu na swoje zalety, w odniesieniu do innych typów maszyn, są aktualnie najczęściej stosowane [6].

Technologia odlewania pod ciśnieniem pozwala osiągnąć [5, 6]:

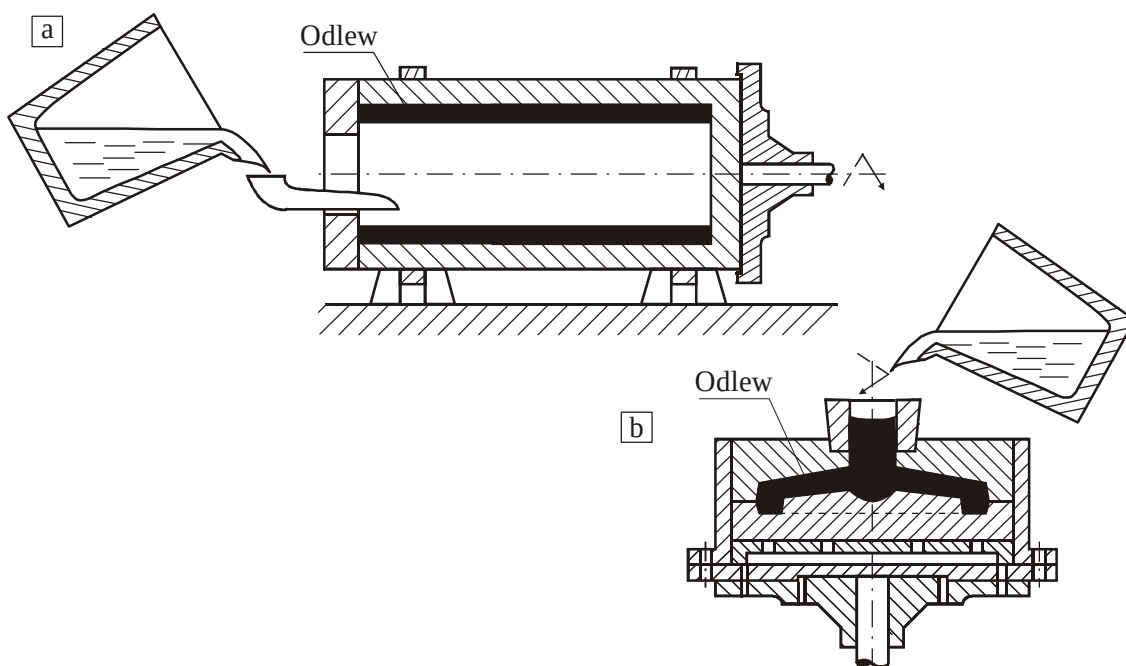
- znaczną wydajność, wynoszącą do 10 napełnień formy na minutę;
- duży uzysk metalu (nawet do 95% przy odlewaniu w maszynach gorącomorowych);

- dużą dokładność i stabilizację wymiarową odlewów oraz precyzyjne odwzorowanie ich kształtu;
- lepsze właściwości fizyczne i mechaniczne – podobnie jak w innych rodzajach form odlewniczych metalowych – jako wynik uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury odlewu.



Rys. 5.1.6. Odlewanie pokrywy w maszynie ciśnieniowej z zimną poziomą komorą prasowania [8]

Odlewanie odśrodkowe. Jest to wypełnianie ciekłym metalem formy (formy wirującej) przy wykorzystaniu siły odśrodkowej i siły grawitacji w procesie kształtowania i krzepnięcia odlewu (rys. 5.1.7).



Rys. 5.1.7. Odlewanie odśrodkowe [8]: a) właściwe, o poziomej osi wirowania formy; odlewanie rury, b) półodśrodkowe; odlewanie tarczy

Rozróżnia się trzy metody odlewania odśrodkowego [5, 6]:

- odlewanie odśrodkowe właściwe – oś odlewu pokrywa się z osią wirowania formy (rys. 5.1.7a), przy czym zewnętrzna powierzchnia odlewu przyjmuje kształt wnęki formy, a powierzchnia wewnętrzna jest powierzchnią swobodną (izobaryczną) powstałą w czasie wirowania;
- odlewanie półodśrodkowe – oś odlewu pokrywa się z osią wirowania formy (rys. 5.1.7b), a powierzchnia odlewu jest odtwarzana przez wnękę formy i ewentualnie rdzenie;
- odlewanie pod ciśnieniem odśrodkowym – wlew główny znajduje się w osi wirowania, a ciśnienie od siły odśrodkowej włacza ciekły metal do wnęk formy rozłożonych wokół wlewu głównego.

Odlewanie odśrodkowe, w porównaniu z odlewaniem grawitacyjnym, ma liczne zalety analogiczne do zalet odlewania kokilowego (zresztą częściowo z tych samych powodów), czyli szybsze odprowadzanie ciepła przez formę metalową oraz przez jej wirowanie. Są to między innymi: wzrost właściwości mechanicznych odlewów, zwiększenie ich uzysku i wskaźników wydajności. Odlewanie to powoduje także ograniczenie: wad (skurczowych, gazowych, wtrąceń niemetalowych), wielkości układu wlewowego, prac formierskich i rdzeniarskich [5, 6].

Każda z metod wytwarzania odlewów służy do ich wykonywania jedynie w pewnym zakresie. Stosując niektóre metody, łatwiej można spełnić wymagania stawiane odlewom, przy innych metodach jest to trudniejsze, albo nawet w ogóle niemożliwe. Jednocześnie należy pamiętać, że zwiększanie wymagań co do jakości odlewu prowadzi do wzrostu kosztów wytwarzania (ta zależność zbliżona jest do zależności wykładniczej) [4].

Ograniczeń w zastosowaniu danej metody odlewania należy szukać w [4–10]:

- rodzaju stopu odlewniczego (tab. 5.3);
- masie odlewu, jego wymiarach i minimalnej grubości ścianki odlewu;
- wymaganej dokładności wymiarowej i chropowatości powierzchni surowej;
- ekonomicznej wielkości serii.

Tabela 5.3. Możliwości wykonywania odlewów z określonych stopów różnymi metodami [8]

Metoda odlewania	Stop odlewniczy
Do formy piaskowej	wszystkie stopy, z wyjątkiem stopów Zr i Ti
Do formy precyzyjnej	wszystkie stopy
Odlewanie odśrodkowe	
Odlewanie ciągłe	
Odlewanie kokilowe	stopy Cu, Al, Mg, rzadziej stopy Zn, Sn, Pb oraz Fe (przede wszystkim żeliwo)
Odlewanie niskociśnieniowe i ciśnieniowe	stopy Al, Zn, Mg, rzadziej stopy Cu oraz stopy Sn i Pb

Przy produkcji jednostkowej najtańszą metodą jest wykonanie odlewu w formie piaskowej, chociaż w tym wypadku, ze względu na wymagania wymiarowe, będzie konieczna obróbka mechaniczna wybranych powierzchni. Przy produkcji seryjnej i masowej odlewanie do form trwałych będzie zdecydowanie tańsze. Pomimo droższego oprzyrządowania wzrośnie wydajność i będzie można ograniczyć obróbkę skrawaniem ze względu na większą dokładność wymiarową i gładkość powierzchni surowego odlewu.

5.1.2. Przeróbka plastyczna

Jest to proces prowadzony dla osiągnięcia założonego kształtu i wymiarów pasma, zachodzący pod wpływem przyłożenia zewnętrznych sił odkształcających, wywołujących w metalu określone naprężenia, powodujące przejście metalu w stan plastyczny, jednakże bez zmiany jego gęstości i naruszenia spójności [11, 12].

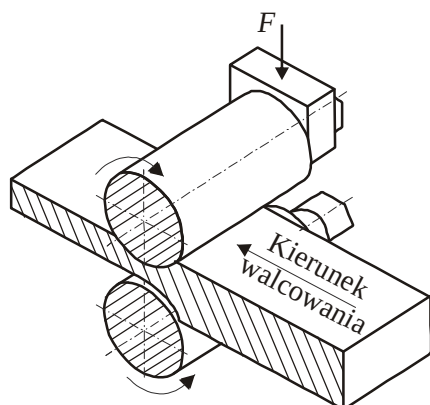
Wykonanie wyrobów (półwyrobów) metodami przeróbki plastycznej pozwala nadać im nie tylko odpowiedni kształt, ale również wpływa na ich właściwości użytkowe. Uogólniając, zależą one od [10–12]:

- rodzaju przerabianego materiału;
- technologii i warunków reologicznych prowadzonego procesu plastycznego kształtowania;
- zabiegów cieplno-plastycznych, prowadzonych podczas procesu przeróbki plastycznej oraz bezpośrednio po nim;
- wykończania wyrobów gotowych.

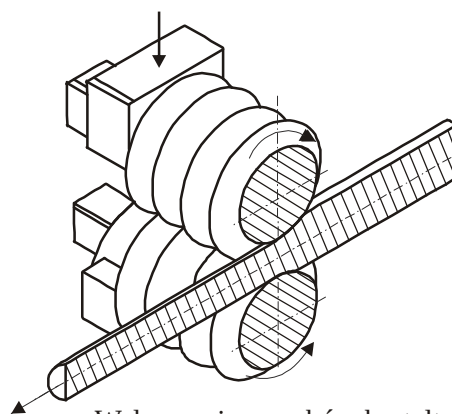
Według rodzaju maszyn do przeróbki plastycznej (sposobu wywierania nacisku na obrabiany materiał), ich budowy oraz kształtu narzędzi roboczych, bezpośrednio wykonujących operację odkształcenia plastycznego, rozróżnia się cztery główne grupy technologicznych procesów przeróbki plastycznej [11]: walcowanie (rys. 5.1.8 i 5.1.9), kucie (rys. 5.1.10 i 5.1.11), ciągnięcie (rys. 5.1.12), tłoczenie (rys. 5.1.13–5.1.15).

Walcowanie. Jest to kształtowanie metalu (półwyrobów), polegające na zgniataniu pomiędzy obracającymi się walcami lub przesuwającymi się szczękami. Podstawową maszyną do walcowania jest walcarka. Ze względu na rodzaj ruchu walcowanego materiału, kształt i ustawienie walców, rozróżnia się:

1. **Walcowanie wzdłużne na gorąco lub na zimno** (rys. 5.1.8), w którym materiał wykonuje ruch postępowy, a walce o osiach wzajemnie równoległych obracają się w kierunkach przeciwnych. W tym procesie otrzymuje się głównie blachy, taśmy, pręty i kształtowniki.
2. **Walcowanie poprzeczne na gorąco lub na zimno** (lub poprzeczno-klinowe – rys. 5.1.9a), w którym materiał wykonuje ruch obrotowy, a walce o osiach równoległych obracają się w zgodnym kierunku. W tym procesie wykonuje się: śruby, wkręty i koła zębate.
3. **Walcowanie skośne na gorąco** (rys. 5.1.19b), w którym materiał wykonuje ruch postępowo-obrotowy, a walce o osiach wzajemnie skośnych obracają się w zgodnych kierunkach. W tym procesie wytwarza się tuleje rurowe, kule itp.

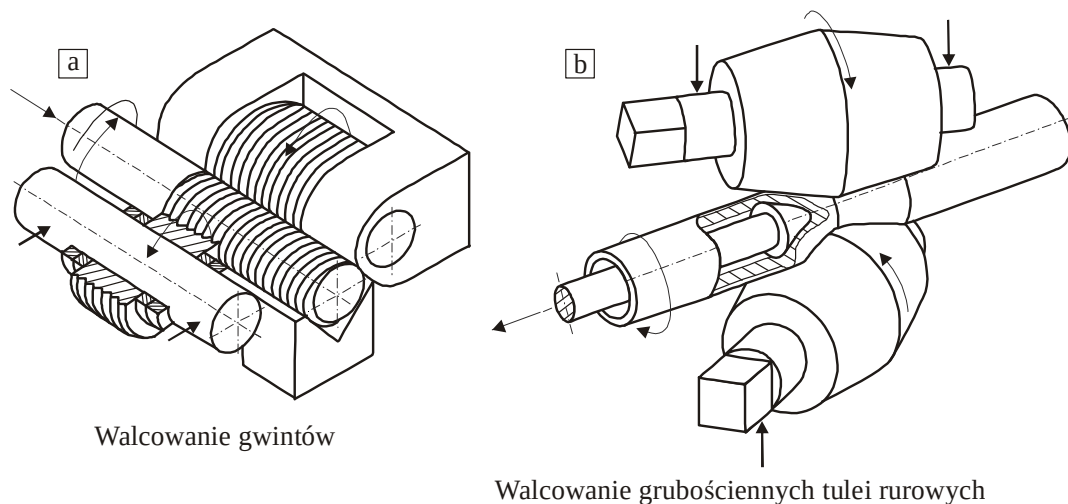


Walcowanie wyrobów płaskich



Walcowanie wyrobów kształtowych

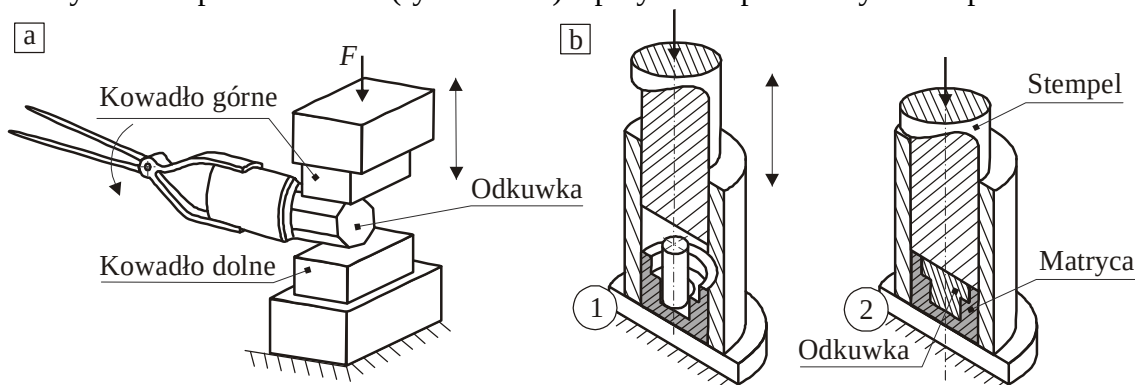
Rys. 5.1.8. Schematy procesu walcowania wzdłużnego; wg [13, 14]



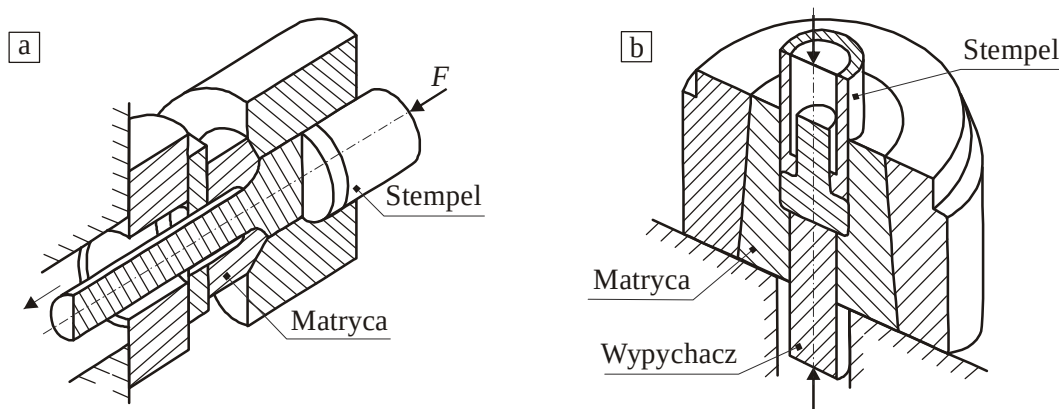
Rys. 5.1.9. Schematy procesu walcowania; wg [13, 14]: a) walcowanie poprzeczne, b) walcowanie skośne

Kucie. Jest to kształtowanie metalu (półwyrobów) na gorąco pod wpływem uderzenia lub nacisku narzędzia roboczego. Ze względu na charakter ruchu roboczego narzędzia odkształcającego maszyny kuźnicze dzielą się na: młoty, prasy i walcarki kuźnicze. Z uwagi na kształt narzędzi roboczych, i związane z tym ograniczenie swobody płynięcia materiału w obszarze odkształcenia, procesy kucia dzieli się na:

1. Kucie swobodne (rys. 5.1.10a), w którym metal kształtuje się między równoległymi kowadłami (płaskimi lub kształtowymi), nieodpowiadającymi założonemu kształtowi kutego wyrobu, lecz częściowo ograniczającymi swobodne płynięcie w kierunku prostopadłym do kierunku narzędzia roboczego.
2. Kucie matrycowe (rys. 5.1.10b), w którym metal kształtuje się między matrycami (otwartymi lub zamkniętymi) o wykrojach odpowiadających kształtowanej przedkuwce lub odkuwce, jednakże całkowicie ograniczającej jego płynięcie poprzeczne, które ma dodatkowo zapewnić ich pełne i prawidłowe wypełnienie.
3. Wyciskanie (rys. 5.1.11), w którym kształtowanie polega na wypływie metalu poddanego ścisnaniu w zamkniętej przestrzeni pojemnika, będącego pod działaniem stempla roboczego, przez oczko matrycy o kształcie ściśle odpowiadającym przekrojowi poprzecznemu wyrobu. Ze względu na kierunek płynięcia metalu względem ruchu stempla, rozróżnia się:
 - wyciskanie współbieżne (rys. 5.1.11a) – płynięcie metalu zgodne z ruchem stempla;
 - wyciskanie przeciwbieżne (rys. 5.1.11b) – przy ruchu przeciwnym stempla.

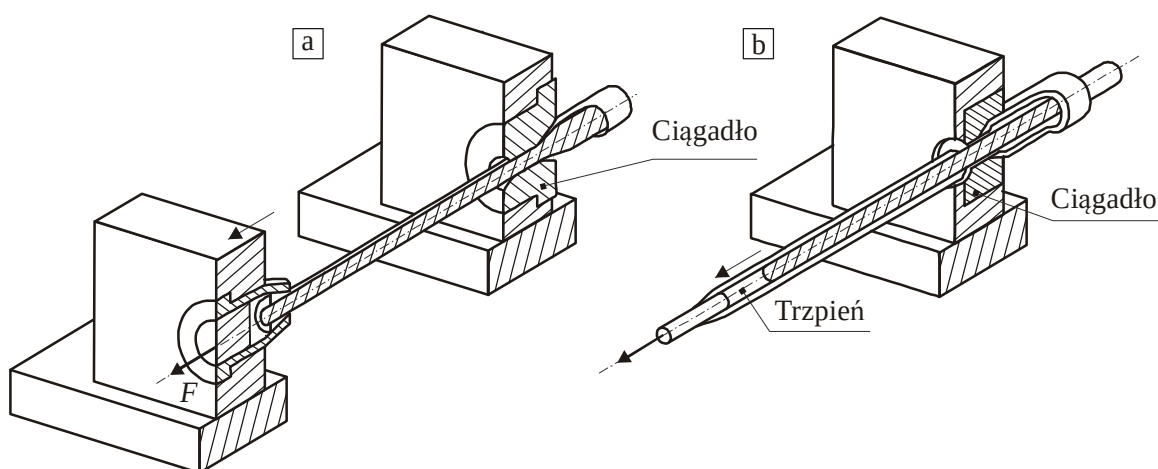


Rys. 5.1.10. Schematy procesu kucia; wg [13, 14]: a) swobodnego; b) matrycowego: 1 – na początku procesu, 2 – po kuciu



Rys. 5.1.11. Schematy procesu wyciskania; wg [13, 14]: a) współbieżnego; b) przeciwbieżnego

Ciągnienie (rys. 5.1.12). Jest to kształtowanie metalu (półwyrobów) na ogół na zimno, w którym odkształcenie plastyczne następuje w wyniku działania osiowej siły ciągnącej, wywieranej przez ciągarkę, i obwodowych sił ściskających wywieranych przez ciągadło o kształcie oczka odpowiadającego profilowi wytwarzanego wyrobu pełnego (rys. 5.1.12a) lub wyrobu z otworem (rys. 5.1.12b).

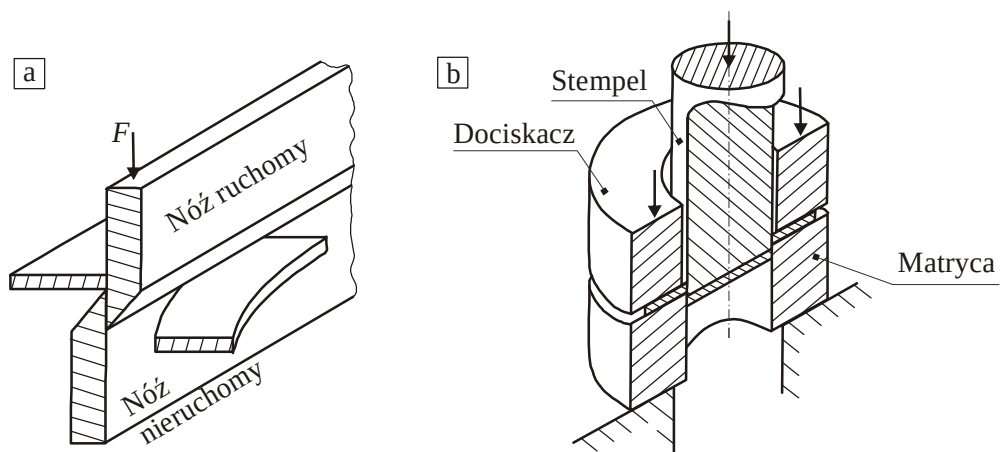


Rys. 5.1.12. Schematy procesu ciągnienia; wg [13, 14]: a) wyrobu pełnego (pręta); b) wyrobu z otworem (rury)

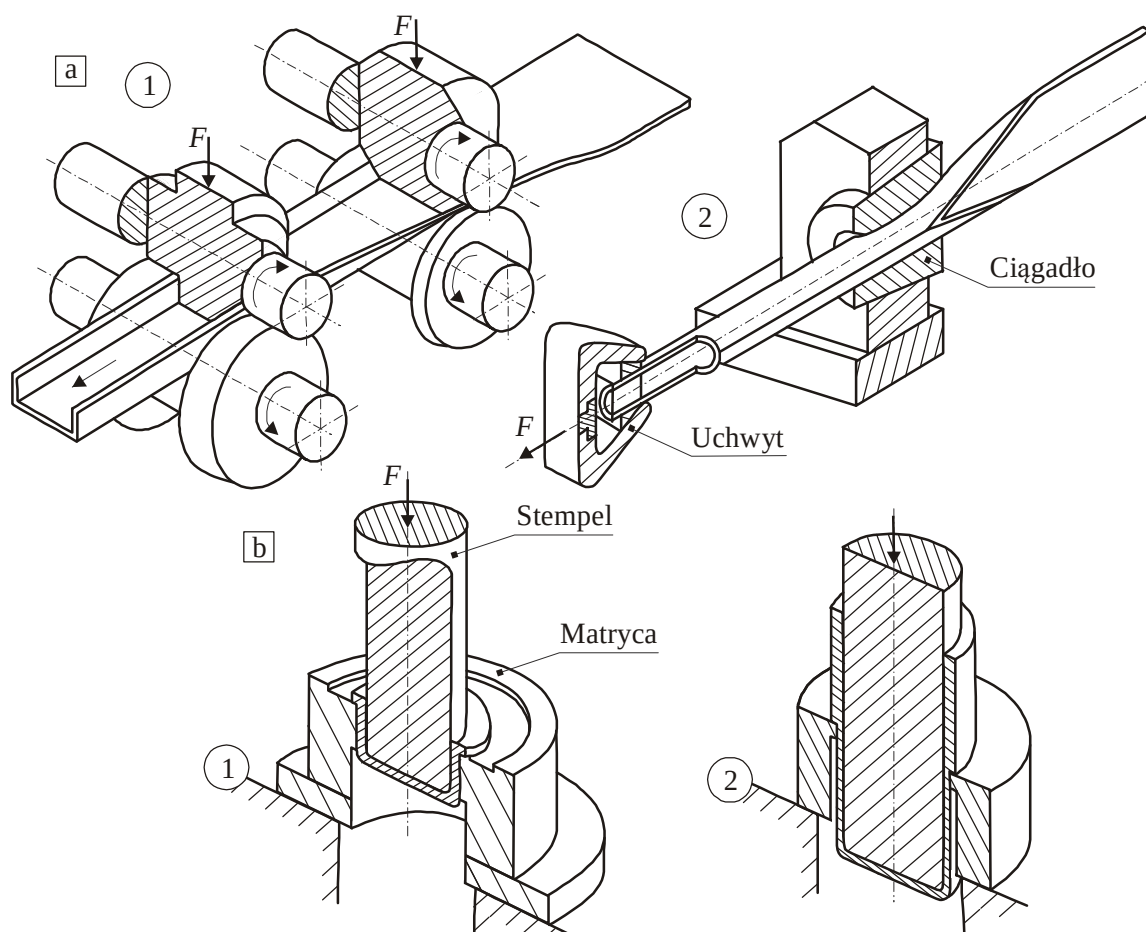
Tłoczenie. Jest to kształtowanie metalu (sposoby przeróbki plastycznej blach, taśm i folii), głównie na zimno, w przestrzenne wyroby typu: powłoki blaszane (foremki), kształtowniki gięte otwarte lub ze szwem i inne. Cel ten osiąga się, stosując operacje tłoczenia:

- z naruszeniem spójności materiału, tzn.: z cięciem pasm, taśm i blach (rys. 5.1.13);
- bez naruszania spójności materiału (rys. 5.1.14 i 5.1.15).

