

e-learning

**Materials engineering;
science, processing, design**

Bogusław Major



*Institute of Metallurgy and Materials Science,
Polish Academy of Sciences, Cracow*

Science-led or design-led ?

Two approaches to materials teaching

Science-led

The traditional approach to Materials teaching starts with fundamentals: the electrons, the atoms, atomic bonding, and packing, crystallography and crystal defects

Onto this is built alloy theory, the kinetics of phase transformations and development of microstructure on scales made visible by electron and optical microscopes.

The science-led approach emphasises the physical basis but gives little emphasis to the behavior of structures and components in service or methods for materiala selection and design

Design-led

The starting point is the requirements that materials must meet if they are performed properly in a given design.

To match material to design requires a perspective on the range of properties they offer, how these properties combine to limit performance, the influence of manufacturing processes on properties and ways of accessing the data needed to evaluate all of these.

The lecture includes an introduction to materials science and engineering focused on **science-led** approach however it gives little emphasis to **design-led**.

Guiding learning on materials and their structure and properties, crystallography, phase diagrams and phase transformations, processing, diagnostics and application. Some information are given on fundamentals and understanding, control of properties at a different scale as well as materials selection and design. The lecture is divided into parts comprising: a basing knowledge, possible application and diagnostics together with examples of some experimental results. The lecture is dedicated to students motivating their understanding of the nature of modern material design and developing skills.

Program of lecture

- 1. Engineering materials**
- 2. Atomic bonding and crystallography**
- 3. Mechanical properties**
- 4. Crystal defects of crystalline structure**
- 5. Phase diagrams**
- 6. Structure changes**
- 7. Metals and alloys**
- 8. Ceramic materials and glasses**
- 9. Polymers**
- 10. Composites**



11. Intermetallics

**12. Amorphous and nanocrystalline
materials**

13. Porous materials

14. Smart materials

15. Biomaterials

**16. Processing of metals, ceramics, polymers,
composites**

17. Surface engineering

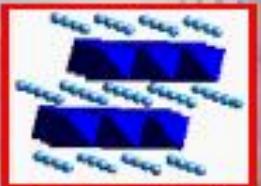
18. Nanomaterials and nanotechnologies

19. Basis for materials design

Pace Maker

Li-Batteries

New Materials for Energy



GPS Navigation Functional Materials



Mobile Phone

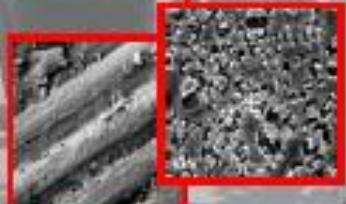
SAW Structures



Bike Frame

Carbon Fibres

Composite Materials



GMR Read Head Magnetic Multilayers



Artificial Hips

Biocompatible
Materials



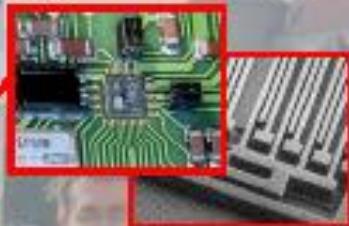
LED Display Photonic Materials



Air Bag

Acceleration Sensors

MEMS



Cosmetics

TiO₂ Nanoparticle



Digital Camera

CCD Chip



Artificial Lens

Biocompatible
Polymers



Intelligent Credit Card Integrated Circuits

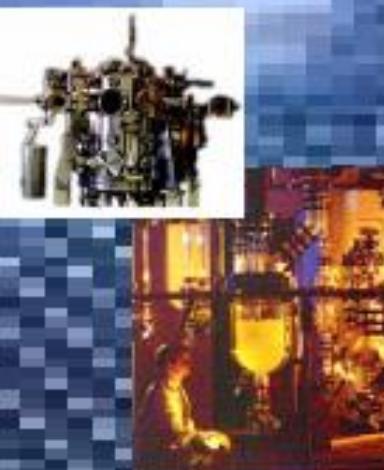
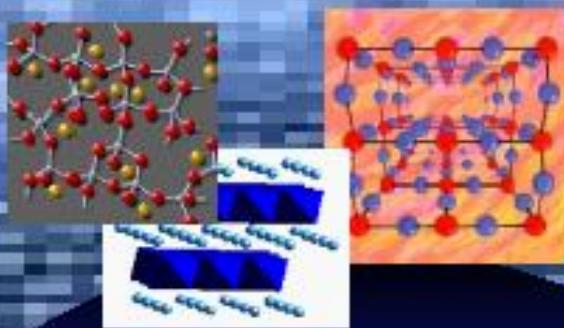
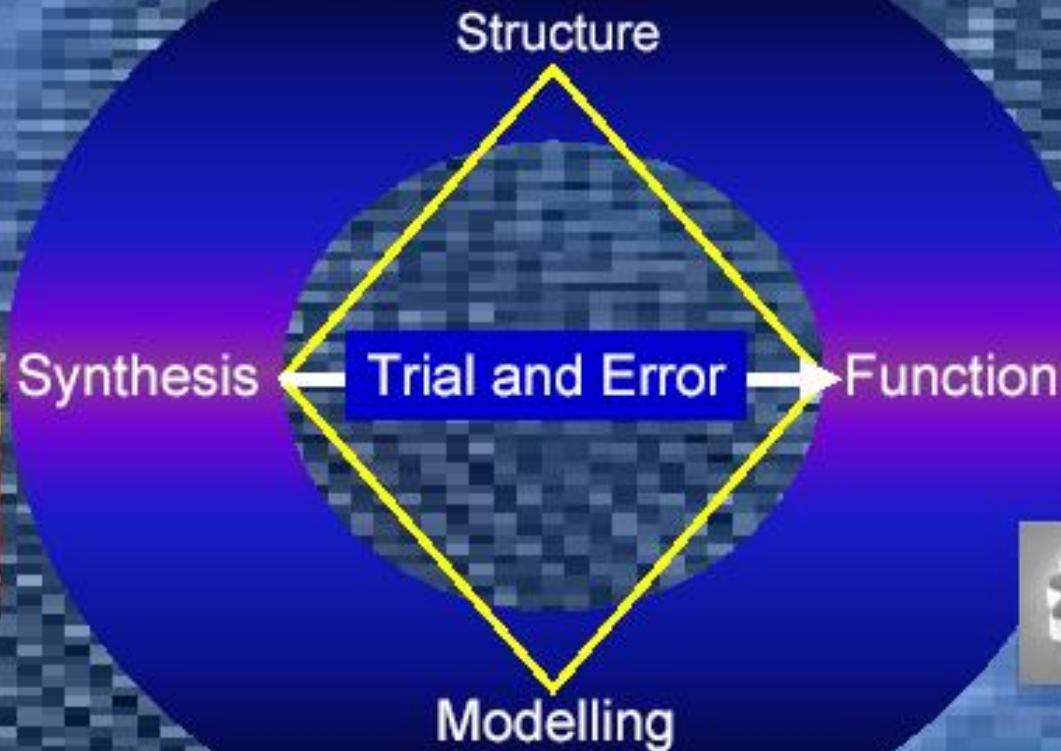


Exact Time via satellite Semiconducting devices Micro-Batteries

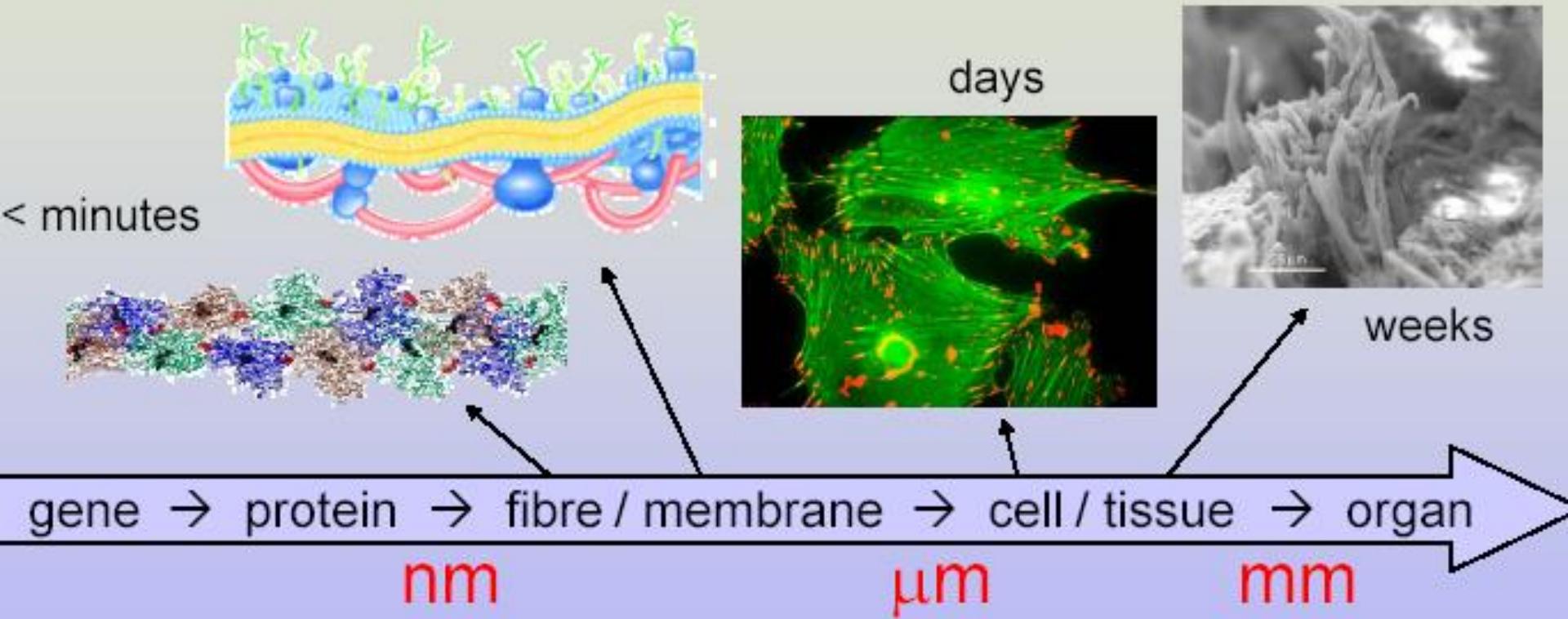


Taylored Materials at Work ...

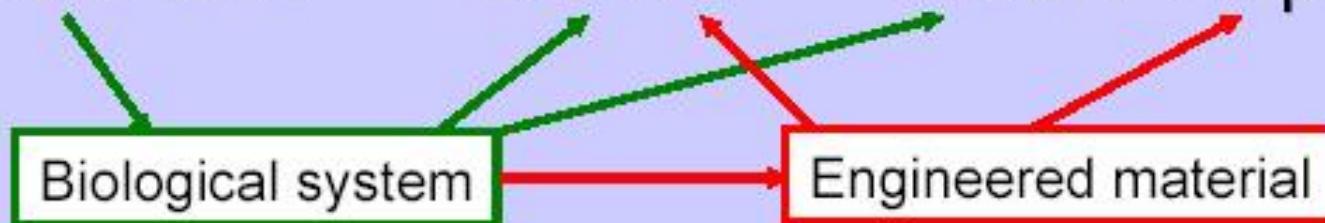
Advanced Materials Design



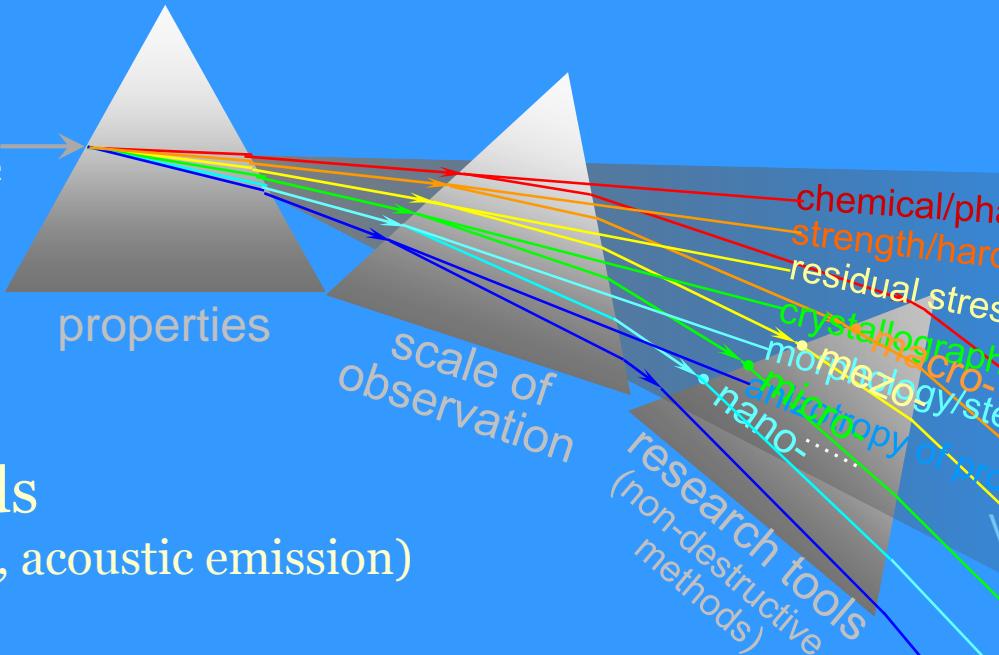
Hierarchies in Structure and Dynamics



Understand – Control – Heal / Replace



Diagnostic of microstructure



...Ultrasound
(defectoscopy, acoustic emission)

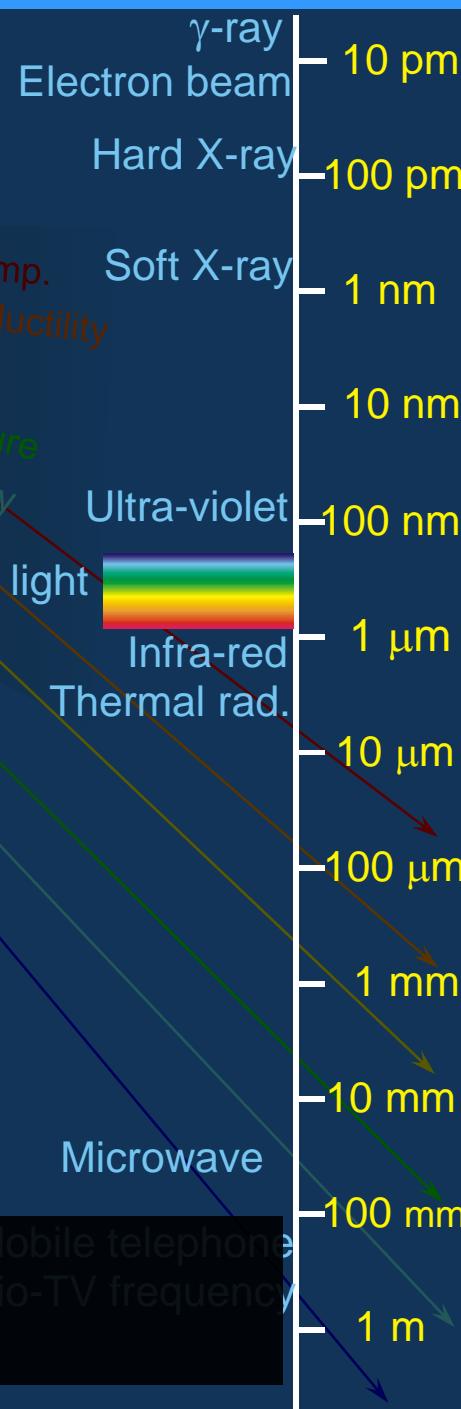
...Mechanical tests
(strength, hardness)

...Chemical
(corrosion processes)

...Calorimetry



Microstructure inhomogeneity
...distinguishing feature of FGM



microstructure inhomogeneity

manifests in various aspects

- segregation (chemical/phase)
- morphology (shape/size of grains)
- texture (crystallographic orientations)
- active fields (residual stresses,
electrostatic,
magnetic...)

*reflects in heterogenous
distribution of properties*

controlled inhomogeneity
leads to **multi-functionalities**

Acoustic microscopy (macro/mezo-scale)

• reflectivity

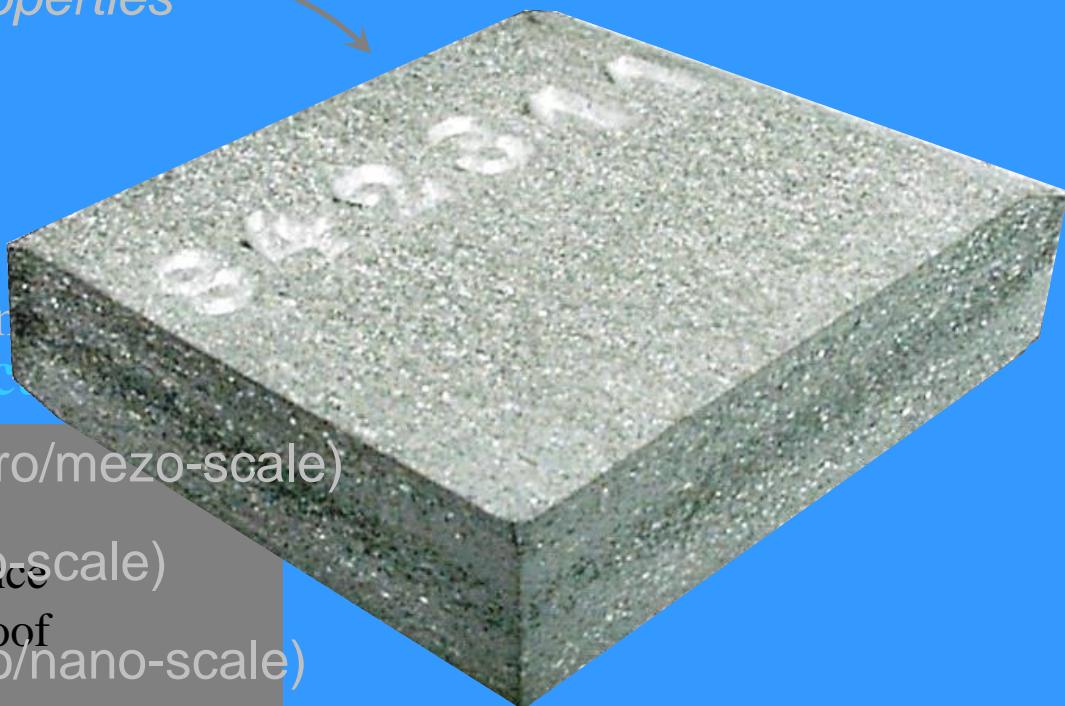
• wear resistance

• corrosion proof

• decorativity

X-ray diffraction (mezo/micro-scale)

Electron microscopy (micro/nano-scale)



Photograph of laminated macrostructure on a cross-section of hot rolled sheet (9 mm thick) of 1050A aluminium alloy etched in Tucker reagent.

1. Engineering materials

metals and theirs alloys, ceramic materials, polymers, composites

Metals – metallic bonds , among 103 elements - 80 are metals

Metallic alloys: iron alloys, non-ferous alloys

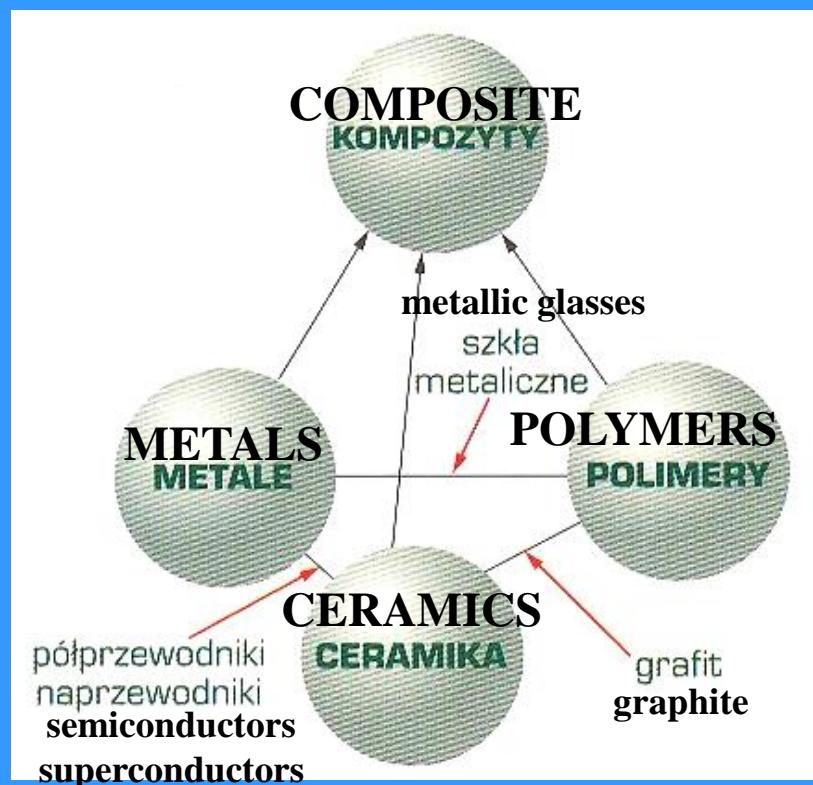
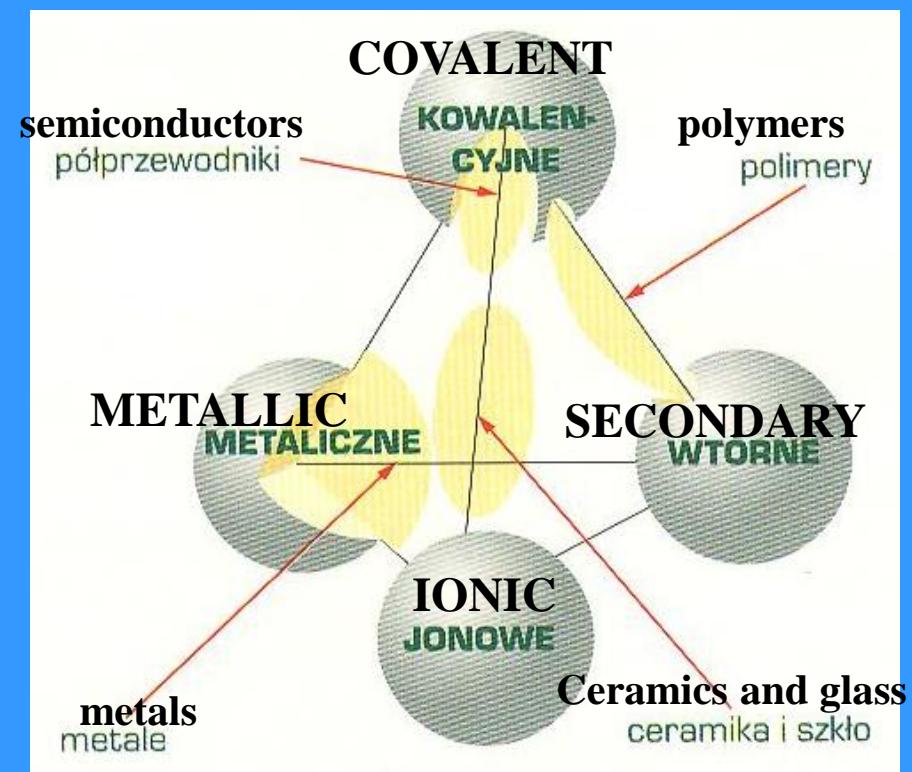
Properties: high stiffness, yield strength, ductility, fracture toughness, electric and thermal conductivity, metallic glitter, poor chemical resistance (corrosion)

Chemical periodical system;
metals are marked in green colour

IA															O		
1 H	IIA														2 He		
3 Li	4 Be																
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 * La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 * Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	118 Uuo	
lanthanowce ides		* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
aktynowce les		* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Bonds between atoms in basic engineering materials

Basic engineering materials



Ceramic materials- ionic or covalence bonds are usually formed in high temperature processes; can regarded as result of attaining by the atoms a completely filled outer electron shell

Mainly oxides or compounds with: C,N,P i S

Properties: poor thermal and electric conductivity, poor ductility, good corrosion resistance , good thermal resistance

Engineer ceramics: porous ceramics, glasses, glass ceramics

Periodical system: main elements forming ceramic materials are marked in red colour

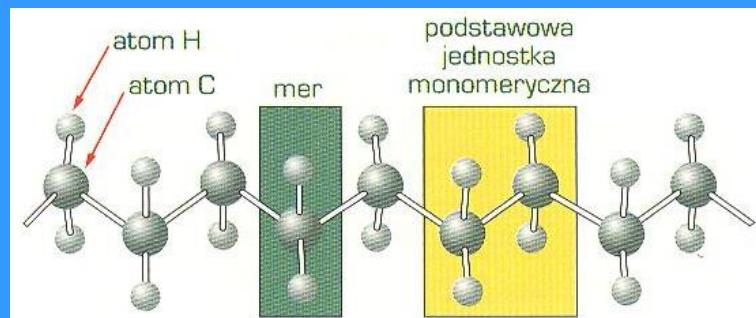
Polymers – organic materials formed by C, H, O or N and other non-metallic elements: def. molecule made up of smaller molecules that are joined together by chemical bonds ; chainlike molecules (even hundreds of units)

Properties- good corrosion resistance, low thermal and electric conductivity, low density, some are thermoplastic

Periodical system; elements formed polymers are marked in violet colour

Scheme of polyethylene chain

IA															O		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be														10 Ne		
11 Na	12 Mg	IIIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89* Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	118 Uuo	
lantanowce																	
aktynowce																	
*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			



Atoms H and C mer basic monomer unit

2. Atomic bonds and crystallography

Atomic bonds:

ionic, covalent, metallic, secondary (van der Waals bonds)

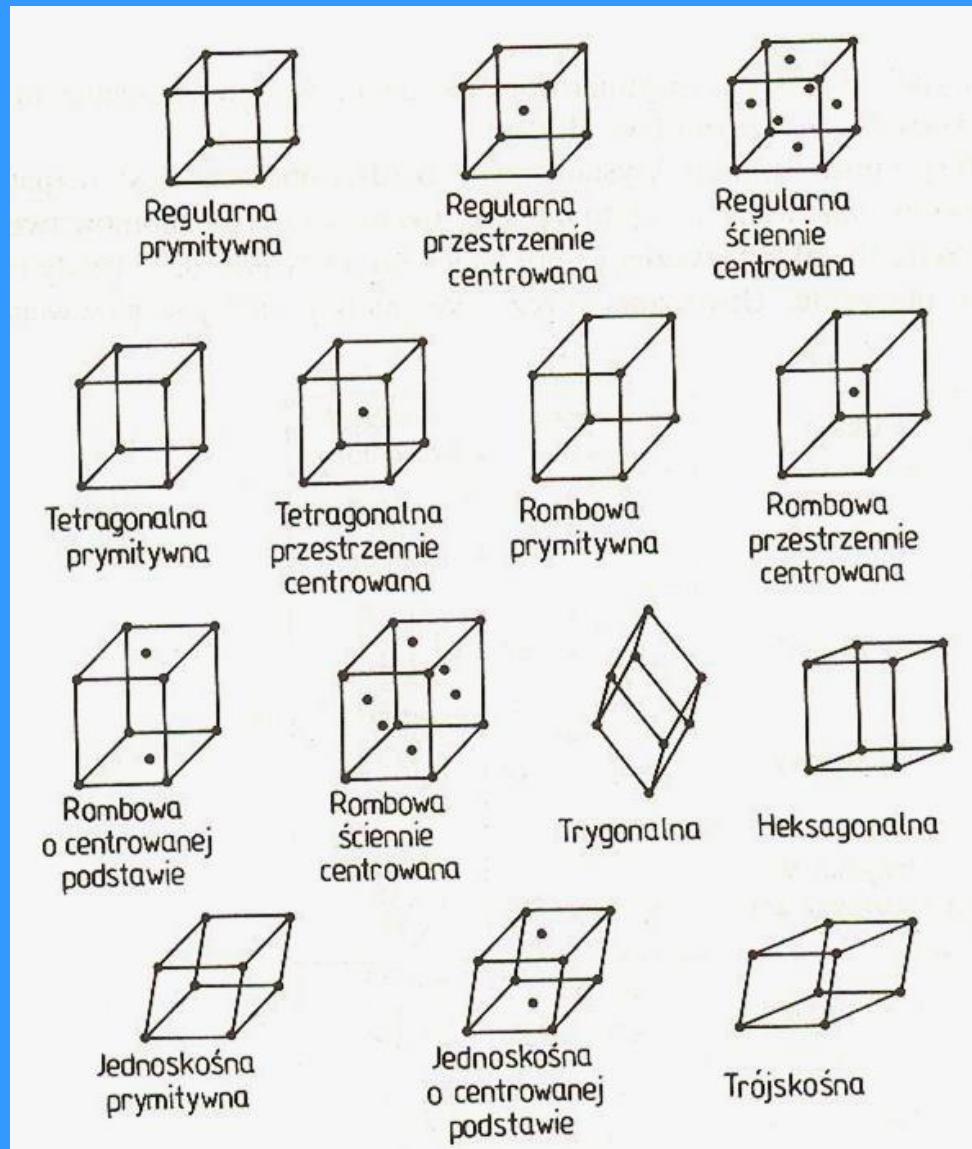
- 7 crystallographic systems
- 14 types of lattice (Bravais' types)