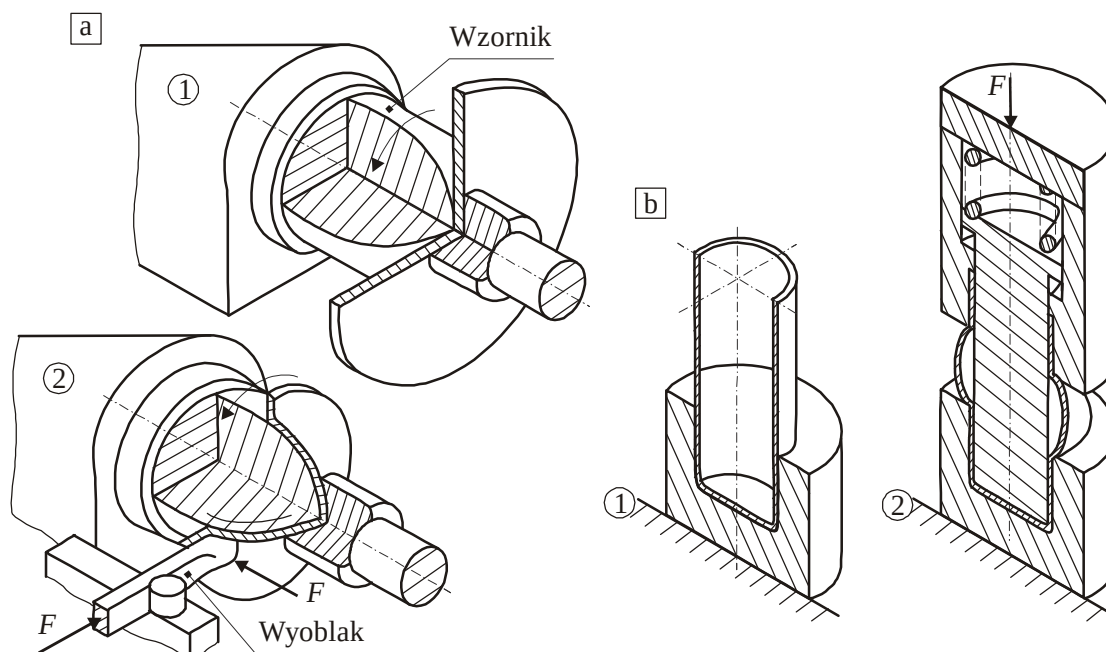
Proces tłoczenia obejmuje zespół wszystkich podstawowych czynności tłoczenia wykonywanych na jednym przedmiocie. Natomiast operacja tłoczenia jest to zespół wszystkich zabiegów i czynności procesu tłoczenia wykonywanych na jednej maszynie przy użyciu jednego lub większej liczby przyrządów i narzędzi [11].



Rys. 5.1.13. Schematy procesu tłoczenia – wykrawania; wg [13, 14]: a) cięcie arkusza blachy na pasy lub kawałki na nożycach; b) cięcie na wykrojniku



Rys. 5.1.14. Schematy procesu tłoczenia; wg [13, 14]: a) gięcie: 1 – zaginanie ceownika na walcach, 2 – zwijanie rury; b) ciągnięcie: 1 – wytłaczanie, 2 – wytłaczanie z wyciąganiem (z pocienianiem ścianki)



Rys. 5.1.15. Schematy procesu tłoczenia; wg [13, 14]: a) wyoblenie wyoblakiem na wzorniku: 1 – krążek blachy przed procesem kształtowania, 2 – po zakończeniu procesu; b) rozpęcznianie: 1 – stan wyjściowy, 2 – stan po procesie rozpęczniania

Do operacji tłoczenia bez naruszania spójności materiału stosowane są następujące technologie przemysłowe kształtowania wyrobów na zimno, w tym [11]: wyginanie, zawijanie, zaginanie, profilowanie, wytłaczanie, przetłaczanie i obciskanie, wytłaczanie z przetłaczaniem, wytłaczanie z przetłaczaniem i wyciąganiem oraz wybijanie.

5.1.3. Obróbka skrawaniem

Jest to rodzaj obróbki ubytkowej polegający na zdejmowaniu (ścinaniu) małych części obrabianego materiału zwanych wiórami. Proces ten realizuje się narzędziami skrawającymi. Obróbka skrawaniem wykonywana jest na obrabiarkach. Jej udział we współczesnym wytwarzaniu wyrobów przemysłu maszynowego i elektromaszynowego wynosi ok. 35–40% [10, 15–19]. Ze względu na rodzaj używanego narzędzia obróbkę dzieli się na [17]:

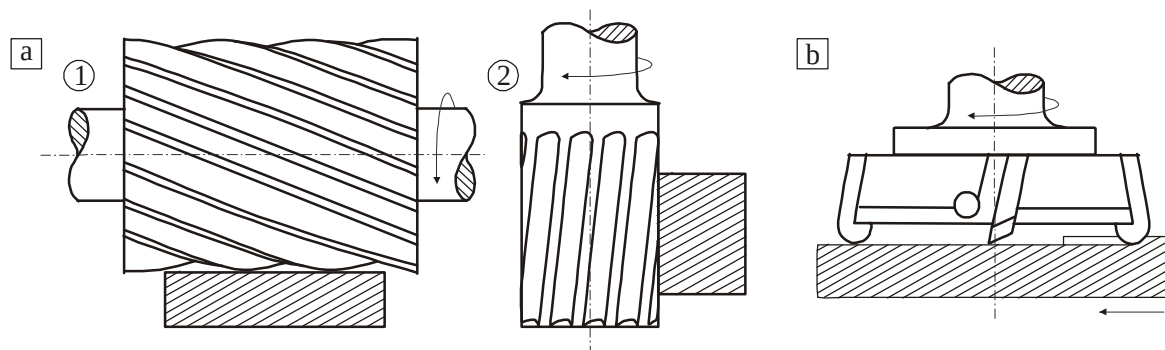
- obróbkę wiórową; skrawanie jest realizowane przez narzędzie o określonej geometrii ostrza i o określonej liczbie ostrzy;
- obróbkę ścierną; skrawanie odbywa się narzędziami o nieokreślonej geometrii ostrza i o nieokreślonej ich liczbie. Taką obróbką jest szlifowanie czy polerowanie.

Wśród metod wykonywania obróbki wiórowej wyróżnia się:

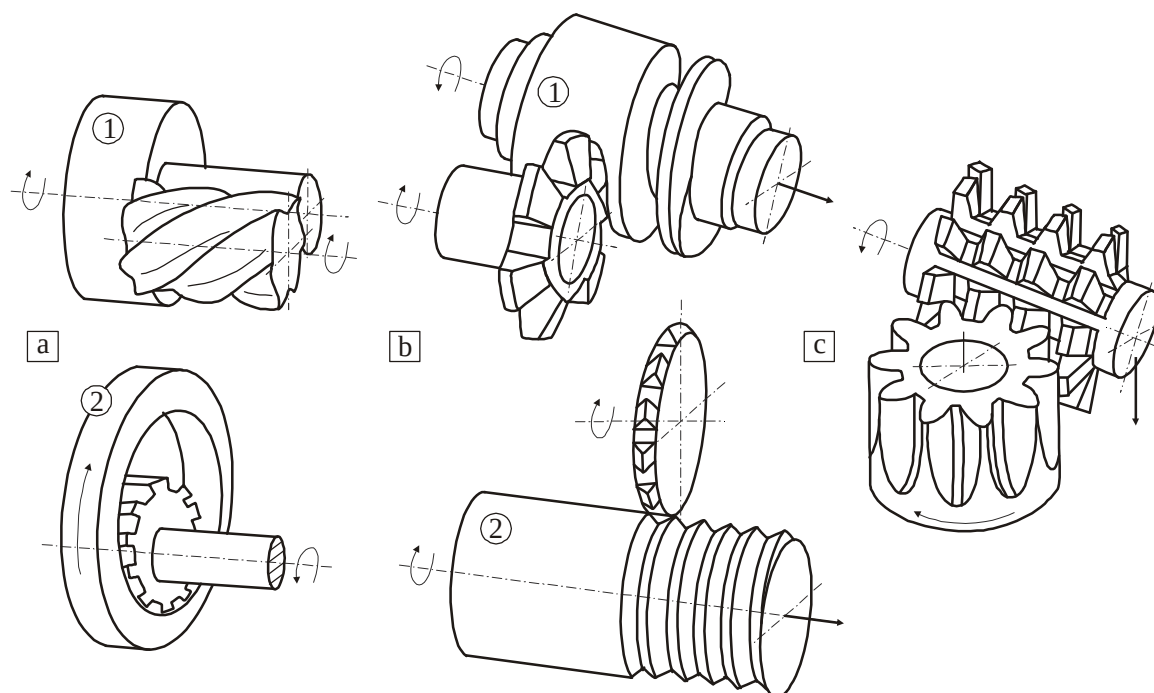
1. Frezowanie (walcowe, czołowe) – kształtowanie płaszczyzn i rowków.
2. Toczenie – do obróbki powierzchni zewnętrznych i wewnętrznych przedmiotów w kształcie brył obrotowych.
3. Wiercenie (wykonywanie otworów), powiercanie (powiększanie otworów) i rozwiercanie (wykańczanie otworów).
4. Struganie i dłutowanie – obróbka narzędziem wykonującym ruch posuwisto-zwrotny.

5. Przeciąganie i przepychanie – wykańczanie otworów o różnym kształcie.

Frezowanie (rys. 5.1.16 i 5.1.17). Jest to obróbka, w której obrotowy ruch główny wykonuje narzędzie (frez, głowica frezowa), zaś ruch posuwisty wykonuje najczęściej przedmiot obrabiany, zamocowany na stole frezarki. Narzędzie skrawające jest z reguły wielostrzowe.



Rys. 5.1.16. Schematy frezowania; wg [18]: a) frezowanie obwodowe frezem walcowym (1) i frezem walcowo-czołowym (2); b) frezowanie czołowe głowicą frezową



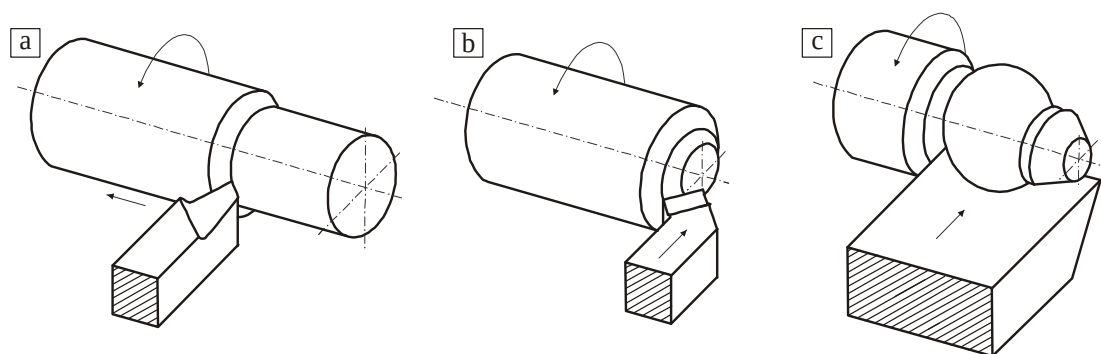
Rys. 5.1.17. Schematy kształtowania różnych powierzchni metodą frezowania; wg [18]: a) frezowanie walcowe: 1 – powierzchni zewnętrznej, 2 – powierzchni wewnętrznej; b) frezowanie gwintów: 1 – grubych, 2 – frezem kształtowym, c) frezowanie uzębienia frezem obwodowym

Przy doborze frezu standardowego (rys. 5.1.16) trzeba znać: rodzaj i wielkość frezu oraz rodzaj obrabianego materiału. W przypadku użycia frezu specjalnego (rys. 5.1.17) niezbędna jest znajomość m.in.: kształtu i wielkości powierzchni obrabianej, materiału obrabianego, w tym jego wytrzymałości, grubości warstwy skrawanej oraz parametrów obróbki (posuwu, szybkości i siły skrawania, jej kierunku) [15].

Obecnie w procesach frezowania wyróżnia się wysokowydajną obróbkę mechaniczną HSM (ang. High Speed Milling) – frezowanie z dużą prędkością, z zastosowaniem nowoczes-

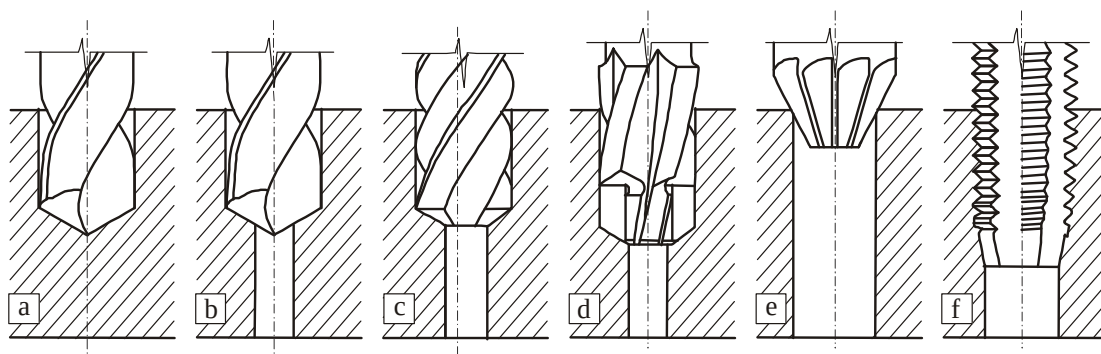
nych CNC-frezarek, stosowaną zwłaszcza przy wykonywaniu oprzyrządowania: form, matryc i stempli.

Toczenie (rys. 5.1.18). Jest to obróbka, podczas której w wyniku ruchu obrotowego przedmiotu obrabianego wokół głównej osi symetrii (osi wrzeciona tokarki) i liniowego ruchu narzędzia (noża tokarskiego) uzyskuje się osiowo symetryczny wyrób. Przez odpowiednie prowadzenie noża można również uzyskać części o przekroju osiowo niesymetrycznym, np. eliptycznym lub krzywkowym [17].



Rys. 5.1.18. Schematy najczęściej stosowanych rodzajów zabiegów toczenia; wg [18]: a) toczenie wzdłużne, b) toczenie poprzeczne (planowanie czoła), c) toczenie kształtowe

Wiercenie, powiercanie i rozwiercanie (rys. 5.1.19). Jest to obróbka otworów realizowana zazwyczaj na wiertarkach, ale także na tokarkach, wiertarko-frezarkach oraz w centrach obróbkowych [18].

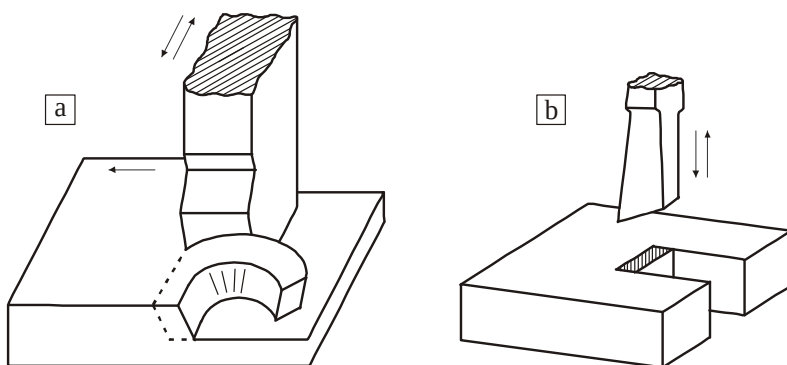


Rys. 5.1.19. Odmiany obróbki otworów; wg [18]: a) wiercenie w pełnym materiale, b) wiercenie powtórne (powiercanie), c) rozwiercanie zgrubne, d) pogłębianie, e) fazowanie, f) gwintowanie

Struganie i dłutowanie (rys. 5.1.20). Jest to obróbka powierzchni płaskich, podczas której narzędzie wykonuje ruch posuwisto-zwrotny.

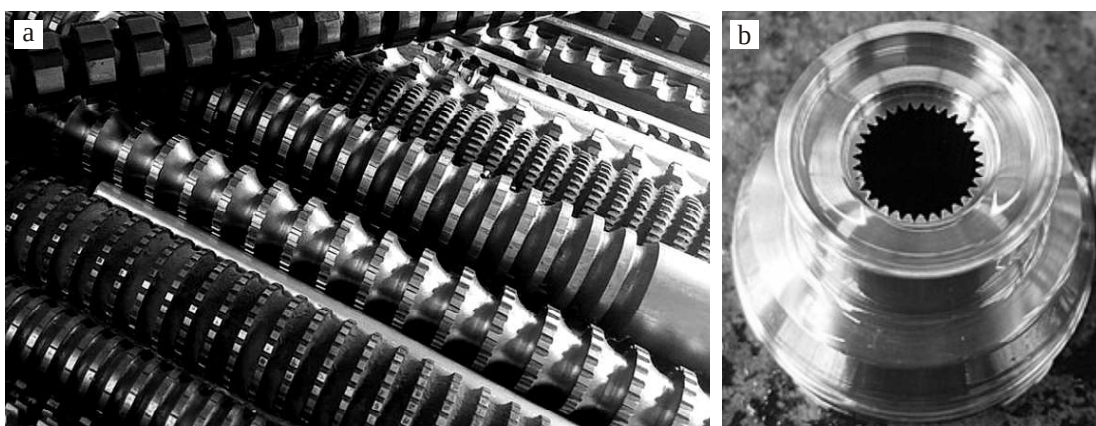
Struganie można podzielić, w zależności od kierunku ruchu narzędzia, na dwa rodzaje [16]:

- struganie poziome (bądź krócej: struganie), podczas którego narzędzie przemieszcza się w płaszczyźnie poziomej względem przedmiotu obrabianego (rys. 5.1.20a);
- struganie pionowe, zwane również dłutowaniem (rys. 5.1.20b).



Rys. 5.1.20. Schemat strugania (a) i dłutowania (b); wg [19]

Przeciąganie i przepychanie (rys. 5.1.21). Te procesy obróbki polegają na skrawaniu materiału narzędziami wieloostrzowymi, zwanymi przeciągaczami lub przepychaczami. Są to typowe procesy obróbki seryjnej i masowej otworów o różnym kształcie oraz powierzchni płaskich i kształtowych. Otwory muszą być wstępnie wywiercone lub wytoczone. Celem przeciągania jest uzyskanie dokładnych powierzchni kształtowych zewnętrznych i wewnętrznych. Natomiast przepychanie stosuje się tylko do kształtowania powierzchni wewnętrznych.



Rys. 5.1.21. Przeciąganie: a) przeciągacze, b) otwór obrobiony przeciągaczem; wg [20]

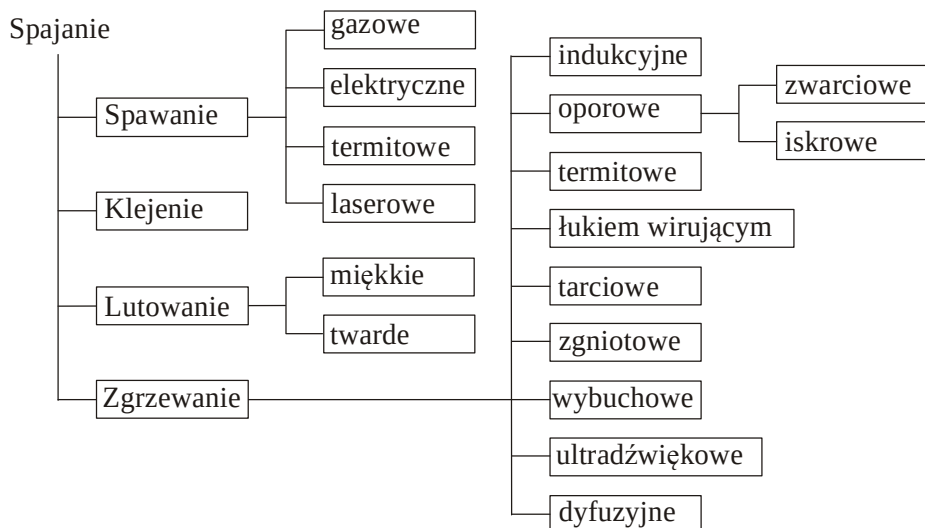
5.1.4. Spajanie

Spajanie to techniki trwałego (nierozłącznego) łączenia materiału [21–25]. Rozróżnia się cztery podstawowe metody spajania: spawanie, klejenie, lutowanie i zgrzewanie (rys. 5.1.22). Te techniki wytwarzania obejmują również takie technologie, jak: cięcie termiczne, regeneracyjne nakładanie powłok, żłobienie, hartowanie płomieniowe, ponieważ wykorzystuje się w nich urządzenia albo metody stosowane przy spawaniu.

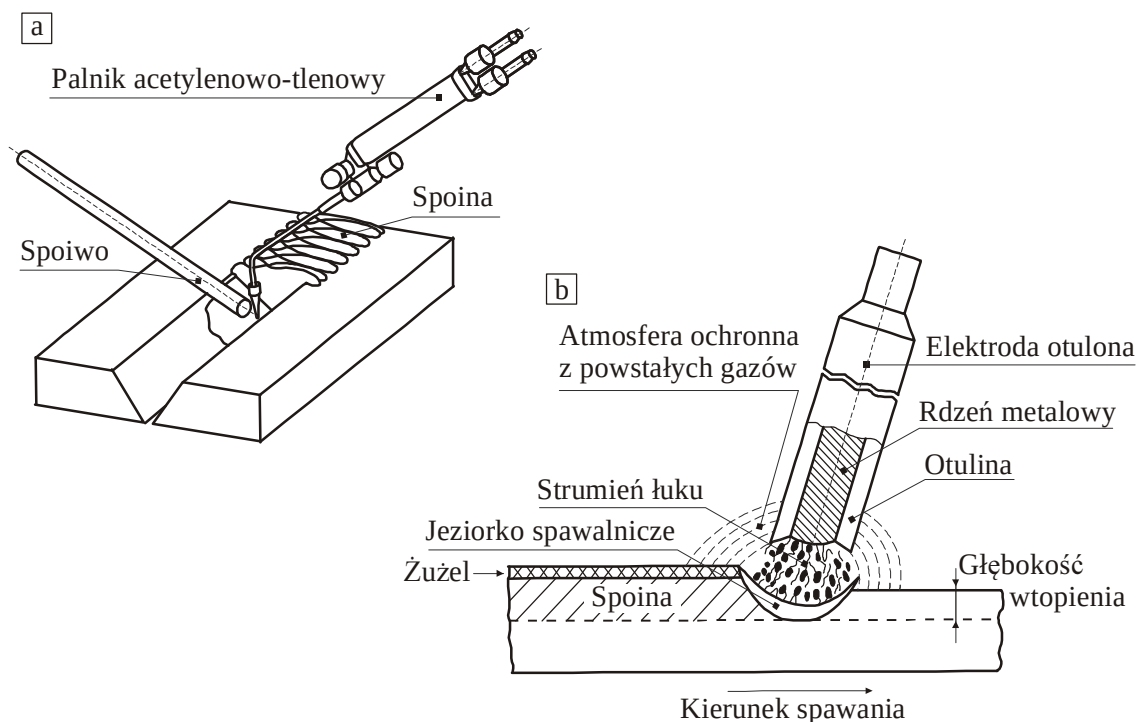
Spawanie. Wspólną cechą wszystkich metod spawania jest stopienie brzegów łączonych elementów oraz, w większości metod i jeśli jest to konieczne, stopienie spoiwa, tzn. materiału dodatkowego, przeznaczonego do wypełnienia obszaru między tymi elementami. Najczęściej stosowane metody spawania to spawanie gazowe i elektryczne.

Spawanie gazowe polega na łączeniu elementów poprzez stapianie krawędzi materiałów ciepłem płomienia gazowego. Proces ten odbywa się z dodawaniem drutu jako spoiwa, który stapia się w płomieniu jednocześnie z krawędziami łączonego metalu (rys. 5.1.23a). Tylko

cienkie blachy można spawać bez dodatku spoiwa, stapiając odpowiednio ich wywinięte krawędzie. Płomień gazowy uzyskuje się w wyniku spalania mieszanki gazu palnego i tlenu w palniku spawalniczym. Podstawowym gazem palnym, stosowanym w spawaniu gazowym metali, jest acetylen. Temperatura płomienia acetylenowo-tlenowego sięga 3100°C. Wadą spawania gazowego jest niska jakość uzyskiwanych połączeń – zarówno pod względem metalurgicznym, jak i właściwości mechanicznych [23].



Rys. 5.1.22. Klasyfikacja metod spajania; wg [21]



Rys. 5.1.23. Spawanie. Zasada spawania gazowego; wg [10] (a) oraz schemat procesu spawania łukowego elektrodą otuloną; wg [18] (b)

Spawanie elektryczne elektrodami otulonymi należy do metod elektrycznych, łukowych (źródłem ciepła jest łuk elektryczny), w których łuk spawalniczy jarzy się między topliwą

elektrodą pokrytą otuliną a materiałem spawanym (rys. 5.1. 23b). Spoinę tworzą nadtopione krawędzie elementów łączonych, stapiający się rdzeń elektrody oraz składniki metaliczne otuliny. Udział materiału rodzimego w spoinie wynosi zazwyczaj 10–40%. Ta metoda należy obecnie do najczęściej stosowanych ze względu na jej uniwersalność i prostotę sprzętu.

Jedną z najczęściej stosowanych metod łączenia konstrukcji stalowych jest spawanie łukowe elektrodą topliwą w osłonach gazowych GMA (ang. Gas Metal Arc) [22, 23]. W praktyce spawalniczej proces ten dzielony jest na:

- MIG (ang. Metal Inert Gas), który dotyczy wytwarzania konstrukcji spawanych w obojętnych osłonach gazowych, takich jak argon i hel;
- MAG (ang. Metal Active Gas), do którego z kolei stosowane są aktywne chemicznie gazy osłonowe, takie jak: CO₂, O₂, H₂, N₂, NO, stosowane samodzielnie lub jako dodatki do helu czy argonu.

Źródłem energii cieplnej, potrzebnej do stopienia spawanego elementu i materiału elektrody topliwej (drotu), jest ciepło łuku elektrycznego jarzącego się pomiędzy elektrodą a spawanym przedmiotem, w osłonie gazu aktywnego lub obojętnego.