	Cubic	Tetragonal	Orthorombic	Trigonal (rhomboedral)	Hexagonal	Monoclinic	Triclinic
--	-------	------------	-------------	---------------------------	-----------	------------	-----------

Seven crystallographic systems

Układ	Parametry sieciowe	Komórka elementarna
Regularny	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Tetragonalny	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Rombowy	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Trygonalny (romboedryczny)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
Heksagonalny	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	
Jednoskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	
Trójskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

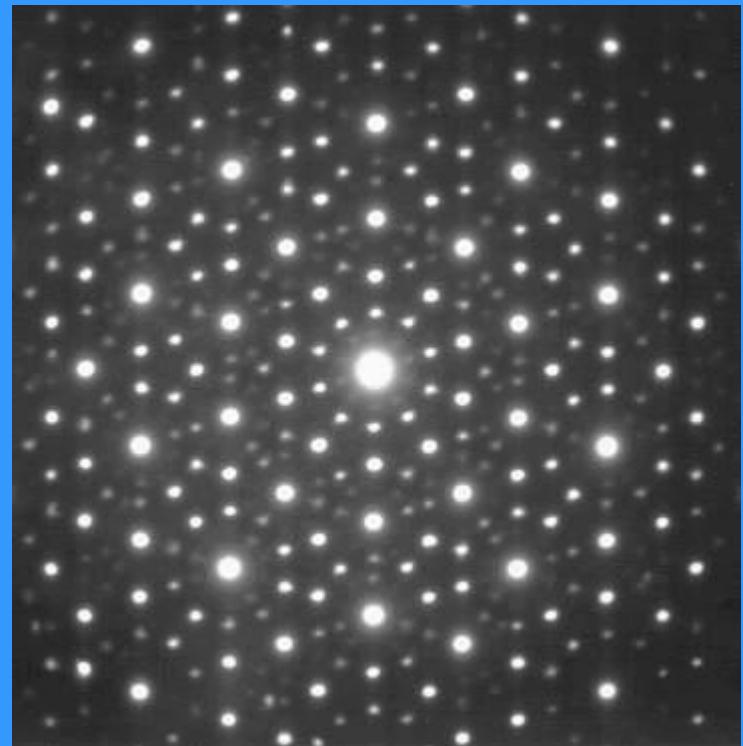
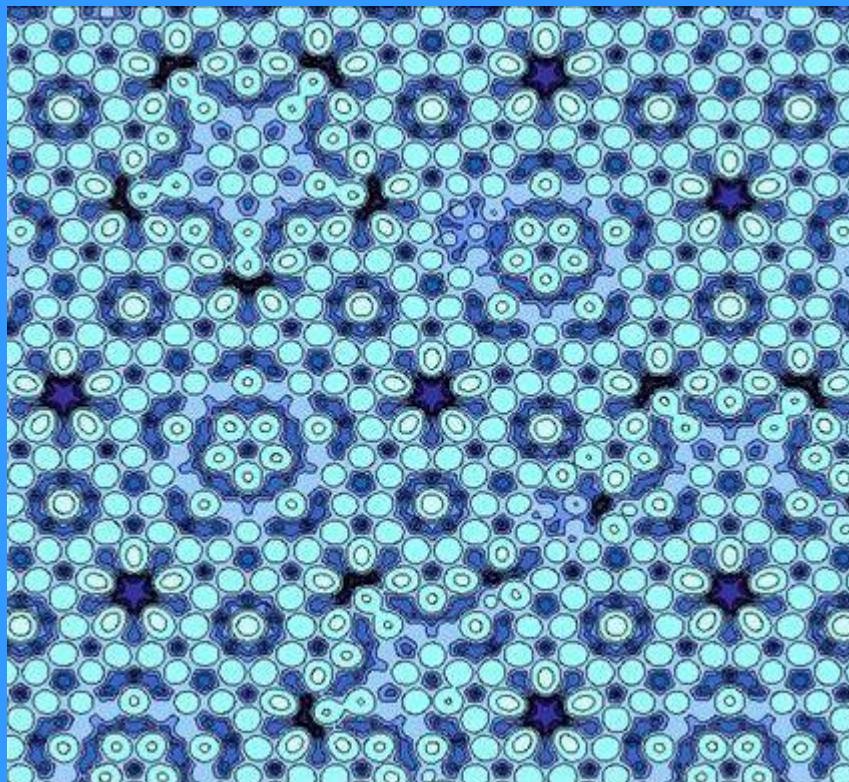
Fourteen Bravais' lattice unit cells



- A quasiperiodic crystal, or, in short, **quasicrystal**, is a structure that is ordered but not periodic. A quasicrystalline pattern can continuously fill all available space, but it lacks translational symmetry. While crystals, according to the classical crystallographic restriction theorem, can possess only two, three, four, and six-fold rotational symmetries, the Bragg diffraction pattern of quasicrystals shows sharp peaks with other symmetry orders, for instance five-fold.
- Aperiodic tilings were discovered by mathematicians in the early 1960s, and, some twenty years later, they were found to apply to the study of quasicrystals. The discovery of these aperiodic forms in nature has produced a paradigm shift in the fields of crystallography. Quasicrystals had been investigated and observed earlier,² but, until the 1980s, they were disregarded in favor of the prevailing views about the atomic structure of matter.
- Roughly, an ordering is non-periodic if it lacks translational symmetry, which means that a shifted copy will never match exactly with its original. The more precise mathematical definition is that there is never translational symmetry in more than $n - 1$ linearly independent directions, where n is the dimension of the space filled; i.e. the three-dimensional tiling displayed in a quasicrystal may have translational symmetry in two dimensions. The ability to diffract comes from the existence of an indefinitely large number of elements with a regular spacing, a property loosely described as long-range order. Experimentally, the aperiodicity is revealed in the unusual symmetry of the diffraction pattern, that is, symmetry of orders other than two, three, four, or six. The first officially reported case of what came to be known as quasicrystals was made by Dan Shechtman and coworkers in 1984.³ Shechtman received the Nobel Prize in Chemistry in 2011 for his findings.⁴

Quasicrystal

Atomic model of an aluminum-palladium-manganese (Al-Pd-Mn) quasicrystal surface.



Electron diffraction pattern of
an icosahedral Ho-Mg-Zn quasicrystal

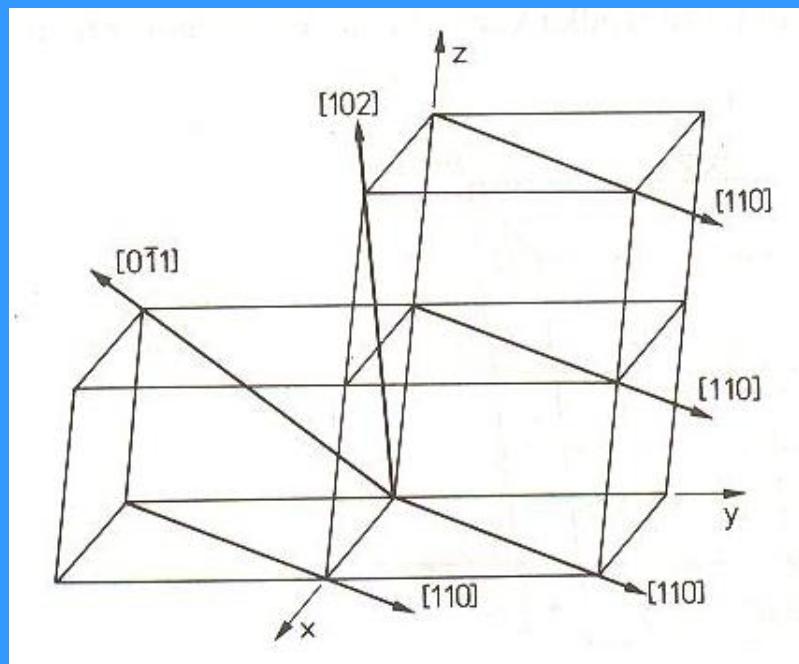
- Since the original discovery of Dan Shechtman, hundreds of quasicrystals have been reported and confirmed. Undoubtedly, the quasicrystals are no longer a unique form of solid; they exist universally in many metallic alloys and some polymers. Quasicrystals are found most often in aluminium alloys (Al-Li-Cu, Al-Mn-Si, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-V, etc.), but numerous other compositions are also known (Cd-Yb, Ti-Zr-Ni, Zn-Mg-Ho, Zn-Mg-Sc, In-Ag-Yb, Pd-U-Si, etc.).31
- In theory, there are two types of quasicrystals.29 The first type, polygonal (dihedral) quasicrystals, have an axis of eight, ten, or 12-fold local symmetry (octagonal, decagonal, or dodecagonal quasicrystals, respectively). They are periodic along this axis and quasiperiodic in planes normal to it. The second type, icosahedral quasicrystals, are aperiodic in all directions.
- Regarding thermal stability, three types of quasicrystals are distinguished:32

- Regarding thermal stability, three types of quasicrystals are distinguished:
 - Stable quasicrystals grown by slow cooling or casting with subsequent annealing
 - Metastable quasicrystals prepared by melt spinning
 - Metastable quasicrystals prepared by crystallization of the amorphous phase
- Except for the Al–Li–Cu system, all the stable quasicrystals are almost free of defects and disorder, as evidenced by x-ray and electron diffraction revealing peak widths as sharp as those of perfect crystals such as Si. Diffraction patterns exhibit fivefold, threefold, and twofold symmetries, and reflections are arranged quasiperiodically in three dimensions.
- The origin of the stabilization mechanism is different for the stable and metastable quasicrystals. Nevertheless, there is a common feature observed in most quasicrystal-forming liquid alloys or their undercooled liquids: a local icosahedral order. The icosahedral order is in equilibrium in the *liquid state* for the stable quasicrystals, whereas the icosahedral order prevails in the *undercooled liquid state* for the metastable quasicrystals.

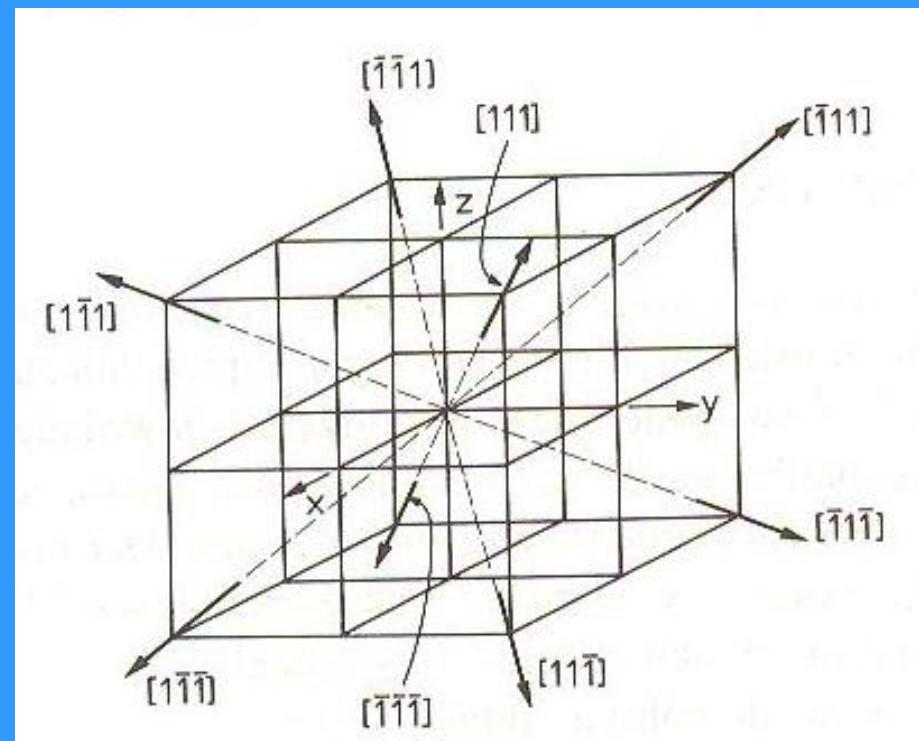
Lattice directions

Determination: direction $[uvw]$; family of directions $\langle uvw \rangle$

Determination of lattice directions: indexes of point laying on the straight line which goes over the beginning of the coordinate system; whole number, integer



All directions belonging to $\langle 111 \rangle$ family
direction of cubic system

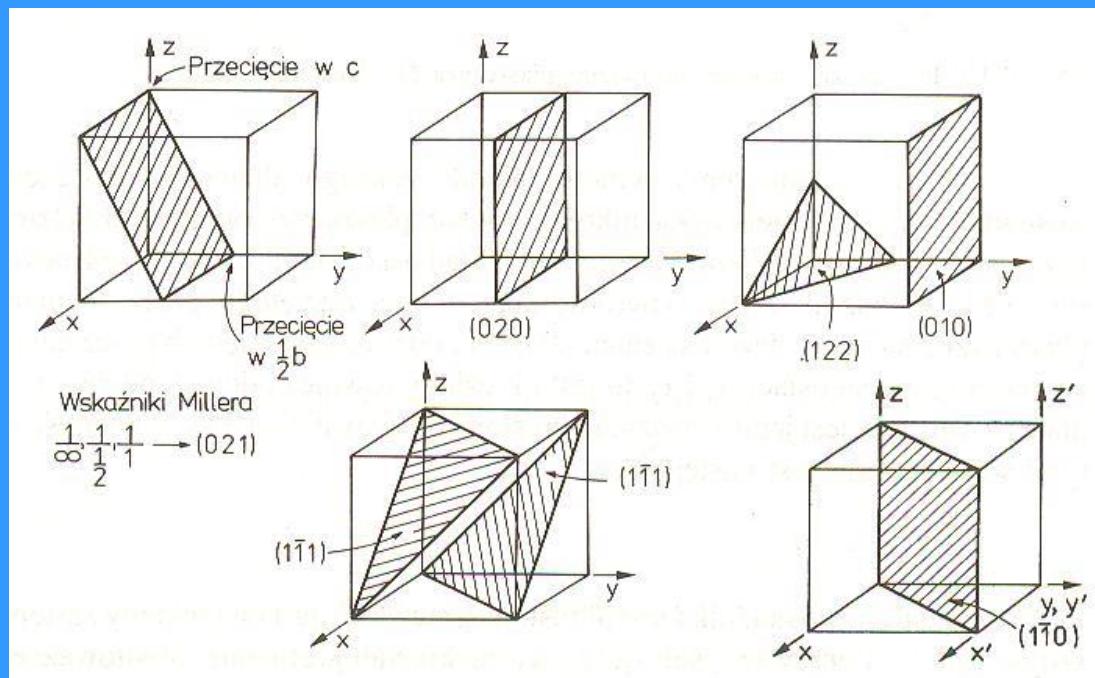


Lattice planes

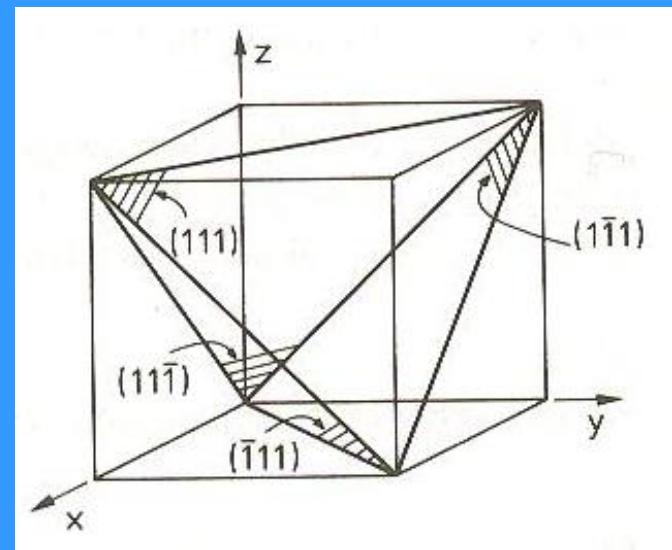
Determination : family of lattice $\{hkl\}$; lattice (hkl)

Indexing: establish length of sections cut
on coordinate axis, give their inverse and
reduce to whole number

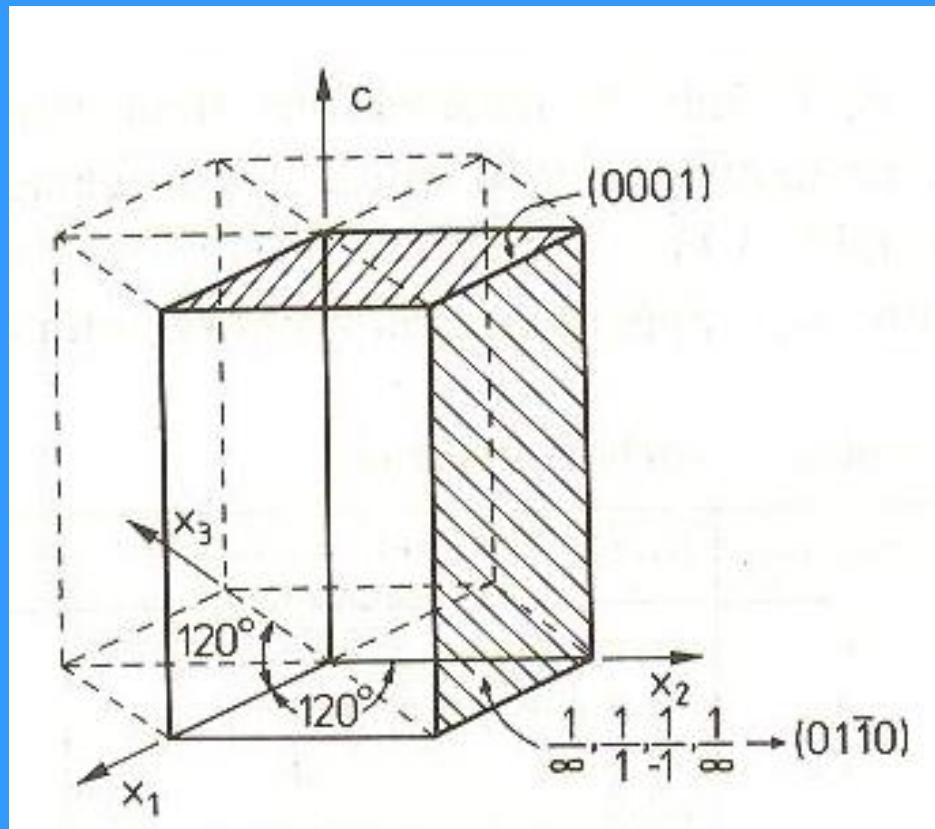
Examples of lattice planes indexing



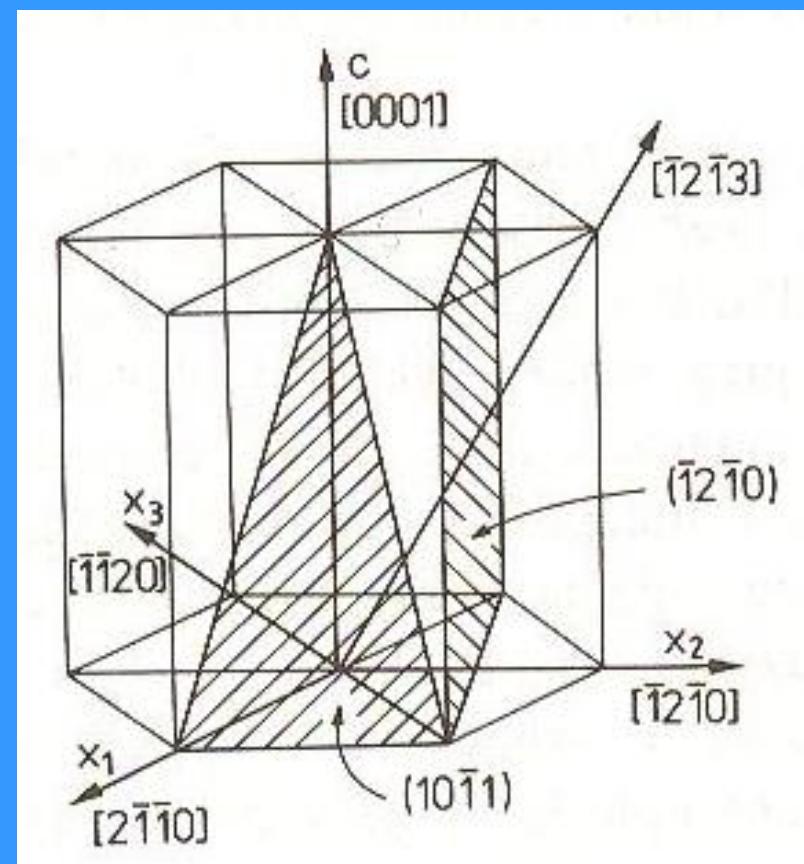
Lattice planes belonging to
 $\{111\}$ lattice family of cubic
system



Miller-Bravais' indexes in hexagonal system



Example of four index determination of directions and planes: $[uv.w]$; $(hk.l)$
 $u+v=-w; h+k=-i$
in hexagonal system



Determination of crystallic structures

Pearson symbolism (two letters and number e.g. cF4; hP2)

First small letter - crystallographic system

Second capital letter – Bravais lattice unit cells

Cubic

hexagonal

i trigonal

tetragonal

Orthorombic

monoclinic

anorthic (triclinic)

Primitive

I body center

Face center

Center on basis

Rombohedral

Number – number of atoms in elementar unit

Another determinations in use:

German determination.:

„Strukturbericht” (letter and number)

A –elements

B –compounds of AB type

C –compounds of AB₂ type

Number- type of strukture in group e.g.:

A1 – copper type

A3 – magnesium type

B1 – sodium chloride type

Determination proposed by the Polish Crystallographic Society

RSC –regularna ściennie centrowana ang. face center cubic fcc or FCC

RPC –regularna przestrzennie ang. body center cubic bcc or BCC

HZ -heksagonalna zwarta ang. hexagonal close packed hcp or HCP

Crystallic structure of metals

Most of metals have one of three crystallic structures i.e. A1, A2, A3 :

1. Face center cubic (RSC,cF4,A1, fcc)

e.g. Cu, Al, Ni, Fe- γ , Ag, Au, Pb

fill out of volume 74%

2. Body center cubic (RPC, cI2, A2, bcc)

3. e.g...Mo,W,V,Nb,Fe- α ,Cr- α ; fill out of volume 68%

4. Hexagonal close packed (HZ,hP2,A3, hcp)

e.g. Zn,Mg,Cd,Ti- α ,Zr; fill out of volume 74%

Polymorphous – occurrence of chemical element or chemical compound in different crystalline structures

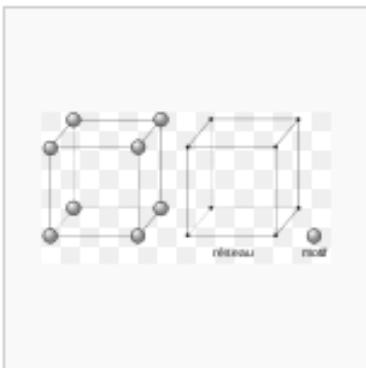
Allotropy – is related to transformations in pure elements

Designation and complexity of a crystal

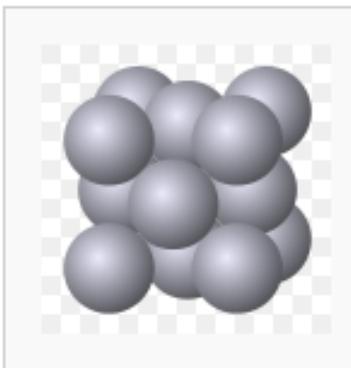
Strukturbericht Designation	Crystal Type
A	Elements (monoatomic)
B	AB compounds
C	AB ₂ compounds
D	A _m B _n compounds
E, F, ..., K	More complex compounds
L	Alloys
O	Organic compounds
S	Silicates

A [edit]

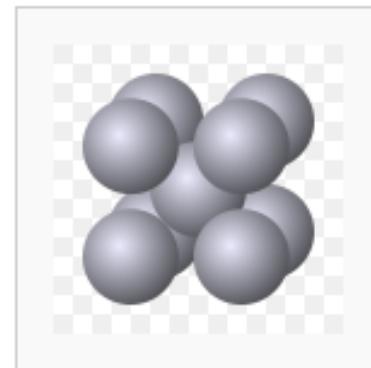
- γ -Fe (austenite), fcc: A1;
- α -Fe, Na, bcc: A2;
- Mg, hcp: A3
- Diamond (C), silicon (Si): A4;
- Graphite (C): A9
- Iodine (I_2), chlorine (Cl_2): A14;
- black phosphorus (P): A17;



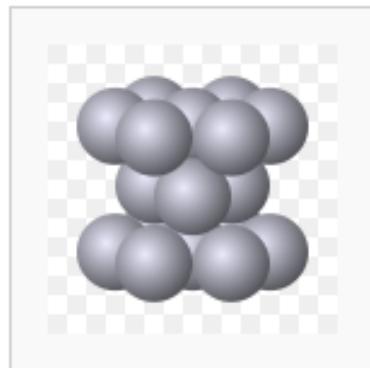
Ah - 221



A1 - 225



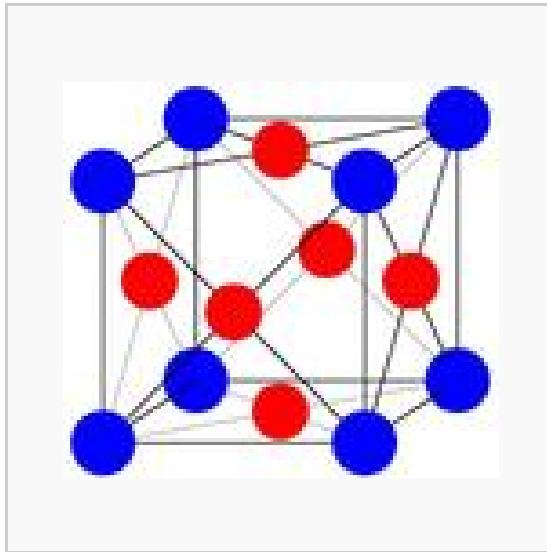
A2 - 229



A3 - 194

L [edit]

- Heusler (AlCu_2Mn): $\text{L}2_1$.
- (Cu_3Au) -Structure: $\text{L}1_2$. (also $\text{Ni}_3\text{Al}, \text{Ni}_3\text{Ge}$)



$\text{L}1_2$



H1₁(Spinel) Structure



L1₀(AuCu) Structure



L1₁(CuPt) Structure



L1₂(Cu₃Au) Structure



L2₁(Heusler)(AlCu₂Mn) Structure

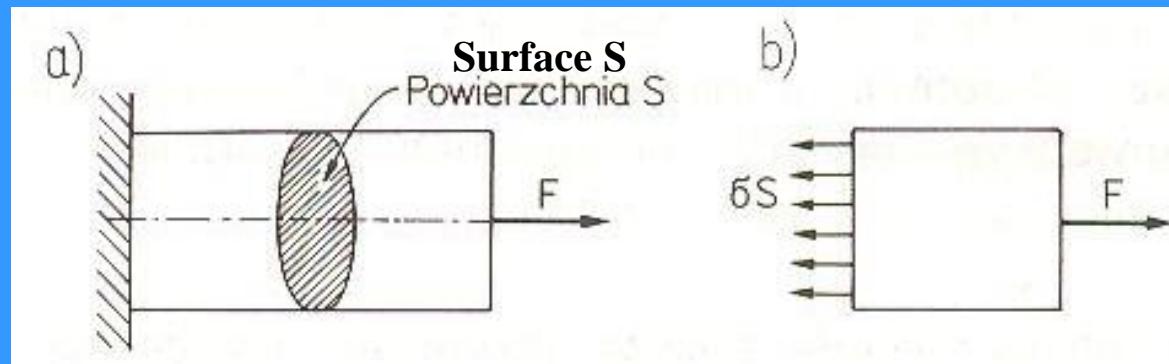


L6₀(CuTi₃) Structure

3. Mechanical properties

stress, strain, deformation, tensile test, hardness,
impact strength, fatigue strength, creep,
macroscopic form of description of work hardening curve,

Cylindrical rod subjected axially to tensile (a); scheme of uncostrained body presenting a tensile rod (b)



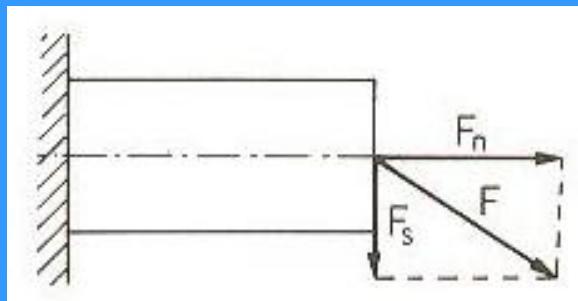
Force F is balanced by internal resistance force σS .

Where: σ is stress,

S cross-section area of rod

$$\sigma = F/S \text{ [N/m}^2\text{; MN/m}^2\text{] tensile (compression) stress}$$

Cylindrical rod subjected to incline load in respect to cross-section



Tangential stress (shear stress) $\tau = F_s/S$ [N/m²; MN/m²]

Response of material to stress is strain

Nominal linear strain $\varepsilon_n = \Delta l/l_0$

Transverse strain

$\varepsilon_p = \Delta a/a_0$ change of cross-section

Poisson ratio $\nu = -\varepsilon_p / \varepsilon_n$

For large deformations

Natural strain

$$\varepsilon_r = \frac{1}{l_0} \int dl/l = \ln l/l_0 \quad \text{undimensional}$$

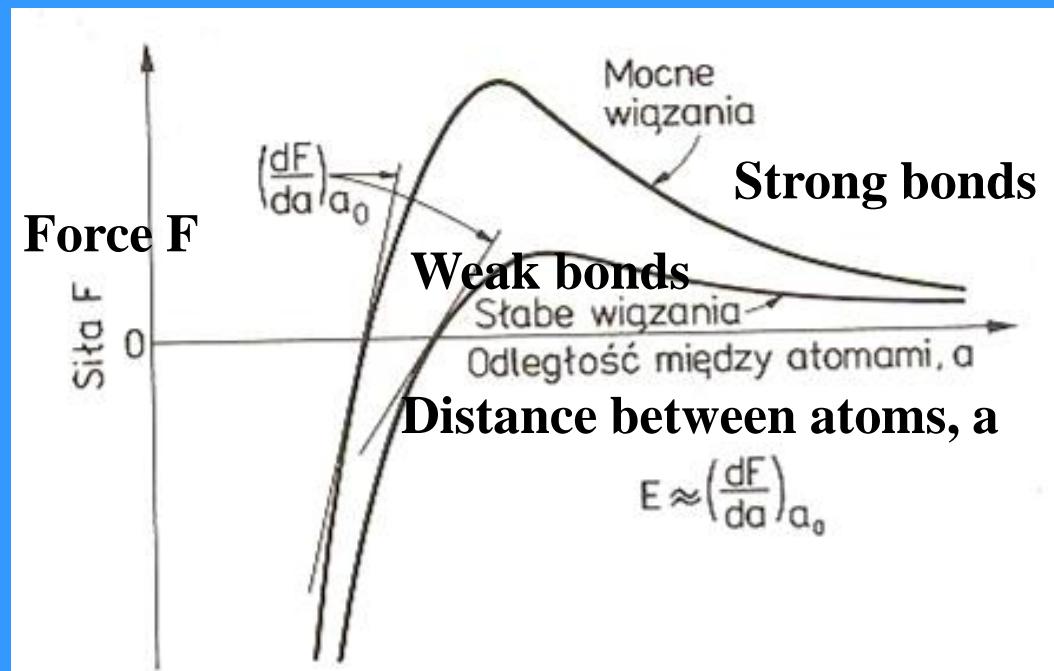
Modulus of elasticity

is defined by **Hook's law:** $\sigma = E\varepsilon$

E – Young's modulus or coefficient of longitudinal elastic

Value of Young's modulus is a measure of resistance put neighbouring atoms during increase of distance between them

Relationship of E in respect to the curve shape
of force vs.distance between atoms



Young's modulus and melting temperature

Metal	melting temperature °C	Young's modulus GPa
Pb	327	14
Zn	420	43
Mg	649	45
Al.	660	71
Ag	962	76
Au	1064	82
Cu	1085	124
Ni	1455	214
Fe	1538	196
Cr	1863	289
Mo	2623	324
W	3422	411

Elastic modulus and melting temperature rise together with force of interatomic bonds

Elastic modulus describes stiffness of material

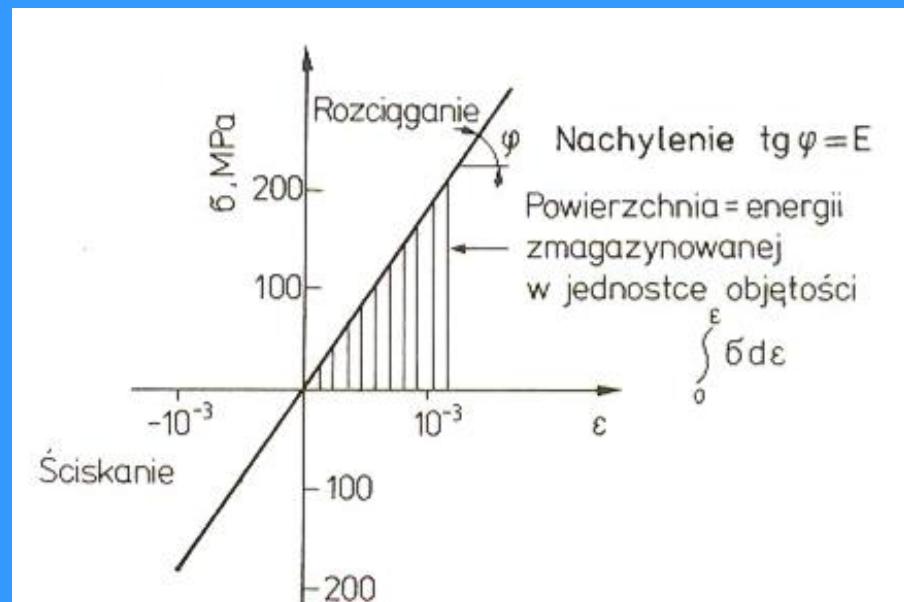
Young's modulus E is an anisotropic property and depends on interatomic bonds, composition and crystal structure

For small shape deformation (γ) $\tau = G\gamma$

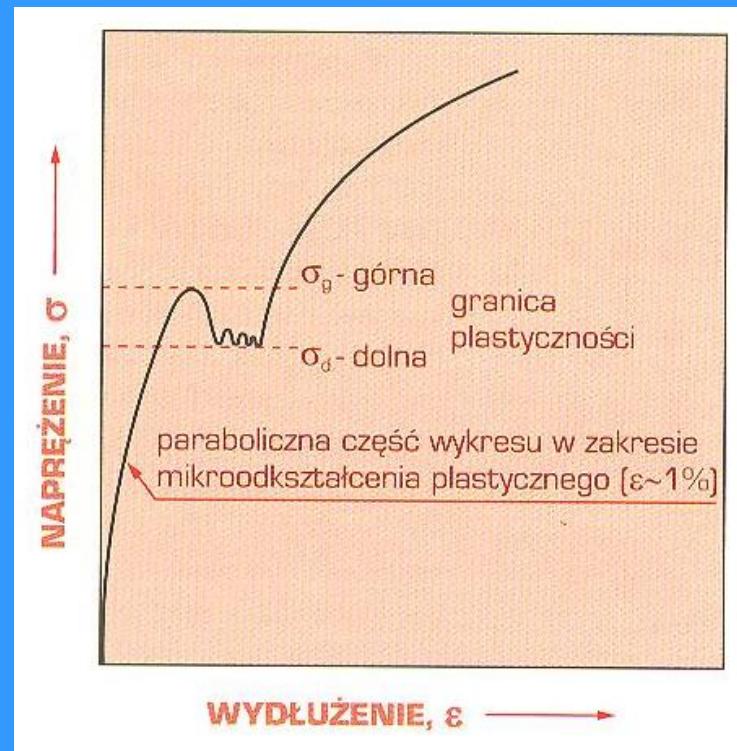
G –Kirchoff's modulus or shear modulus or transversal elastic coefficient

Elastic deformation

Stress v.s. strain in linear range (Blich.4.7)



Tensile curve for
polycrystalline metals
(Dobrz. Nowy 4.24)



Static tensile test

(Blich.4.13)

Values described in tensile test

Elastic limit

Offset yield strength

UTS

Tensile strength TS

Elongation after fracture

Narrowing in pct

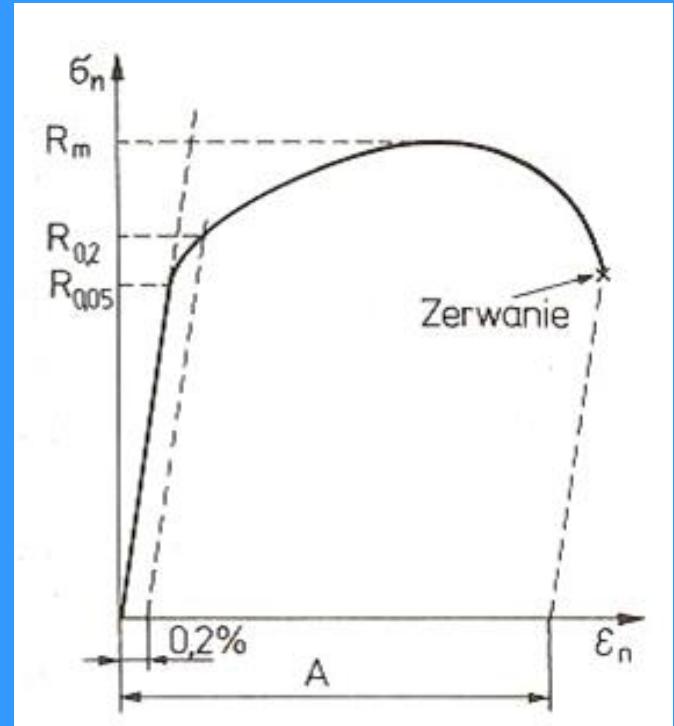
$$R_{0.05} = F_{0.05}/S_0$$

$$R_{0.2} = F_{0.2}/S_0$$

$$R_m = F_m/S_0$$

$$A = (l_u - l_0)/l_0 \quad 100\%$$

$$Z = (S_0 - S_u)/S_0 \quad 100\%$$

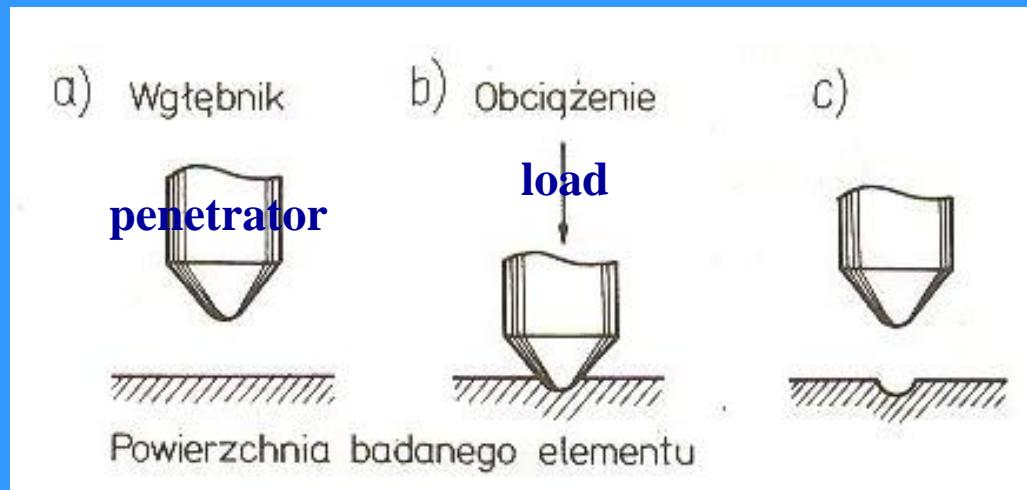


Ultimate Yield Strength and Tensile Strength are measure of material strength

Elongation and narrowing are measure of ductility

Hardness

- Hardness is the measure of how resistant solid matter is to various kinds of permanent shape change when a force is applied.



Surface of the tested materiala

Macroscopic hardness is generally characterized by strong intermolecular bonds, however the behavior of solid materials under force is complex, therefore there are different measurements of hardness: *scratch hardness*, *indentation hardness*, and *rebound hardness*.

Hardness is dependent on ductility, elasticity, plasticity, strain, strength, toughness, viscoelasticity, and viscosity.

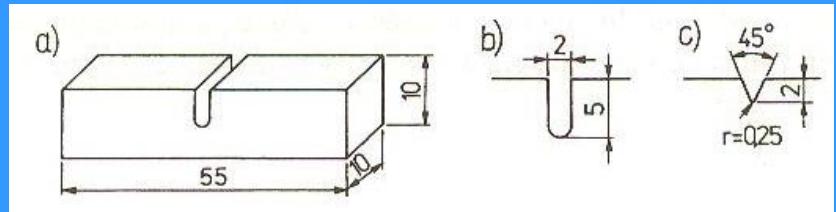
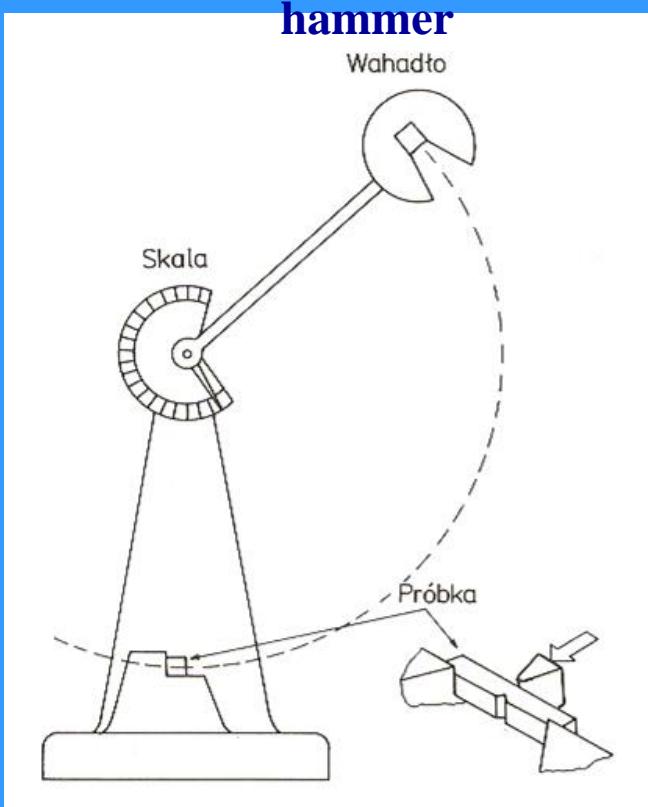
Basic methods of hardness measurement (Blich.Tab4.2)

Method Metoda	Penetrator Wgłębnik	Kształt odcisku		Obciążenie, N	Wzór do obliczenia twardości*
		widok z boku	widok z góry		
1	2	3	4	5	6
Brinell Brinella	Ball kulka z węglika wolframu o średnicy 10; 5; 2,5 lub 1 mm			F	$HBW = 0,102 \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Rockwell Rockwella	Diamond cone stożek diamentowy			588,4	HRA = 100 – 500 h
A				1471	HRC = 100 – 500 h
C	stożek diamentowy				
B	kulka o średnicy 1,5875 mm			980,7	HRB = 130 – 500 h
Vickers Vickersa	Diamond piramide piramida diamentowa			F	$HV = \frac{0,1891 F}{a^2}$

* Występującą we wzorach wielkość odcisków należy podawać w mm.

Shock resistance

- The Charpy test is the test to determine the resistance of a material against shocks. The test temperature is very important because the resistance does decrease with decreasing temperature.
- The temperature at which the resistance suddenly drops to a lower value, the shifting from ductile to brittle fracture, is called the transition temperature.
- For the designer, it is important to know where the transition temperature is located. As a matter of fact, operating below this temperature will increase very much the risk for fracture.



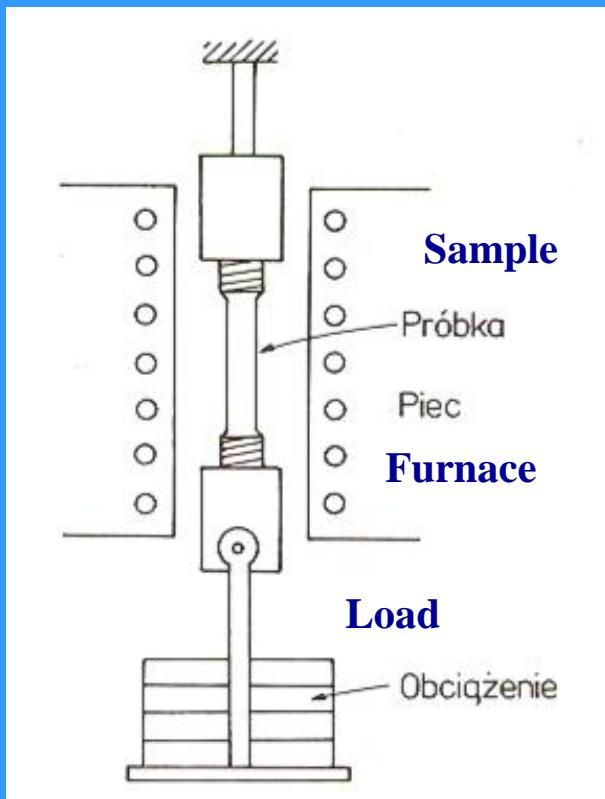
Test bars, notched in the center
(Blich.4.19)

a,b)) U-notch, Charpy U
c) V-notch, Charpy V

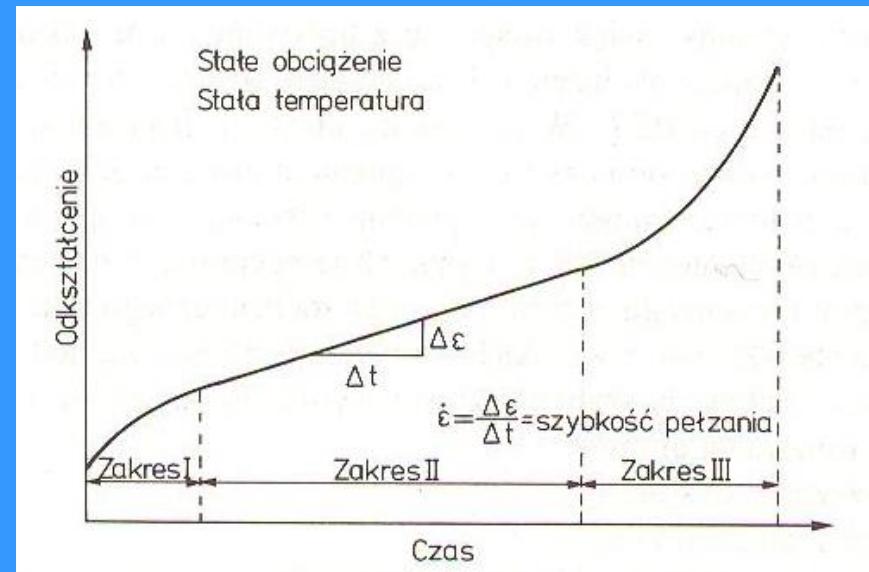
Creep

is the tendency of a solid material to slowly move or deform permanently under the influence of stresses. It occurs as a result of long term exposure to high levels of stress that are below the yield strength of the material. Creep is more severe in materials that are subjected to heat for long periods, and near melting point. Creep always increases with temperature.

Scheme of creep facility (Blich.4.28)



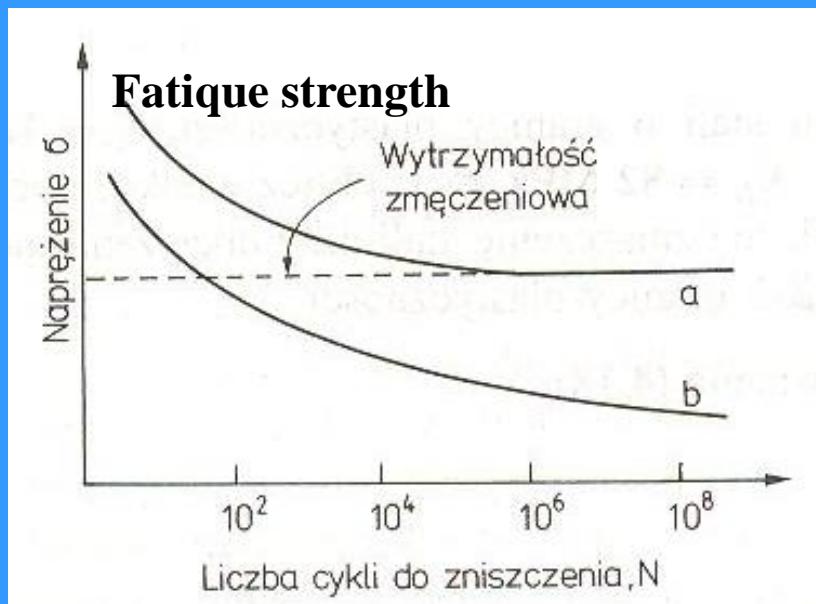
Strain as a function of time due to constant stress over an extended period for a viscoelastic material (Blich.4.29)



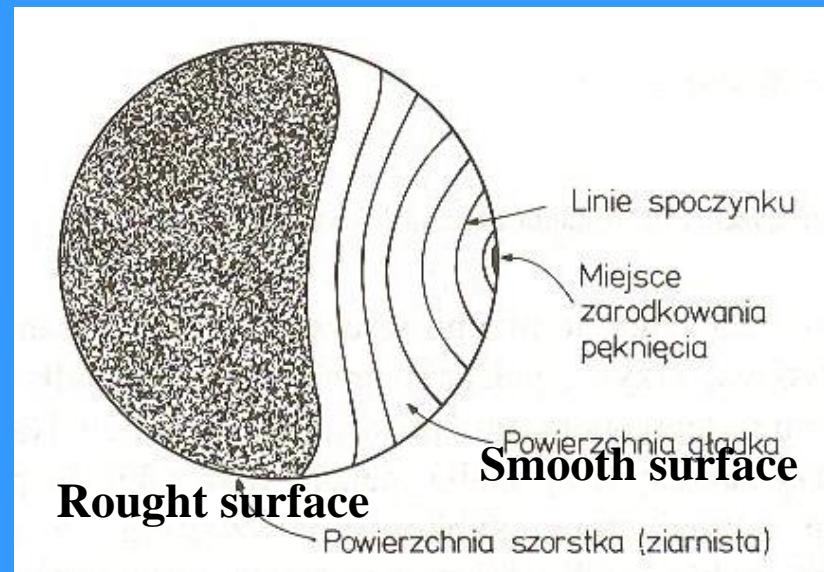
Thermo Mechanical Fatigue (TMF)

is a variation of mechanical fatigue of materials where heating and cooling cycles are applied to a test material additional to a mechanical cyclic loading. The temperature cycles have - in most cases - the same frequency as the loading cycles, but have different phase shifts

Stress v.s. number of cycles to fracture
(Wöhler curve) e.g. for steel (a); for non-ferrous metals (b) (Blich.4.26)



Scheme of fatigue fracture
(Blich.4.27)



Macroscopic forms of work hardening description of the material at the uniaxial tensile test

Ludwik's formula (1909)

$$\sigma = k \varphi^n \quad \text{using parabola description; } k, n - \text{constants}$$

Ludwik-Hollomon's formula (1945): $\sigma - \sigma_0 = k\varphi^n$

where: σ_0 , k, n – constants

σ – stress

φ – true strain $\varphi = \ln(A_0/A)$

in co-ordinate system $\log \sigma - \log \varphi$; the straight linear relationship is obtained

Krupkowski's equation 1946) : $\sigma = k (z_1 + /1-z_1/z)^m$

where: $z=1-(A/A_0)$, z – cold work

A_0, A – initial and current value of cross-section , respectively

K, z_1 -constants

When natural strain (logarithmic elongation) Krupkowski's equation adopts the formula proposed by:

Swift's equation (1952) : $\sigma = K / \varphi - \varphi_0 / m$

4. Crystal defects of crystalline structure

solid solution, point defects, linear defects, planar defects

A solid solution is a solid-state solution of one or more solutes in a solvent.
Such a mixture is considered a solution rather than a compound when the crystal structure of the solvent remains unchanged by addition of the solutes, and when the mixture remains in a single homogeneous phase.This often happens when the two elements (generally metals) involved are close together on the periodic table; conversely, a chemical compound is generally a result of the non proximity of the two metals involved on the periodic table

Basic solid solution – when the solvent is the component of alloy ; it preserves the lattice structure of pure solvent; it can be:

- (i) limited solid solution
- (ii) continuous solid solution

Secondary solid solution – when the solvent is an intermetallic compound

Hume-Rothery conditions

Solid solutions, in accordance with the Hume-Rothery rules, may form if the solute and solvent have:

- Similar atomic radii (15% or less difference)
- Same crystal structure
- Similar electronegativities
- Similar valency

If these conditions are not fulfilled, the limited solubility is possible

Solid solution can be:

- **substitutional (lattice expansion or contraction)**
- **interstitial solid (lattice expansion)**