Stosowana jest również elektroda nietopliwa w osłonie gazów – spawanie łukowe metodą TIG (ang. Tungsten Inert Gas). Pozwala ona uzyskać wysoką jakość połączeń oraz umożliwia łączenie prawie wszystkich metali i ich stopów. W procesie spawania metodą TIG ciepło wytworzone zostaje w łuku elektrycznym jarzącym się pomiędzy elektrodą wolframową a materiałem spawanym. Spawanie przebiega w osłonie gazu obojętnego (argonu, helu lub ich mieszanek), możliwe jest również spawanie w mieszanke redukującej argonu z wodorem (spawanie stali austenitycznych). Elektroda wolframowa nie topi się w trakcie spawania.

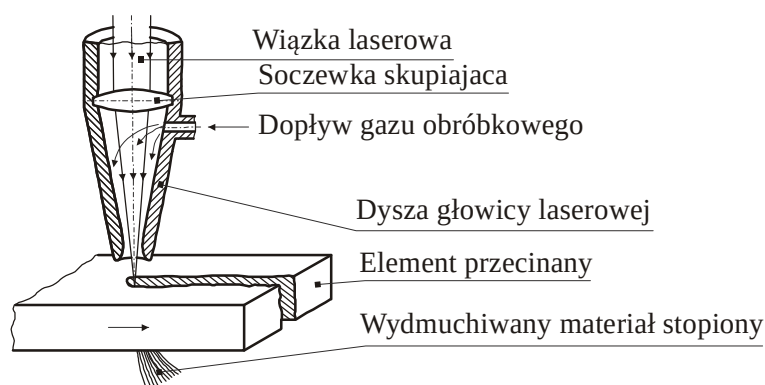
Klejenie. Jest to technika łączenia materiałów przy użyciu substancji niemetalicznej – kleju (przykładowa klasyfikacja klejów – patrz rys. 3.26). Klejenie polega na zespoleniu powierzchni materiałów łączonych (adhezji – odpowiednim związaniu spoiny klejowej z powierzchnią materiałów), przy zachowaniu odpowiedniej wytrzymałości wewnętrznej złącza (kohezji – osiągnięciu odpowiedniej wytrzymałości w samej spoinie klejowej). Połączenia klejowe, oprócz podstawowej funkcji łączenia elementów, często pełnią też funkcje wspomagające, takie jak: uszczelnianie, mocowanie czy zabezpieczanie; mogą być również hybrydowe, łączone z innymi technikami spajania.

Lutowanie. Jest to łączenie metali i stopów za pomocą lutu o niższej temperaturze topnienia niż elementy łączone. Nie występuje tu nadtapianie materiałów łączonych (jak w trakcie spawania), a jedynie stapianie materiałów dodatkowych, którymi są najczęściej topnik i lut. Stopiony lut wypełnia szczelinę między powierzchniami łączonymi ogrzаныmi do temperatury topnienia lutu. Ogólnie, z uwagi na temperaturę topnienia lutów, rozróżnia się lutowanie miękkie (temperatura likwidus lutu jest mniejsza od 450°C) oraz twarde (temperatura likwidus jest wyższa niż 450°C) – stopy do lutowania (patrz podrozdział 3.1.2).

Zgrzewanie. To miejscowe połączenia uzyskiwane bez udziału materiału dodatkowego (bez udziału spoiwa). Najczęściej uzyskuje się je w wyniku miejscowego stopienia i docisku łączonych elementów, np.: blach, kształtowników lub części maszyn zaprojektowanych dla utworzenia określonej konstrukcji. Spośród metod łączenia materiałów tą techniką (rys. 5.1.20) najczęściej stosowane jest zgrzewanie oporowe prądem przemiennym. Wykorzyst-

tuje się w nim ciepło wydzielające się w wyniku przepływu prądu (zależność Joule’a-Lenza) przez materiały łączone.

Cięcie termiczne. Jest to rozdzielanie materiału za pomocą strumienia ciepła. W zależności od metody proces rozdzielania jest albo skutkiem spalenia w tlenie metalu w szczelinie cięcia i wydmuchnięcia tlenków (cięcie tlenowe), albo skutkiem stopienia ewentualnie odparowania metalu, a następnie usunięcia frakcji ciekłej i gazowej przez strumień gazu (cięcie plazmowe czy laserowe – rys. 5.1.24). Do cięcia tlenowego z powszechnie stosowanych materiałów metalowych nadaje się jedynie stal niestopowa oraz niskostopowa. Inne materiały, tj.: stal wysokostopowa, żeliwo, metale nieżelazne, oraz materiały niemetalowe wymagają zastosowania innych metod cięcia, między innymi cięcia plazmowego czy laserowego.



Rys. 5.1.24. Schemat głowicy do laserowego cięcia materiałów; wg [18]

5.1.5. Metalurgia proszków

Jest to dziedzina techniki zajmująca się wytwarzaniem proszków metalicznych oraz wyrobów z tych proszków lub z ich mieszanek z proszkami niemetalicznymi, z zastosowaniem procesów prasowania i spiekania. Element prasowany nosi nazwę wypraski, a element poddany spiekaniu to spiek [26–28].

Metalurgia proszków pozwala wytwarzać wyroby o dowolnym składzie chemicznym, daje możliwość łączenia ze sobą materiałów charakteryzujących się całkowitym brakiem wzajemnej rozpuszczalności, różniących się w sposób znaczący temperaturą topnienia, gęstością itd. Wykonanie wyrobów o złożonych właściwościach eksploatacyjnych odbywa się z pominięciem procesów: topienia, odlewania, przeróbki plastycznej itp. [27].

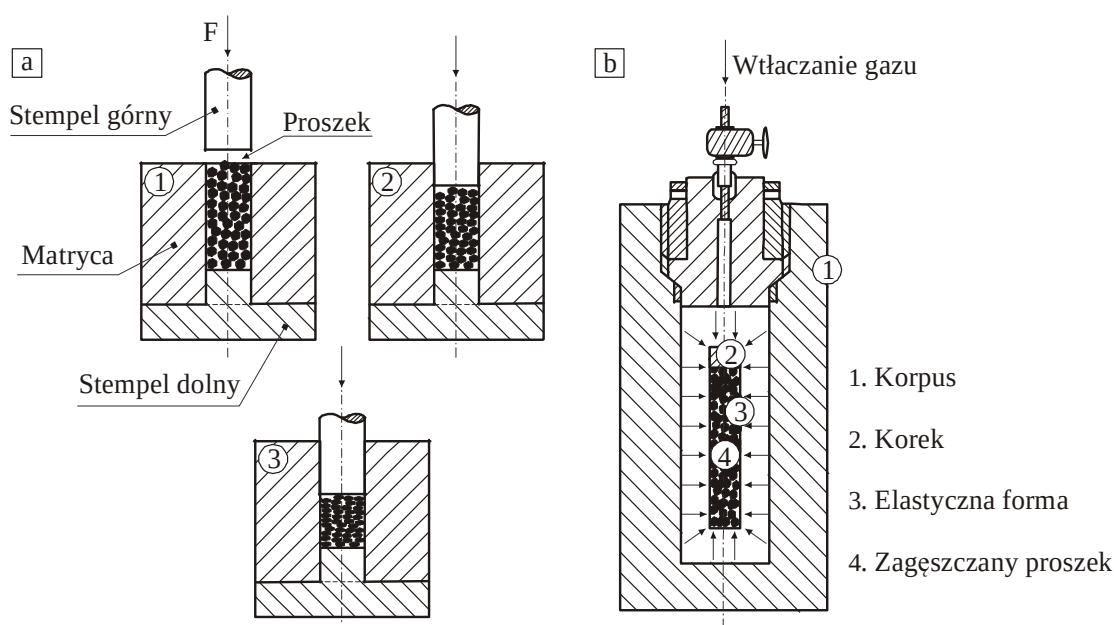
Podstawowymi zabiegami, prowadzącymi do wykonania wyrobu tą metodą (scalenia proszku i nadania mu wymaganych dla końcowego produktu właściwości), są:

- przygotowanie proszku;
- prasowanie z następującym po nim (lub równocześnie) spiekaniem;
- obróbka wykańczająca.

Przygotowanie proszku. Jest to zespół procesów mechanicznych i fizykochemicznych prowadzonych w celu uzyskania określonego materiału w postaci proszku, o odpowiedniej ziarnistości, z reguły o kształcie nieregularnym. Proszek może być produktem rozdrobnienia mechanicznego materiału, którego skład chemiczny nie ulega zmianie, lub może stanowić produkt reakcji chemicznych. Najczęściej elementy wytwarzane są z mieszanin proszków

kilku metali i niemetalu, które bardzo często różnią się wyraźnie między sobą właściwościami (gęstością, temperaturą topnienia, wytrzymałością itd.). Dodatkowo dodawane są do nich środki poślizgowe ułatwiające przebieg formowania (np. grafit, gliceryny) [27].

Prasowanie proszku. Polega ono na jego ściśnięciu w przestrzeni zamkniętej, w efekcie czego następuje jego zagęszczenie. Podstawowym sposobem zagęszczania proszków jest jego prasowanie w matrycy z użyciem stempla. Wyróżnia się przy tym prasowanie jednostronne (rys. 5.1.25a) i dwustronne (nacisk wywierany jest z dwóch przeciwnych stron wypraski). Tymi metodami nie można jednak zapewnić równomiernego rozkładu gęstości wypraski, co przekłada się na niejednorodność własności gotowego wyrobu. Drugą podstawową metodą formowania jest prasowanie izostatyczne (rys. 5.1.25b), które polega na zagęszczaniu proszku umieszczonego w formie (pojemniku) odkształcalnej w wyniku oddziaływania ciśnienia hydrostatycznego. W procesie tym na wszystkie ścianki zewnętrzne pojemnika oddziałuje jednakowe ciśnienie, wywołujące w materiale stan trójosiowego naprężenia ściskającego, pozwalający na bardzo dobre zagęszczenie proszku (na poziomie 95% gęstości materiału litego) i uzyskanie równomiernego rozkładu gęstości.

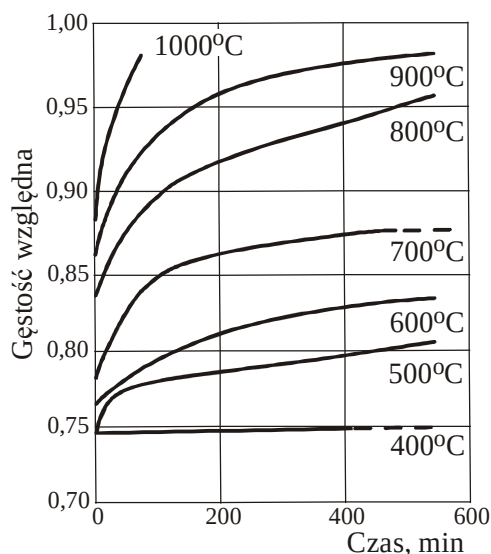


Rys. 5.1.25. Schematy prasowania proszku; wg [26]: a) prasowanie w układzie jednostronnym: luźno zasypany proszek (1), zagęszczanie (wzajemne przemieszczanie się cząstek proszku i załamywanie się mostków) (2), odkształcenie sprężyste i plastyczne cząstek proszku (3); b) prasowanie izostatyczne

Inną, często stosowaną w formowaniu proszków, metodą jest walcowanie, za pomocą którego można wytwarzać wyroby w postaci taśm (w tym taśm bimetalicznych, wykonywanych z dwóch rodzajów proszku). Charakteryzuje je duża porowatość, a uzyskanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych wymaga dalszej przeróbki plastycznej, a nawet dwukrotnego spiekania [28].

Spiekanie proszku. Polega ono na wygrzewaniu proszku przez określony czas w odpowiedniej temperaturze i atmosferze. W wyniku procesów fizykochemicznych zachodzących podczas spiekania otrzymuje się spiek. Podstawowe warunki spiekania określone są przez

temperaturę i czas spiekania (rys. 5.1.26, tab. 5.4) oraz skład chemiczny atmosfery, w której zachodzi proces spiekania [26, 27].



Rys. 5.1.26. Gęstość kształtek z proszku Ni w zależności od temperatury i czasu spiekania; wg [26]

Tabela 5.4. Przykładowa temperatura i czas spiekania dla różnych proszków [28]

Materiał	Temperatura, °C	Czas, min
Miedź, mosiądz i brąz	760–900	10–45
Żelazo oraz żelazo-grafit	1000–1150	8–45
Stal nierdzewna	1100–1290	30–60
Stop AlNiCo (na magnesy)	1200–1300	120–150
Węglik wolframu	1430–1500	20–30
Wolfram	2350	480

Obróbka wykańczająca. Jest to nadanie wyrobom spiekany określonych właściwości, co osiąga się m.in. poprzez:

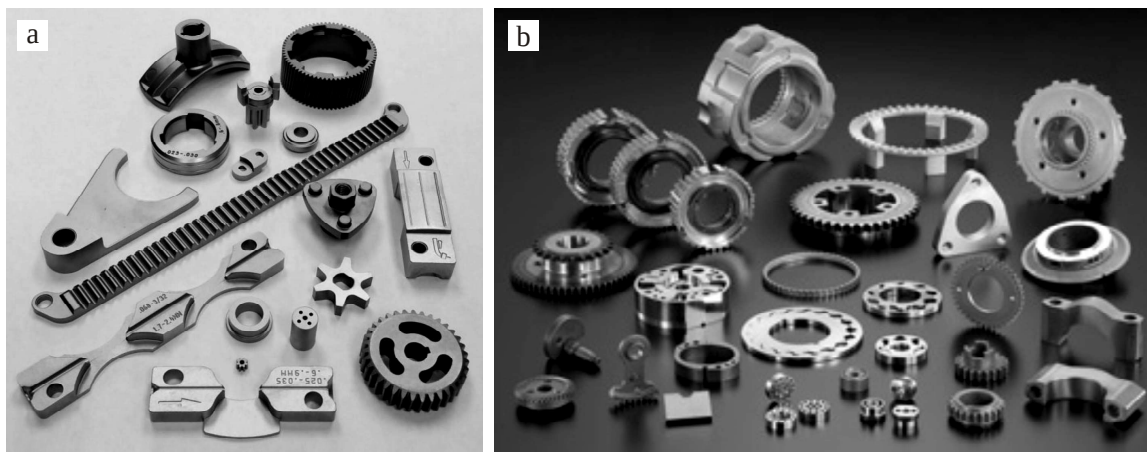
1. Nasycanie spieków w celu zwiększenia ich gęstości, wytrzymałości, zmniejszenia współczynnika tarcia, zamknięcia porów itp. Wyróżnia się przy tym:
 - infiltrację – wypełnianie porów stopem lub metalem o niższej temperaturze topnienia niż spiek;
 - impregnację – wypełnianie porów materiałem niemetalicznym (np. olejem czy polimerem).
2. Doprasowywanie realizowane poprzez wywieranie ciśnienia na spiek w celu poprawy jego właściwości.
3. Kalibrowanie – poprawę dokładności wymiarowej wyrobów oraz zwiększenie gładkości ich powierzchni.
4. Obróbkę skrawaniem – nadawanie wyrobom ostatecznego kształtu.
5. Obróbkę cieplną (hartowanie, odpuszczanie, przesycanie, starzenie) i cieplno-chemiczną (nawęglanie, cyjanowanie, azotowanie) – nadawanie wyrobom odpowiednich właściwości wytrzymałościowych, twardości czy odporności na ścieranie.

6. Kucie spieków na gorąco – wytwarzanie wyrobów bezporowatych, mających bardziej korzystne własności wytrzymałościowe.

Metalurgia proszków rozwija się w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich dotyczy produkcji masowej wyrobów, z pominięciem tradycyjnych technik wytwarzania (odlewnictwo, obróbka plastyczna, obróbka skrawaniem). Obecnie powszechnie wytwarzane są wyroby z proszków żelaza, miedzi i ich stopów. Drugi kierunek rozwoju metalurgii proszków związany jest z wytwarzaniem wyrobów charakteryzujących się szczególnymi właściwościami fizykochemicznymi [27]:

- wyrobów z materiałów trudnotopliwych, np.: ostrzy narzędzi skrawających (węgliki spiekane), wolframowych penetratorów do pocisków;
- wyrobów z materiałów, których nie można połączyć innymi metodami, np. cermetali wykorzystywanych w turbinach gazowych, dyszach rakiet itp.;
- wyrobów z materiałów wzajemnie nierozpuszczających się oraz różniących się znacznie temperaturą topnienia, np. pseudostopów diamentowo-metalowych;
- wyrobów mających unikatowe właściwości, będące rezultatem połączenia składników o różnych właściwościach, np.: samosmarujących łożysk ślizgowych zawierających grafit lub miękkich metali niestopowych, implantów;
- wyrobów porowatych, w których objętość porów może wynosić nawet 50% objętości wyrobu, np. filtrów wytwarzanych ze stali, mosiądzów niklowych i brązów cynowych;
- wyrobów z materiałów magnetycznie miękkich i twardych.

Elementy otrzymywane metodą metalurgii proszków są zwykle drobnymi wyrobami, niejednokrotnie o złożonym kształcie (rys. 5.1.27).



Rys. 5.1.27. Metalurgia proszków – przykłady wyrobów: a) [29], b) [30]

Metalurgia proszków jest obecnie uważana, w odniesieniu do innych technik wytwarzania, za technikę wiodącą pod względem wykorzystania surowców oraz zużycia energii. Jest technologią małoodpadową, w której uzysk materiałowy przekracza nawet 95% (w kuciu matrycowym wynosi on ok. 80%, w odlewnictwie 70–90%, a w obróbce skrawaniem – nawet poniżej 50%). Jednocześnie jest technologią charakteryzującą się małym zużyciem energii (w porównaniu z odlewaniem mniejszym o ok. 20%, z kuciem matrycowym – o 40%, z obróbką skrawaniem – nawet o 60%) [27, 28].

5.2. Wyroby polimerowe

Polimery w stanie umożliwiającym ich przetwórstwo, tj. najczęściej w stanie plastyczno-płynnym, mają właściwości zbliżone do gumy lub cieczy. Technika użyta do ich formowania zależy w dużym stopniu od tego, czy polimer jest termoplastyczny czy termoutwardzalny [1, 14, 31–34].

Procesy kształtowania polimerów poprzedza ich obróbka wstępna, w wyniku której nadaje się im postać (głównie granulatu, proszku, pasty, roztworu) dogodną dla dalszego przetwórstwa, przy czym często wtedy łączy się je z środkami modyfikującymi.

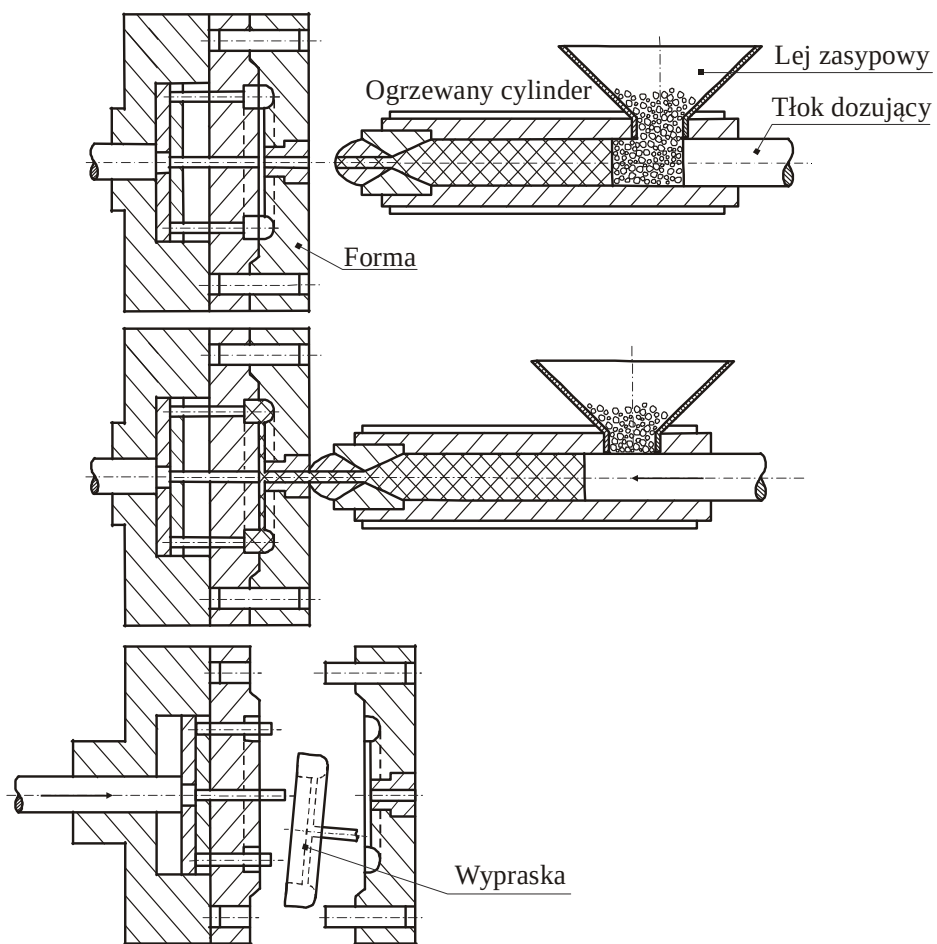
5.2.1. Formowanie polimerów termoplastycznych

Podstawowymi procesami formowania polimerów termoplastycznych są:

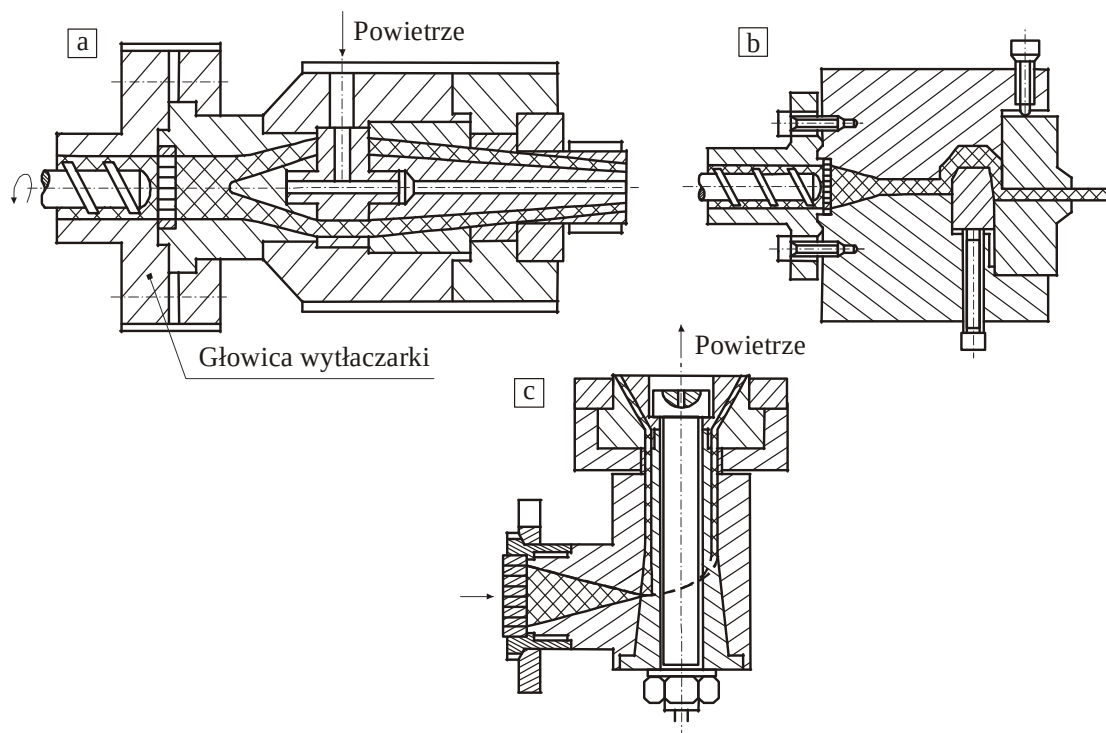
1. **Wtryskiwanie** – proces cykliczny wytwarzania wyrobów polegający na wyciśnięciu uplastycznionego w cylindrze materiału do formy zamkniętej, jego zestaleniu i wyjęciu wypraski po jej uprzednim schłodzeniu w formie (rys. 5.2.1). Maszyny, w których stosuje się tłok dozujący, wykorzystuje się obecnie do wytwarzania głównie drobnych elementów.
2. **Wytlaczanie (wyciskanie)** – proces ciągły wytwarzania wyrobów lub półwyrobów (w postaci rur i profili pustych symetrycznie, płyt lub folii rurowych), polegający na uplastycznieniu materiału w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, a następnie na jego ukształtowaniu poprzez przepchanie przez odpowiednio ukształtowany ustnik, znajdujący się w głowicy (rys. 5.2.2, tab. 5.5). Do procesów formowania materiałów jednorodnych (np. czystych polimerów) stosowane są zwykle wytłaczarki jednoślismakowe (najtańsze i najczęściej stosowane). Użytkuje się również wytłaczarki wieloślismakowe [31]. W metodzie wytwarzania wyrobów o profilu zamkniętym (rur, folii – rys. 5.2.2a, b) stosuje się rozdmuchiwanie powietrzem w celu otrzymania ich wymaganej średnicy wewnętrznej. Ogólnie wytłaczanie jest najczęściej stosowaną metodą wytwarzania wyrobów z polimerów termoplastycznych.
3. **Rozdmuchiwanie** – proces wytwarzania wyrobów (pojemników) polegający na wytłoczeniu folii rurowej i jej rozdmuchaniu za pomocą sprężonego powietrza. W tradycyjnym jednoetapowym procesie wytłaczania z rozdmuchiwaniem (rys. 5.2.3) wąż materiału w stanie plastycznym jest wprowadzany do rozwartej formy, a po jej zamknięciu rozdmuchany do kształtu/ wymiarów gniazda formującego (kształtu i wymiarów formowanego pojemnika). Po schłodzeniu pojemnika w formie zostaje z niej usunięty.