Superlattice

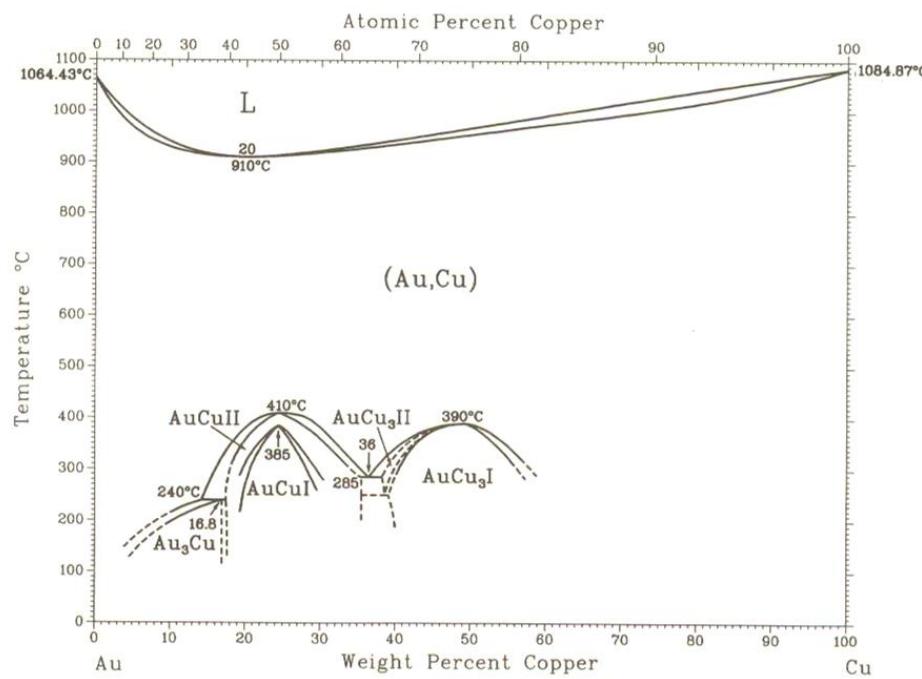
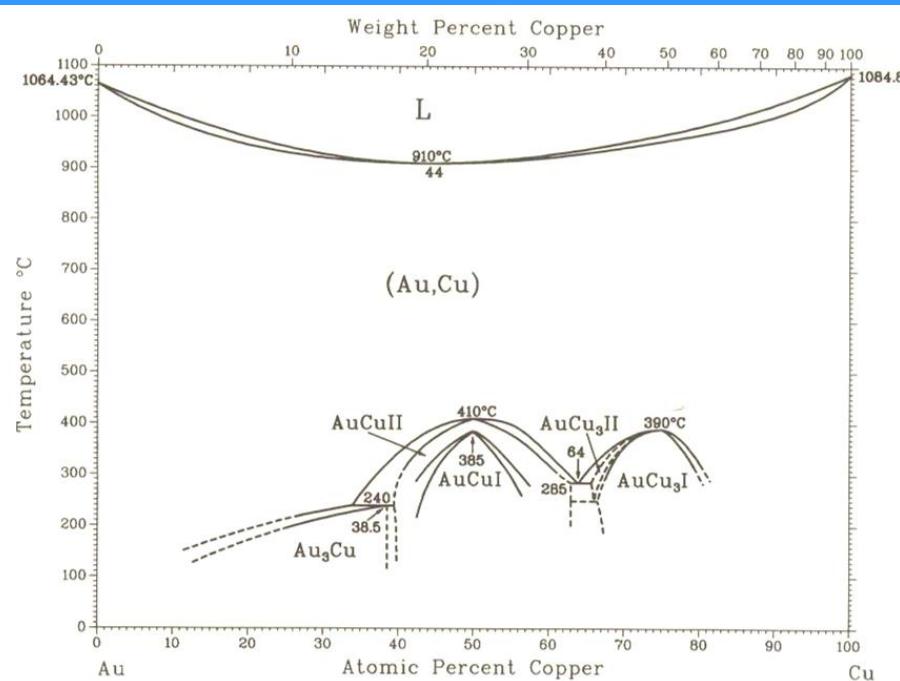
is a periodic structure of layers of two (or more) materials. Typically, the thickness of one layer is several nanometers.

disorder ↔ order

Superlattice can be described using formulas: AB, AB_3 lub A_3B which correspond to quantitative atomic ratio A to B equal: 1:1, 1:3, 3:1

Examples of superlattices AB i AB_3 (Dobrz. Nowy Tab.3.10)

Superlattice	Examples	Crystalographic lattice
Typ nadstruktury	Przykłady nadstruktur	Typ sieci krystalograficznej
AB	AuCu, AgPt, CoPt, NiPt, FePt, MnPt	L ₁ ₀
	AgZn, CuZn, CuBe, FeCo, FeCr, NiAl, AlFe	B ₂ (L ₂)
	CdMg, NiSn, NiSb, AsNi, AuSn, FeSn	B ₈ ₁
AB_3	AuC ₃ , AlNi ₃ , FeNi ₃ , MnNi ₃ , PtCu ₃ , FePd ₃ , PdCu ₃ , AgPt ₃	L ₁ ₂
	AlCu ₃ , AlFe ₃ , SiFe ₃	L ₂ ₁ (D ₀ ₃)
	CdMg ₃ , WC ₀ ₃ , MgCd ₃ , SnNi ₃ , MoCo ₃ , ThAl ₃	D ₀ ₁₉



Au-Cu Crystal Structure Data

Phase	Composition, at.% Cu	Pearson symbol	Space group	Struktur-bericht designation	Prototype
(Au,Cu).....	0 to 100	cF4	Fm $\bar{3}m$	A1	Cu
Au ₃ Cu.....	10 to 38.5	cP4	Pm $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
AuCu(I)	42 to 57	tP4	P4/mmm	L1 ₀	AuCu
AuCu(II)	38.5 to 63	oI40	Imma	...	AuCu(II)
AuCu ₃ (I).....	67 to 81	cP4	Pm $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
AuCu ₃ (II).....	66 to ?	tP28	P $\bar{4}mm$...	Cu ₃ Pd

Note: Lattice parameter data can be found in [59Hir], [59Wri], [60Fli], [66Lu1], [66Lu2], [67Bje], and [68Oka].

(Massalski str. 360 i Tab. 361)

Crystal Defects

- **Point defects**
 - **Linear defects**
 - **Planar defects**
- vacancies
 - dislocations
 - grain boundaries stacking faults,
external surfaces

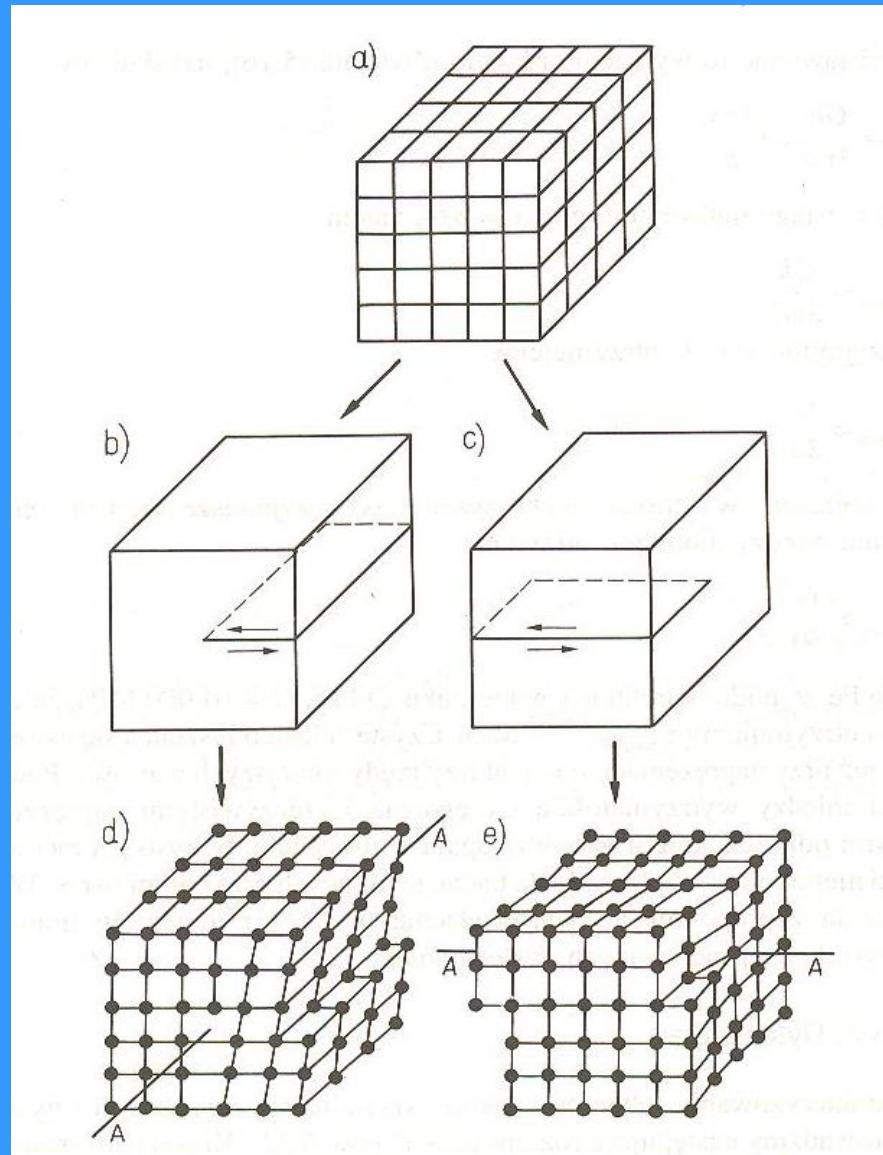
Point defects (Blich.5.7)



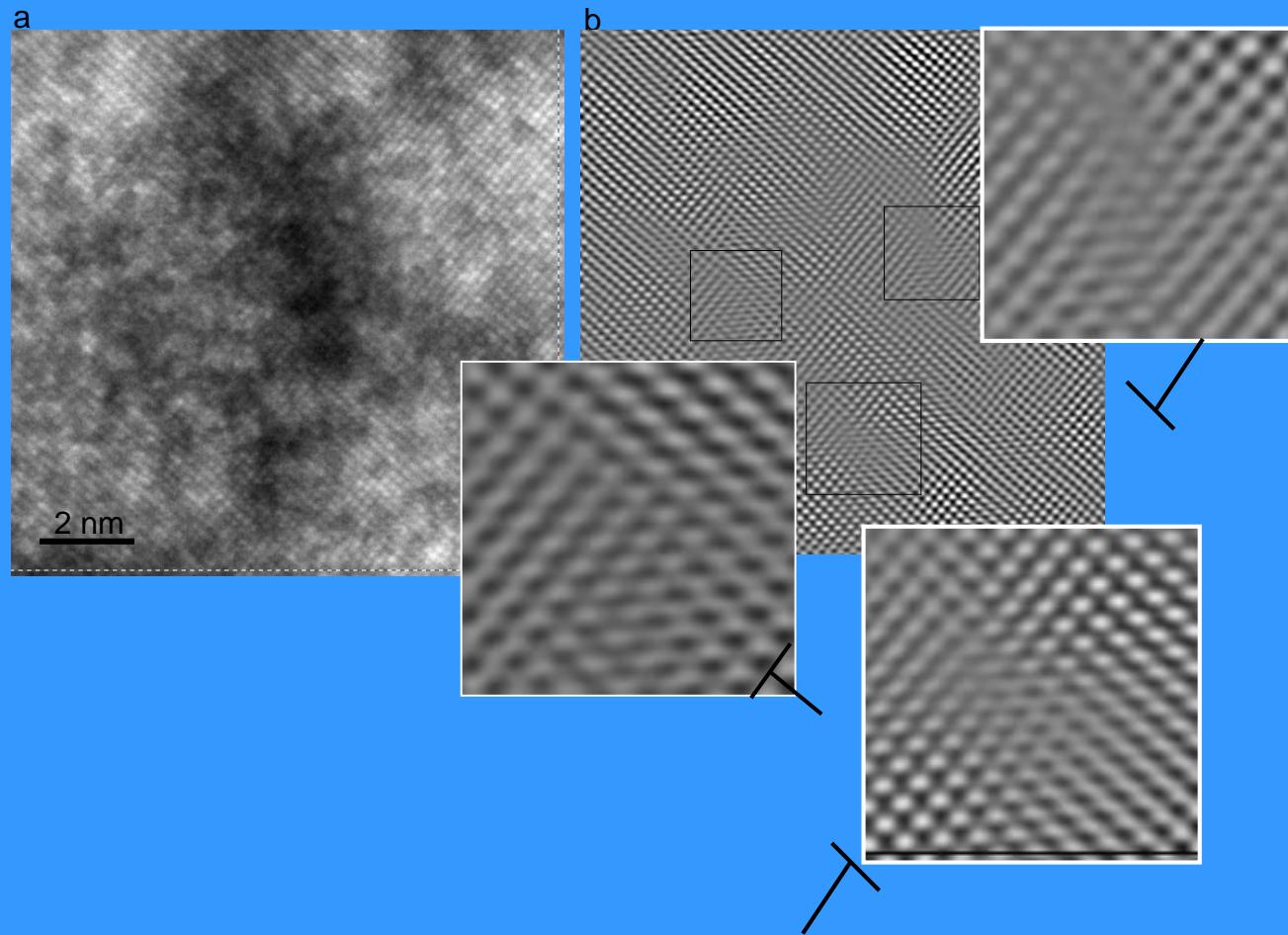
Linear defects

- dislocations

(Blich.5.22)

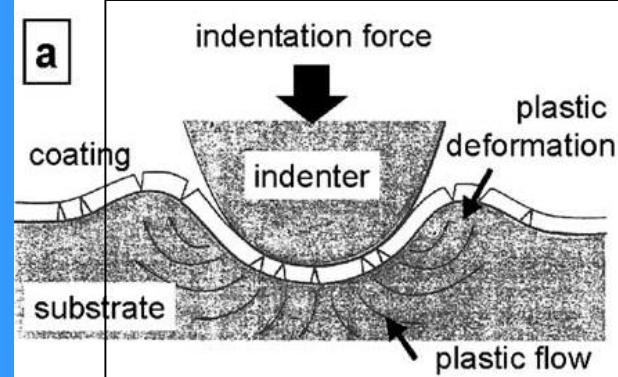


TEM

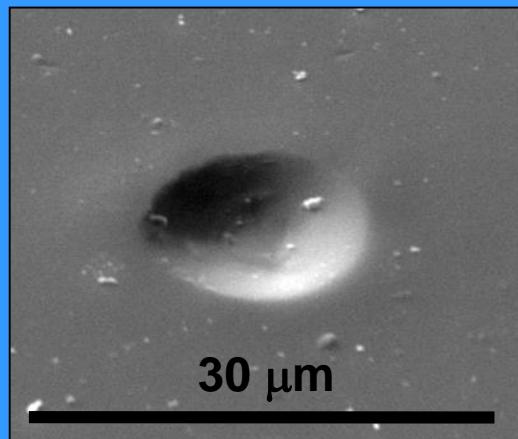
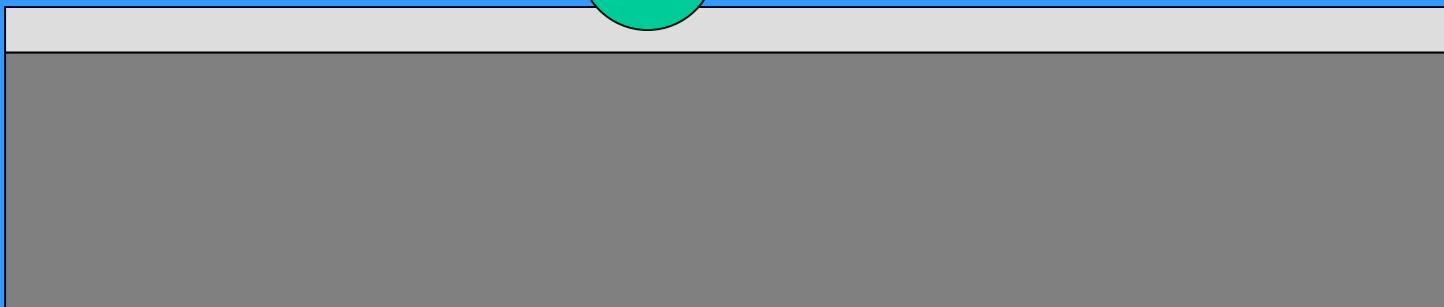


Wear test

(ball pushed into the coating)



H. Jehn, G. Reiners, N. Siegel, in: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Ed.), Charakterisierung dünner Schichten, DIN-Fachbericht, vol. 39, Beuth-Verlag GmbH, Berlin, 1993

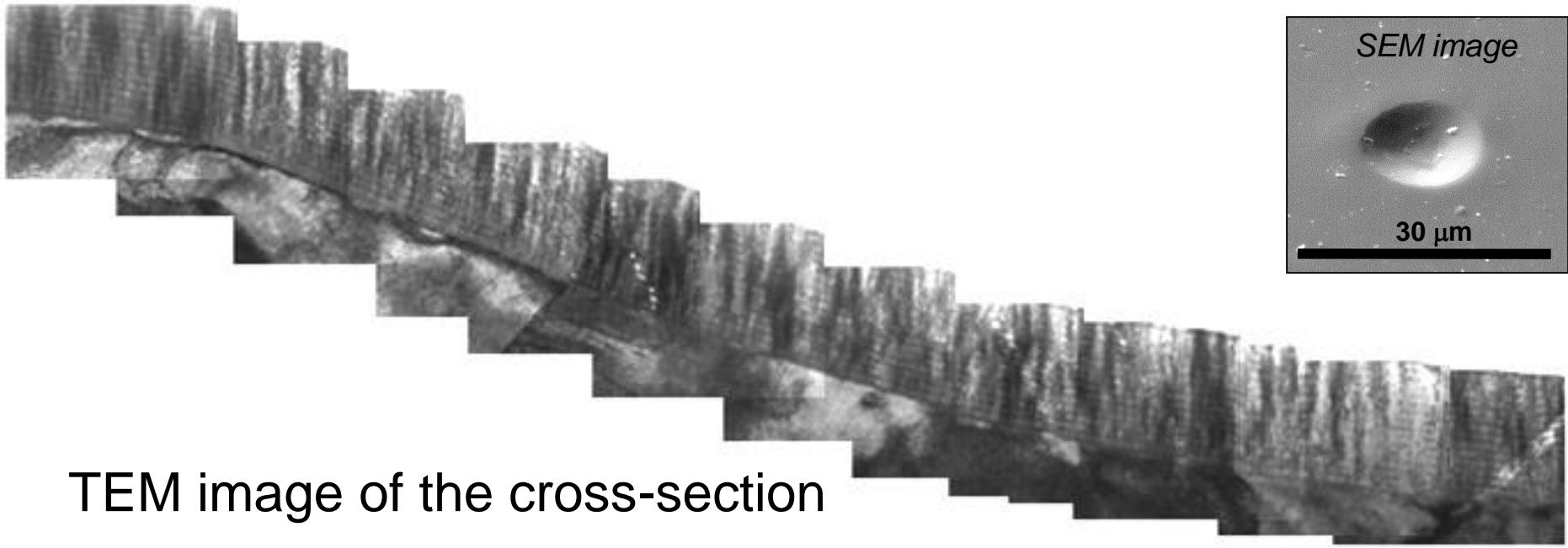


SEM image of the coating surface after mechanical test

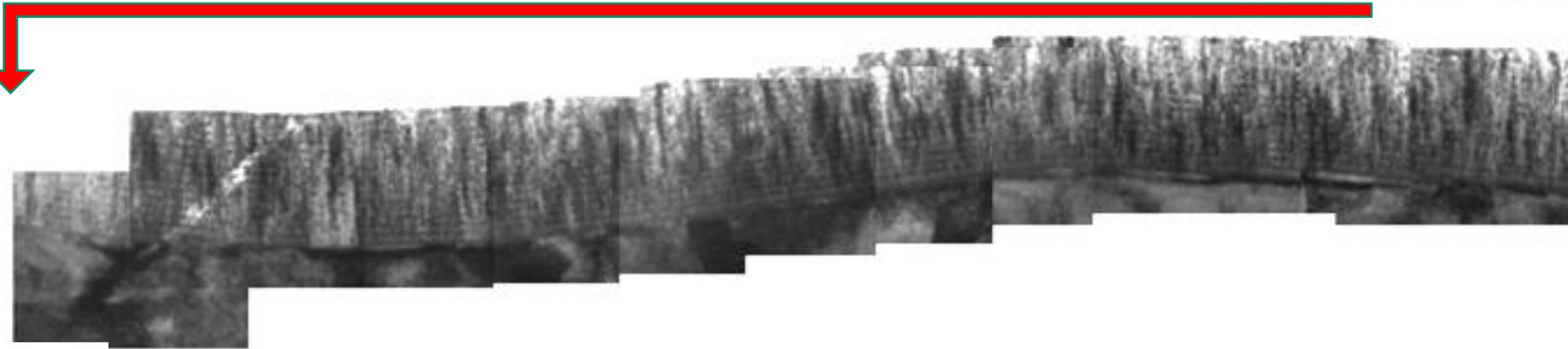


32 layered Ti/TiN coating

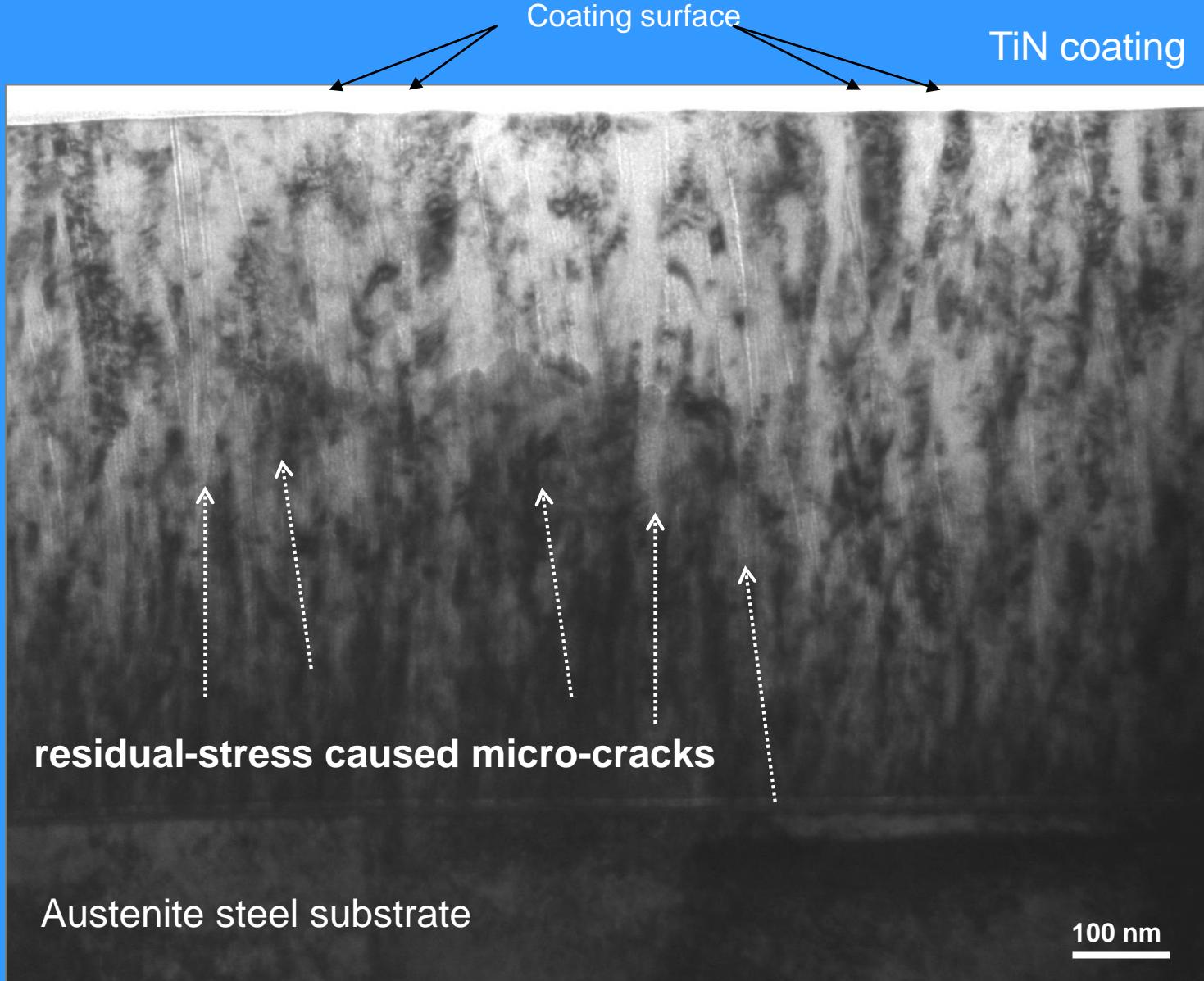
Cross- section of the place where penetrator was pushed into the coating



TEM image of the cross-section



I. as-deposited mono-layer coating

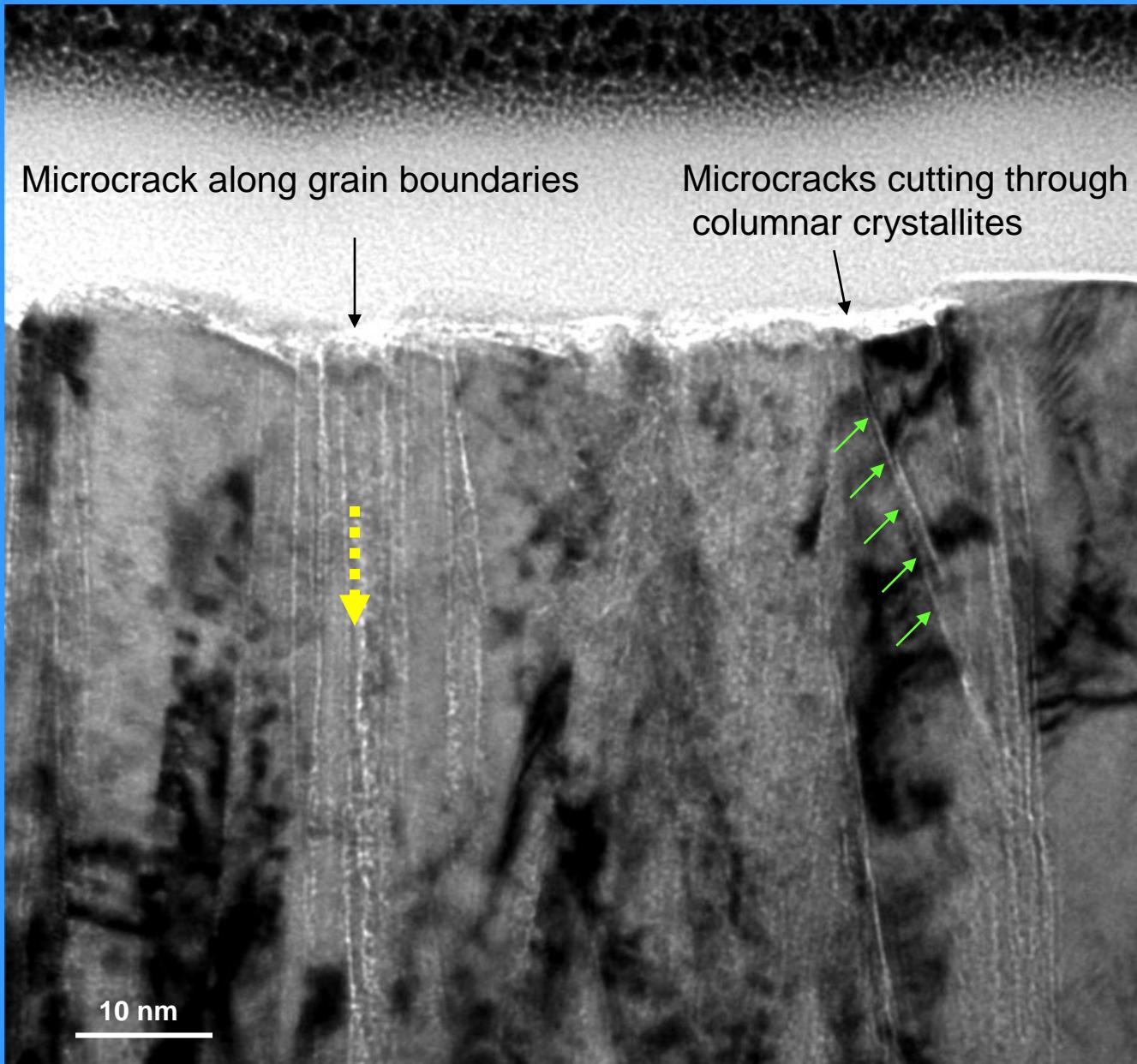


TEM image of the cross-section



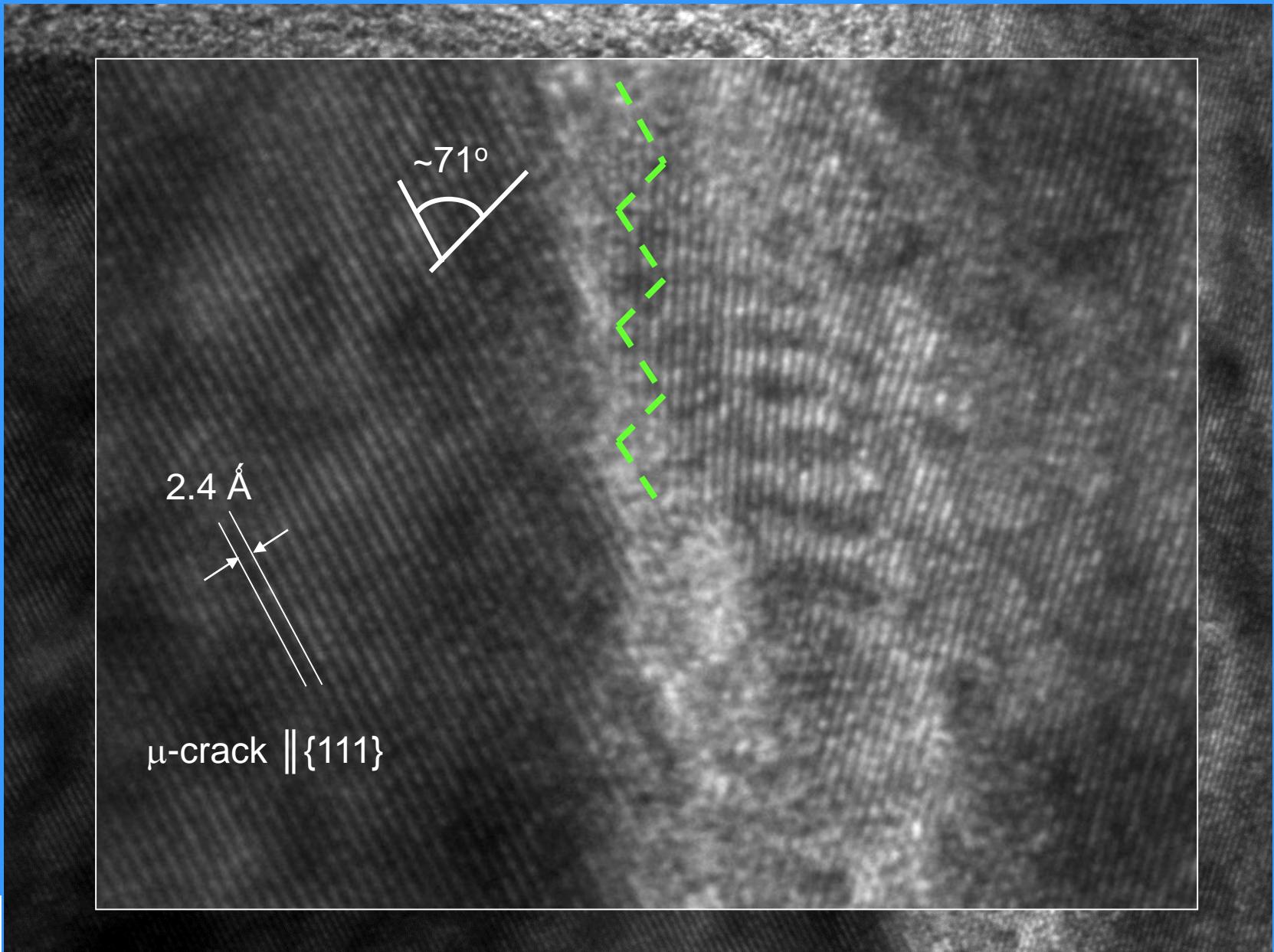
Single layered coating- low loading (0.25N)

TiN coating



TEM image of the cross-section

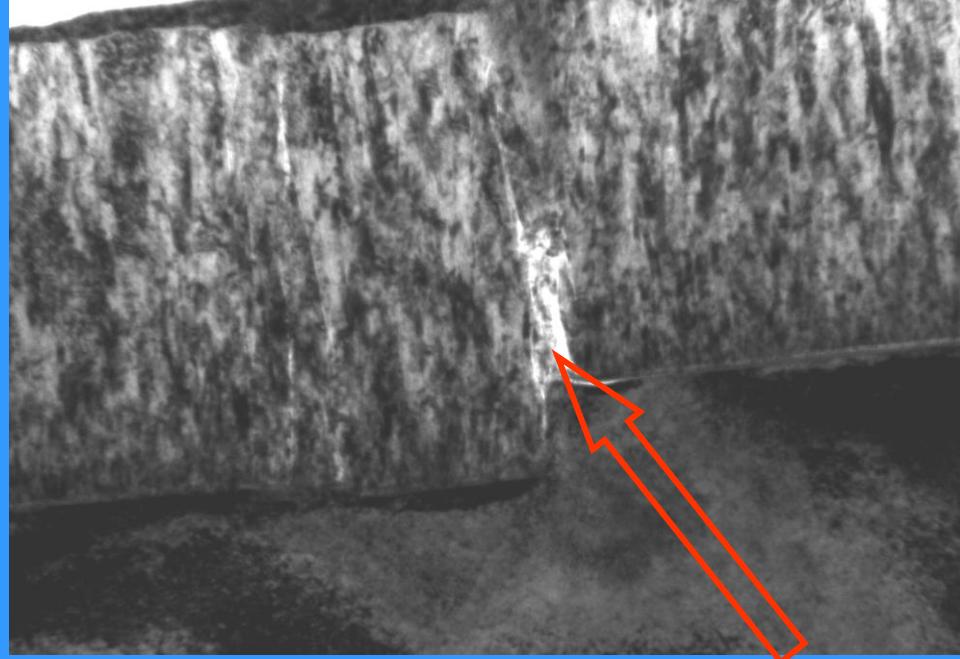
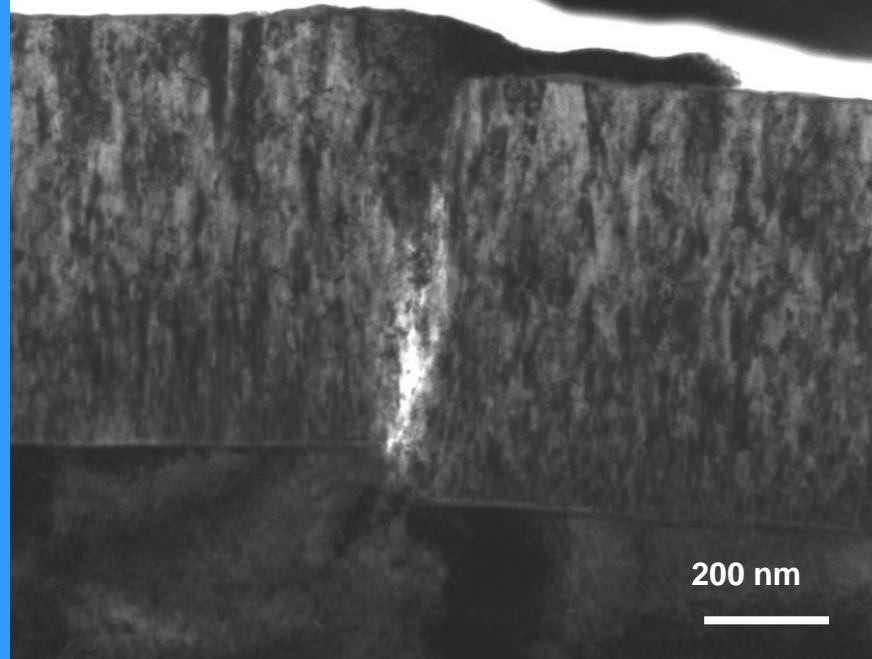




HREM image of the crack at the cross-section



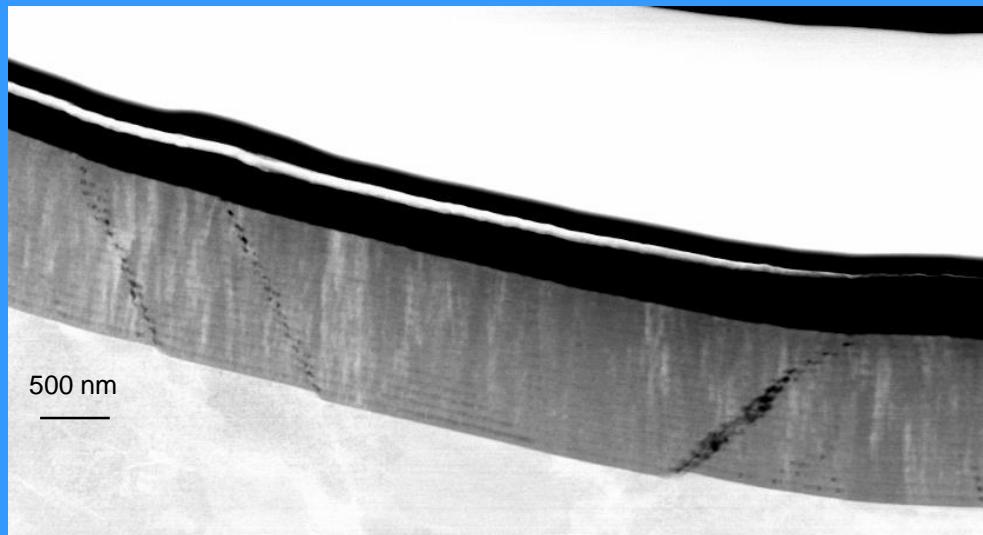
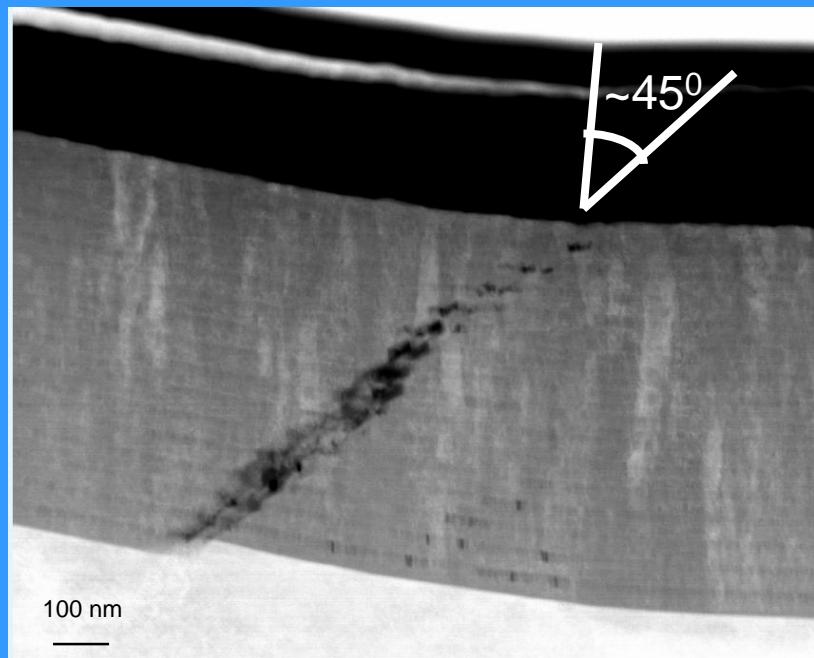
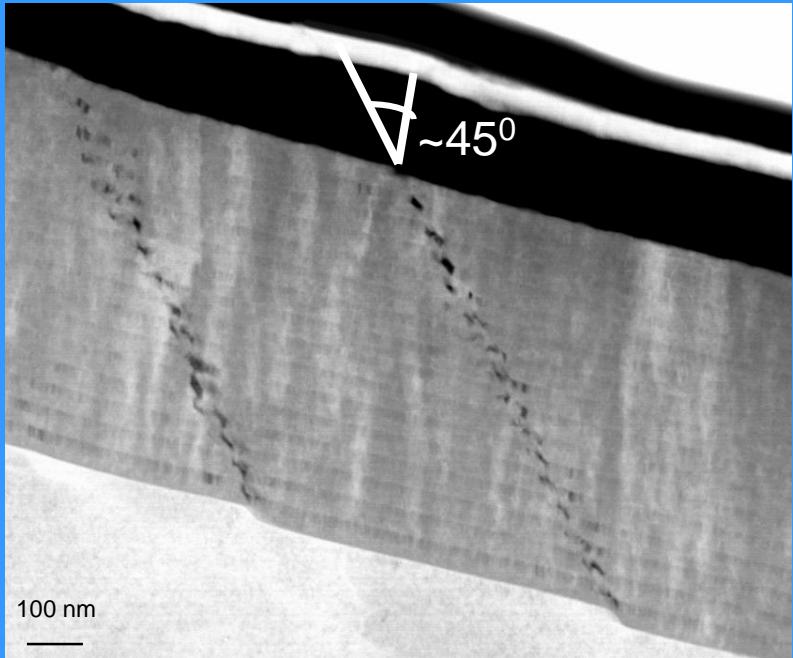
Single layered coating- high loading (1N)



Area endangered by corrosion
Substrate has a contact with outside environment

TEM image of the cross-section

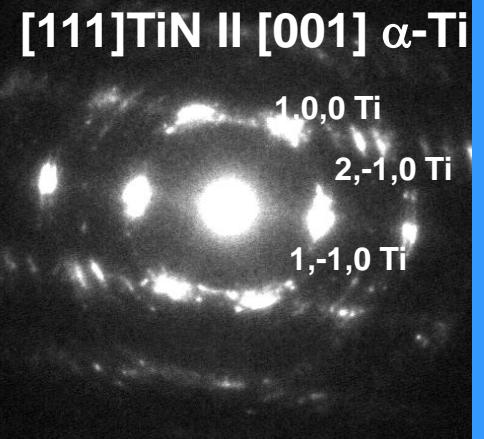
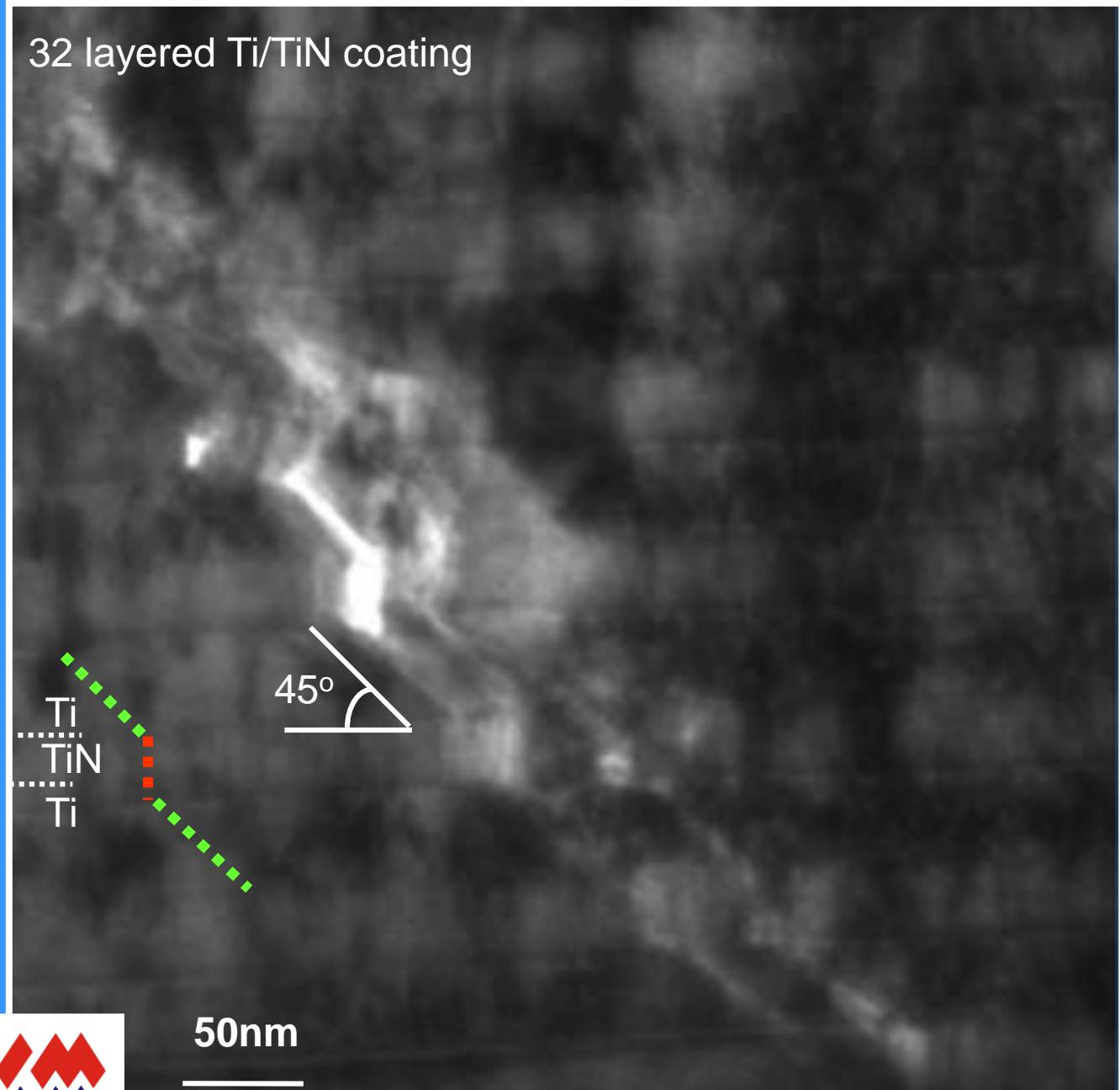
32 layered Ti/TiN coating ratio 1:1



STEM images of cracks
propagating across the coating
under applied load



32 layered Ti/TiN coating

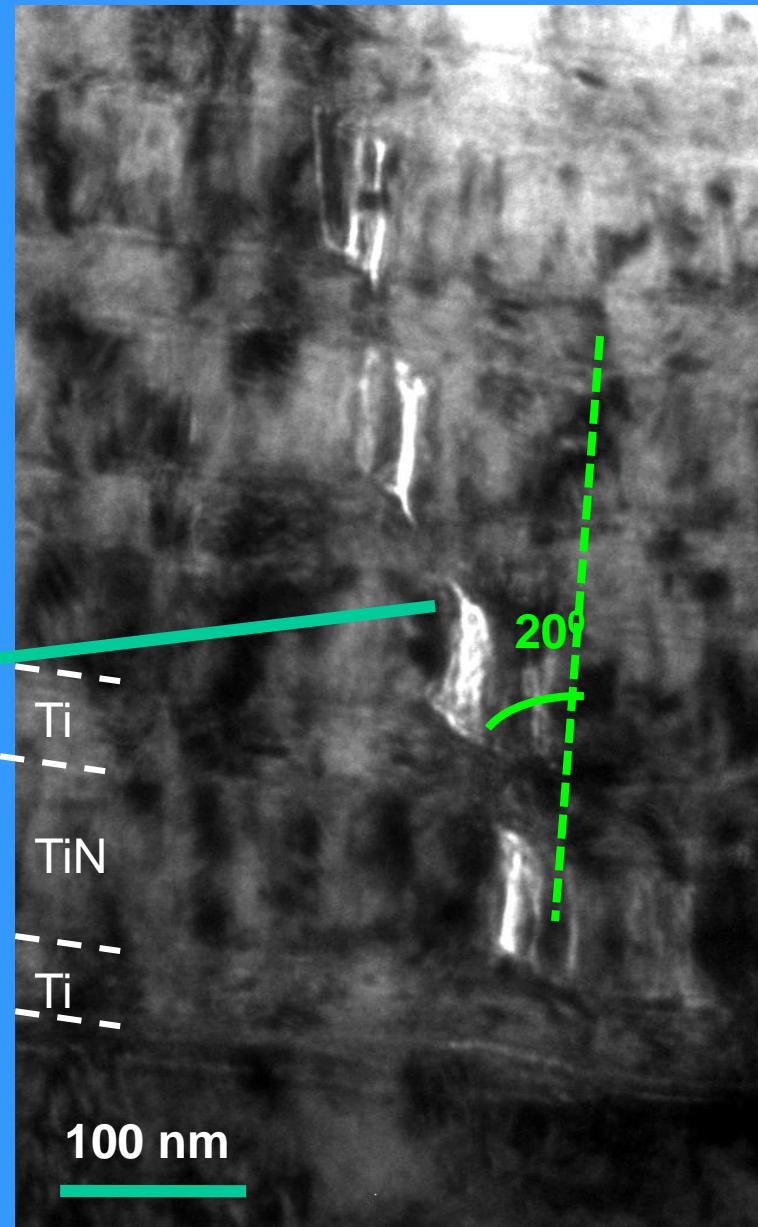
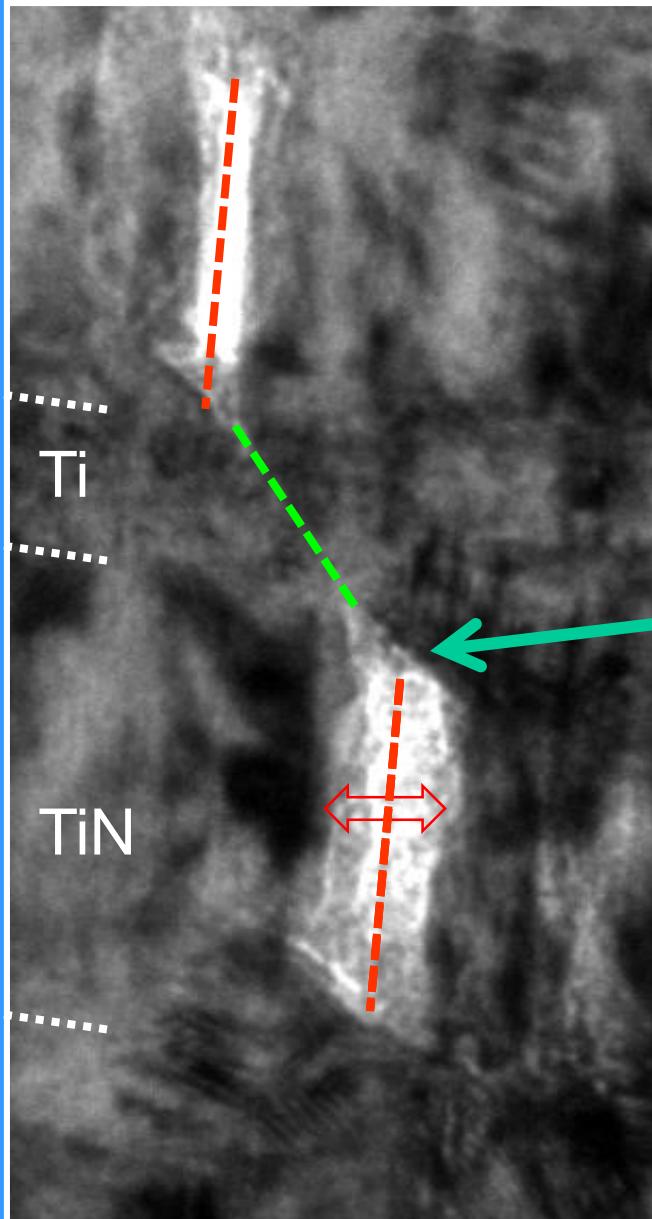


Zone [001]

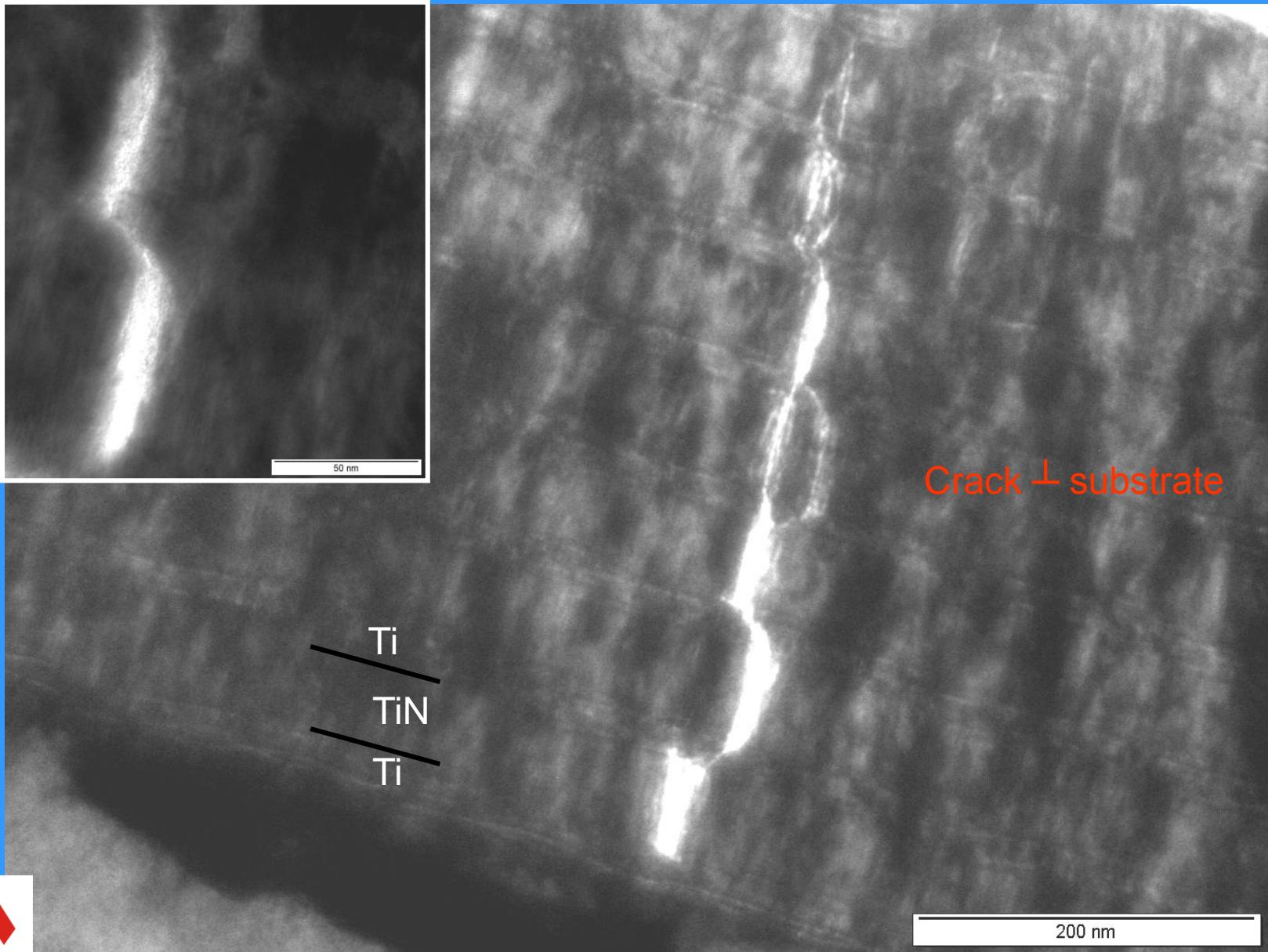
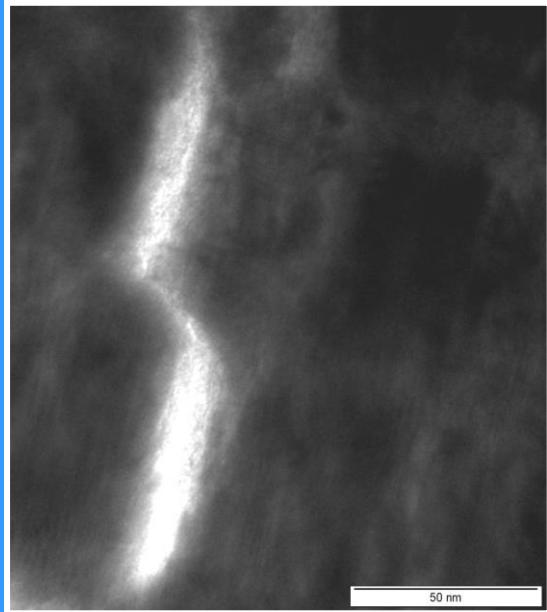
Local plastic deformation
(slip systems)
/cracking