Tabela 5.5. Parametry procesu wytłaczania polimerów termoplastycznych; wg [34]

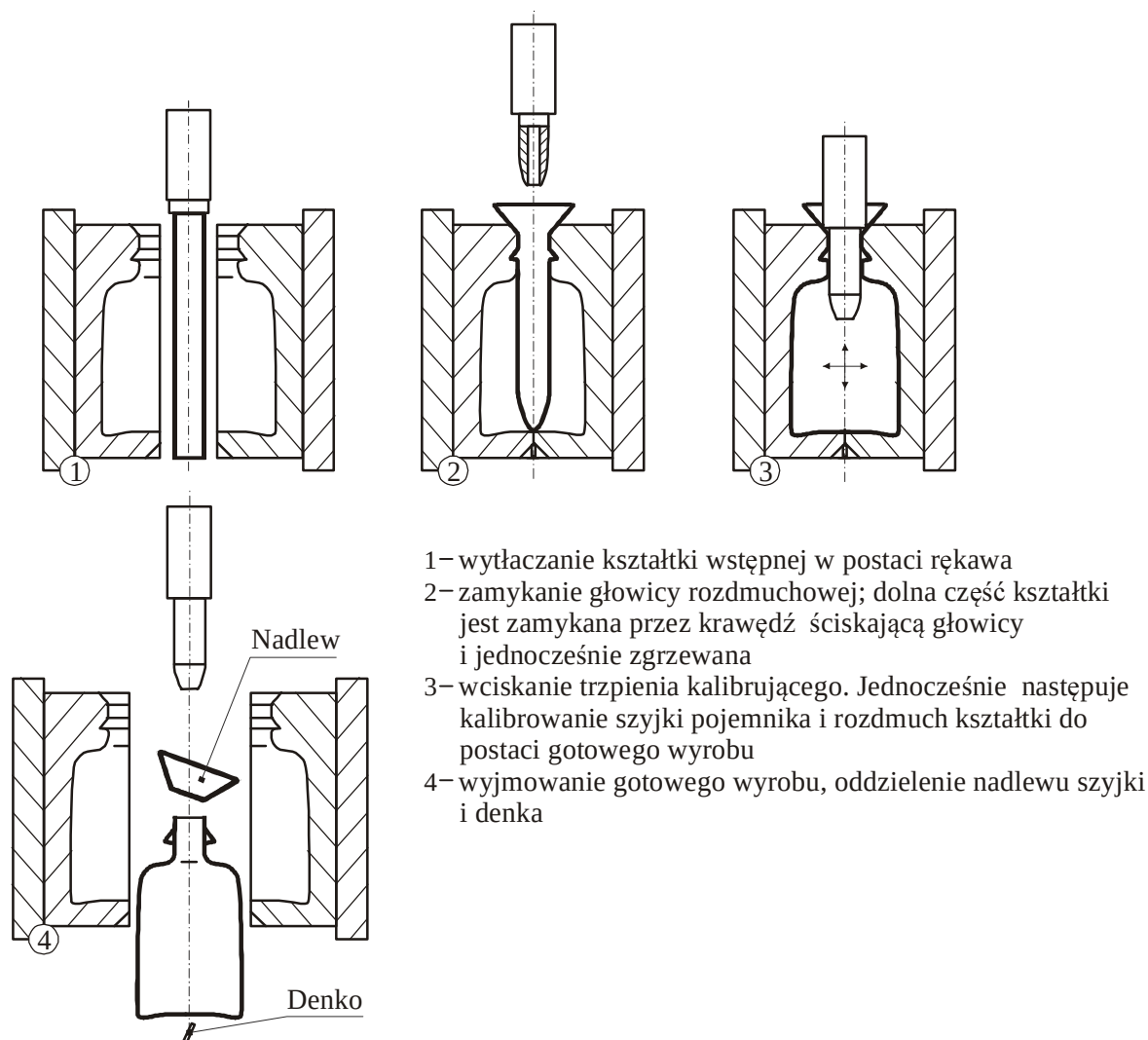
Polimer	Temperatura cylindra, °C	Temperatura formy, °C
PS	180–280	10–40
PE-LD	160–260	50–70
PE-HD	260–300	30–70
PCV-P	170–200	15–50
PCV-U	180–210	30–50
PMMA	210–240	50–70
PC	280–320	80–100
Objaśnienia oznaczeń patrz tab. 3.7 i tab. 3.8		



Rys. 5.2.1. Etapy formowania polimeru przez wtrysk – wtryskiwanie tłokowe; wg [18]



Rys. 5.2.2. Formowanie polimeru przez wytłaczanie ślimakiem. Głowica do wytłaczania: a) rury, b) płyty, c) folii rurowej; wg [14, 33]

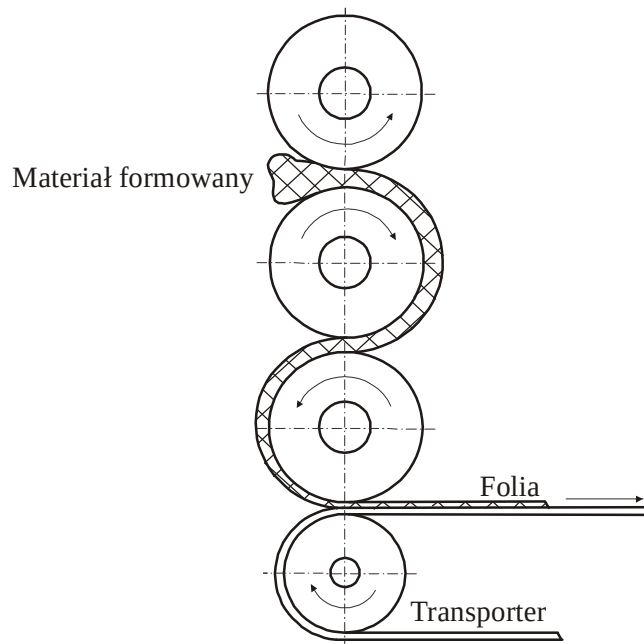


Rys. 5.2.3. Etapy kształtowania pojemnika metodą wytłaczania z rodmuchiowaniem; wg [33]

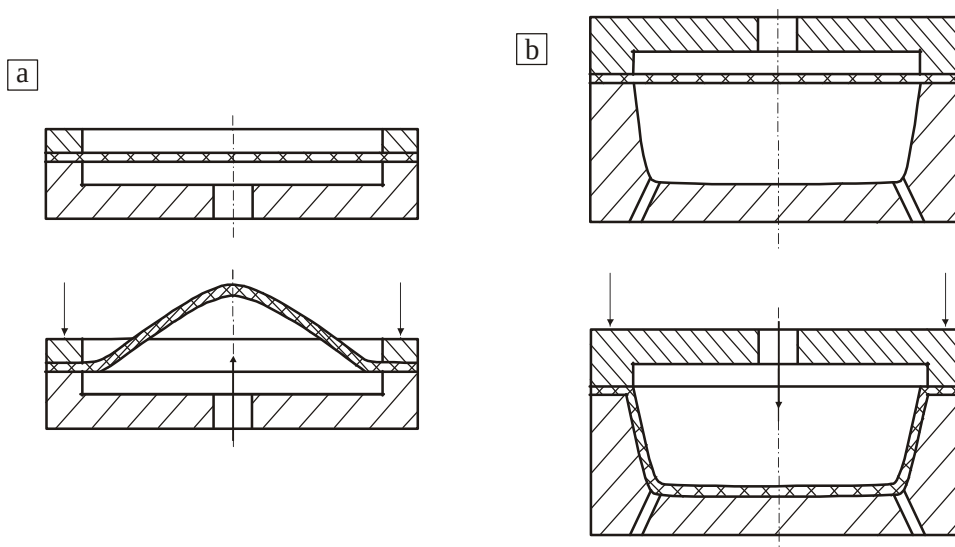
Do najbardziej kosztownych urządzeń, stosowanych do przetwórstwa polimerów termoplastycznych, zalicza się linie kalandrujące do wytwarzania np. folii z PVC [33] o wydajności do wielu Mg na godzinę (rys. 5.2.4). Kalandrowanie polega na ciągłym jednokrotnym przepuszczaniu wstępnie uplastycznionego materiału pomiędzy obracającymi się walcami. Szczelina między ostatnią parą walców determinuje grubość folii.

W przypadku polimerów termoplastycznych odpady poprodukcyjne oraz wycofane z użytku wyroby (po ich uprzednim odpowiednim przygotowaniu) mogą być użyte ponownie do kształtowania wyrobów; tej zalety nie mają odpady polimerów termoutwardzalnych i elastomerów wulkanizowanych [1, 31].

Polimery termoplastyczne podlegają również kształtowaniu wtórnemu. Półfabrykat (np. w kształcie płyty – rys. 5.2.5) po wstępnym podgrzaniu staje się łatwy do formowania przy zastosowaniu niewielkich sił. Siły potrzebne do przeformowania półfabrykatu mogą być wywołane między innymi nadciśnieniem (rys. 5.2.5) lub próżniowo, gdy z wnętrza formy zostanie usunięte powietrze. Dla zachowania otrzymanego wówczas odkształcenia konieczne jest utrzymanie obciążenia aż do chwili ostudzenia wyrobu kształtowanego.



Rys. 5.2.4. Kalandrowanie; wg [14]



Rys. 5.2.5. Rozciąganie nadciśnieniem (termoformowane) – rozciąganie swobodne (a) i w matrycy (b); wg [14]

5.2.2. Formowanie polimerów termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych

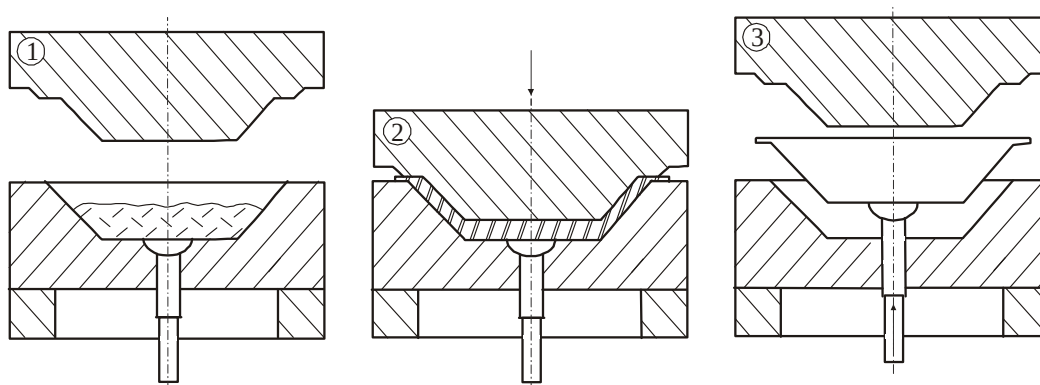
Utwardzanie polimerów termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych (duropasty) w procesie formowania zachodzi dzięki tworzeniu się wiązań poprzecznych, co ogranicza możliwości ich formowania [1, 32]. Duroplasty przetwarzają się wyłącznie z napełniaczami i/lub środkami wzmacniającymi. Podstawowymi technikami ich kształtowania są:

1. Prasowanie (rys. 5.2.6 i 5.2.7).
2. Wtryskiwanie.

Proces prasowania obejmuje:

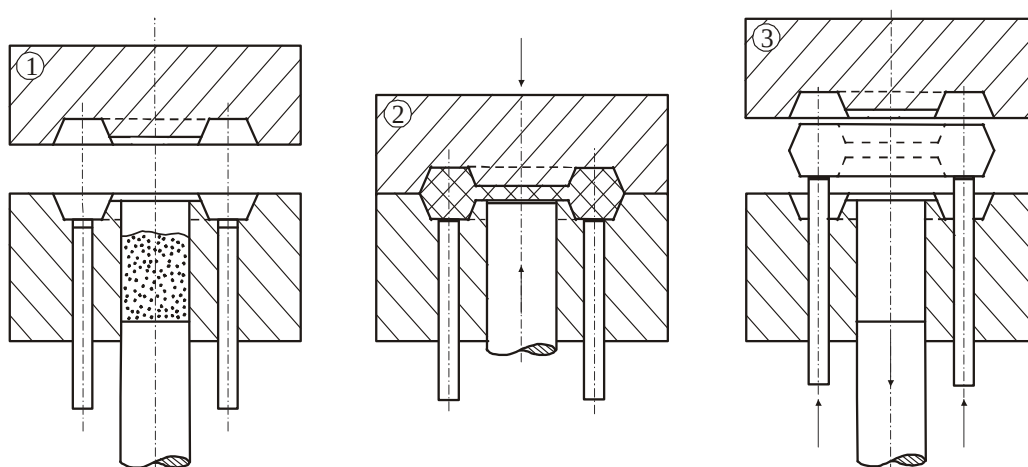
- prasowanie tłoczne (rys. 5.2.6);
- prasowanie przetłoczne (rys. 5.2.7).

Prasowanie tłoczne. Metoda polega na umieszczeniu ściśle odmierzonej ilości materiału w gnieździe wstępnie ogrzanej otwartej formy, zwykle dwudzielnej – rys. 5.2.6 (1). Następnie pod wpływem wywieranego ciśnienia podgrzany polimer płynie, wypełniając wnękę formy – rys. 5.2.6 (2). Po całkowitym wypełnieniu gniazda formy zachodzi proces zestalenia wyrobu w podwyższonej temperaturze, po którym następuje wyjęcie wypraski po otwarciu formy – rys. 5.2.6 (3). Tą metodą najlepiej wykonywać różnego rodzaju pojemniki, o prostym kształcie i w miarę równomiernej grubości ścianki. Natomiast nie jest ona odpowiednia do formowania wyrobów o dużych przekrojach lub z dużymi zmianami tych przekrojów (środky ich grubych przekrojów mogą nie osiągnąć podczas prasowania temperatury zapewniającej pełne utworzenie wiązań poprzecznym w polimerze). Ten problem nie występuje w prasowaniu przetłocznym.



Rys. 5.2.6. Prasowanie tłoczne – kolejne etapy (1–3) kształtowania wyrobu; wg [33]

Prasowanie przetłoczne. W tym procesie (rys. 5.2.7) niezbędną ilość materiału umieszcza się w ogrzewanym cylindrze, w którym ulega on uplastycznieniu – rys. 5.2.7 (1). Następnie przetłacza się go do podgrzanej formy, gdzie ulega zestaleniu – rys. 5.2.7 (2), w wyniku którego tworzy się wypraska – rys. 5.2.7 (3).



Rys. 5.2.7. Prasowanie przetłoczne. Kolejne etapy (1–3) kształtowania wyrobu; wg [33]

Konstrukcja maszyny do wtryskiwania duroplastów (podział polimerów zob. rys. 3.25) nie różni się znacznie od maszyny stosowanej do formowania termoplastów. Podstawową różnicą są wymagania technologiczne (patrz tab. 5.5 i 5.6).

Podczas formowania termoplastów utrzymywana jest wysoka temperatura w cylindrze, a niska w formie. Natomiast w przypadku duroplastów temperatura w cylindrze nie może przekroczyć 60–90°C, żeby nie nastąpiło sieciowanie (utworzenie wiązań poprzecznych w polimerze), a formę nagrzewa się do temperatury 150–190°C, aby osiągnąć szybkie utwardzenie tłoczywa [31, 34]. Wyroby z elastomerów są formowane, podobnie jak polimery termoutwardzalne, głównie przez prasowanie, z jednoczesnym ogrzewaniem mieszanki elastomeru ze środkiem wulkanizującym [1].

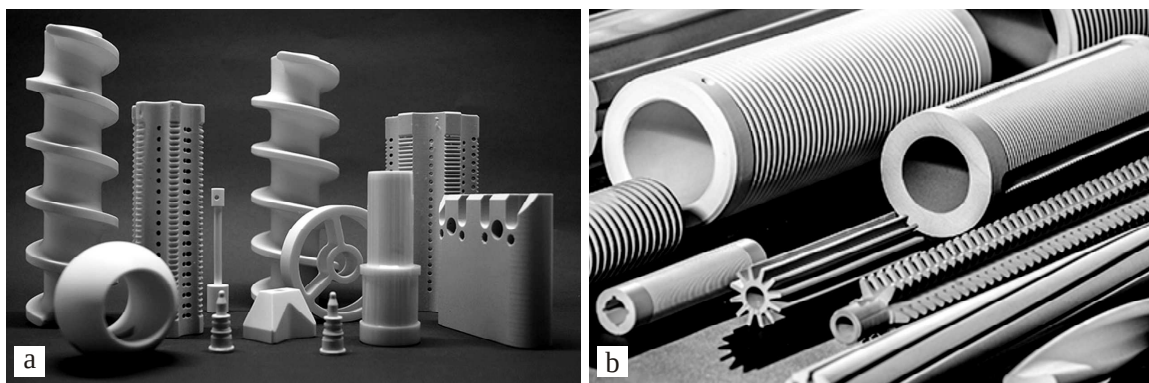
Tabela 5.6. Orientacyjne parametry procesu przetwórstwa polimerów sieciujących; wg [34]

Polimer	Temperatura prasowania, °C	Temperatura cylindra, °C	Temperatura formy, °C
	prasowanie	wtłaczanie	
PF	150–170	85–95	170–190
UP	130–170	60–80	150–170
EP	160–170	70	160–170

Objaśnienia oznaczeń patrz tab. 3.7

5.3. Wyroby ceramiczne

Przez pojęcie technologii ceramicznej (ang. *ceramic processing*) rozumieć należy procesy wytwarzania materiałów i wyrobów ceramicznych (rys. 5.3.1) [35, 38–40].



Rys. 5.3.1. Ceramika techniczna – przykłady wyrobów: a) [36], b) [37]

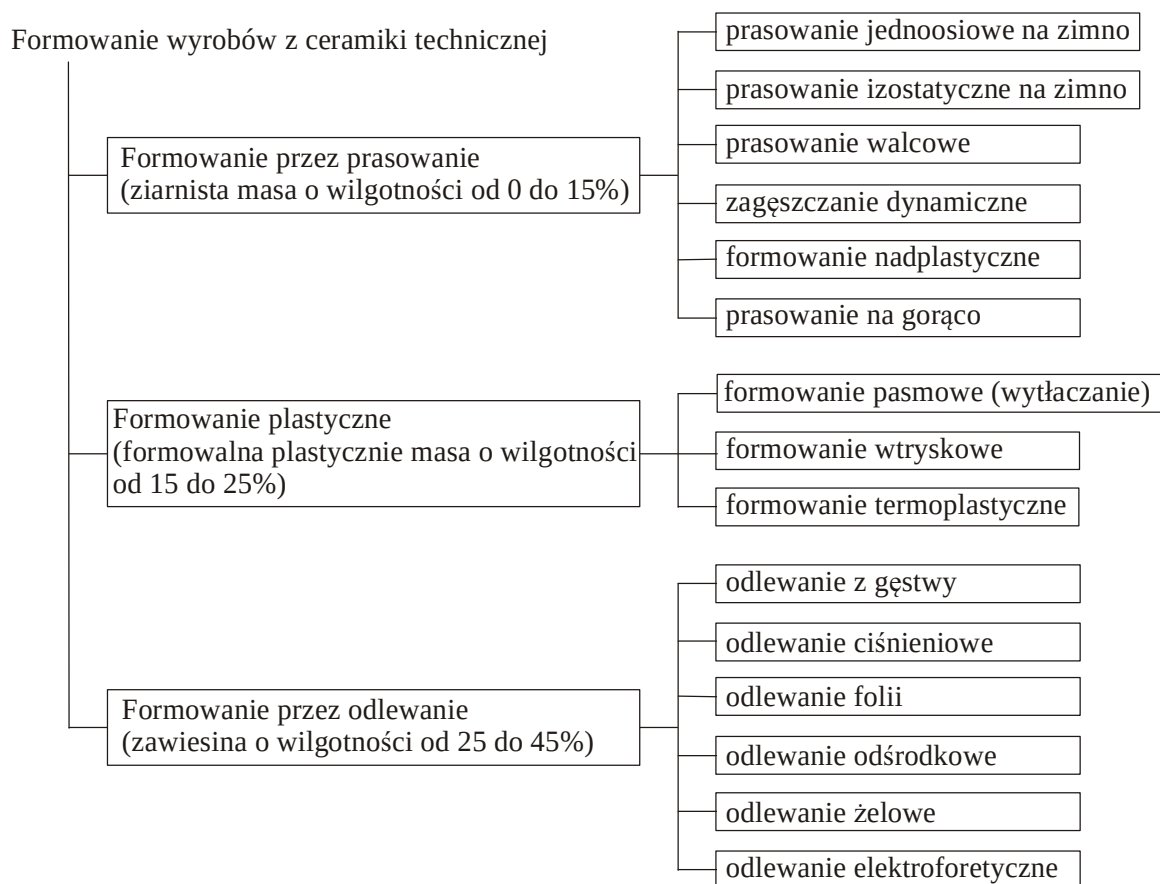
W procesie wytwarzania wyrobów ceramicznych można wyróżnić następujące podstawowe etapy [39]:

1. Wytwarzanie proszku z wykorzystaniem ustalonego zestawu surowcowego, z określonym jednorodnym uziarnieniem.
2. Wytwarzanie masy roboczej z przygotowanych proszków lub proszkowych mieszanin składników wyjściowych, z jednoczesnym domieszkowaniem odpowiednich substancji, korzystnie oddziałujących na jego formowanie czy spiekanie.

3. Kształtowanie z masy roboczej określonego półfabrykatu, z zagęszczeniem w zakresie od 50 do 72% teoretycznej gęstości materiału.
4. Wypalanie (spiekanie) półfabrykatów pod wpływem oddziaływania cieplnego w celu uzyskania odpowiedniej mikrostruktury i zagęszczenia, sięgającego nawet 99,9% teoretycznej gęstości materiału.
5. Nadawanie wytworzonemu elementowi końcowej dokładności wymiarowo-kształtowej i jakości powierzchni.

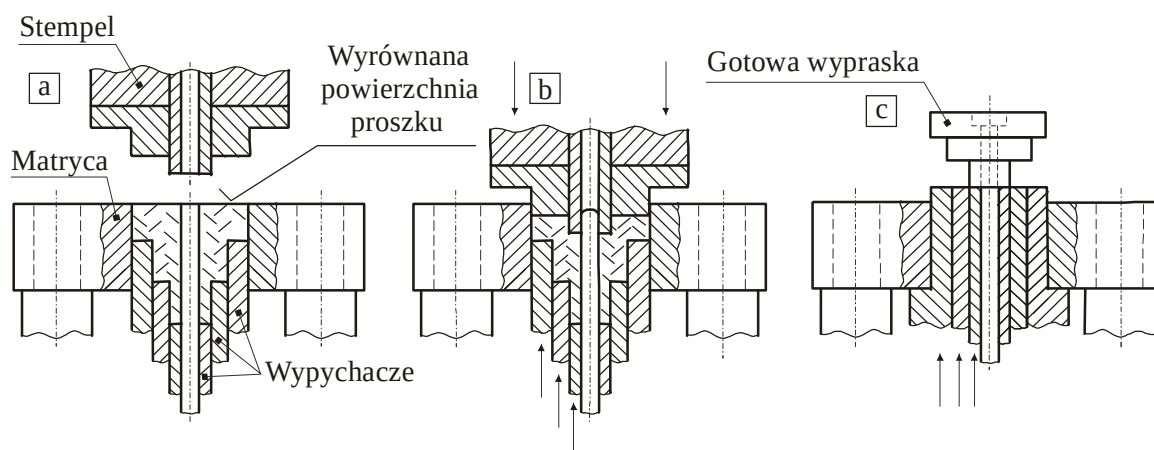
5.3.1. Formowanie, wypalanie i wykańczanie ceramiki

Formowanie (ang. *forming, shaping*) stanowi bardzo ważny etap procesu wytwarzania wyrobów z materiałów ceramicznych. W jego trakcie nieskonsolidowany materiał wyjściowy przekształca się w spójny zagęszczony półfabrykat, o określonej geometrii i mikrostrukturze, przy czym mechanizm formowania zależy w znacznym stopniu od konsystencji i reologicznej charakterystyki materiału. W obrębie formowania ceramicznych materiałów technicznych można wyróżnić trzy główne grupy technologiczne (rys. 5.3.2). Wybór odpowiedniej metody formowania zależy, z jednej strony, od zawartości wilgoci i związanej z tym plastyczności masy, z drugiej strony zaś od geometrii, wielkości, liczby wyrobów i ich pożądanej dokładności wymiarowej [35].

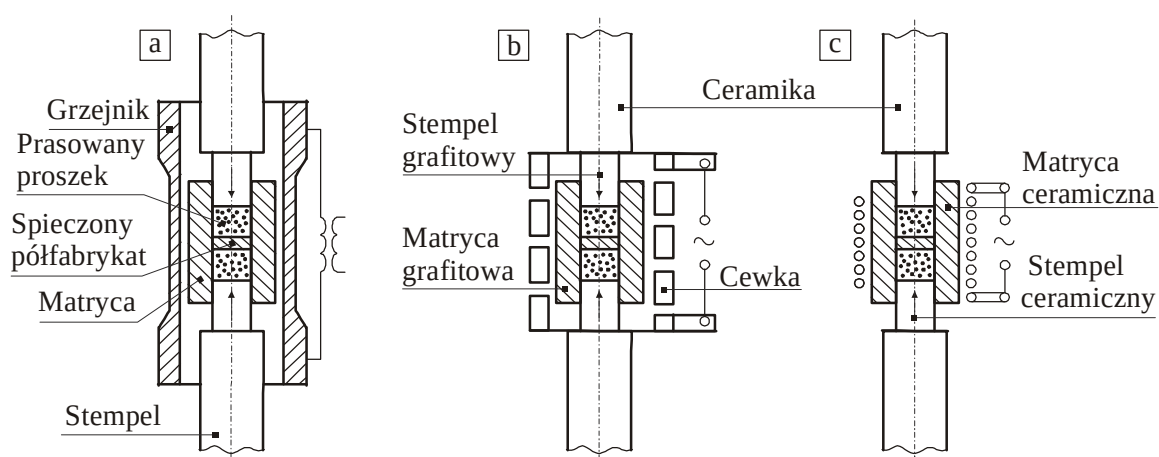


Rys. 5.3.2. Sposoby formowania wyrobów z ceramiki technicznej; wg [35]

Formowanie przez prasowanie. Jest to proces zagęszczania masy ziarnistej za pomocą jednoosiowego lub wieloosiowego działania obciążenia ściskającego. Formowanie tym sposobem półfabrykatów w temperaturze pokojowej odbywa się zwykle z zastosowaniem prasowania jednoosiowego (rys. 5.3.3). Realizowane jest też prasowanie na gorąco (rys. 5.3.4) – prasowanie w podwyższonej temperaturze. W tym wypadku jednocześnie z procesem formowania półfabrykatu zachodzi proces jego spiekania.