TEM image of the cross-section

Ratio 1:2 8 x Ti:TiN



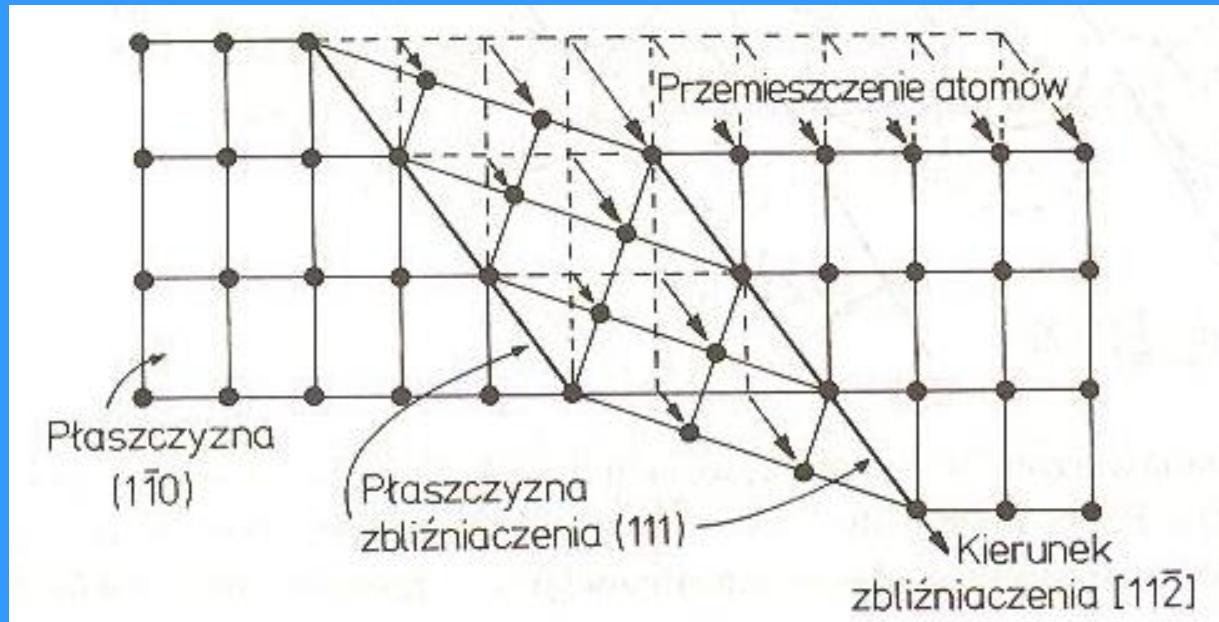
Ratio 1:4 8 x Ti:TiN



Planar defects

- grain boundaries, stacking faults, twins; external surfaces

narrow-angle boundaris; wide-angle boundaries (Blich.5.35)

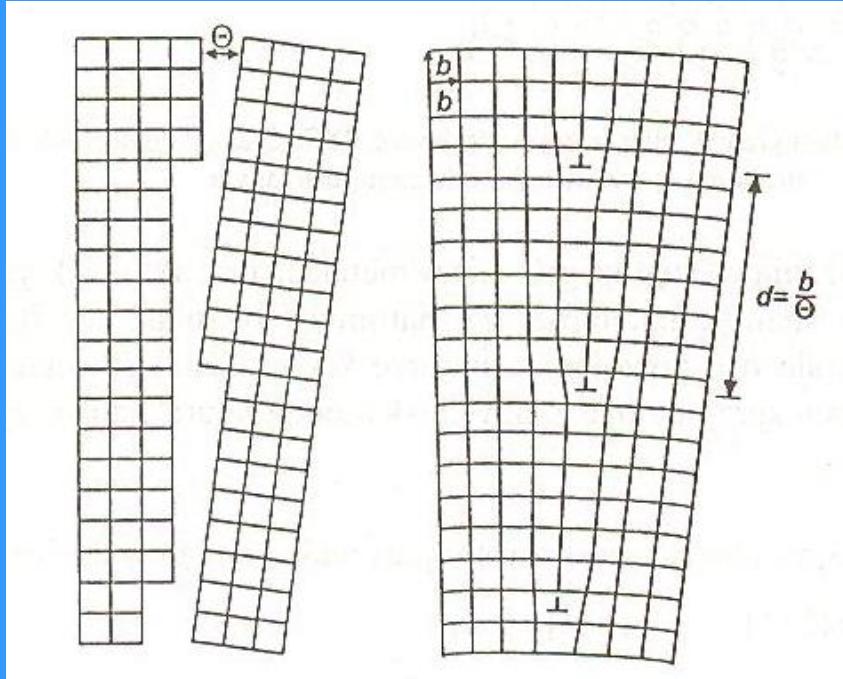


Two-dimentional model of grain boundary of BCC structure with 50⁰disorientation round [110] direction

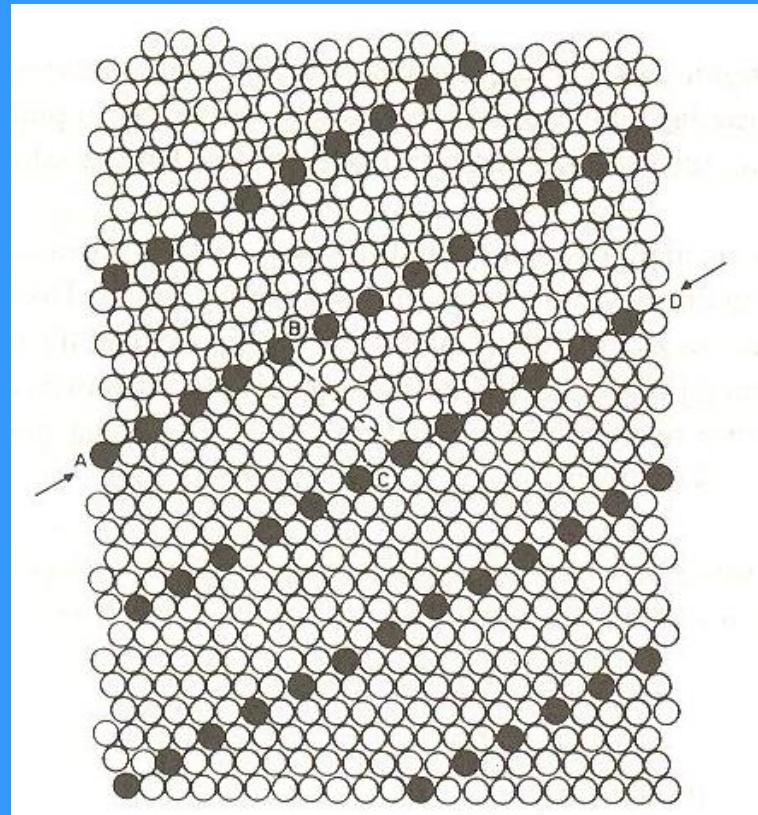
(Blich.5.39)

Scheme of
an inclined narrow-angle boundary;
consisting of isolated dislocations

(Blich.5.37)



Schemat wąskokątowej granicy nachylonej,
składającej się z izolowanych dyslokacji

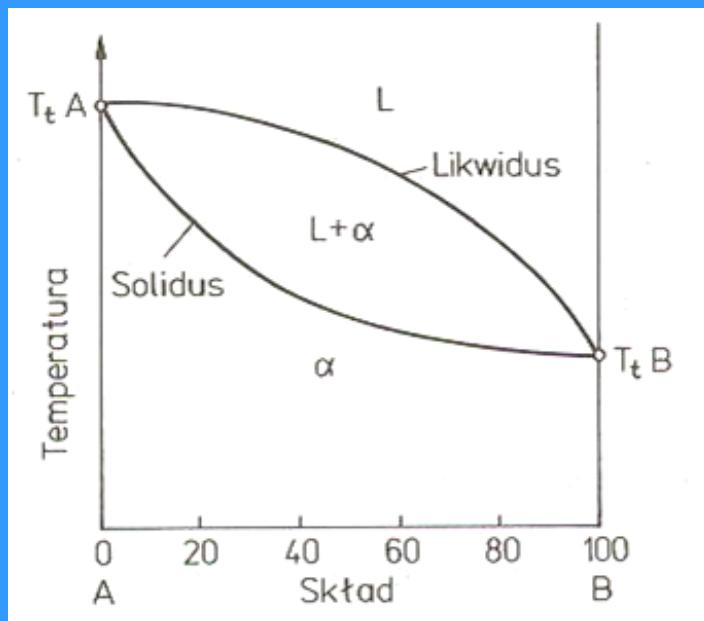


Dwuwymiarowy model granicy ziarn struktury RPC o dezorientacji 50⁰C wokół kierunku [110]. Ślad granicy wyznacza linia ABCD. Kółka zaczernione oznaczają atomy tworzące „supersięć”.

5. Phase diagrams

Not limited solubility

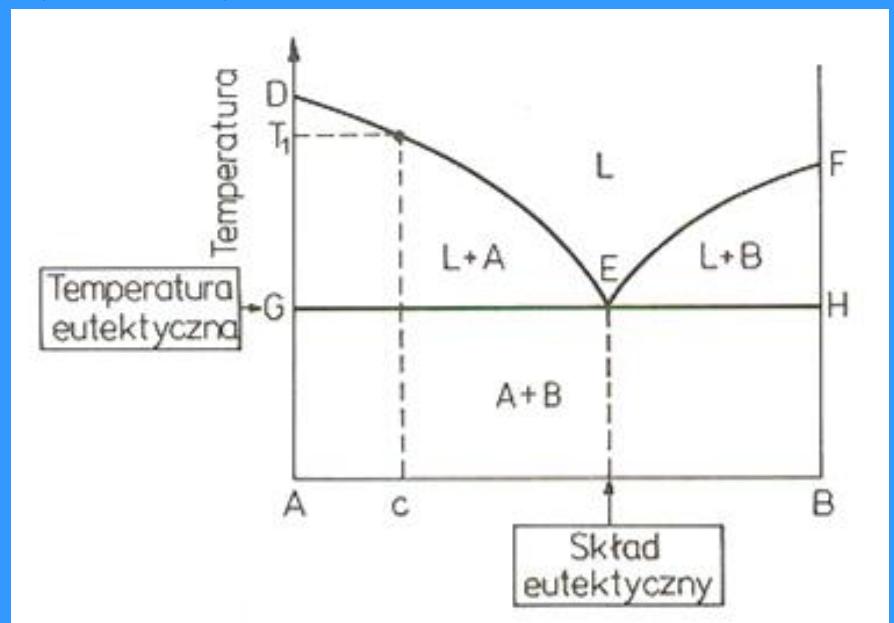
(Blich.6.3)



Wykres fazowy dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności wzajemnej w stanie stałym

Eutectic

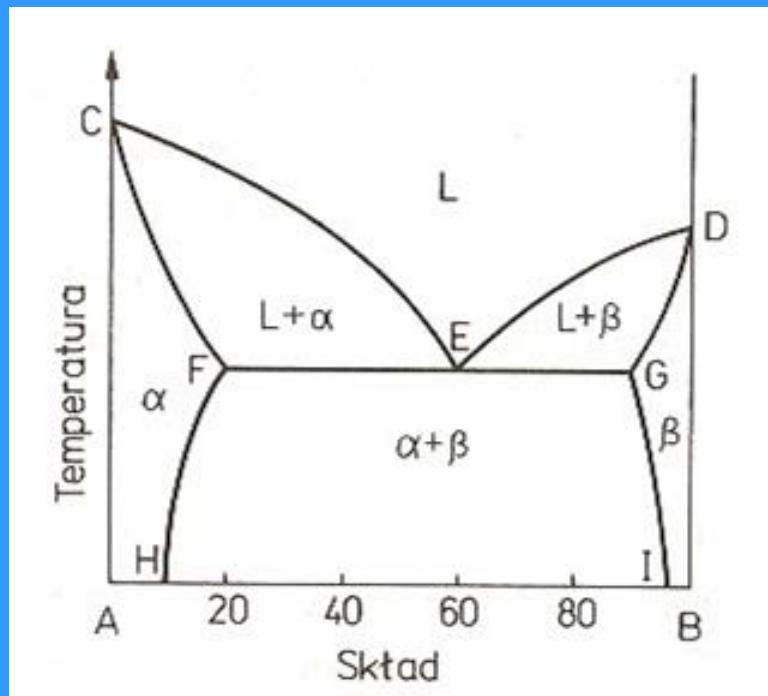
(Blich.6.10)



Wykres z przemianą eutektyczną i całkowitym brakiem rozpuszczalności składników w stanie stałym

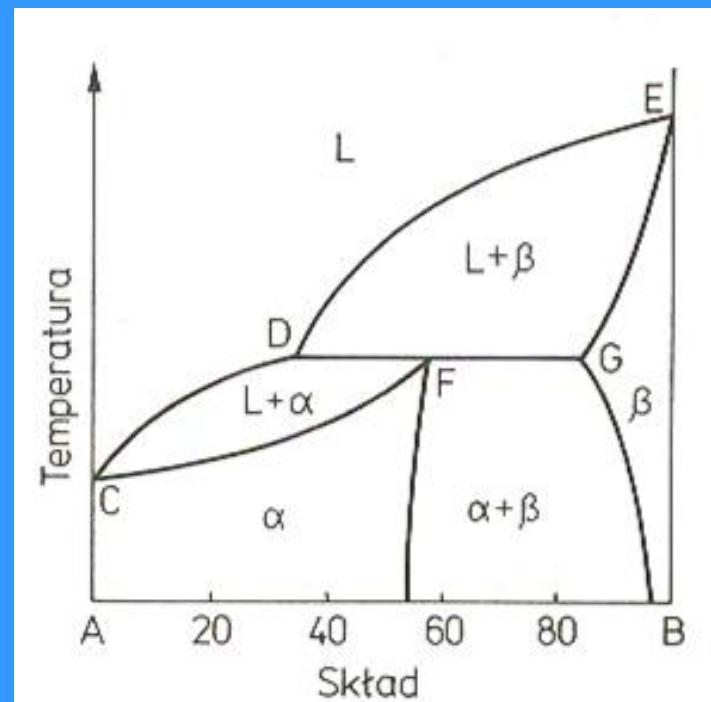
Eutectic with limited solubility

(Blich.6.14)



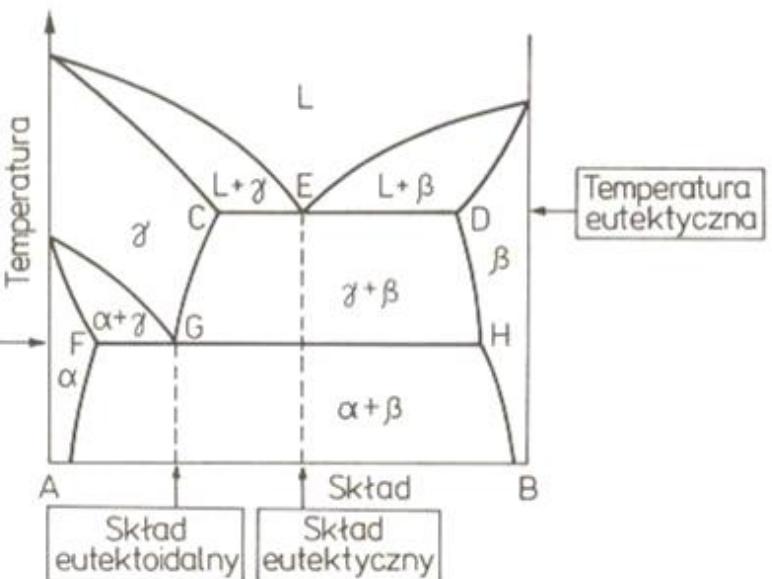
Peritectic

(Blich.6.18)



Wykres fazowy z przemianą eutektyczną dla składników tworzących w stanie stałym roztwory

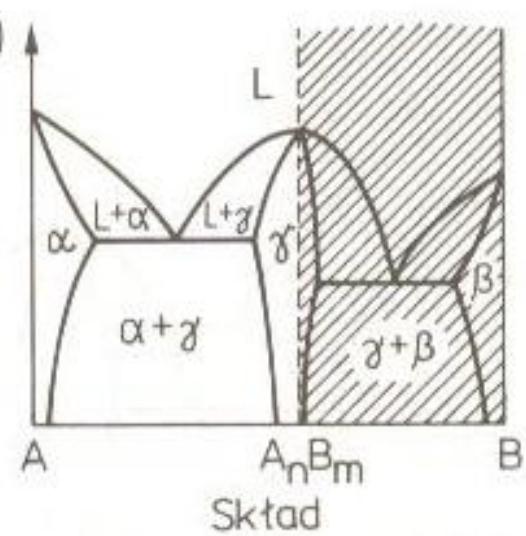
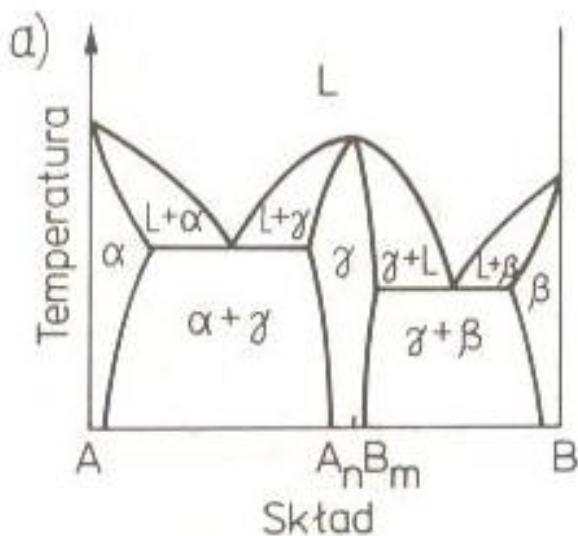
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną



Eutectoidal transformation

(Blich.6.20)

Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną



Intermediate phase

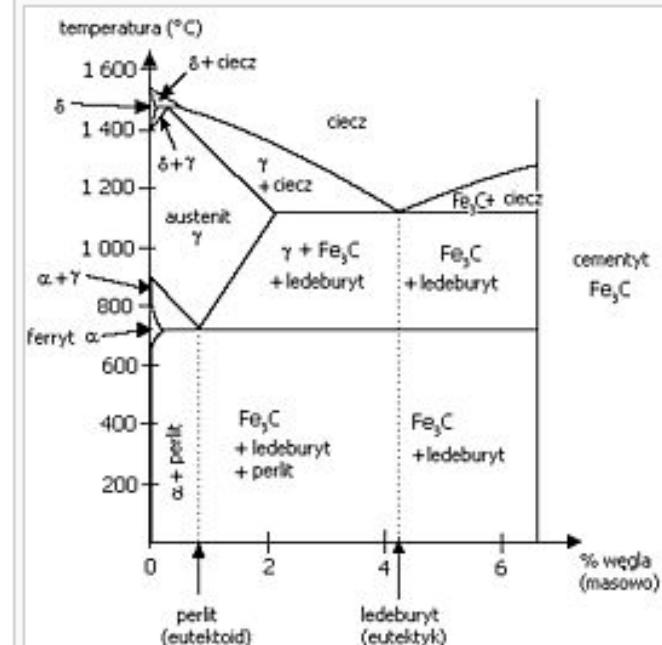
(Blich.6.22)

Wykres fazowy z trwałą fazą pośrednią A_nB_m

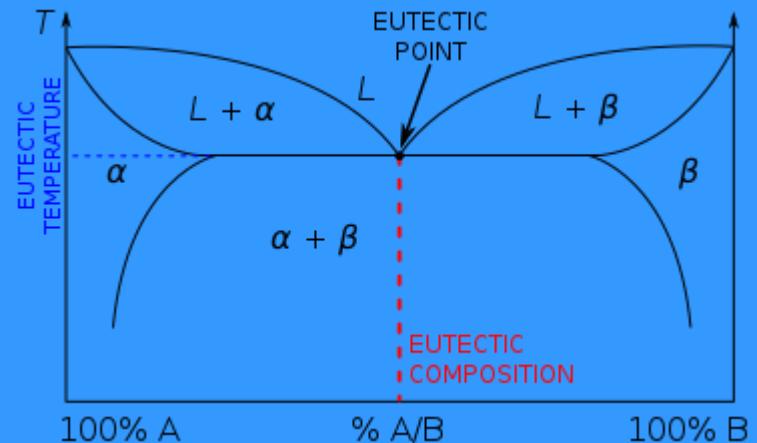
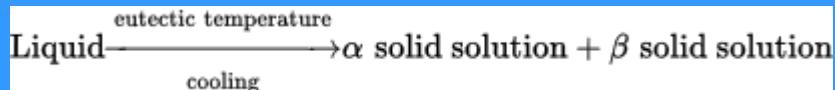
Eutektyka (eutektyk, mieszanina eutektyczna) – mieszanina dwóch lub więcej faz, przy określonym składzie, która wydziela się z roztworów ciekłych w określonej temperaturze, zwanej temperaturą eutektyczną. Mieszanina jest produktem przemiany eutektycznej. Nazwa wywodzi się z greckiego słowa *eutektos*, co znaczy łatwo topiąwy^[1].

Spis treści [ukryj]

- [1 Ogólne informacje](#)
- [2 Rodzaje eutektyk](#)

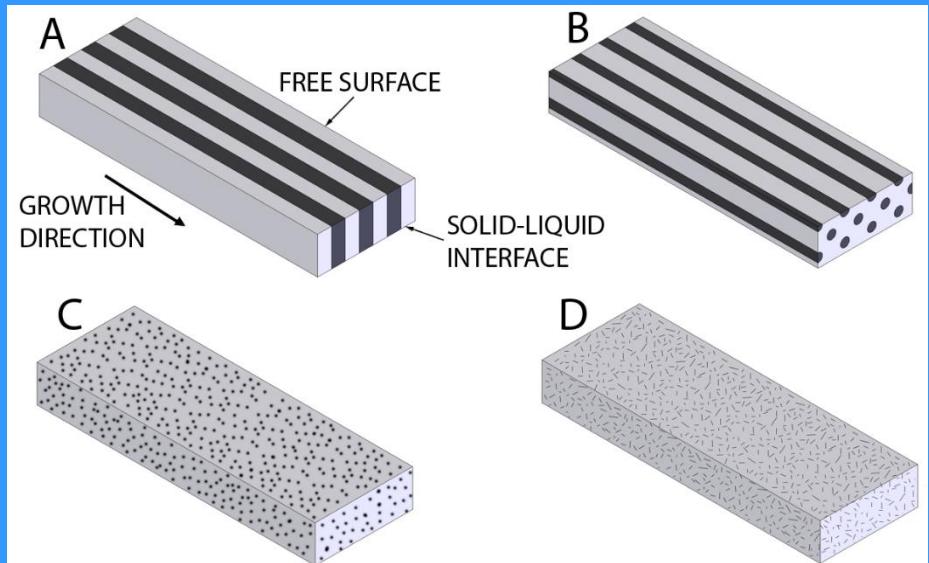


Eutectic system



Four eutectic structures:

- A-lamellar**
- B-rod-like**
- C-globular**
- D-acicular**



Rodzaje eutektyk [edytuj kod]

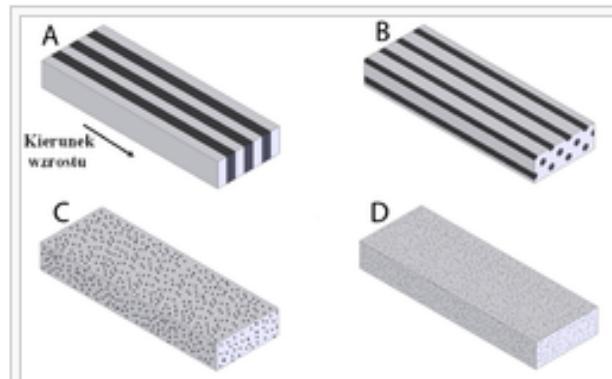
W zależności od kształtu i rozmieszczenia dwu faz stałych tworzących eutektykę rozróżnia się mieszaniny:

- płytowe
- iglaste
- prętowe (słupkowe)
- globularne (ziarniste)^{[2][3]}.

Na rysunku 2 przedstawione są graficznie różne typy eutektyk.

Ocena morfologii eutektyk jest sprawą umowną. W zależności od wybranej techniki obserwacyjnej dla tego samego zgładu można określić różne typy eutektyki. Nie do końca, również są poznane przyczyny powstawania konkretnego typu mieszaniny.

Z punktu widzenia osiągnięcia minimum energii swobodnej powierzchniowej najkorzystniejszą jest eutektyka globularna. W rzeczywistości liczne, rozproszone cząstki fazy globularnej muszą wielokrotnie zarodkować, co wymaga znacznego przechłodzenia.



Rys. 2. Schemat podstawowych typów eutektyk:

- A - eutektyka płytowa
- B - eutektyka prętowa
- C - eutektyka globularna
- D - eutektyka iglasta

Eutektyki prętowe i płytowe mogą wzrastać przy niskich wartościach przechłodzenia. Ich powierzchnia międzyfazowa jest dużo większa od eutektyk globularnych i iglastych, toteż pojawia się większy czynnik energetyczny hamujący krystalizację.

Jeżeli jedna z faz w eutektyce charakteryzuje się znaczną anizotropią prędkości wzrostu to rośnie w określonym kierunku krystalograficznym znacznie szybciej od osnowy i zarodkuje wielokrotnie. Taki mechanizm wzrostu promuje powstanie eutektyki iglastej^[2].

Ogólnie na morfologię eutektyk mają wpływ poniższe czynniki:

- wielkość przechłodzenia
- proporcje ilościowe faz
- anizotropia własności faz
- objętość właściwa
- współczynnik rozdziału^[2](współczynnik podziału)
- przewodność cieplna faz^[3].

6. Structure changes

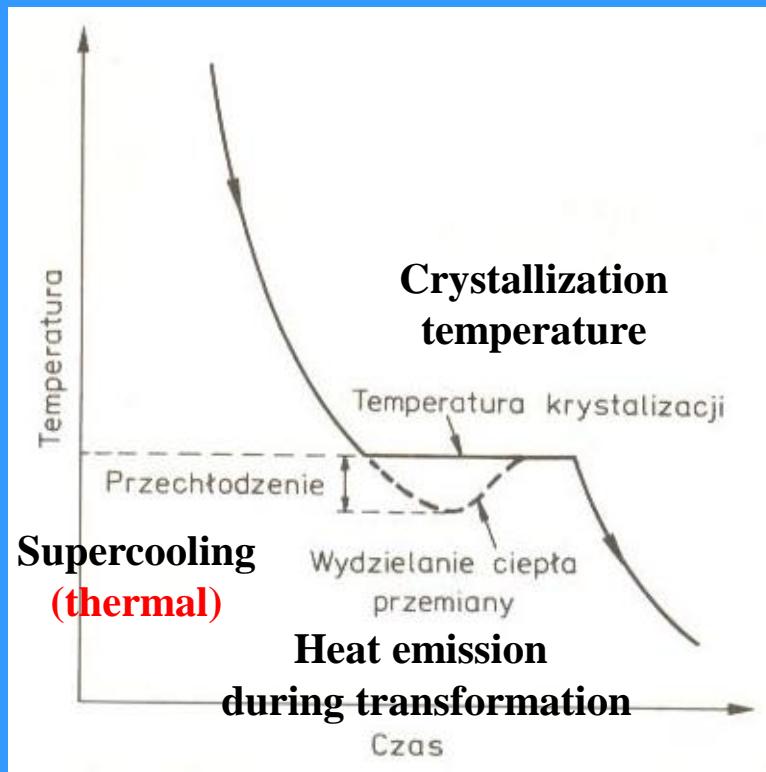
- Crystallization from liquid phase; constitutional supercooling
- Work hardening, recrystallization, texture
- Plastic anisotropy
- Martensitic transformation, solution hardening (supersaturation, aging)
- Mechanisms of metal hardening
- Methods of single crystal fabrication

Crystallization from liquid phase, supercooling

Homogeneous nucleation

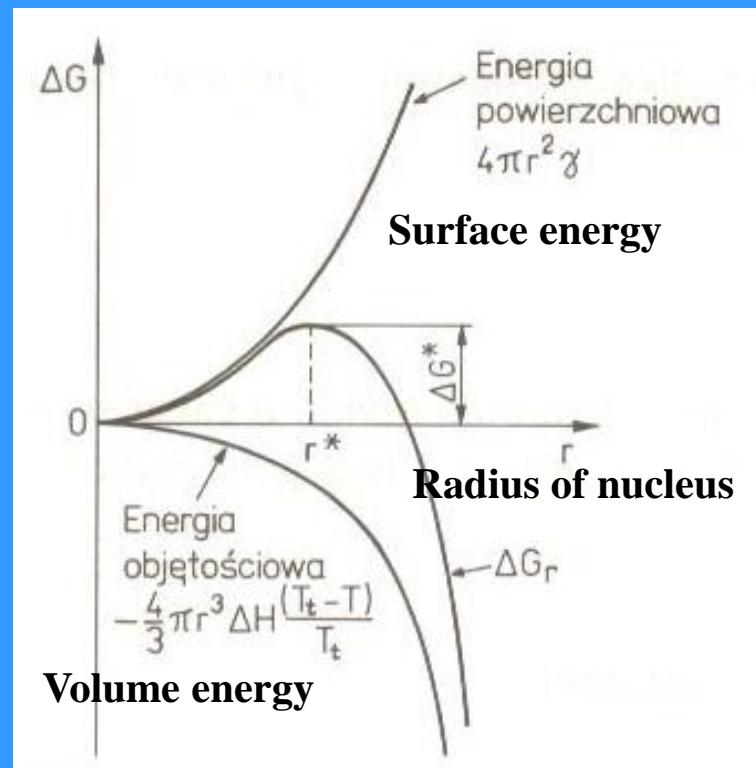
Cooling curve of pure metal with the marked possible supercooling

(Blich.7.3)



Free enthalpy changes during formation of spherical nucleous

(Blich.7.7)

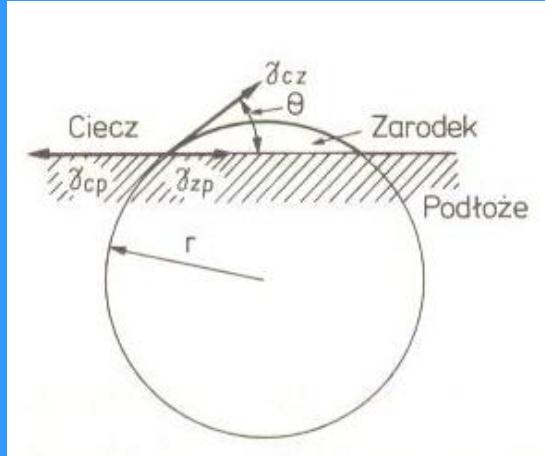


Krzywa chłodzenia czystego metalu z zaznaczeniem możliwego przechłodzenia

Zmiana entalpii swobodnej układu ΔG podczas tworzenia kulistego zarodka

Non-homogeneous nucleation

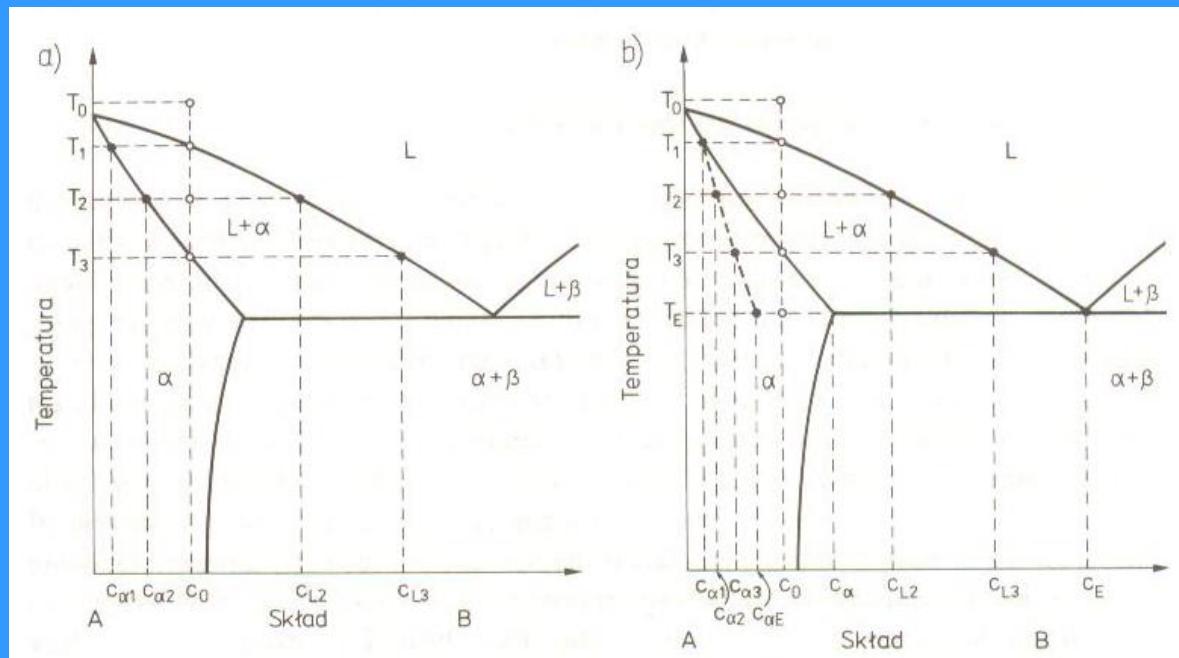
(Blich.7.9)



Non-homogeneous nucleation on flat substrate

Zarodkowanie niejednorodne
na płaskim podłożu

Equilibrium and non-equilibrium crystallization



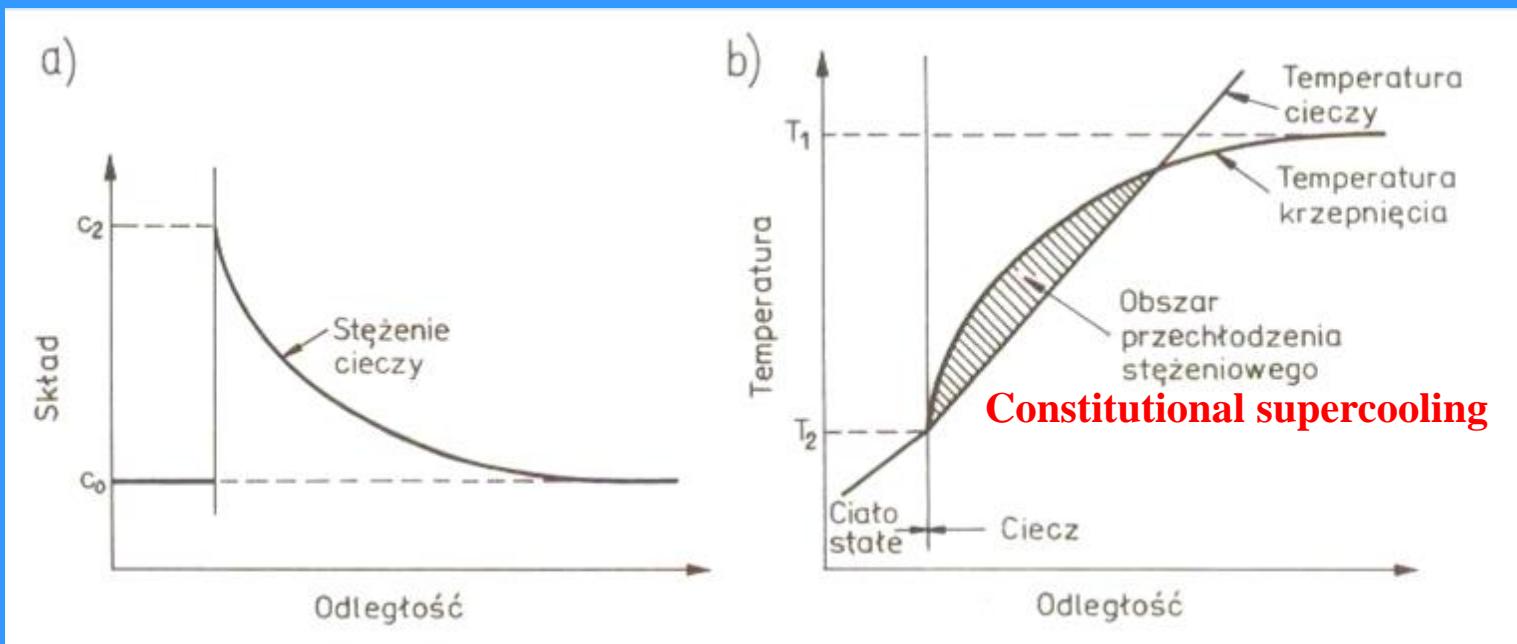
(Blich.7.12)

Constitutional supercooling

Change of:

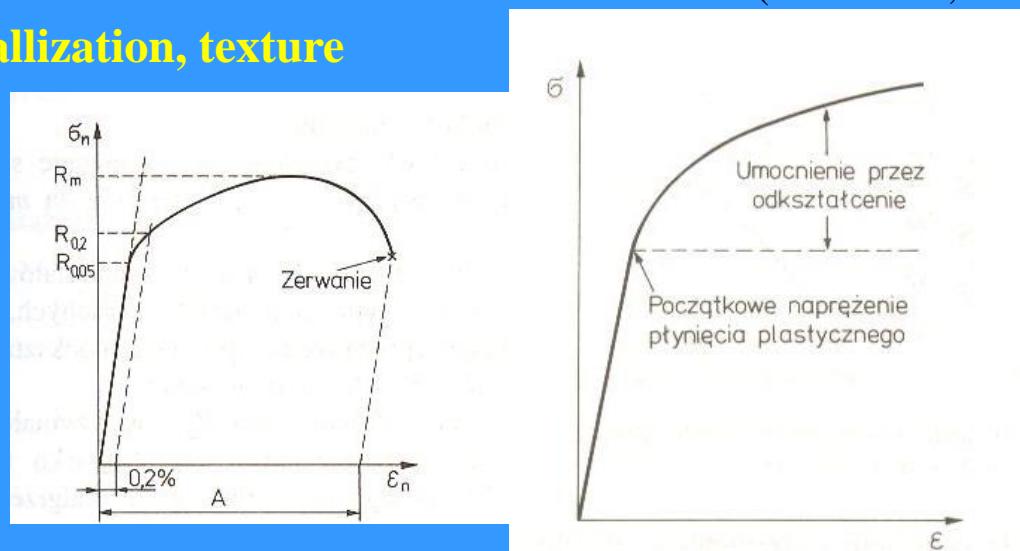
- a) solution content of liquid,
- b) temperature of liquid and solidification temperature in respect to the distance from the solidification front

(Blich.7.16)



Zmiana: a) składu roztworu ciekłego, b) temperatury cieczy i krzepnięcia przy zmianie odległości od frontu krystalizacji

- work hardening, recrystallization, texture



Elastic modulus:

Hooke's law $\sigma = E \times \epsilon$

E – Young's modulus; In solid mechanics, **Young's modulus**, also known as the **tensile modulus**, is a measure of the stiffness of an isotropic elastic material. It is defined as the ratio of the uniaxial stress over the uniaxial strain in the range of stress in which Hooke's Law holds

It is a measure of resistance of neighbour atoms during increase of distance between them

Elastic modulus and melting point increase with the force of atomic bonds

Elastic modulus describes the material stiffness

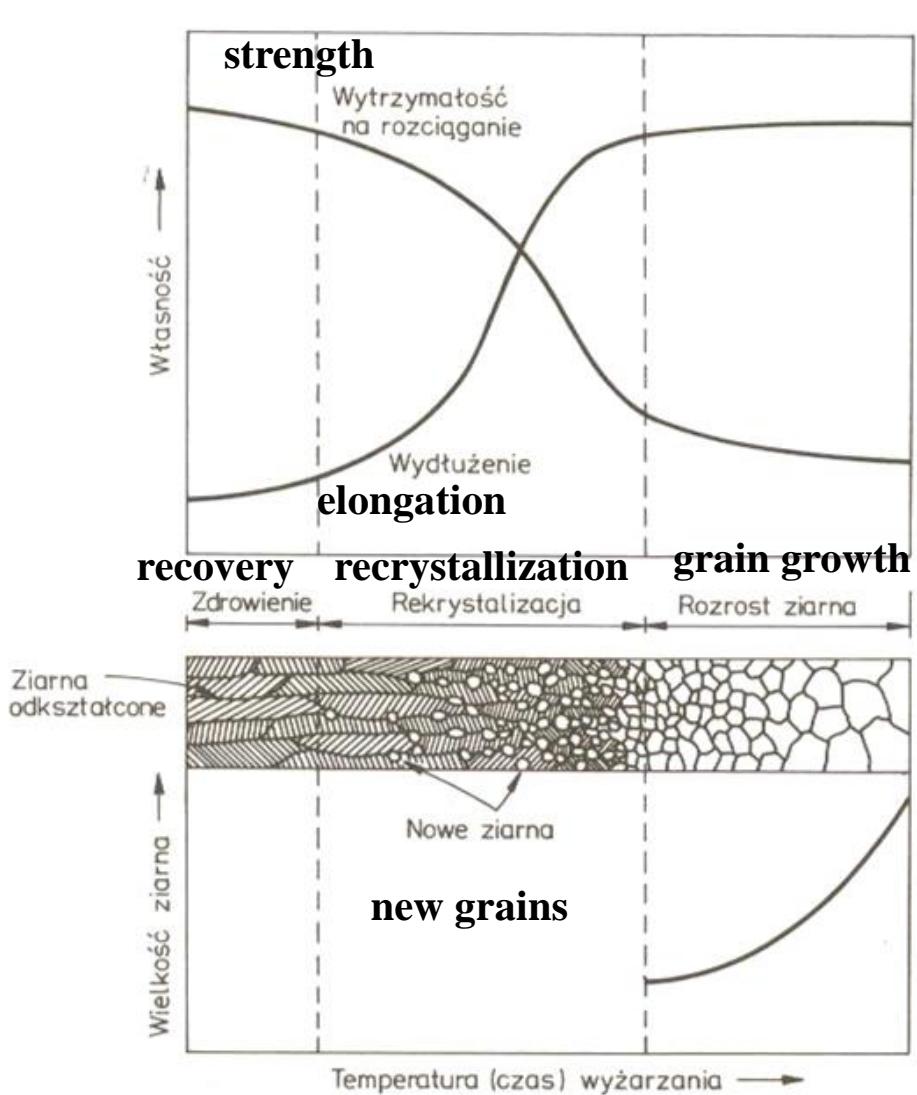
E is anisotropic properties related to bonds, contents and structure

for small shape deformations: $\tau = G \times \gamma$

G – Kirchoff's modulus or coefficient of transverse elastic

recrystallization

(Blich.7.50)



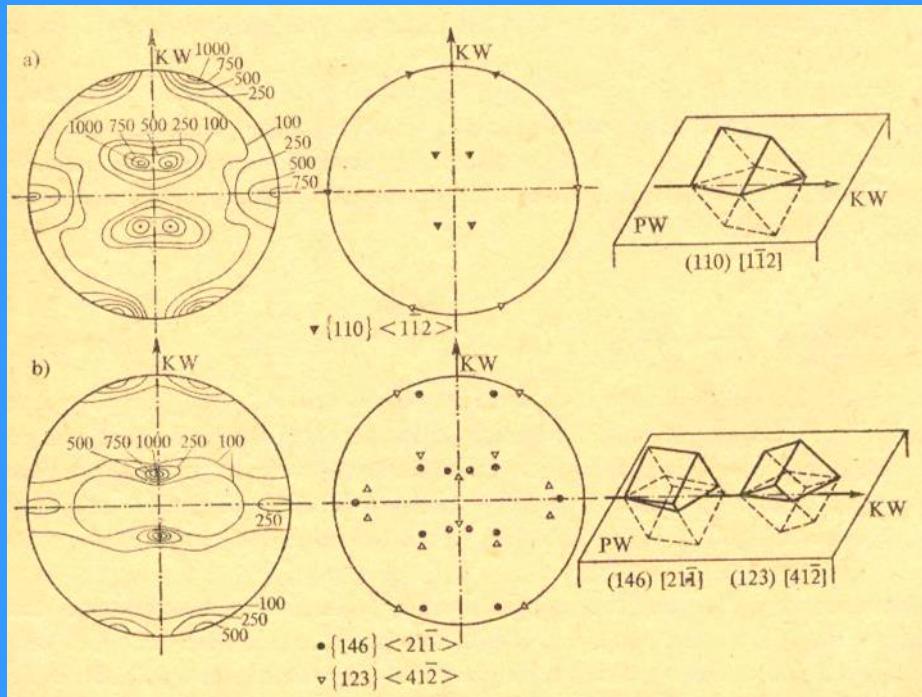
Recrystallization is a process by which deformed **grains** are replaced by a new set of undeformed grains that **nucleate** and grow until the original grains have been entirely consumed.

Recrystallization is usually accompanied by a reduction in the **strength** and **hardness** of a material and a simultaneous increase in the **ductility**. Thus, the process may be introduced as a deliberate step in metals processing or may be an undesirable byproduct of another processing step. The most important industrial uses are the softening of **metals** previously hardened by **cold work**, which have lost their ductility, and the control of the grain structure in the final product

Crystallographic texture

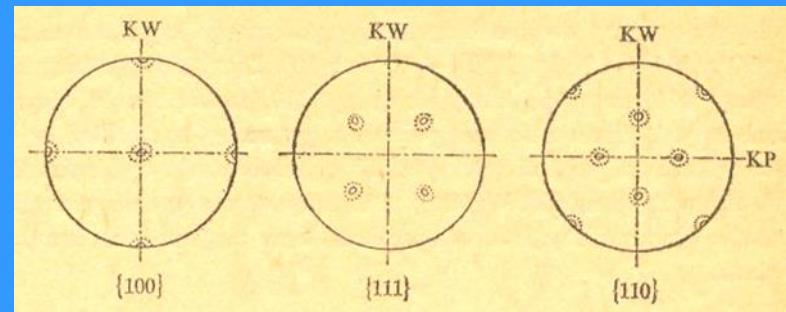
$\{111\}$ pole figures, ideal orientations, elementary cell arrangement;

- a) Brass type of texture
- b) Copper type of texture



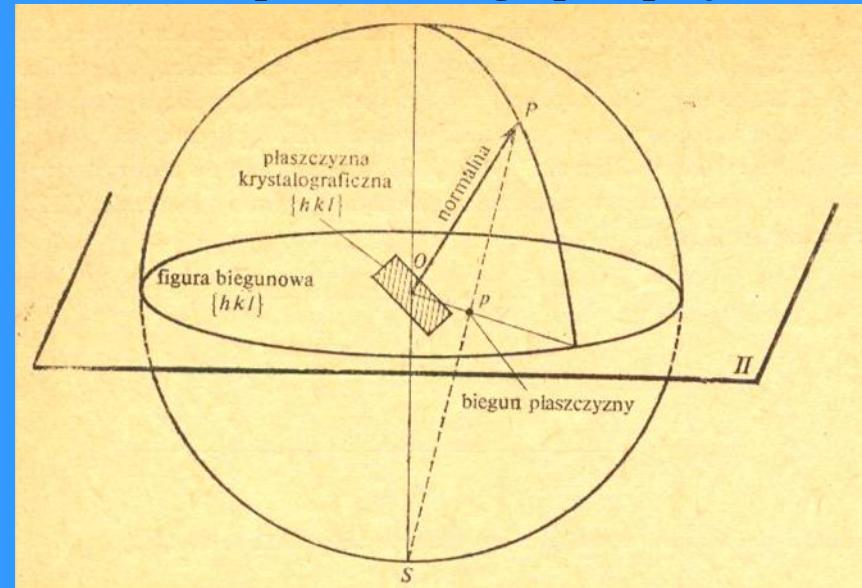
Figury biegunowe $\{111\}$ rzeczywiste, orientacje idealne i ułożenie komórek elementarnych stopu o sieci Al walcowanego do zgniotu 95%: a) tekstura typu mosiądzu, b) tekstura typu miedzi