Rys. 5.3.3. Schemat prasowania jednoosiowego na sucho; wg [35]: a) napełnianie matrycy; b) prasowanie proszku, c) wypychanie wypraski



Rys. 5.3.4. Schematy urządzeń do prasowania na gorąco; wg [35]: a) pośrednie nagrzewanie oporowe; b) indukcyjne nagrzewanie przewodzącej matrycy grafitowej; c) indukcyjne nagrzewanie proszku w nieprzewodzącej matrycy ceramicznej

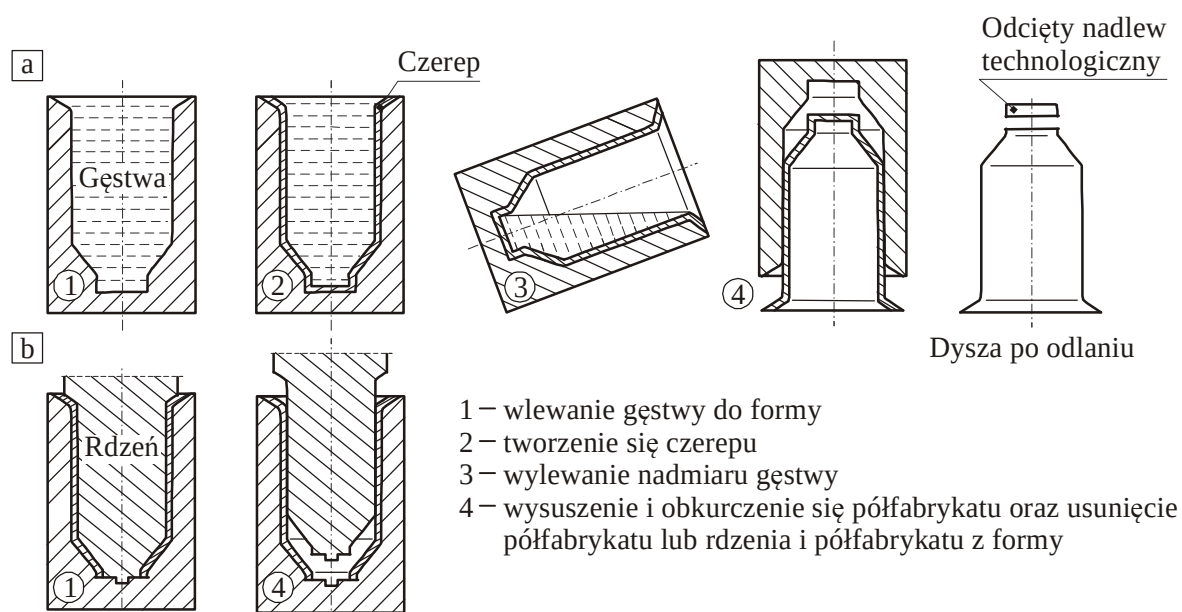
Formowanie plastyczne. Obejmuje sposoby, których wspólną cechą jest reologiczna właściwość plastycznego odkształcania masy ceramicznej. Do rozpowszechnionych tego typu sposobów formowania ceramiki zalicza się wytłaczanie i formowanie wtryskowe, które swoją ideą są zbliżone do tak samo nazywanych metod formowania polimerów.

Odlewanie z gęstwy (rys. 5.3.5). Stosowane jest w produkcji wyrobów o skomplikowanych kształtach. Polega ono na tym, że gęstwa (masa lejna), najczęściej w postaci wodnej zawiesiny proszku lub mieszaniny proszków, jest wlewana do porowatej wieloczęściowej formy, przeważnie gipsowej. Forma odciąga z zawiesiny wodę, która jest odprowadzana

przez porowate ścianki formy, przez co następuje umocnienie gęstwy, począwszy od powierzchni granicznej forma/ gęstwy i tworzenie się czerepu (rys. (5.3.5).

W zależności od kształtu elementu stosowane są dwie metody odlewania [35]:

- odlewanie jednostronne (rys. 5.3.5a), zwane pustym. Pozwala ono na dokładne odtworzenie jedynie zewnętrznej powierzchni wyrobu; nie gwarantuje otrzymania równomiernej grubości ścianki;
- odlewanie dwustronne (rys. 5.3.5b), zwane rdzeniowym.



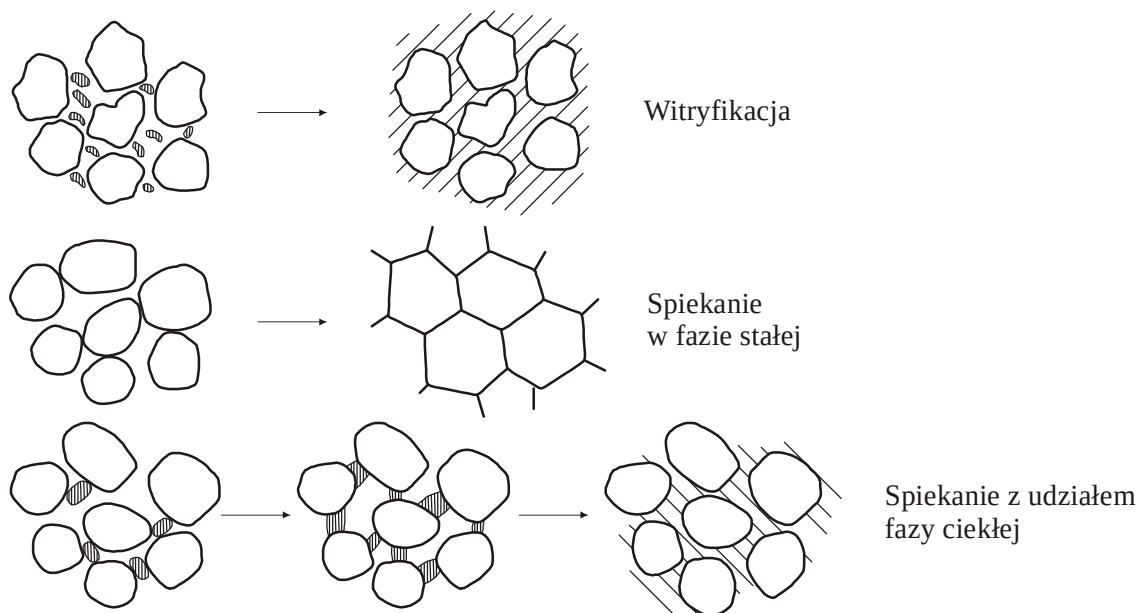
Rys. 5.3.5. Odlewanie z gęstwy dyszy palnika z Si-SiC; wg [35]: a) odlewanie jednostronne (puste); b) odlewanie dwustronne (rdzeniowe)

Po usunięciu półwyrobu z matrycy/ formy poddaje się go suszeniu, a następnie wypalaniu.

Półwyroby wytwarzane za pomocą formowania plastycznego i formowania przez odlewanie, ze względu na zawartą w nich dużą ilość wilgoci (patrz rys. 5.3.2), muszą być suszone przed wypalaniem. Konwencjonalne suszenie powietrzem jest prowadzone w temperaturze 50°C.

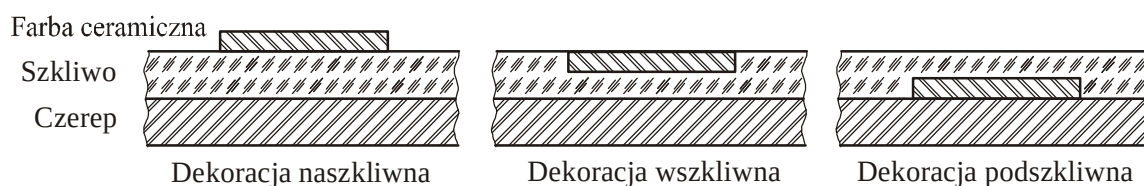
Proces wypalania. Ma za zadanie zapewnienie czerepowi oczekiwanych właściwości użytkowych, tj.: odpowiednich właściwości mechanicznych, dużej twardości i odporności na ścieranie, a także odporności na działanie wody i czynników chemicznych. W trakcie wypalania zachodzi zjawisko spiekania (ang. *sintering*), któremu towarzyszą: reakcje chemiczne, przemiany fazowe oraz spiekanie i wzrost ziarn. W ich wyniku obserwuje się, między innymi, duży skurcz wyrobu oraz zmianę jego barwy (która jest szczególnie istotna podczas wypalania wyrobów z surowców pochodzenia naturalnego). Spiekanie polega na przejściu substancji w postaci drobnego proszku w trwałe i twarde ciało polikrystaliczne w wyniku jej ogrzewania do temperatury wynoszącej 0,4–0,5 bezwzględnej temperatury topnienia i samorzutnego odkształcenia, prowadzącego do zagęszczania zbioru cząstek. Proces ten może zachodzić bez udziału fazy ciekłej lub z jej udziałem. Szczególnym przypadkiem zagęszczania jest witrifikacja (rys. 5.3.6), podczas której powstaje faza ciekła w ilości wystarczającej do wypełnienia przestrzeni pomiędzy ziarnami spiekanej masy. Spiekanie w fazie stałej (rys. 5.2.6) odbywa

się bez udziału fazy ciekłej poprzez zmianę kształtu i zrastanie się ziarn. Wzrost ziarn zachodzi w wyniku dyfuzyjnego przemieszczania się substancji tworzącej materiał polikrystaliczny. Spiekanie z udziałem fazy ciekłej (rys. 5.2.6) zachodzi wtedy, gdy ilość fazy ciekłej powstającej podczas ogrzewania spiekanej mieszaniny nie wystarcza do wypełnienia wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami, tak że pełne zagęszczenie materiału może nastąpić tylko poprzez zmianę kształtu ziarn [35, 39].



Rys. 5.3.6. Mechanizm spiekania ziarn materiału; wg [39]

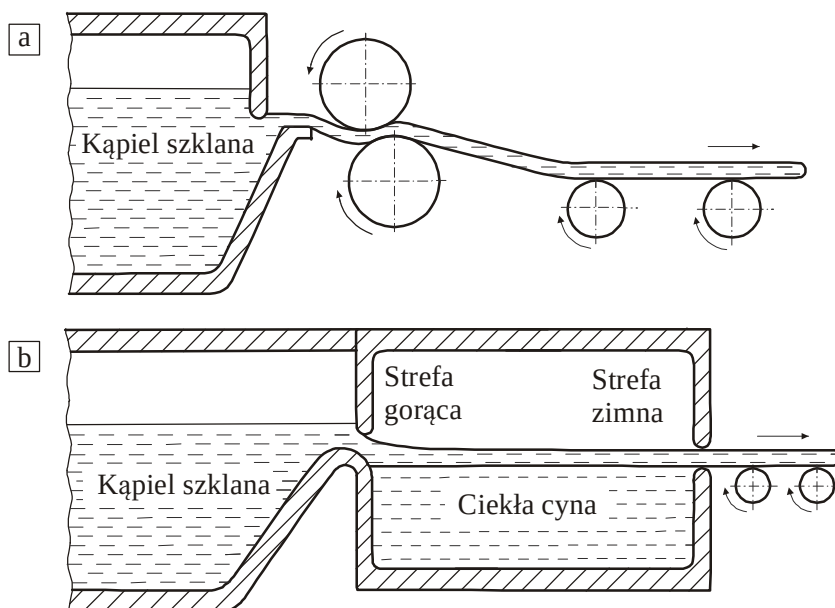
Produkcja wyrobów ceramicznych nie kończy się zwykle na ich uformowaniu i wypaleniu. Wymagania stawiane wyrobom ceramicznym pod względem dokładności kształtu, wymiarów i jakości powierzchni zazwyczaj nie dają się zazwyczaj osiągnąć we wcześniejszych etapach technologii ceramicznej. Wiele wyrobów poddaje się obróbce powierzchniowej (np. obróbce skrawaniem) i nanosi się na nie powłoki uszczelniające lub dekoracyjne (rys. 5.3.7). Pokrywa się je szkliwem mającym postać cienkiej warstwy szkła (lub szkła i kryształów) na powierzchni czerepu (rys. 5.3.7). Szkliwa stosuje się w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej wyrobów, ich uszczelnienia oraz uzyskania gładkiej powierzchni, co ułatwia jej spłukiwanie i zwiększa odporność chemiczną. Dekoruje się reliefem, wzorem barwnym lub powłoką metaliczną, np. złotą. Do dekoracji barwnej służą specjalne barwniki i farby ceramiczne. Rozróżnia się farby ceramiczne naszkliwne i podszkliwne [35, 39].



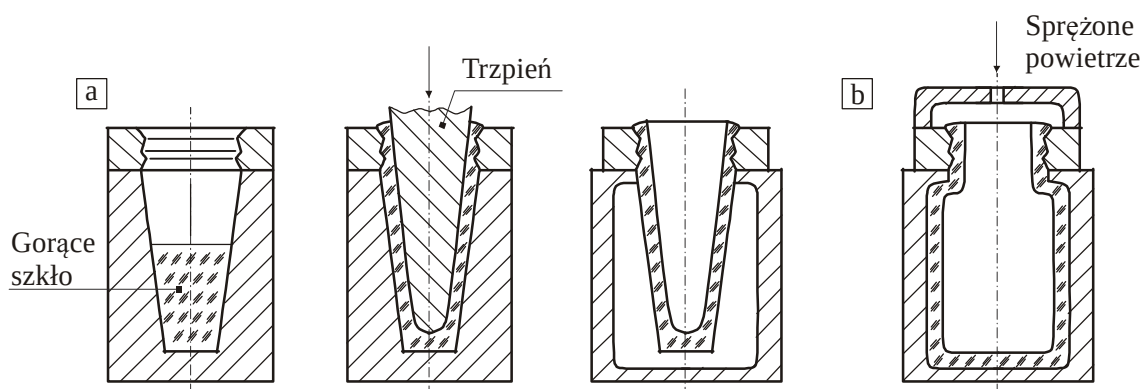
Rys. 5.3.7. Sposoby dekorowania wyrobów ceramicznych; wg [39]

5.3.2. Kształtowanie szkła

Szkło ze względu na kruchość może być formowane tylko w wysokiej temperaturze. Jest cieczą o małej lepkości już w temperaturze ok. 1200°C , co umożliwia jego kształtowanie przez walcowanie (rys. 5.3.8a) czy odlewanie (rys. 5.3.8b) w temperaturze ok. 1500°C . W temperaturze ok. 800°C , gdy ma znacznie większą lepkość, może być formowane poprzez prasowanie lub rozdmuchiwanie (rys. 5.3.9), lub ciągnięcie (patrz rozdz. 5.4; wyroby kompozytowe – włókna szklane – rys. 5.4.8).



Rys. 5.3.8. Metody kształtowania szkła: a) walcowanie, b) rozpląwanie się stopionego szkła na powierzchni ciekłej cyny – otrzymywanie tafli szkła o bardzo gładkiej powierzchni; wg [1]



Rys. 5.3.9. Metody kształtowania pojemników szklanych: a) metodą prasowania, b) metodą rozdmuchiwania; wg [1]

Kruchość wyrobów szklanych można poprawić poprzez wzmacnianie szkła. Polega ono na poprawieniu jakości powierzchni szkła i takiej jej modyfikacji, w wyniku której pęknięcie ma utrudnione zarodkowanie, a także jego dalszy rozwój (propagację) na powierzchni wyrobu. Stosując różne metody wytwarzania (m.in.: chemiczną modyfikację powierzchni, hartowanie szkła, jego laminowanie) otrzymuje się w warstwie wierzchniej wyrobu naprężenia ściskające, a w wewnętrznej – naprężenia rozciągające. Wyrób to szkło wewnętrznie naprężone.

5.4. Wyroby kompozytowe

Produkcja materiałów kompozytowych wymaga znacznie większego wkładu myśli naukowej i inżynierskiej niż inne grupy materiałów inżynierskich. Także dużej dyscypliny technologicznej, w związku z czym ich wytwarzanie jest kosztowne – koszt jednostkowy kompozytu jest od 10 do 100 razy większy niż materiałów tradycyjnych [41].

Wszystkie kompozyty mają pewne cechy wspólne, niezależnie od użytej osnowy czy zbrojenia. Ich właściwości zależą od geometrycznej budowy kompozytu oraz od procesu technologicznego jego produkcji.

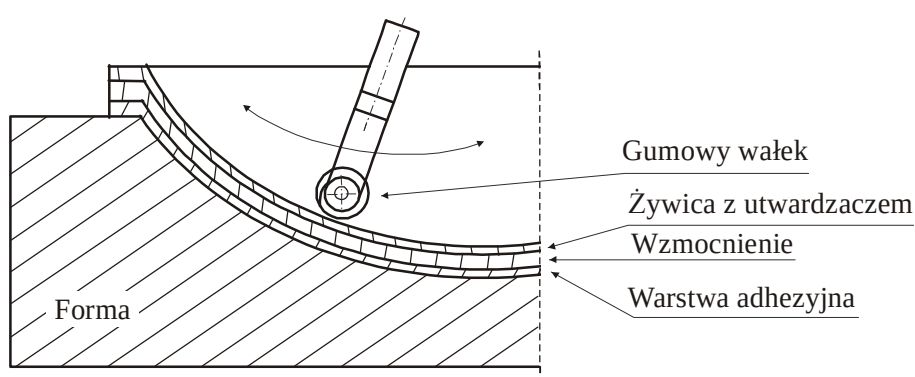
Koncepcja technologiczna, mogąca zapewnić otrzymanie kompozytu dobrej jakości, powinna spełniać co najmniej trzy główne warunki:

- zabezpieczenie zbrojenia przed uszkodzeniem w trakcie wytwarzania kompozytu;
- rozmieszczenia zbrojenia w osnowie zgodnie z wymaganiami konstruktora (patrz rys. 3.38a);
- odpowiednie związanie zbrojenia z osnową.

Metody stosowane do kształtowania wyrobów kompozytowych są różne i jednocześnie podobne do wielu metod już omówionych.

Wytwarzanie wyrobów kompozytowych o osnowie polimerowej. Jest łatwiejsze i tańsze niż w przypadku innych kompozytów, w związku z czym ta grupa wyrobów jest w powszechnym użytku.

Formowanie ręczne, inaczej nazywane kontaktowym, stosuje się głównie do wykonywania laminatów (kompozytów o osnowie z żywic chemoutwardzalnych) w produkcji jednostkowej. Polega ono na ułożeniu w formie zbrojenia w postaci cząstek, włókien krótkich, tkanin lub włókien ciągłych i nasączenia go mieszkanką żywicy i utwardzacza za pomocą pędzla, z następnym zagęszczeniem za pomocą wałka gumowego (rys. 5.4.1). Te czynności powtarza się wielokrotnie, aż do osiągnięcia wymaganej grubości wyrobu. Utwardzenie laminatu następuje w temperaturze pokojowej.



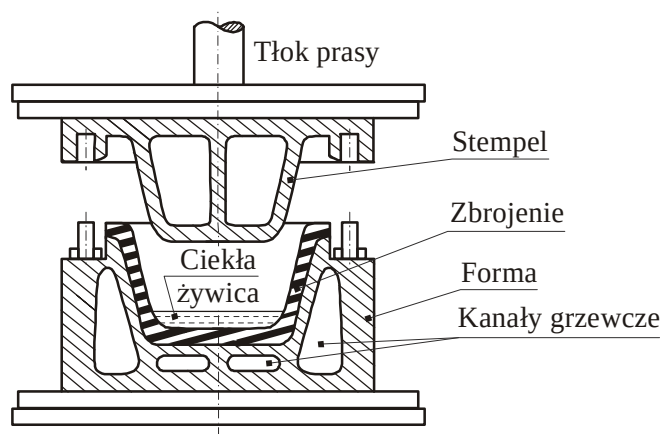
Rys. 5.4.1. Schemat metody formowania ręcznego; wg [41]

Bardziej ekonomiczna, a zarazem dająca wyrób lepszy jakościowo, jest metoda natryskowa. Warstwę kompozytu na formie otrzymuje się w wyniku natryskiwania pistoletem pneumatycznym żywicy z utwardzaczem oraz włókien pociętych na odcinki 30–50 mm. W tej metodzie końcowe zagęszczenie również następuje z użyciem wałka.

Do otrzymywania laminatów w produkcji jednostkowej i małoseryjnej stosowane są także między innymi:

- metoda próżniowa, w której końcowe uformowanie wyrobu następuje wskutek zagęszczenia zbrojenia za pomocą podciśnienia;
- metoda ciśnieniowo-próżniowa, która jest modyfikacją metody próżniowej. Uformowanie wyrobu następuje w wyniku jego jednoczesnego prasowania elastycznym workiem, z równoczesnym odsysaniem powietrza i nadmiaru żywicy oraz utwardzacza.

Formowanie laminatów w produkcji seryjnej odbywa się metodą prasowania za pomocą prasy hydraulicznej (rys. 5.4.2). W ogrzewanej formie umieszcza się zbrojenie, zalewa odmierzoną ilością żywicy i utwardzacza, a następnie prasuje. Po utwardzeniu, w ciągu kilku minut, następuje usunięcie gotowego wyrobu z formy [41].



Rys. 5.4.2. Schemat wytwarzania kompozytu za pomocą prasowania w formie dwudzielnej wg [41]

Kompozyty o osnowie termoplastów wytwarza się także metodami wtrysku i wytłaczania. Są one stosowane do otrzymywania kompozytów zbrojonych włóknami krótkimi oraz cząstkami ceramicznymi. Kompozyty o osnowie polimerów termoutwardzalnych wytwarza się dwufazowo. W pierwszej fazie wytwarza się tłoczywo (żywicę z dodatkami). W drugiej fazie otrzymuje się gotowy wyrób, głównie metodą prasowania tłocznego lub przetłoczonego.

Do nowoczesnych metod wielkoseryjnego wytwarzania kompozytów polimerowych zaliczyć można między innymi [41]:

- pultruzję. Zbrojenie roving czy mata jest nasycane mieszaniną żywicy z substancjami pomocniczymi i modyfikującymi, a następnie przeciągane przez nagrany ustnik formujący. W efekcie formowany jest profil (teownik, kątownik, płaskownik lub pręt). Podczas formowania następuje usieciowanie polimeru stanowiącego osnowę;
- metodę SMC (ang. Sheet Moulding Compounds), polegającą na przetworzeniu ciekłych, włóknistych i proszkowych składników wyrobu w produkt w postaci arkuszy. Idea metody jest zbliżona do wytwarzania taśmy kompozytowej o osnowie metalowej (rys. 5.4.4).

Wytwarzanie wyrobów kompozytowych o osnowie metalowej. Mogą one być wytwarzane różnymi metodami ze stanu stałego, ciekłego oraz gazowego, z udziałem włókien ciągłych lub krótkich, wiskersów oraz cząstek. Można wyróżnić [41]:

1. Wytwarzanie kompozytów ze stanu stałego metodami:

- metalurgii proszków. Jest ona szczególnie przydatna do wytwarzania kompozytów umacnianych cząstkami lub wiskersami. Najczęściej składniki kompozytu miesza się ze

sobą w atmosferze obojętnej, umieszcza w formie, odgazowuje, prasuje pod ciśnieniem, metodą prasowania izostatycznego, i ogrzewa do zadanej temperatury spiekania. Kompozyty otrzymane tą metodą niejednokrotnie poddaje się też przeróbce plastycznej;

- przeróbki plastycznej (walcowania, wyciskania, ciągnięcia) i/lub zgrzewania dyfuzyjnego. Walcowanie połączone ze zgrzewaniem jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod wytwarzania kompozytów zbrojonych włóknami ciągłymi. Proces polega na złożeniu ze sobą zadanej liczby warstw folii osnowy, przełożonych włóknami (rys. 5.4.3), z następnym ich walcowaniem na gorąco, najkorzystniej w wysokiej próżni. Wysokie ciśnienie i wysoka temperatura umożliwiają dyfuzję atomów pomiędzy materiałem osnowy a materiałem zbrojenia, dzięki czemu powstaje między nimi dyfuzyjna warstwa graniczna. Innym przykładem kompozytu wykonanego tą techniką jest kompozyt Ti/ włókna B otrzymywany w sposób ciągły (rys. 5.4.4).

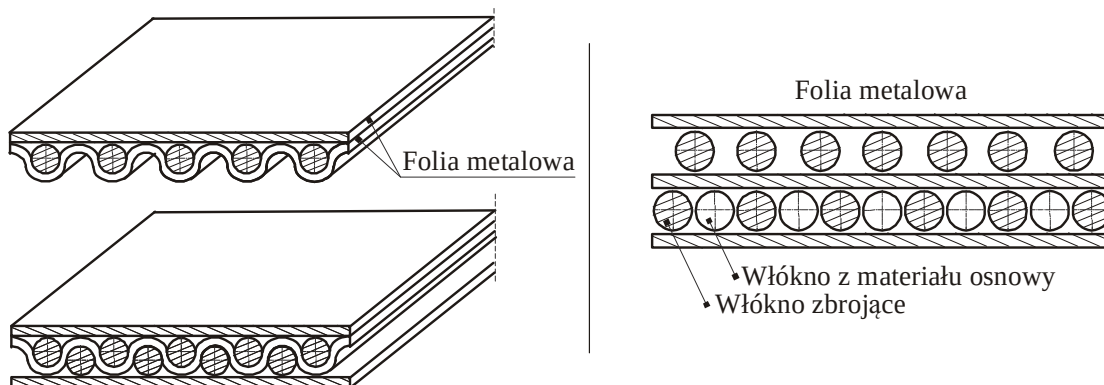
2. Wytwarzanie kompozytów ze stanu ciekłego metodami:

- odlewania. Metodą bezpośrednią, ale bardzo złożoną technologicznie, jest metoda kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych (patrz rys. 1.35 i 1.36). Włóknistą strukturę kompozytu uzyskuje się w wyniku procesu krzepnięcia stopu z jednokierunkowym odprowadzeniem ciepła. W tej technologii wykorzystuje się fakt, że w procesie krzepnięcia stopu eutektycznego poszczególne fazy powstają równocześnie ze stanu ciekłego. Natomiast metody pośrednie wytwarzania wyrobów kompozytowych o osnowie metalowej zawierają kilka etapów: przygotowania zbrojenia, przygotowania osnowy, ich łączenia z wykorzystaniem technologii odlewniczych, gdy zbrojeniem są cząstki (rys. 5.4.5) lub włókna ciągłe (rys. 5.4.6). Kompozyty otrzymywane metodą pierwszą są niejednokrotnie poddawane przeróbce plastycznej w celu poprawienia ich właściwości. Do wytwarzania kompozytów stosowana jest również metoda prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*).
- nasycania swobodnego i wymuszonego (ciśnieniowego) – infiltracji (rys. 5.4.7). Nasycanie swobodne (zasysanie kapilarne) polega na samorzutnym „wspinaniu się” ciekłego metalu do formy, w której znajdują się włókna. W tej metodzie wykorzystuje się zjawiska kapilarne. Infiltrację ciśnieniową lub ciśnieniowo-próżniową stosuje się w przypadku dużych oporów występujących podczas przepływu ciekłego stopu między włóknami.

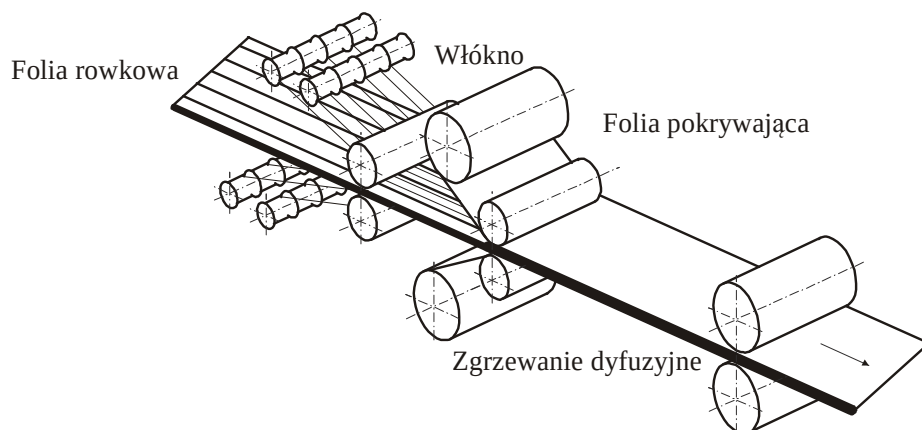
3. Wytwarzanie kompozytów z fazy gazowej metodami: implantacji jonów oraz napyłania plazmowego.

Wytwarzanie wyrobów kompozytowych o osnowie ceramicznej. Do ich wytwarzania stosuje się głównie metody:

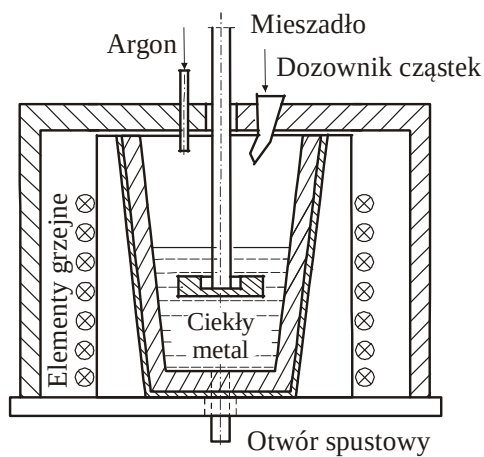
- prasowania i spiekania – w przypadku kompozytów zbrojonych cząsteczkami i whiskerami;
- wykorzystujące gęstwę – w przypadku kompozytów o osnowie szklanej i szklano-ceramicznej;
- formowania przetłocznego – w przypadku kompozytów o osnowie szklanej, szklano-ceramicznej;
- osadzania próżniowego. Najczęściej stosowane jest CVD (ang. Chemical Vapour Deposition). W tej metodzie w wyniku reakcji chemicznej w stanie gazowym dochodzi do osadzania fazy stałej na powierzchni ogrzanego podłoża.



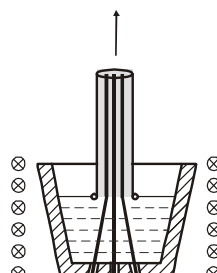
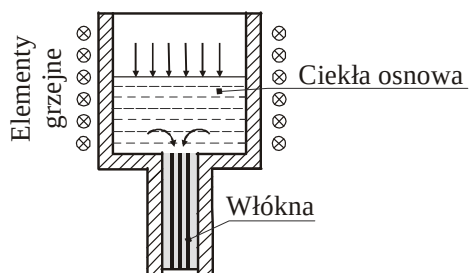
Rys. 5.4.3. Wsady warstwowe do walcowania na gorąco; wg [41]



Rys. 5.4.4. Schemat wytwarzania taśmy kompozytowej; wg [41]



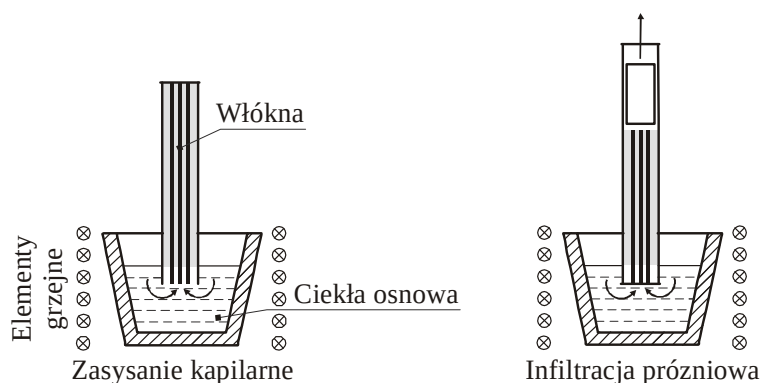
Rys. 5.4.5. Schemat stanowiska do wytwarzania kompozytu Al-cząstki ceramiczne; wg [41, 42]



Odlewanie pod ciśnieniem

Odlewanie ciągłe

Rys. 5.4.6. Odlewanie. Sposoby łączenia włókien ciągłych z ciekłą osnową; wg [1, 41]



Rys. 5.4.7. Infiltracja. Sposoby łączenia włókien z ciekłą osnową; wg [1,41]

Kompozyty zbrojone włóknami dominują na rynku materiałów kompozytowych ze względu na ich dobre parametry wytrzymałościowe, przy małej gęstości. Warto przypomnieć (patrz rozdz. 3.3), że zasada pracy kompozytów włóknistych opiera się na przenoszeniu obciążeń przez różnego rodzaju włókna. Osnowa służy jedynie jako spoiwo dla włókien i bezpośrednia ochrona jej przed czynnikami zewnętrznymi. Włókna stosowane do ich produkcji mogą być ciągłe i nieciągłe (np. cięte czy wiskery). Jako zbrojenie stosuje się także wyroby powstające z pojedynczych włókien: rowing, maty, tkaniny, elementy kształtowe [1, 41].

Najczęściej stosowane są (patrz też tab. 3.13 i 3.14) [1, 41]:

1. Włókna szklane (rys. 3.40). Są to najpowszechniej stosowane elementy zbrojące w kompozytach. W większości są to włókna ze szkła typu E, o średnicy ok. 10 μm , otrzymywane przede wszystkim metodą jednostopniową z roztopionej masy szklanej (rys. 5.4.8). Szkło wytopione ze zmieszanych składników (m.in. z: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) wpływa pod własnym ciężarem do łódek, a następnie wypływa w postaci pojedynczych włókien i jest nawijana na wałki bądź kształtowane są z nich odpowiednie wyroby, np. rowing. Oprócz włókien typu E wytwarza się włókna szklane typu AR (o dużej odporności na działanie alkaliów – do zbrojenia betonów), typu C (o dużej odporności na działanie kwasów), typu S lub R (o większej wytrzymałości niż włókna typu E, także o żaroodporności). Różnice we właściwościach włókien są przede wszystkim wynikiem ich różnych składów chemicznych.
2. Włókna węglowe (rys. 3.38). Są otrzymywane poprzez pirolizę związków organicznych (tzw. prekursorów), ukształtowanych uprzednio we włókna. Podstawowymi materiałami prekursora są włókna poliakrylonitrylowe (PAN), celulozowe lub pak mezofazowy. Podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze następują ich rozkład i usunięcie wszystkich pierwiastków, z wyjątkiem węgla¹. Z PAN otrzymuje się dwa główne typy włókien węglowych [41]:
 - włókna wysokomodułowe HM (ang. High Modulus);
 - włókna wysokowytrzymałe HT (ang. High Tensile).

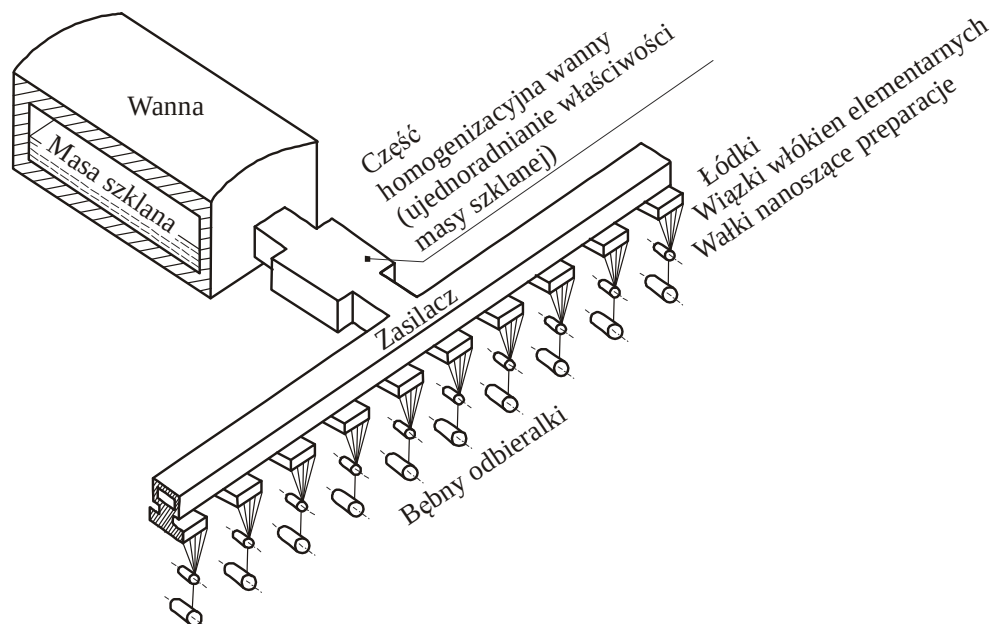
Włókna HT otrzymywane są w procesie obróbki cieplnej (tzw. grafityzacji) w temperaturze do 1800°C, a włókna HM – w temperaturze od 1800°C do 2500°C. Pierwsze charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie (min. 3000 MPa – patrz tab. 3.13), ści-

¹ Podstawą podziału włókien węglowych, według ustaleń międzynarodowych, jest temperatura grafityzacji T_g [41]; włókna lth (ang. low heat treated) $T_g < 1300^\circ\text{C}$, włókna ith (ang. isothermal heat treated) $T_g = 1300\text{--}1800^\circ\text{C}$, włókna hht (ang. high heat treated) $T_g > 1800^\circ\text{C}$.

skanie i skręcanie. Drugi typ włókien ma wyższy moduł Younga (min. 300 MPa – patrz tab. 3.13), ale jednocześnie charakteryzuje je większa kruchość.

Ogólnie właściwości włókien węglowych mogą znacznie różnić się w zależności od stopnia grafityzacji oraz rodzaju prekursora, z jakiego zostały wytworzone.

3. Włókna aramidowe. Są to włókna syntetyczne otrzymywane z polimerów aromatycznych. Powszechnie znanym ich komercyjnym przykładem są włókna aramidowe produkowane pod nazwą Kevlar. Kevlar (PPTA – poliereftalano-1,4-fenylodiasmid; producent – koncern DuPont) otrzymuje się w wyniku reakcji polikondensacji chlorów dikarboksylowych z aminami aromatycznymi. Włókna kevlarowe są produkowane metodą wytłaczania lub przędzenia z roztworu, w którym rozpuszczalnikiem najczęściej jest kwas siarkowy. Cechuje je między innymi duża wytrzymałość i duży moduł sprężystości. Pojedyncze włókno ma średnicę ok. 10 μm .
4. Włókna boru. Otrzymuje się je w wyniku osadzania chemicznego boru z fazy gazowej na gorącej podkładce o temperaturze 1000–1260°C, którą jest zwykle nić wolframowa o średnicy ok. 12 μm . Średnica włókna boru wynosi ok. 140 μm .
5. Włókna węgla krzemu SiC i tlenku aluminium Al_2O_3 . Włókna SiC przędzie się z organiczno-metalicznych prekursorów polimerowych, następnie sieciowanych i w wyniku obróbki cieplnej (pirolizy) przekształcanych w materiał ceramiczny. Węglik SiC jest bardzo twardy, wytrzymały i odporny chemicznie. Takimi właściwościami cechują się też włókna. Włókna Al_2O_3 powstają w procesach zol–żel. Na skalę przemysłową wytwarza się polikrystaliczne włókna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz włókna Al_2O_3 z udziałem SiO_2 , ZrO_2 lub B_2O_3 , o średnicy 10–20 μm .

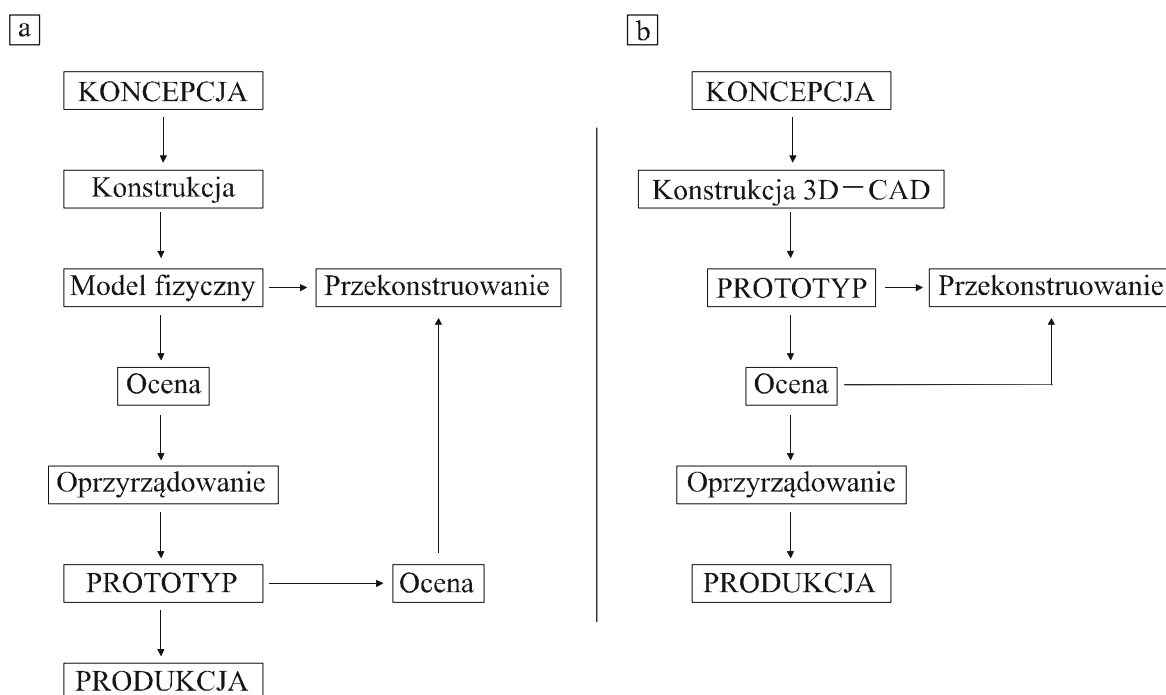


Rys. 5.4.8. Schemat otrzymywania włókna szklanego ciągłego metodą jednostopniową; wg [41]

W końcowej fazie produkcji zwykle wszystkie włókna są pokrywane preparacją zapewniającą dobrą adhezję między nim a osnową, chroniącą ich powierzchnię przed uszkodzeniem, ułatwiającą przeróbkę, a czasem też chroniącą włókna przed wilgocią [1, 41].

5.5. Wyroby kształtowane przyrostowo

Obecnie konsumenci chcą otrzymywać wyroby produkowane w małych seriach, co daje im poczucie posiadania unikatowego wyrobu. Jednocześnie musi on nadal charakteryzować się bardzo dobrą jakością i przystępną ceną. Takie oczekiwanie konsumentów wymogło na producentach konieczność poszukiwania nowych, szybszych i tańszych metod wytwarzania wyrobów. Ich wynikiem są metody szybkiego prototypowania (rys. 5.5.1), najbardziej dynamicznie rozwijające się technologie wytwarzania w sektorze budowy maszyn i urządzeń, ale też znajdujące zastosowanie w pracy architektów czy archeologów [43–46].



Rys. 5.5.1. Podejście tradycyjne w wytwarzaniu wyrobów (a) i z wykorzystaniem metod szybkiego prototypowania (b) [45]

Metody szybkiego prototypowania RP (ang. Rapid Prototyping) są obecne w światowej technice od 1978 roku. Bazują one przede wszystkim na przyrostowym generowaniu kształtowanych wyrobów bezpośrednio z danych 3D-CAD – czyli na metodach, w których nie stosuje się narzędzi mechanicznych w procesie kształtowania wyrobu.

Proces kształtowania przyrostowego wyrobu opiera się na dwóch metodach [44]:

- na stopniowym warstwowym wykonywaniu i utwardzaniu materiału, aż do momentu uzyskania wymaganego kształtu;
- na wykorzystaniu do nanoszenia warstw procesów pokrewnych spajaniu – napawania lub metalizacji natryskowej.

Utwardzanie materiału realizuje się poprzez wykorzystanie różnych zjawisk fizycznych lub chemicznych (topienie i krzepnięcie, klejenie, fotopolimeryzacja itp.).

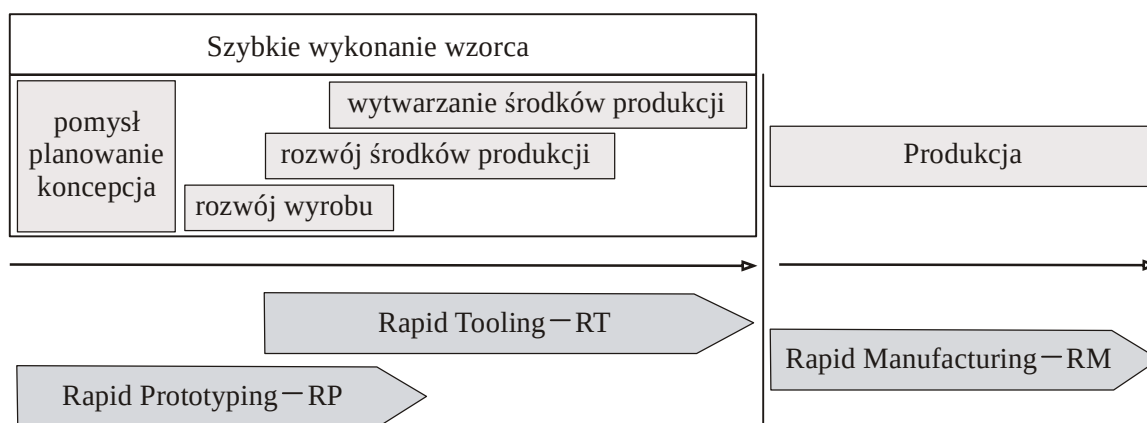
W procesie szybkiego wytwarzania wyrobów wyróżnia się trzy fazy rozwoju (rys. 5.5.2) [44, 45]:

- RP (ang. Rapid Prototyping) – szybkie wykonywanie prototypów, modeli czy wzorców;

- RT (ang. Rapid Tooling) – szybkie budowanie narzędzi czy, ogólnie, oprzyrządowania, głównie metodami RP;
- RM (ang. Rapid Manufacturing) – produkcję jednostkową i małoseryjną wyrobów.

Metody RT stanowią zwykle podzbiór metod RP (rys. 5.5.2). Wynika to z faktu, że modele RP mają na celu symulowanie rzeczywistego wyrobu, podczas gdy metody RT służą do tworzenia form (narzędzi) koniecznych do wytworzenia wyrobu. W związku z tym przez pojęcie RT rozumie się najogólniej takie zastosowanie metod RP, które służy szybkiemu wykonaniu narzędzi i osprzętu wykorzystywanych w produkcji części prototypowych i przedseryjnych.

Ogólnie należy stwierdzić, że RT różni się od RP przede wszystkim procesem konstrukcyjnym, ukierunkowanym na budowę narzędzia, który musi uwzględniać – oprócz geometrii – również takie czynniki, jak: jego podatność na formowanie, warunki krzepnięcia, skurcz. Stanowi to zestaw problemów niewystępujących w procesie RP. Natomiast przez pojęcie RM rozumie się te procesy RP, które umożliwiają wykonanie wyrobów w produkcji seryjnej [44, 45].



Rys. 5.5.2. Przyporządkowanie metod szybkiego wytwarzania do podstawowych faz rozwoju wyrobu [44]

Wśród licznych metod szybkiego prototypowania największy obecnie postęp [45] obserwuje się w odniesieniu do tych RP, RT i RM, które wykorzystują (tab. 5.7):

- SL (ang. Stereolithography) – stereolitografię;
- SLS (ang. Selective Laser Sintering) – selektywne spajanie laserowe;
- FDM (ang. Fused Deposition Modelling) – wytłoczone osadzanie stopionego metalu;
- 3DP (ang. 3D-Printing) – przestrzenne spajanie materiału proszkowego;
- MJM (ang. Multi-Jet Modelling) – wielostrumieniowe modelowanie;
- LC (ang. Laser Cladding) – laserowe nadtapianie proszku metalowego;
- SLM (ang. Selective Laser Melting) – selektywne stapianie laserowe proszku metalowego;
- LOM (ang. Laminated Object Manufacturing) – wytwarzanie przedmiotów warstwowych.

Metody szybkiego prototypowania są dzisiaj stosowane głównie do wykonywania różnego rodzaju modeli (np. koncepcyjnych – prezentujących zewnętrzny kształt i najważniejsze proporcje wyrobu) lub prototypów (wstępnej wersji końcowego wyrobu) w ramach szybkiego rozwoju wyrobów, czyli koncentrują się na RP [45]. Bardzo ważną zaletą urządzeń wytwarzających modele jest automatyczny cykl ich pracy oraz to, że są one w większości przypadków przystosowane do eksploatacji w warunkach biurowych.

Tabela 5.7. Charakterystyka wybranych metod i technik szybkiego wykonywania wyrobów [46]

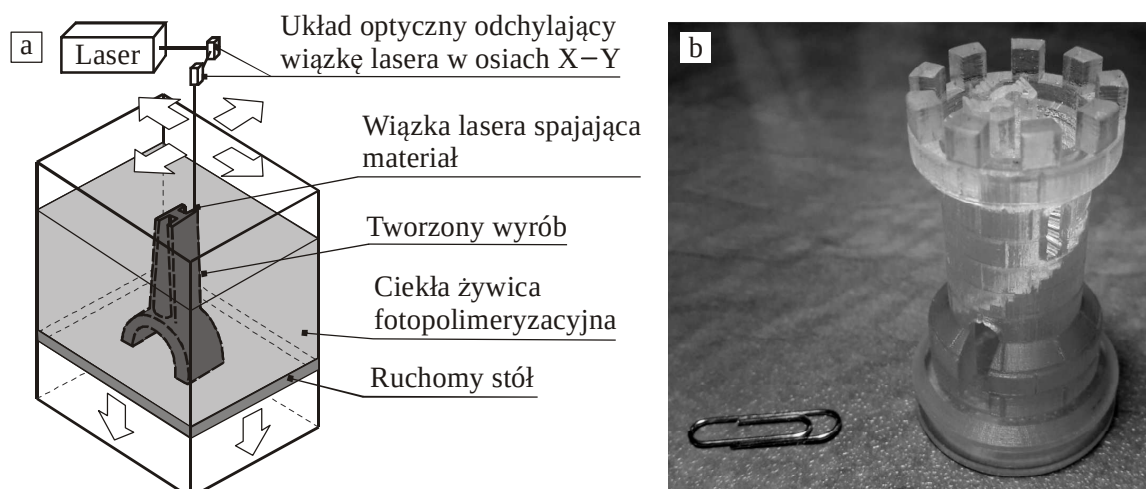
Technika (metoda)	Kształtowany materiał		Zasada procesu
	orientacyjna przestrzeń robocza ^a , mm		
SL	żywica akrylowa/ epoksydowa		punktowe naświetlanie i zestalanie ciekłego materiału za pomocą wiązki lasera He, Cd, Ar, Nd: YVO ₄
	500 × 500 × 600		
SLS	proszek polimerowy/ metalowy, piasek powlekany		lokalne spajanie topieniem sproszkowanego materiału za pomocą wiązki lasera Nd lub CO ₂
	300 × 300 × 600		
FDM	termoplastyczne włókna, воск		osadzanie warstwowe roztopionego w wylączarce materiału
	500 × 460 × 600		
3DP	proszek ceramiczny		spajanie proszku strumieniem kropli lepiszcza w postaci galaretowatej krzemionki
	500 × 360 × 500		
MJM	mieszanka polistyrenowa		termiczne nanoszenie materiału układem wielodyskowym i utwardzanie promieniowaniem UV
	300 × 200 × 200		
LC	proszek metalowy		nadtapianie materiału doprowadzonego dyszą, współosiowo, z promieniem laserowym
	1000 × 2000 × 750		
SLM	proszek metalowy		selektywne stapianie kolejnych warstw materiału za pomocą wiązki lasera
	120 × 120 × 150		
LOM	papier arkuszowy, powleczona klejem folia papierowa, materiał polimerowy, kompozyt papier – polimer		wycinanie wiązką lasera CO ₂ lub nożem sterowanym NC obrysu modelu na warstwie materiału spojonej z poprzednią warstwą
	800 × 560 × 500		
	700 × 750 × 420		

^a Wymiar komory roboczej podany na podstawie produkowanych urządzeń. Dane dotyczą stanu sprzed roku 2011

Metoda SL. Jest to zestalanie lub utwardzanie żywicy przez działanie zogniskowanej wiązki promieniowania laserowego (rys. 5.5.3). Przez warstwowe utwardzanie fotopolimeru, a następnie przez obniżanie platformy powstaje trójwymiarowa geometria wytwarzanego modelu. Grubość warstwy wynosi od 0,1 do 0,2 mm, co wpływa na dokładność budowanego przedmiotu, jakość powierzchni (jej schodkowość), a szczególnie na czas trwania procesu. Po właściwym procesie wytwarzania oczyszcza się element z przywartego i nieutwardzonego polimeru, a następnie utwardza w komorze wskutek działania promieni nadfioletowych.

Metoda SLS. Jest procesem podobnym do procesu SL, ale zamiast żywicy stosuje się w tym wypadku łatwotopliwy spiekalny materiał w postaci proszku. Warstwa takiego proszku o grubości 0,15–0,2 mm jest nanoszona w atmosferze gazu obojętnego, a następnie selektywnie spajana wiązką lasera w obszarze określonym geometrią danego poprzecznego przekroju wykonywanego modelu. Prędkość skanowania może dochodzić do 7,5 m/s. Model po zakończeniu procesu poddawany jest obróbce wykańczającej, odpowiedniej do jego przeznaczenia.

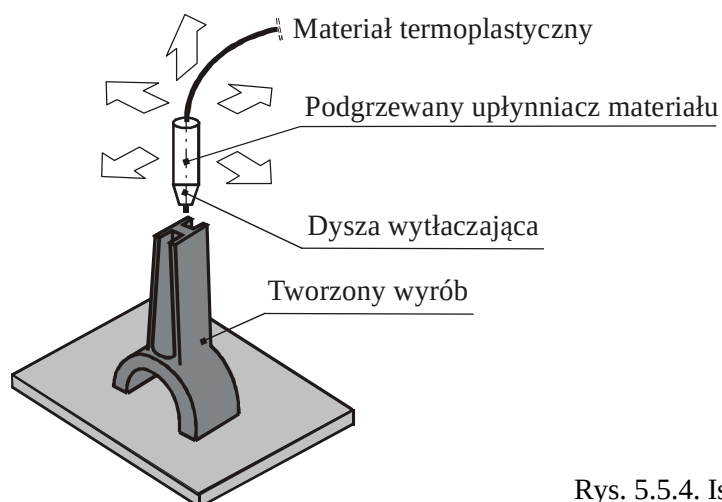
Jeżeli jest on porowaty, należy poddać go dodatkowemu spiekaniu lub nasycaniu materiałem o niższej temperaturze topnienia.



Rys. 5.5.3. Proces SL: a) istota procesu; [43], b) przykład ukształtowanego wyrobu

Metoda FDM. Jest to wykonywanie przedmiotów poprzez nagrzewanie i topienie w upłynniaczu włókna ciągłego odwijanego ze szpuli, a następnie osadzanie stopionego strumienia materiału wytłaczanego z dyszy na powierzchni wytwarzanego modelu (rys. 5.5.4). Sukcesywnie nakładana warstwa, o grubości 0,05–0,8 mm i szerokości 0,3–2,5 mm, pozwala na relatywnie szybkie wykonanie tak kształtowanego elementu. Dokładność modelu wynosi $\pm 0,13$ mm. Metoda FDM, w porównaniu z SL, jest o 50% tańsza dzięki prostszej budowie urządzeń [43, 45].

Metoda 3DP. Jest to spajanie proszku strumieniem kropli lepiszcza. Proces jest realizowany przy użyciu urządzenia, którego praca jest bardzo podobna do działania 2D plotera z dodaniem osi Z. Model budowany jest poprzez nakładanie kolejnych warstw proszku, o grubości 0,12–0,18 mm, i ich spajanie w obszarze danego przekroju poprzecznego części. W ten sposób tworzy się trójwymiarowy wyrób, który wstępnie poddaje się spiekaniu wraz ze znajdującym się wokół luźnym proszkiem. W końcowej fazie wykonania usuwa się luźny proszek i wypala się (spieka) wyrób.



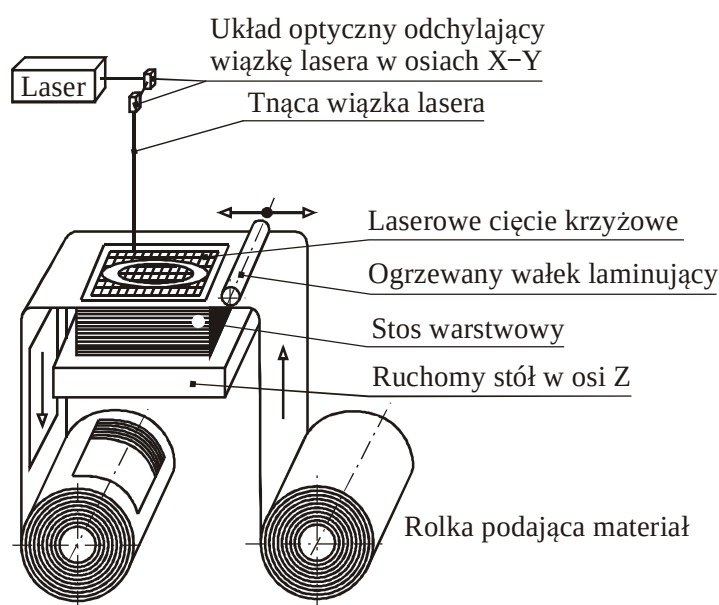
Rys. 5.5.4. Istota procesu FDM [43]

Metoda MJM. Jest to termiczne nanoszenie materiału układem wielodyszowym, z jego utwardzaniem promieniem ultrafioletowym.

Metoda LC. Sproszkowany metal, doprowadzony dyszą, współosiowo, z promieniem lasera, zostaje w miejscu zogniskowania wiązki laserowej nadtopiony na powierzchni wykonywanego wyrobu. LC zyskuje na znaczeniu, gdyż tradycyjne procesy RT, stosowane do wykonywania narzędzi do produkcji przedserijnej, często mogą nie sprostać wymaganiom wobec trwałości i jakości powierzchni.

Metoda SLM. Jest to selektywne stapianie kolejnych warstw „czystego” proszku metalowego (bez środków spajających i topników) za pomocą silnie zogniskowanej, sterowanej, wiązki laserowej w celu bezpośredniego wytworzenia wyrobu metalowego o niemal 100% gęstości materiału litego.

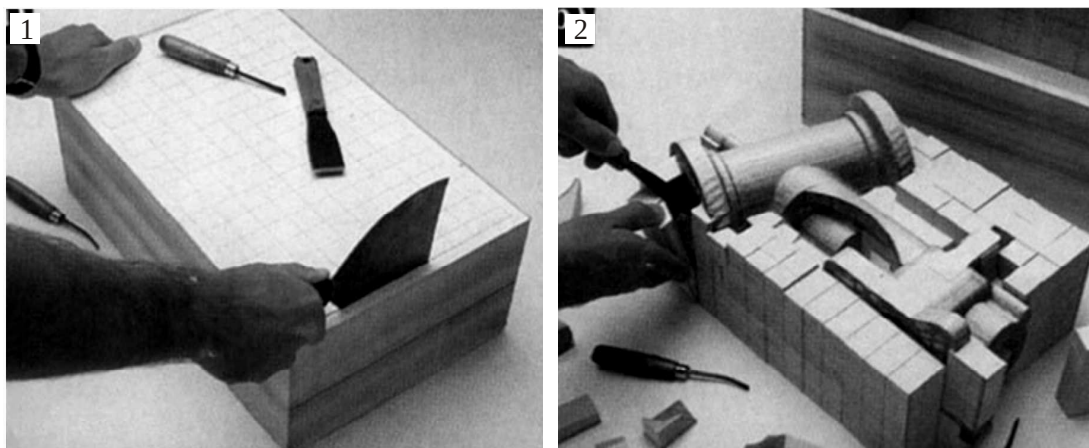
Metoda LOM (rys. 5.5.5 i 5.5.6). Oznacza wykonywanie wyrobu za pomocą kolejnego nakładania cienkiego materiału powleczonego jednostronnie klejem, laminowania nim poprzedniej warstwy za pomocą ogrzewanego wałka, wycinania wiązką laserową (nożem) obrysu jego przekroju poprzecznego oraz dodatkowego pocięcia materiału odpadowego w celu ułatwienia późniejszego wyjęcia przedmiotu ze stosu warstwowego.



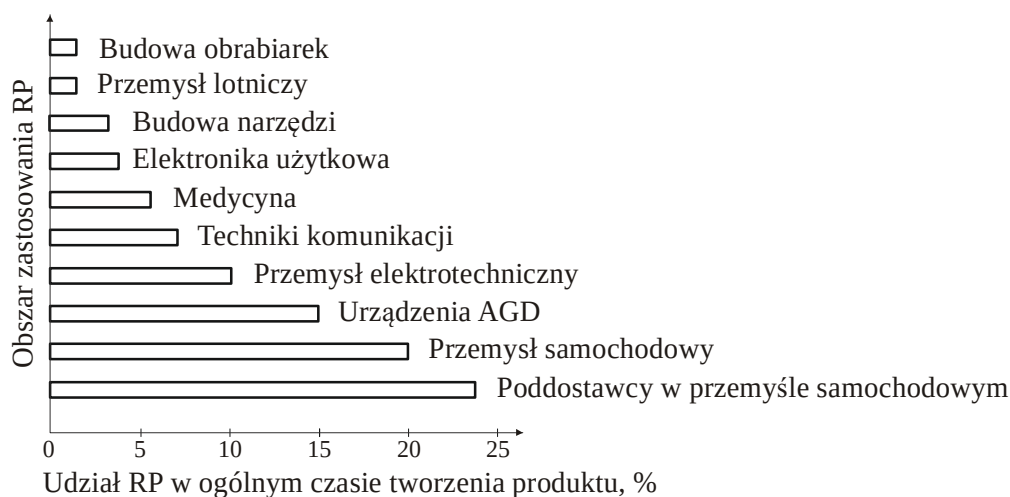
Rys. 5.5.5. Istota procesu LOM; wg [33]

Wyroby wykonane metodą LOM, ze względu na porowatość papieru, są podatne na odkształcenia pod wpływem wilgoci. Można je zabezpieczyć przed wilgocią poprzez lakierowanie. Dokładność wykonania wyrobów wynosi ok. 0,12 mm.

Uogólniając, techniki RP to narzędzia, które są coraz częściej stosowane. Umożliwiają wykonywanie wyrobów, których struktura geometryczna dotychczas nie pozwalała na ich wytworzenie ze względów technicznych czy ekonomicznych. Jednak nie należy oczekiwać w najbliższej przyszłości, że wyeliminują one z przemysłu tradycyjne techniki wytwarzania. Natomiast będą je coraz częściej uzupełniać, czego dowodzi stosowanie RP w przemyśle motoryzacyjnym (rys. 5.5.7).



Rys. 5.5.6. Proces LOM [33]. Wyjmowanie przedmiotu ze stosu warstwowego: 1 – uformowany stos warstwowy, 2 – usuwanie materiału odpadowego



Rys. 5.5.7. Obszary stosowania technik RP i ich udział w tworzeniu produktu [46]

Literatura

- [1] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2017.
- [2] Sieniawski J., Cyunczyk A. *Struktura ciał stałych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [3] Ocoś K., Kawalec A. *Kształtowanie metali lekkich*. PWN, Warszawa 2012.
- [4] Górny Z. *Odlewnictwo metali i stopów*. T. I. *Wykonanie formy odlewniczej*. Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1996.
- [5] Górny Z. *Odlewnictwo metali i stopów*. T. III. *Odlewanie. Specjalne metody odlewania*. Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1997.
- [6] Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski M., Jopkiewicz A. *Odlewnictwo*. WNT, Warszawa 2017.
- [7] Kosowski A. *Podstawy odlewnictwa*. Wydawnictwo AKAPIT, Kraków 2006.
- [8] Piekarski B., Drotlew A. *Odlewnictwo – ćwiczenia laboratoryjne*. Wydawnictwo Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2014.
- [9] Beeley P. *Foundry technology*. Wydawnictwo Butterworth-Heinemann, Oxford 2001.

- [10] Kalpakjian S., Schmid S.R. *Manufacturing engineering and technology*. Wydawnictwo Person Education Ltd., London 2006.
- [11] *Procesy przeróbki plastycznej*. Praca zbiorowa pod red. J. Sińczaka. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2003.
- [12] Pater Z., Samołyk G. *Podstawy technologii obróbki plastycznej metali*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2013.
- [13] Skarbiński M., Skarbiński J. *Technologiczność konstrukcji maszyn*. WNT, Warszawa 1982.
- [14] *Encyklopedia technik wytwarzania stosowanych w przemyśle maszynowym*. T I. *Odlewnictwo, obróbka plastyczna, przetwórstwo tworzyw sztucznych, spawalnictwo*. Praca zbiorowa pod red. J. Erbla. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.
- [15] Mazurkiewicz J. i in. *Podstawy technologii przetwórstwa metali*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
- [16] Dul-Korzyńska B. *Obróbka skrawaniem i narzędzia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009.
- [17] Olszak W. *Obróbka skrawaniem*. WNT, Warszawa 2017.
- [18] Karpiński T. *Inżynieria produkcji*. WNT, Warszawa 2013.
- [19] *Encyklopedia technik wytwarzania stosowanych w przemyśle maszynowym*. T II. *Obróbka skrawaniem, montaż*. Praca zbiorowa pod red. J. Erbla. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.
- [20] <http://kimberlygear.net/>, dostęp: 01.12.2017.
- [21] Klimpel A. *Spawanie, zgrzewanie i cięcie metali. Technologie*. WNT, Warszawa 1999.
- [22] Sobieszczański J. *Spajanie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [23] Pilarczyk J. *Poradnik inżyniera. Spawalnictwo*. T 2. WNT, Warszawa 2005.
- [24] Nowacki J., Chudziński M., Zmitrowicz P. *Lutowanie w budowie maszyn*. WNT, Warszawa 2008.
- [25] *Techniki wytwarzania – spawalnictwo. Laboratorium*. Praca zbiorowa pod red. A. Ambroziaka. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
- [26] Nitkiewicz Z., Iwaszko J. *Materiały i wyroby spiekane. Ćwiczenia laboratoryjne*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2003.
- [27] Nowacki J. *Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną*. WNT, Warszawa 2005.
- [28] Pater Z. *Podstawy metalurgii i odlewnictwa*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2014.
- [29] <https://www.powderedmetalparts.com/powder-metallurgy/>, dostęp: 02.12.2017.
- [30] http://global-sei.com/pmp/index_eng.html, dostęp: 02.12.2017.
- [31] Koszkuł J. *Materiały polimerowe*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [32] Rabek J.F. *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2013.
- [33] Saechtling. *Tworzywa sztuczne. Poradnik*. WNT, Warszawa 2000.
- [34] Frącz W. *Przetwórstwo tworzyw polimerowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2011.
- [35] Oczko K.E. *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [36] <http://stjorsen.pl/katalog/ceramika-techniczna/>, dostęp: 11.12.2017.
- [37] <http://www.rauschert.com.pl/ceramika-techniczna/techniczna.html>, dostęp: 11.12.2017.
- [38] Pampuch R. *Wykłady o ceramice*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2013.
- [39] Schmidt-Szałowski K. i in. *Technologia chemiczna. Przemysł nieorganiczny*. PWN, Warszawa 2013.
- [40] Jastrzębska A., Kostecki M., Olszyna A.R. *Tworzywa ceramiczne. Ćwiczenia laboratoryjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2014.

- [41] Boczkowska A., Krześciński G. *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2016.
- [42] Konopka Z. *Metalowe kompozyty odlewane*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [43] Oczóś K.E. Rapid Prototyping w procesach odlewniczych – istota i charakterystyka metod szybkiego wytwarzania prototypów/ wykonywanie form odlewniczych i odlewów prototypowych. Cz. I i II. *Prace Instytutu Odlewnictwa* 1997, (4), 349.
- [44] Oczóś K.E. Rapid Prototyping/ Rapid Tooling – rozwój konstrukcji urządzeń, stosowanie materiałów i technologii. *Mechanik* 2001, (4), 217.
- [45] Oczóś K.E., Postęp rapid-technologii w szybkim wykonywaniu oprzyrządowania i małoseryjnym wytwarzaniu wyrobów. Cz. I i II. *Mechanik* 2005, (3/4), 121–205.
- [46] Miecielica M. Techniki szybkiego prototypowania – rapid prototyping. *Przegląd Mechaniczny* 2010, (2), 39.

Słownik terminów szczegółowych

A

absorpcja – pochłanianie energii fal elektromagnetycznych, promieniowania korpuskularnego, drgań sprężystych atomów i cząsteczek przez rozmaite układy materialne

alotropia – zdolność występowania tego samego pierwiastka w postaci różnych struktur krystalicznych

anizotropia – zależność właściwości fizycznych (tj.: mechanicznych, optycznych czy elektrycznych) ciała od obranego w nim kierunku

anoda – elektroda przyjmująca elektrony; w elektrolizerze anoda jest elektrodą dodatnią, zaś w ogniwie galwanicznym – elektrodą ujemną

asfalt – kompozyt; mieszanina węglowodorów wielkocząsteczkowych pochodzenia naturalnego lub otrzymywana z przeróbki ropy naftowej

atom – najmniejsza cząstka pierwiastka chemicznego mająca jego właściwości chemiczne

austenit – roztwór stały jednego lub większej liczby pierwiastków w żelazie γ . Jeżeli nie podaje się pierwiastka rozpuszczonego, to ogólnie przyjmuje się, że jest nim węgiel

azotowanie – nasycenie powierzchniowej warstwy wyrobu w azot poprzez ogrzanie w ośrodku wydzielającym azot w postaci atomowej

B

babbitt – stop łożyskowy na osnowie (bazie) cyny z dodatkiem antymonu i miedzi

beton – kompozyt powstały ze zmieszania spoiwa (cementu) i wypełniacza (kruszywo drobne i grube, piasek), ewentualnych domieszek nadających pożądane właściwości oraz wody

brąz – stop miedzi z cyną lub innymi składnikami (np. z aluminium, krzemem, berylem, ołowiem i innymi) w ilości co najmniej 2%

C

ciągliwość – zdolność materiału do ulegania dużym odkształceniom trwałym pod działaniem sił, przy jednoczesnym niewielkim jego (materiału) umocnieniu

ciekle kryształy – ciecze krystaliczne – substancje, które w stanie ciekłym tworzą odrębne fazy – nematyczną i smektyczną

cement – spoiwo hydrauliczne otrzymywane przez wypalenie w temperaturze spiekania minerałów (zawierających związki: krzemu, glinu, wapnia, żelaza i in.), a następnie zmiełenie produktu wypalania na drobny proszek

cementyt – węgiel żelaza o wzorze chemicznym Fe_3C

celuloid – jeden z najstarszych polimerów termoplastycznych otrzymywany z nitrocelulozy z dodatkiem kamfory

celuloza – błonnik – naturalny polisacharyd zbudowany głównie z powiązanych beta-glikozydowo reszt glikozy; podstawowy składnik roślin

ceramiki – wyroby formowane z surowców mineralnych lub ich mieszanin z dodatkami mineralnymi i organicznymi, a następnie wypalane

cermetal – kompozyt; materiał spiekany zawierający co najmniej jedną fazę ceramiczną i co najmniej jedną fazę metaliczną pełniącą funkcję fazy wiążącej

ciągliwość – zdolność materiału do odkształcenia plastycznego

cyjanowanie – rodzaj obróbki cieplno-chemicznej polegający na wprowadzeniu do wierzchniej warstwy przedmiotu równocześnie węgla i azotu w celu uzyskania dużej twardości

cząsteczka – najmniejsza trwała część substancji mająca jej właściwości

D

dewitryfikacja – krystalizacja szkła; proces służący do wytwarzania materiałów szklano-ceramicznych

diamagnetyzm – właściwość wszystkich ciał polegająca na tym, że po umieszczeniu ich w polu magnetycznym magnesują się przeciwnie do kierunku tego pola

domieszka – defekt sieci krystalicznej polegający na obsadzeniu węzła lub międzywęzła przez atom lub jon innego pierwiastka

drewno – kompozyt naturalny; surowiec otrzymywany ze ściętych drzew i formowany poprzez obróbkę w różnego rodzaju sortymenty

durale – wieloskładnikowe stopy aluminium z miedzią, magnezem, manganem, z domieszkami krzemu i żelaza; przeznaczone do przeróbki plastycznej

duroplast – materiały polimerowe przechodzące nieodwracalnie ze stanu plastycznego w stan utwardzony pod wpływem działania podwyższonej temperatury (tworzywa termoutwardzalne), czynników chemicznych (tworzywa chemoutwardzalne) lub pod wpływem działania ciepła i czynników chemicznych; utwardzane

dyfuzja – cieplnie aktywowane przemieszczanie się atomów lub jonów w materiale

dyslokacja – liniowe defekty struktury krystalicznej

E

emalia – materiał ceramiczny; szklista, najczęściej nieprzezroczysta masa, otrzymywana przez stapianie naturalnych materiałów skalnych z topnikami; wyrób pigmentowy na spoiwie lakierowym, dający powłokę o walorach dekoracyjnych i ochronnych

elastomer – polimer charakteryzujący się bardzo dużym odkształceniem sprężystym; grupy materiałów naturalnych i sztucznych o własnościach kauczuku

elektrolit – układ ciekły zdolny do przewodzenia prądu elektrycznego dzięki obecności swobodnie poruszających się jonów

elektrostrykcja – zmiana rozmiarów dielektryka pod wpływem pola elektrycznego

energia wiązania – energia wymagana do rozdzielenia dwóch atomów związanych znajdujących się w położeniu równowagi

epidian – polska nazwa handlowa podstawowych żywic epoksydowych oraz kompozycji uzyskiwanych na ich podstawie

F

- fajans** – materiał lub wyrób ceramiczny, szklony lub bez szkliwa, jasnokremowy lub szarokremowy, porowaty, zawierający w swym składzie głównie krzemiany, glinokrzemiany, kwarc i niewielkie ilości substancji szklanych; wypalany w temperaturze ok. 1000°C
- farba** – powłokotwórczy materiał kryjący, stanowiący jednolitą zawiesinę pigmentów w spoiwie
- farba graficzna** – farba o właściwościach fizykochemicznych dostosowanych do wymagań techniki drukowania i podłoża drukowego, składająca się z substancji barwiących zdypergowanych w spoiwie z dodatkiem zmiękczaczy, wypełniaczy, suszek itp. mająca postać mazistą, półciekłą lub ciekłą
- faza** – część układu o jednakowych w całej swej masie właściwościach fizycznych i o takim samym składzie chemicznym, ograniczona powierzchnią rozdziału od innych części tego układu
- ferromagnetyzm** – zespół zjawisk magnetycznych występujących w niektórych kryształach
- ferryt** – roztwór stały jednego bądź większej liczby pierwiastków w żelazie α
- fluorescencja** – luminescencja polegająca na emisji światła przy przechodzeniu atomów lub cząsteczek ze stanu elektronowego wzbudzonego do niższego energetycznie stanu elektronowego o tej samej multipletowości
- fornir** – cienkie arkusze drewna uzyskane przez skrawanie płaskie lub obwodowe, o grubości 0,1–0,5 mm, przeznaczone na sklejkę, okleinę lub obłogi
- foton** – najmniejsza niepodzielna ilość energii E promieniowania elektromagnetycznego o danej częstotliwości drgań
- fotoogniwo** – komórka fotoelektryczna, w której wykorzystywane jest zjawisko fotowoltaiczne

G

- glazura** – powłoka szklana naniesiona na wyrób ceramiczny w celu jego uszczelnienia, zwiększenia trwałości i nadania wymaganego wyglądu
- grafit** – odmiana alotropowa węgla o heksagonalnej strukturze krystalicznej
- granica plastyczności** – największe naprężenie nominalne w próbie rozciągania, do osiągnięcia którego materiał tylko nieznacznie odkształca się trwale (plastycznie)
- granica sprężystości** – największe naprężenie nominalne, do osiągnięcia którego następuje w materiale tylko odkształcenie sprężyste
- granica ziarna** – miejsce styku sąsiednich ziarn, w którym następuje przejście od orientacji krystalicznej jednego ziarna do orientacji ziarna drugiego; strefa niedopasowania krystalicznego między sąsiednimi ziarnami w materiale polikrystalicznym
- guma** – elastomer; produkt wulkanizacji kauczuku naturalnego lub syntetycznego, odznaczający się dużą elastycznością

H

hartowanie – procesy obróbki cieplnej, polegające na nagrzewaniu i wygrzewaniu metalu (najczęściej stopu) w odpowiedniej temperaturze, zależnej od rodzaju materiału, w której następują przemiany strukturalne, a następnie zwykle na szybkim chłodzeniu

histereza – zjawisko polegające na tym, że zmiany parametrów charakteryzujących stan układu lub jego właściwości, wywołane zmianami czynników zewnętrznych, zależą od stanów poprzedzających dany stan

I

indukcja magnetyczna – zjawisko magnesowania się ciał w zewnętrznym polu magnetycznym

inhibitor – substancja, która obecna nawet w niewielkiej ilości w układzie reagującym powoduje zwolnienie lub zatrzymanie reakcji chemicznej

izolator – materiał o znikomym małym przewodnictwie elektrycznym lub cieplnym

izotopy – atomy tego samego pierwiastka o różnej liczbie neutronów

izotropia – niezależność właściwości materiału od kierunku, w którym się je bada

J

jon – atom lub grupa atomów o ładunku uzyskanym dzięki przyłączeniu lub oddaniu elektronu lub elektronów

K

kamień – materiał kamienny; bloki i odłamki skał zwięzłych oderwane w wyniku procesów geologicznych lub uzyskane jako urobek

karborund – węgiel krzemu SiC

kauczuk – wielkocząsteczkowa substancja naturalna lub sztuczna o dużej sprężystości

katoda – elektroda otrzymująca elektrony z zewnętrznego obwodu; elektroda, na której zachodzi reakcja redukcji

klej – substancja zdolna do trwałego łączenia ze sobą powierzchni jednakowych lub różnych ciał

klejenie – spajanie klejami

kompozyt – materiał będący ciałem stałym powstałym przez fizyczne połączenie dwóch lub większej liczby materiałów wyjściowych, które łącznie tworzą układ wielofazowy o właściwościach odmiennych od własności poszczególnych składników

komórka elementarna – podstawowa jednostka, z której zbudowane są ciała krystaliczne, mająca kształt równoległościanu

kopolimer – produkt polimeryzacji mieszaniny dwóch lub większej liczby monomerów

korozja – stopniowe niszczenie tworzyw wskutek chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska

korund – tlenek aluminium Al_2O_3

krystalizacja – proces tworzenia się i wzrostu kryształów ze stopu, z roztworu lub z fazy gazowej

kryształ – ciało stałe charakteryzujące się prawidłowym, periodycznym, rozmieszczeniem atomów, jonów lub cząsteczek w przestrzeni

krzemionka – tlenek krzemu SiO_2

L

lakier – produkt ciekły, który po nałożeniu cienką warstwą na powierzchnię przedmiotów tworzy, wskutek przemian chemicznych i fizykochemicznych, stałe powłoki przylegające ściśle do powierzchni przedmiotów

laminat – kompozyt; materiał składający się z wielu warstw nośnika złączonych w jedną całość za pomocą sztucznej żywicy lub kleju naturalnego, zazwyczaj pod zwiększonym ciśnieniem i na gorąco

likwidus – linia na dwuskładnikowym lub wieloskładnikowym wykresie fazowym, łącząca temperatury, powyżej których występuje tylko ciecz

liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej – zmiana długości ciała spowodowana zmianą jego temperatury o jeden kelwin

luminescencja – zjawisko polegające na emitowaniu przez materię promieniowania elektromagnetycznego pod wpływem czynnika wzbudzającego, które przy pewnych długościach fali lub niektórych wąskich pasm widmowych przewyższa promieniowanie temperaturowe

lut – stop do lutowania/ łączenia materiałów o różnej temperaturze topnienia

M

martenzyt – przesycony roztwór węgla w żelazie α utworzony podczas bezdyfuzyjnej (martenzytycznej) przemiany austenitu po hartowaniu

materiały ceramiczne – materiały jedno- lub wieloskładnikowe wytwarzane przez spiekanie w wysokiej temperaturze proszków surowców nieorganicznych, pochodzenia głównie mineralnego

materiały elektroizolacyjne – materiały odznaczające się dużą rezystywnością i wytrzymałością elektryczną; służą do wykonywania izolacji elektrycznej

materiały korundowe – materiały, których głównym składnikiem jest korund. Jego przezroczyste szlachetne odmiany to czerwony rubin i niebieski lub biały szafir; składnik skał magmowych i metamorficznych

materiały magnetyczne – materiały stosowane w celu zwiększenia strumienia magnetycznego; ich atomy zawierają nieskompensowane wzajemnie momenty magnetyczne, których działanie sięga na zewnątrz atomu i powoduje wytworzenie się elementarnych obszarów o zgodnym kierunku magnetyzacji

materiały ogniotrwałe – materiały i surowce, których ogniotrwałość zwykła odpowiada temperaturze mięknięcia $1580\text{--}1770^\circ\text{C}$

materiały szklano-ceramiczne – patrz: dewitryfikacja

mer – jednostka konstytucyjna wnoszona do wzrastającego łańcucha polimeru lub oligomeru przez jedną cząsteczkę monomeru

metale – pierwiastki chemiczne, których atomy mogą zastępować ulegające dysocjacji atomy wodoru w kwasach, tworząc sole

metalizowanie dyfuzyjne – rodzaj obróbki cieplno-chemicznej polegający na nasyceniu powierzchniowej warstwy przedmiotów stalowych różnymi metalami w ośrodkach stałych, ciekłych lub gazowych

metalurgia – nauka o metalach i technologii otrzymywania metali i stopów

metalurgia proszków – dziedzina techniki zajmująca się wytwarzaniem proszków metalicznych oraz wyrobów z tych proszków lub z ich mieszanek z proszkami niemetalicznymi, z zastosowaniem procesów formowania i spiekania

miedzionikiel – stop miedzi, w którym głównym składnikiem stopowym jest nikiel (2–40%)

mieszanina – układ złożony z dwóch lub większej liczby faz

mikrostruktura – zespół cech opisujących przestrzenne rozmieszczenie, rozmiar i kształt faz w materiale, z uwzględnieniem wszelkiego rodzaju defektów struktury krystalicznej widocznych przy użyciu mikroskopów

moduł Younga – iloraz naprężenia normalnego do wywołanego odkształcenia w zakresie odkształcenia sprężystego

mol – ilość substancji, która zawiera tyle atomów, cząsteczek lub jonów, ile atomów węgla znajduje się w 12 g izotopu węgla ^{12}C

monel – stop niklu z miedzią, z dodatkiem manganu i żelaza

monomer – substancja składająca się z cząsteczek, z których każda może utworzyć jedną lub więcej jednostek konstytucyjnych polimeru lub oligomeru

mosiądz – stop miedzi z cynkiem i innymi metalami

N

nadprzewodnik – materiał, w którym w temperaturze niższej od temperatury krytycznej zanika opór elektryczny

nadstopy – stopy na osnowie żelaza, niklu i kobaltu o dużej żarowytrzymałości i żaroodporności

namagnesowanie – moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości materiału

nanostruktura – struktura materiału w skali nano (o wymiarze liniowym 1–100 nm)

naprężenie – siła powierzchniowa odniesiona do jednostki pola przekroju i określona w dowolnym punkcie powierzchni przekroju granicą ilorazu sił do pola przekroju

naprężenie cieplne – naprężenie spowodowane różnicami temperatury w materiale

nawęglanie – rodzaj obróbki cieplno-chemicznej polegający na nasycaniu w węgiel warstwy wierzchniej przedmiotu, zwykle ze stali niskowęglowej

O

obróbka cieplna – zabiegi cieplne, pod wpływem których zmienia się w stanie stałym struktura stopów, a tym samym zmieniają się ich właściwości, głównie mechaniczne i fizykochemiczne

obróbka cieplno-chemiczna – obróbka cieplna połączona z celową zmianą składu chemicznego warstwy wierzchniej wyrobu obrabianego w określonym czasie, w odpowiednim aktywnym środowisku

odkształcenie – działanie prowadzące do zmiany wymiarów i kształtu przedmiotu

odkształcenie plastyczne – odkształcenie, które nie zanika po usunięciu sił zewnętrznych, które je wywołały; odkształcenie trwałe

odkształcenie sprężyste – odkształcenie znikające po usunięciu statycznego układu sił zewnętrznych, który je wywołał

odkuwka – półwyrób lub wyrób otrzymany przez kucie

odlew – wyrób otrzymany przez wypełnienie formy materiałem w stanie ciekłym lub półciekłym

odlewanie – wykonywanie wyrobu przez wypełnienie formy odlewniczej stopem/ metalem w stanie ciekłym

odporność na pękanie – wartość określająca zależność między wielkością pęknięcia a dopuszczalną wartością naprężenia, powyżej której zachodzi szybkie rozprzestrzenianie się pęknięcia

odpuszczanie – proces obróbki cieplnej polegający na nagraniu uprzednio zahartowanego przedmiotu do temperatury niższej od temperatury hartowania, wygrzaniu w tej temperaturze i chłodzeniu

osnowa – ciągły lub podstawowy składnik mikrostruktury materiału

oziębienie – chłodzenie przyspieszone, np. w wodzie, oleju lub gazach, przy podwyższonym ciśnieniu

P

paliwo – palne ciało stałe, ciecz lub gaz wykorzystywane jako źródło energii cieplnej

papier – materiał w postaci cienkich arkuszy otrzymywany ze spłśnionych surowców włóknistych z odpowiednimi dodatkami

paramagnetyzm – zespół zjawisk fizycznych i właściwości wykazywanych przez paramagnetyki

PCW – termoplastyczny polimer, niepalny, o dużej odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej

pełzanie – zwiększające się z czasem odkształcenie trwałe pod wpływem naprężenia; zachodzi również pod wpływem naprężeń mniejszych od granicy plastyczności

perlit – w stopach żelaza produkt eutektoidalnej przemiany austenitu; płytkowa mieszanina eutektoidalna ferrytu i cementytu

pękanie – proces niszczenia materiału w wyniku utraty spójności

pierwiastek stopowy – celowo wprowadzony składnik stopu

piezoelektryczność – zjawisko powstawania ładunków elektrycznych na powierzchniach bryły dielektrycznej poddanej naprężeniom, wynikające z występowania asymetrycznych kierunków struktury krystalicznej, lub zjawisko odkształcenia się bryły dielektrycznej pod wpływem pola elektrycznego

plastyczność – zdolność ciała stałego do odkształcenia trwałego pod wpływem obciążenia

plastyfikator – substancja ciekła lub stała, trudnolotna, nadająca tworzywom sztucznym odpowiednią miękkość, obniżająca temperaturę mięknięcia, ułatwiająca przetwórstwo

pleksiglas – materiał termoplastyczny, produkt polimeryzacji metakrylanu metylu

poliamid – polimery, których łańcuchy są zbudowane z jednostek podstawowych zawierających charakterystyczne ugrupowanie

polietylen – materiał syntetyczny, produkt polimeryzacji etylenu

polimer – substancja złożona z makrocząsteczek zawierających liczne jednakowe lub rozmaite jednostki konstytucyjne połączone ze sobą

polimorfizm – występowanie tego samego pierwiastka lub związku chemicznego w więcej niż jednej strukturze krystalicznej

polipropylen – materiał termoplastyczny otrzymywany przez polimeryzację propylenu

porcelana – materiał ceramiczny o czerepie spieczonym, białym, nierozpuszczalnym w wodzie i gazach, przeświecającym w cienkich warstwach

porcelit – materiał ceramiczny o właściwościach pośrednich między fajansem a porcelaną

promieniowanie rentgenowskie – promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali (orientacyjnie) od 5 do 2000 pm

przeróbka plastyczna – obróbka, przy której ukształtowanie lub podzielenie materiału, zmianę jego właściwości fizykochemicznych, struktury i gładkości powierzchni osiąga się przez odkształcenie plastyczne w temperaturze niższej od temperatury rekrytalizacji (obróbka plastyczna na zimno) lub powyżej tej temperatury (obróbka plastyczna na gorąco)

półprzewodnik – materiał, w którym nośnikami prądu elektrycznego są elektrony lub dziury elektronowe, odznaczający się rezystywnością w temperaturze pokojowej

próba rozciągania – badanie reakcji materiału na jednoosiowe powolne obciążenie

próba zmęczenia – metoda służąca do określenia odporności materiału na obciążenie cykliczne

R

rdza – produkt korozji widoczny na stopach żelaza

rekrytalizacja – tworzenie nowych ziarn, o znacznie mniejszej gęstości dyslokacji, w materiale odkształconym; przekrytalizowanie materiału odkształconego

rozpuszczalnik – główny składnik roztworu

roztwór stały – faza składająca się więcej niż z jednego pierwiastka, zachowująca typ struktury krystalicznej rozpuszczalnika

S, Ś

silikony – syntetyczne polimery krzemoorganiczne o strukturze siloksanów, w których wszystkie atomy krzemu połączone są z grupami alkilowymi (najczęściej metylowymi lub etylowymi) lub aryłowymi (najczęściej fenyłowymi)

silumin – stop odlewniczy aluminium z krzemem

segregacja – niejednorodność składu chemicznego w mikroobszarach krystalitów lub w różnych obszarach tego samego wlewka/ odlewu

sklejka – płyta sklejona z nieparzystej liczby fornirów, których włókna w przylegających do siebie warstwach krzyżują się pod kątem prostym

smar – produkt stosowany przede wszystkim w celu zmniejszenia tarcia i zużycia współpracujących powierzchni maszyn i urządzeń oraz do ochrony urządzeń podczas składowania i transportu

solidus – linia na dwu- lub wieloskładnikowym wykresie fazowym, poniżej której są stabilne tylko fazy stałe

spawanie – spajanie materiałów przez ich stopienie w miejscu łączenia z dodawaniem lub bez dodawania spoiwa

spiek – produkt spiekania

spiekanie – proces polegający na ogrzewaniu sproszkowanych lub drobnoziarnistych substancji do temperatury bliskiej temperatury topnienia, bez doprowadzania ich do stanu ciekłego

sprężystość – właściwość materiału, dzięki której odkształcenie, spowodowane naprężeniami mniejszymi od granicy sprężystości, zanika po usunięciu obciążenia

stal – obrobiony plastycznie techniczny stop żelaza z węglem z innymi pierwiastkami, zawierający mniej niż 2% węgla

stal automatowa – stal o dobrej skrawalności przeznaczona do obróbki na automatach tokarskich

stal kwasoodporna – stal stopowa odporna na działanie większości kwasów oraz na korozyjne działanie atmosfery

stal narzędziowa – stal węglowa lub stopowa przeznaczona do wyrobu narzędzi do obróbki mechanicznej lub na ważne części przyrządów pomiarowych czy uchwytów

stal nierdzewna – stal stopowa zawierająca powyżej 10,5% chromu, odporna na korozję atmosferyczną

stal odporna na korozję – stal stopowa zawierająca powyżej 10,5% chromu, odporna na działanie atmosfer korozyjnych

stal stopowa – stal, która – oprócz węgla – zawiera celowo dodane domieszki jednego lub kilku pierwiastków, takich jak: chrom, nikiel, mangan, krzem, molibden, wolfram

stal szybko tnąca – stal narzędziowa zachowująca dużą twardość w temperaturze do 600°C, nadająca się na narzędzia mogące pracować przy dużych szybkościach skrawania

stal zaworowa – stal żarowytrzymała przeznaczona do wyrobu zaworów pracujących w wysokiej temperaturze

staliwo – stop żelaza z węglem z innymi pierwiastkami, zawierający mniej niż 2% węgla (stop podobnie zdefiniowany jak stal), ale przeznaczony na odlewy

starzenie – proces polegający na przetrzymywaniu uprzednio przesyconego stopu w normalnej temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej, lecz niższej od temperatury granicznej rozpuszczalności

struktura – budowa wewnętrzna ciała stałego; rozmieszczenie elementów składowych i zespół relacji między tymi elementami, charakterystyczny dla danego układu; struktura krystaliczna lub amorficzna (w skali atomowej)

stop – tworzywo metaliczne otrzymane przez stopienie dwóch lub większej liczby metali, lub metali z niemetalami, celowo wytworzone dla uzyskania żądanych właściwości

stop drukarski – stop ołowiu, antymonu i cyny z odpowiednio dobranymi domieszkami metalicznymi, cechującymi się określonymi właściwościami cieplnymi, odlewniczymi i mechanicznymi, stosowany w poligrafii do wytwarzania niektórych materiałów zecer-
skich, form typograficznych oraz do odlewania czcionek

styropian – tworzywo sztuczne piankowe, lekkie, odporne na działanie wilgoci, produkowa-
ne w postaci gotowych płyt i kształtek oraz półwyrobu – granulek, które po ogrzaniu
ulegają spienieniu, przy czym wzrasta wielokrotnie ich objętość

surówka – stop żelaza z węglem i innymi składnikami, otrzymywany w wyniku redukcji rudy
w wielkim piecu

szereg napięciowy – zestawione w uporządkowanej kolejności potencjały normalne określo-
nych reakcji elektrochemicznych

szkło – ciało bezpostaciowe powstałe przez stopnienie głównie tlenków: krzemu, wapnia,
sodu oraz potasu, z ochłodzeniem poniżej temperatury wykrywalnej krystalizacji

światłowód – kanał do przesyłania promieniowania świetlnego o rozmiarach liniowych
znacznie większych niż długość fali przesyłanego promieniowania

T

teflon – polimer, produkt polimeryzacji czterofluoroetyleny, przejrzysta biała masa o wyglą-
dzie woskowatym

tekstolit – kompozyt, materiał powstający w wyniku sprasowania warstw płótna lub tkaniny
szklanej nasyczonego żywicą fenyloowo-formaldehydową

temperatura – intensywna funkcja stanu

temperatura Curie – temperatura krytyczna, w której substancje ferromagnetyczne i ferri-
magnetyczne tracą namagnesowanie spontaniczne i stają się paramagnetykami lub tem-
peratura krytyczna, w której ferroelektryki tracą swą polaryzację spontaniczną

termoplasty – materiały polimerowe zbudowane z makrocząsteczek liniowych, plastyczne
w temperaturze podwyższonej, a twardniejące po ostudzeniu

trwałość zmęczeniowa – liczba cykli naprężenia lub odkształcenia jednego rodzaju, powodu-
jąca zniszczenie zmęczeniowe próbki

twardość – odporność materiału na odkształcenia trwałe pod wpływem sił skupionych działa-
jących na małą powierzchnię tego materiału

tworzywa sztuczne – materiały, których zasadniczym składnikiem są syntetyczne lub natu-
ralne związki wielkocząsteczkowe z dodatkiem napełniaczy, zmiękczaczy, stabilizato-
rów i pigmentów

U

udarność – odporność materiału na złamanie przy uderzeniu, określona jako iloraz pracy po-
trzebnej na złamanie znormalizowanej próbki do pola jej przekroju poprzecznego

umocnienie – zwiększenie naprężeń koniecznych do spowodowania odkształcenia plastycz-
nego materiału przez utrudnienie przemieszczania się dyslokacji

umowna granica plastyczności – naprężenie, przy którym odkształcenie plastyczne osiąga
umowną wartość (0,2%) pierwotnej długości pomiarowej próbki

umowna granica sprężystości – naprężenie, przy którym odkształcenie plastyczne osiąga umowną wartość (0,05%) pierwotnej długości pomiarowej próbki

utlenianie – reakcja chemiczna, której istota polega na utracie elektronu przez cząsteczkę, atom lub jon; reakcja chemiczna, w której jedna substancja zmienia się w drugą dzięki łączeniu się z tlenem

W

wakans – miejsce w strukturze krystalicznej, w którym brakuje atomu lub jonu

walcowanie – obróbka plastyczna na zimno lub na gorąco, w której materiał kształtuje się przez zginięcie obracającymi się walcami, tarczami lub rolkami, albo szczękami płaskimi

wiązanie jonowe – wiązanie chemiczne utworzone między atomami o znacznie różniące się elektrojemności

wiązanie kowalencyjne – wiązanie chemiczne, utworzone przez uwspólnienie pary elektronów walencyjnych – po jednym od każdego z atomów, połączonych tym wiązaniem

wiązanie metaliczne – wiązanie występujące w metalach wskutek oddziaływania zdekalizowanych elektronów walencyjnych z dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi

wiązanie pierwotne – nazwa wiązania jonowego, kowalencyjnego lub metalicznego

wiązanie van der Waalsa – wiązania wtórne między atomami lub cząsteczkami, które są indukowanymi lub trwałymi dipolami (znacznie słabsze od wiązań pierwotnych); wiązanie spowodowane siłami van der Waalsa

winiur – polimer, nazwa handlowa niezmiękzonego polichlorku winylu (PVC)

węgliki spiekane – spieki twardych węglików trudno topiowych metali z metalem wiążącym

wulkanizacja – proces chemicznego sieciowania pierwotnie liniowych makrocząsteczek kauczuku naturalnego lub syntetycznego

wydłużenie – wskaźnik liczbowy odkształcenia

wykres fazowy – wykres równowagowy przedstawiający obszary występowania i skład poszczególnych faz, przedstawiany we współrzędnych: temperatura–stężenie

wypalanie – poddawanie materiałów lub półwyrobów działaniu wysokiej temperatury

wytłaczanie – kształtowanie wyrobów z tworzyw sztucznych polegające na przepychaniu w sposób ciągły podgrzanego tworzywa w stanie plastycznym przez dyszę wytłaczarki

wytrzymałość na pełzanie – naprężenie powodujące rozerwanie próbki w określonym czasie, w określonej temperaturze

wytrzymałość na rozciąganie – wytrzymałość doraźna, wyznaczona podczas statycznej próby rozciągania, określona ilorazem siły powodującej rozerwanie próbki do pola przekroju początkowego próbki

wytrzymałość zmęczeniowa – maksymalne naprężenie podczas obciążenia cyklicznego, przenoszone przez zadaną liczbę cykli, zanim nastąpi zniszczenie próbki

wyżarzanie – proces obróbki cieplnej polegający na nagraniu przedmiotu metalowego do żądanej temperatury, wygrzaniu w tej temperaturze, a następnie schłodzeniu

wyżarzanie odprężające – proces obróbki cieplnej polegający na nagrzanu przedmiotu do temperatury, w której nie zachodzi rekrytalizacja, wygrzaniu go, a następnie schłodzeniu w celu zmniejszenia naprężeń własnych, bez wyraźnych zmian strukturalnych

wyżarzanie ujednorodniające – wyżarzanie polegające na nagrzanu stopu do wysokiej temperatury, długotrwałym wygrzewaniu w tej temperaturze, a następnie na powolnym schładzaniu

wyżarzanie zupełne – wyżarzanie stali polegające na austenityzowaniu w temperaturze 30–50°C wyżej od temperatury końca przemiany ferrytu w austenit – w przypadku stali podeutektoidalnych i eutektoidalnych lub w temperaturze 30–50°C powyżej temperatury końca rozpuszczania cementytu w austenicie – w przypadku stali nadeutektoidalnych, zakończone powolnym chłodzeniem

Z

ziarno – pojedynczy kryształ (kryształit) w polikrystalicznej strukturze

znal – stop cynku z aluminium z nieznacznym dodatkiem magnezu

związek – substancja składająca się z dwóch lub większej liczby pierwiastków, zwykle o ściśle określonej proporcji liczby atomów poszczególnych pierwiastków

zgorzelina – warstwa tlenków metali powstająca na powierzchni przedmiotu metalowego podczas nagrzewania go do wysokiej temperatury w atmosferze utleniającej

zgrzewanie – łączenie materiałów przez docisk, tarcie

zmęczenie – zniszczenie materiału na skutek powolnie rozwijającego się w czasie pęknięcia

zmęczenie cieplne – zniszczenie zmęczeniowe materiału spowodowane zmiennymi naprężeniami powstałymi w wyniku zmiany temperatury

Ż

żaroodporność – odporność na utlenianie i korozyjne działanie agresywnych środowisk w wysokiej temperaturze

żarowytrzymałość – żaroodporność i wytrzymałość mechaniczna w wysokiej temperaturze

żelbet – beton zbrojony prętami stalowymi

żeliwo – stop odlewniczy żelaza z węglem i innymi pierwiastkami zawierający zwykle od 2 do 4% węgla i od 0,5 do 3% krzemu, w którym podczas krzepnięcia zachodzi przemiana eutektyczna

żeliwo białe – żeliwo zawierające węgiel wyłącznie w stanie związanym w postaci cementytu

żeliwo ciągliwe – żeliwo o dużej ciągliwości uzyskanej przez wyżarzanie odlewu z żeliwa białego

żeliwo modyfikowane – żeliwo szare, którego właściwości, przede wszystkim mechaniczne, zostały zwiększone w wyniku modyfikacji (wprowadzenia do ciekłego metalu niewielkiej ilości dodatku, modyfikatora)

żeliwo sferoidalne – żeliwo szare, w którym grafit tworzy kuliste wydzielienia

żeliwo stopowe – żeliwo zawierające dodatki stopowe

żeliwo szare – żeliwo o szarym przełomie, w którym ilość węgla związanego w cementycie nie przekracza 0,76%, a pozostała ilość węgla występuje w postaci grafitu, zwykle w kształcie płatków

żywica (syntetyczna) – polimery ciekłe lub niskotopliwe o niezbyt dużej masie cząsteczkowej, uzyskujące dużą wytrzymałość dopiero po usieciowaniu

Literatura

- [1] Tyrkiel E. *Słownik terminów metaloznawstwa*. WNT, Warszawa 1977.
- [2] *Encyklopedia techniki – metalurgia*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1985.
- [3] *Leksykon naukowo-techniczny*. WNT, Warszawa 2001.
- [4] Blicharski M. *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2017.