Cube type of texture $\{001\}<100>$



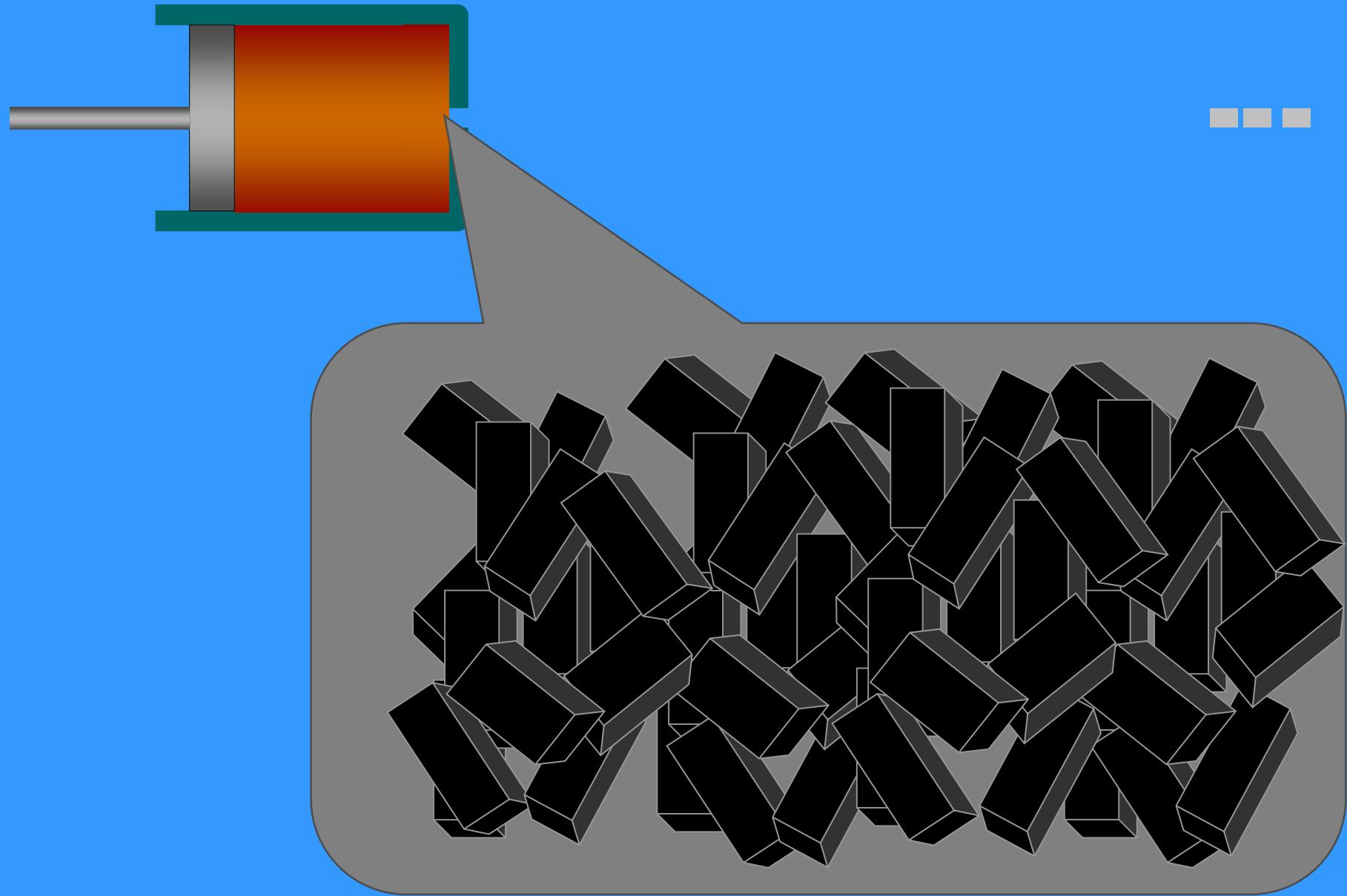
Figury biegunowe tekstury sześciennnej

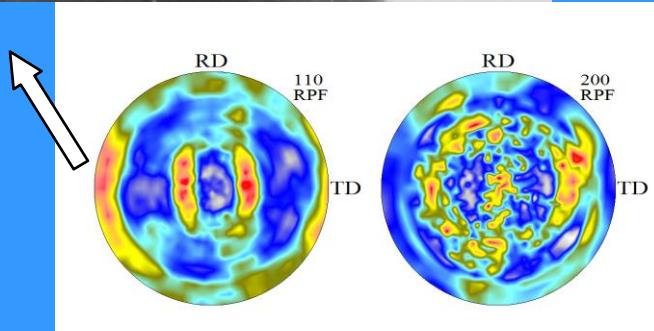
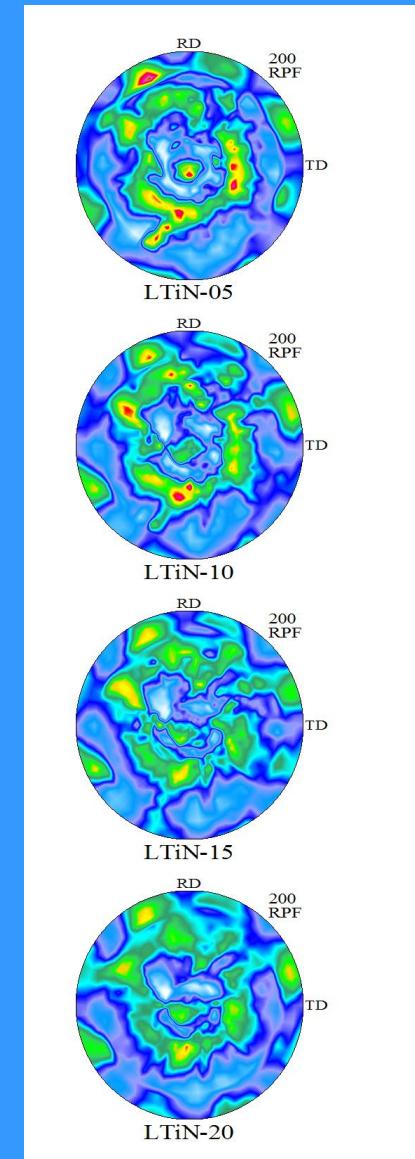
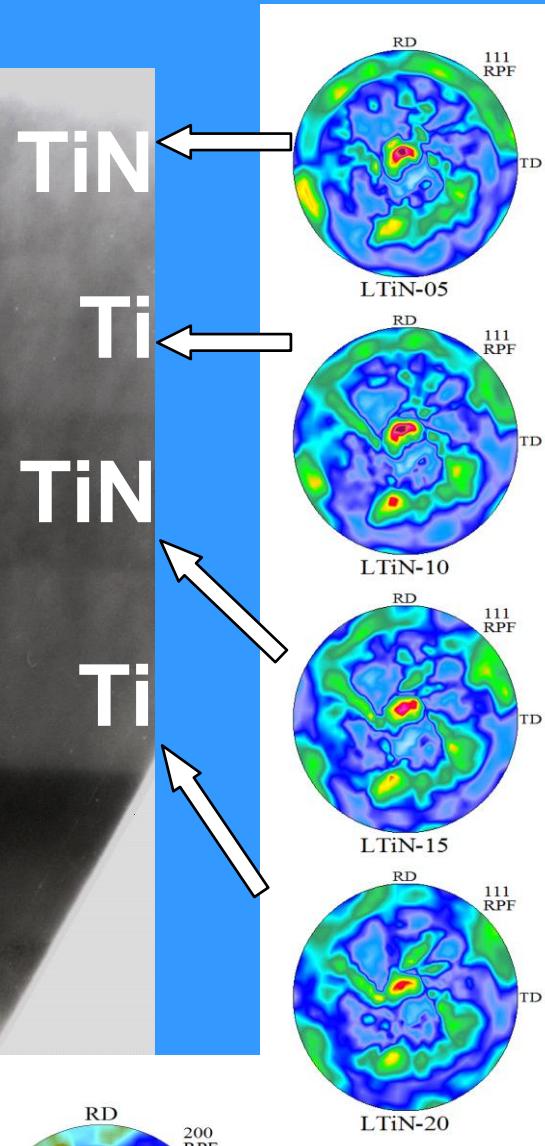
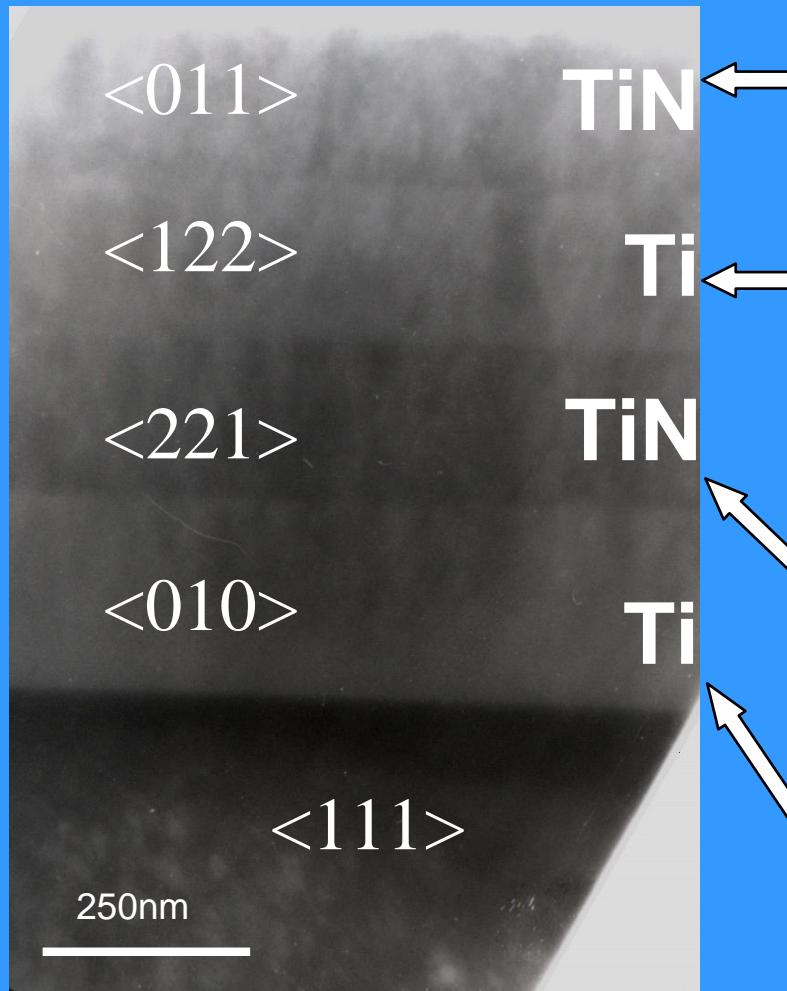
Principles of stereographic projection



Zasada rzutu stereograficznego

Forming the crystallographic texture (extrusion process)





Ti/TiN- X-ray texture tomography



Plastic anisotropy Anizotropia plastyczna

Krupkowski, Kawiński (1949)

$$K = (b_0/b_n)^2 - 1 / (h_0/h_n)^2 - 1$$

where: b i h – dimensions of the cross section of the samples

Lankford (1950)

$$R = \ln(b_0/b_1) / \ln(h_0/h_1)$$

measured on a sample stretched to the limit of uniform elongation

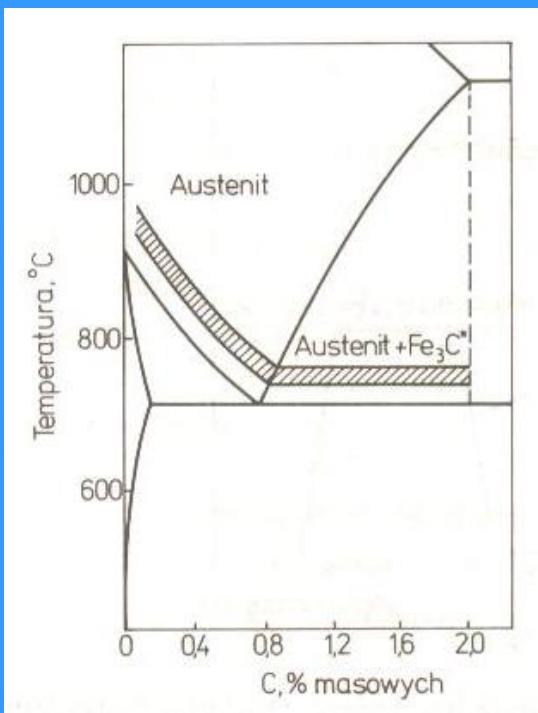
Truszkowski

proposed a linear extrapolation K or R as a function of the degree of deformation (K_0, R_0)

zaproponował ekstrapolację liniową K lub R jako funkcji stopnia odkształcenia (K_0, R_0)

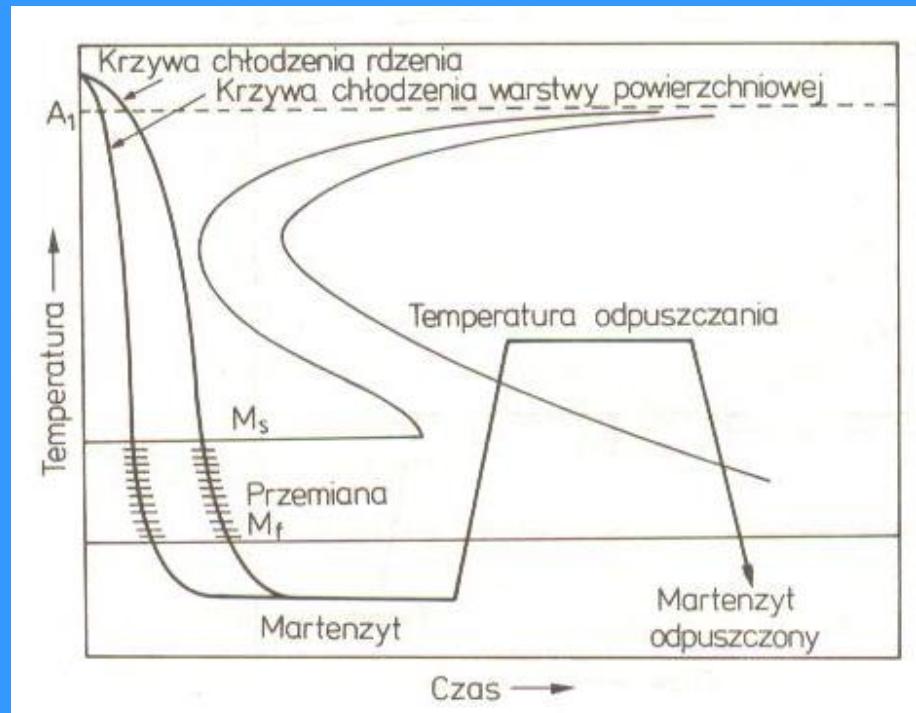
Hardening hartowanie

(Blich.7.32)



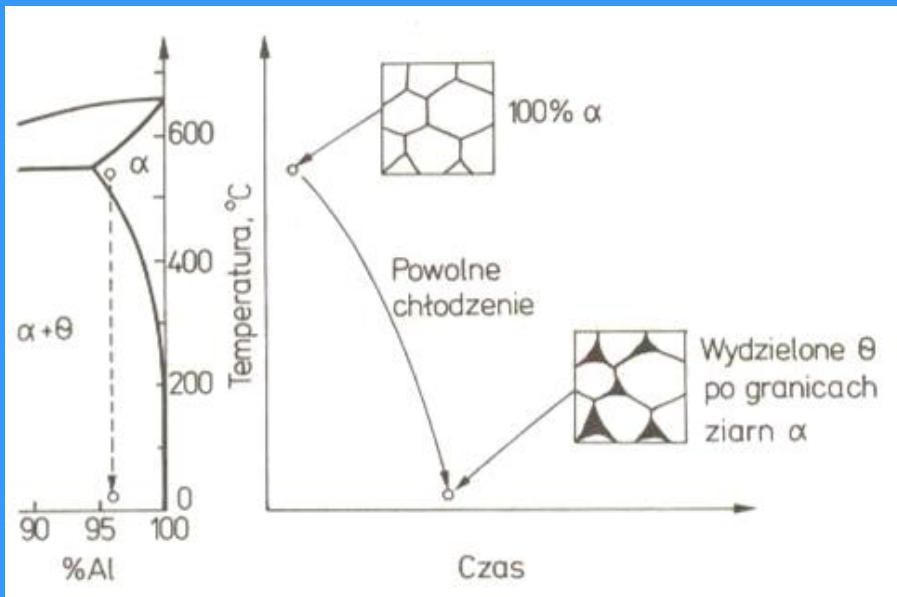
Zakres temperatur nagrzewania stali węglowych podczas hartowania

(Blich.7.33)



Schemat chłodzenia podczas hartowania zwykłego

precipitate or dispersion hardening; solid solution + ageing utwardzanie wydzielieniowe lub dyspersyjne; przesycanie + starzenie

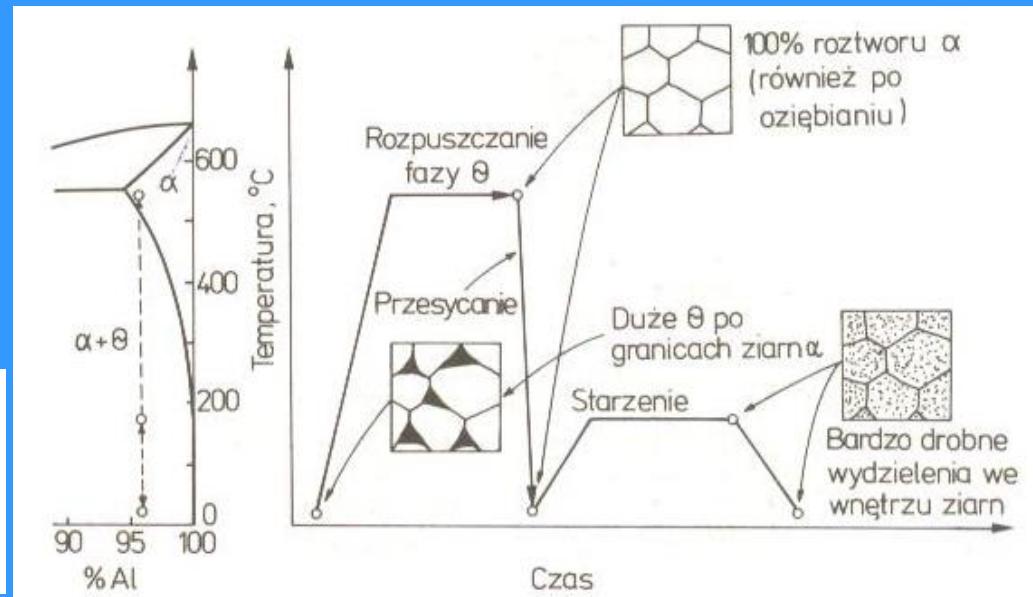


(Blich.7.43)

Powolne chłodzenie stopu AlCu4 z zakresu jednofazowego do temperatury otoczenia powoduje tworzenie się dużych wydzielień fazy Θ ($CuAl_2$) na granicach ziarn fazy α

(Blich.7.44)

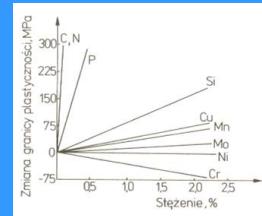
Schemat obróbki cieplnej (łącznie z tworzącymi się mikrostrukturami) powodującej umocnienie wydzielieniowe stopu AlCu4



mechanisms of hardening (reinforcement) of metallic materials

Solution hardening

The dissolved element effectively strengthens the alloy if: it is well dissolved in the matrix, remains in solution after slow cooling, does not form intermetallic phases with other elements present in the alloy



Work hardening (deformation or dislocation hardening)

Increasing the yield point caused by deformation $\Delta\sigma_d = \beta G b \sqrt{\rho}$

β -constant, G-modulus of elasticity, b-vector of Burgers, ρ -density of dislocation

Precipitate hardening (saturation + aging)

Strengthening by grinding grain

Hall's Petch dependence $\sigma_e = \sigma_p + k_p D^{-1/2}$

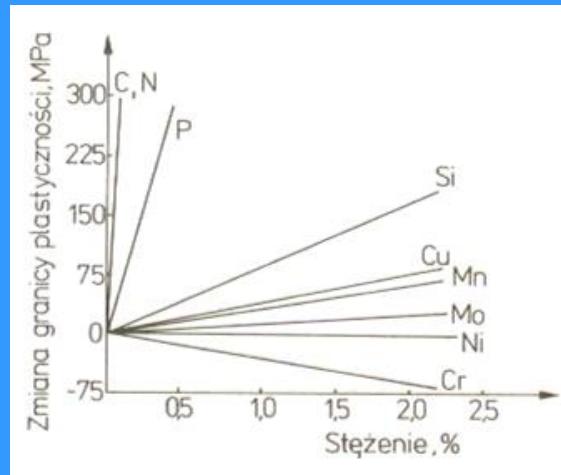
where: σ_p - stress at which the material with very large grain begins to deform plastically

k_p - coefficient dependent on grain boundary resistance at dislocation motion

mechanizmy umocnienia tworzyw metalicznych

Umocnienie roztworowe

(Blich.5.41)



- Umocnienie odkształceniowe (dyslokacyjne)
- Umocnienie wydzieleniowe ; przesycanie +starzenie
umocnienie częstotliwością wydzielonej)
- Umocnienie przez rozdrobnienie ziarna

Zależność Halla-Petcha $\sigma_e = \sigma_p + k_p D^{-1/2}$

gdzie: σ_p – naprężenie przy którym materiał z bardzo dużym ziarnem zaczyna się odkształcać plastycznie

k_p – współczynnik zależny od oporności granic ziaren przy ruchu dyslokacji

Single crystals or monocrystals

A **single crystal** or **monocrystalline solid** is a material in which the crystal lattice of the entire sample is continuous and unbroken to the edges of the sample, with no grain boundaries. The absence of the defects associated with grain boundaries can give monocrystals unique properties, particularly mechanical, optical and electrical, which can also be anisotropic, depending on the type of crystallographic structure. These properties, in addition to making them precious in some gems, are industrially used in technological applications, especially in optics and electronics

Methods of obtaining monocrystals

Parameter
determining growth

- From the gasous state ► saturation
- From the liquid state ► supercooling
- From the solid state ► critical deformation /2-7%/

Metody otrzymywania monokryształów

Parametr
determinujący wzrost

- Ze stanu gazowego ► przesycenie
- Ze stanu ciekłego ► przechłodzenie
- Ze stanu stałego ► zgniot krytyczny /2-7%/

From the liquid state ► supercooling

- Hydrothermal synthesis
- Bridgman-Stockbarger technique
- Fractional freezing
- Verneuil process
- Flux-melt method
- **Czochralski process**

Metody otrzymywania monokryształów ze stanu ciekłego

- Metoda hydrotermalna
- Metoda Bridgmana-Stockbargera
- Metoda topienia strefowego
- Metoda Verneuila
- Metoda flux-melt
- **Metoda Czochralskiego**

From the liquid state ► supercooling

- **Hydrothermal synthesis**

can be defined as a method of synthesis of single crystals that depends on the solubility of minerals in hot water under high pressure. The crystal growth is performed in an apparatus consisting of a steel pressure vessel called an autoclave, in which a nutrient is supplied along with water. A temperature gradient is maintained between the opposite ends of the growth chamber. At the hotter end the nutrient solute dissolves, while at the cooler end it is deposited on a seed crystal, growing the desired crystal.

Metoda hydrotermalna

Metoda hydrotermalna (inaczej krystalizacja z roztworu wodnego) - to technika otrzymywania monokryształów gemmologicznych, polegająca na krystalizacji w roztworach wodnych w temperaturze poniżej punktu krytycznego wody.

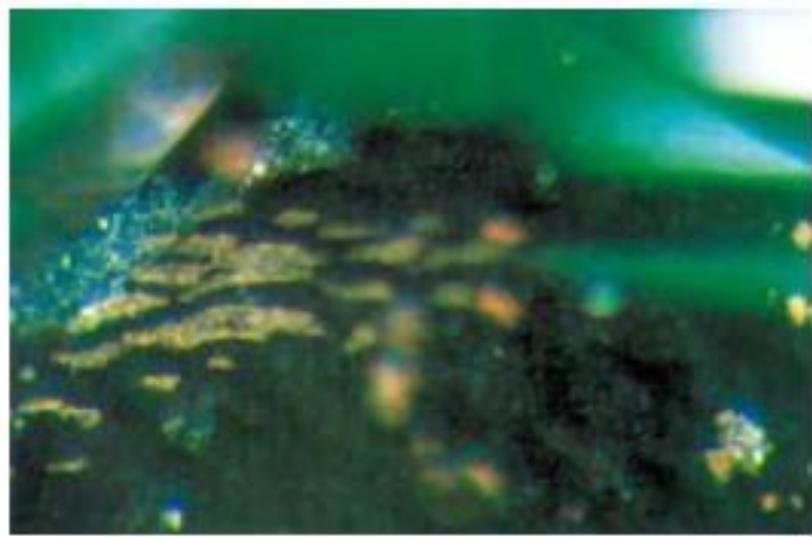
Rozpuszczalność niektórych substancji w takich warunkach jest na tyle duża, aby istniała możliwość uzyskania przesycenia roztworu w gradiencie temperatury.

Proces ten przeprowadza się w autoklawie, który zapewnia utrzymanie odpowiedniego gradientu temperatury i ciśnienia. W przesyconym roztworze wodnym zawiesza się zarodki krystalizacji. Roztwór jest zasilany z dna autoklawu, gdzie znajduje się rozpuszczający się stopniowo krystalizowany materiał. Nasycony roztwór wskutek konwekcji przemieszcza się ku górze. Przyczyną krystalizacji na zarodkach jest ochłodzenie i przesycenie roztworu.

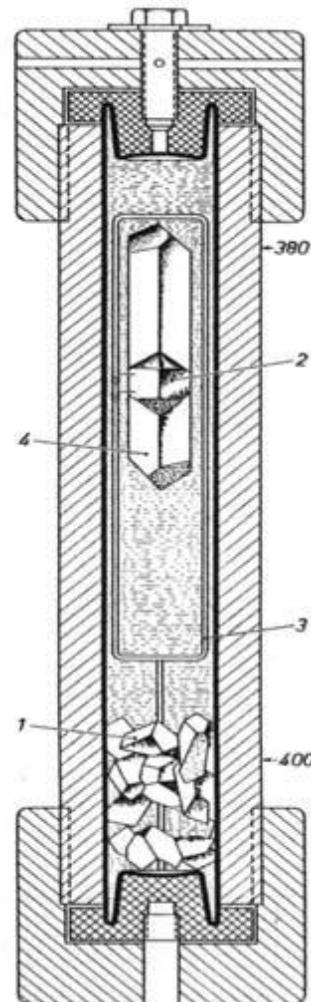
Proces otrzymywania kryształów tą metodą jest kosztowny i długotrwały. Może trwać nawet około roku. Warunki, w których się odbywa są zbliżone do naturalnych, jednak otrzymane produkty różnią się od naturalnych



→fot.1. Kryształy syntetycznych szmaragdów hydrotermalnych Tairus.



→fot.2. Bardzo drobne mikroskopijne, czerwonobrązowe wrostki występujące zwkle w nostaci gęstych chmur. 50x.



From the liquid state ► supercooling

- **Bridgman-Stockbarger technique**

The methods involve heating polycrystalline material above its melting point and slowly cooling it from one end of its container, where a seed crystal is located. A single crystal of the same crystallographic orientation as the seed material is grown on the seed and is progressively formed along the length of the container. The process can be carried out in a horizontal or vertical orientation, and usually involves a rotating crucible/ampoule to stir the melt.^[1]

Metoda Bridgmana-Stockbargera

Metoda Bridgmana-Stockbargera – technika otrzymywania monokrystalicznych materiałów gemmologicznych oparta na stopniowym schładzaniu wcześniej stopionej masy krystalizowanego materiału. W metodzie tej kryształy formują się na dnie tygla i rosną aż do całkowitego wyczerpania się masy stopionego substratu.

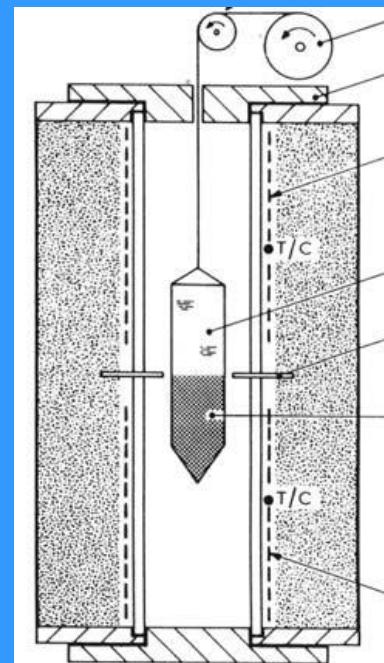
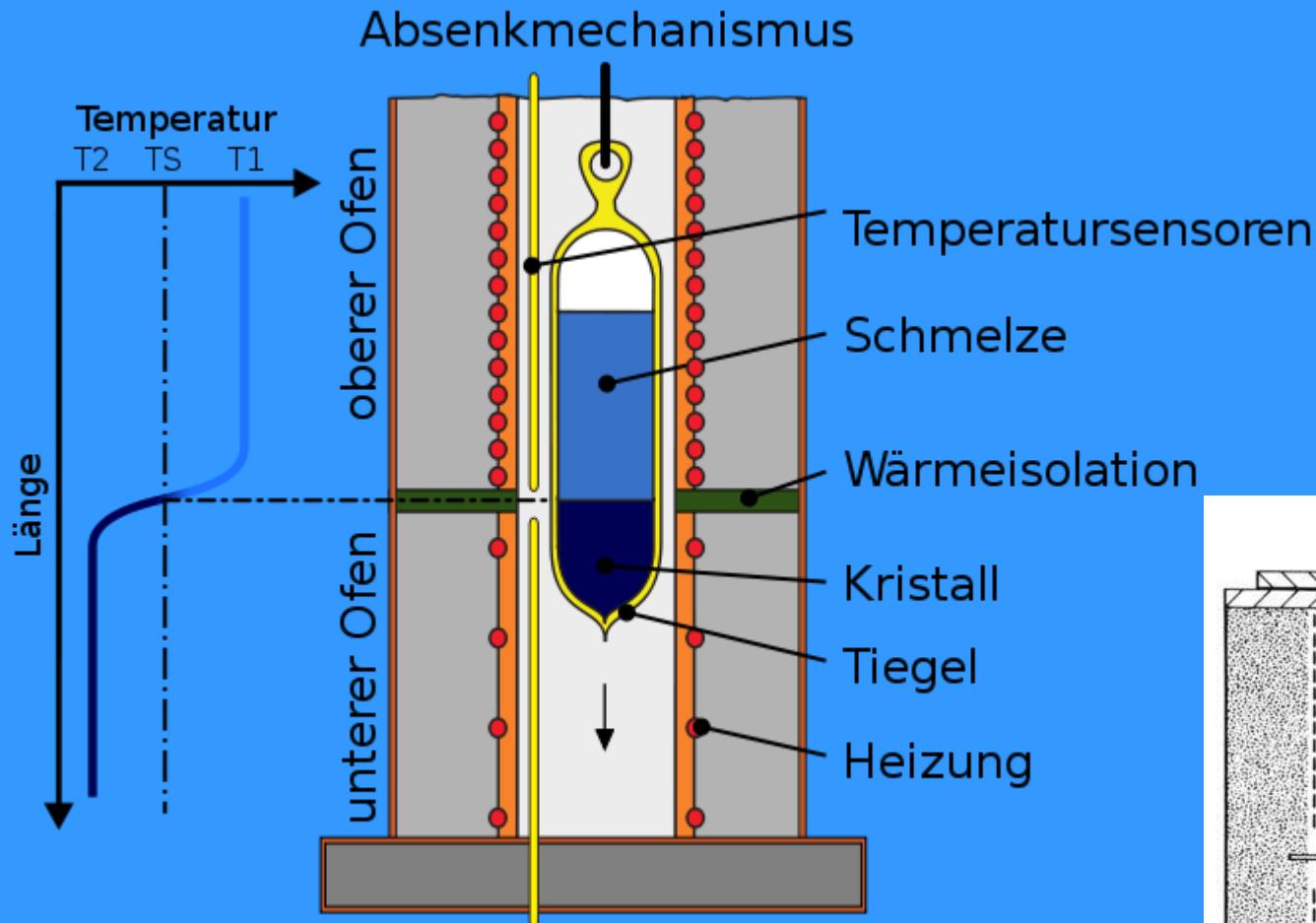
Metoda ta stosowana jest do krystalizacji substancji o bardzo wysokiej temperaturze topnienia. Osiąganie wysokiej temperatury bez szkody dla tygla, jest możliwe dzięki wytwarzaniu się tzw. autotygla, który formuje się z tej samej, ale nie stopionej substancji, która ulega procesowi. Autotygiel zapobiega topieniu się warstwy przylegającej bezpośrednio do ścian tygla właściwego i stanowi ochronę przed działaniem wysokiej temperatury i reaktywnością stopionego materiału. Korzyścią stosowania tej metody jest łatwość zachowania wysokiej czystości procesu, ponieważ ściany autotygla mają ten sam skład chemiczny co stop.

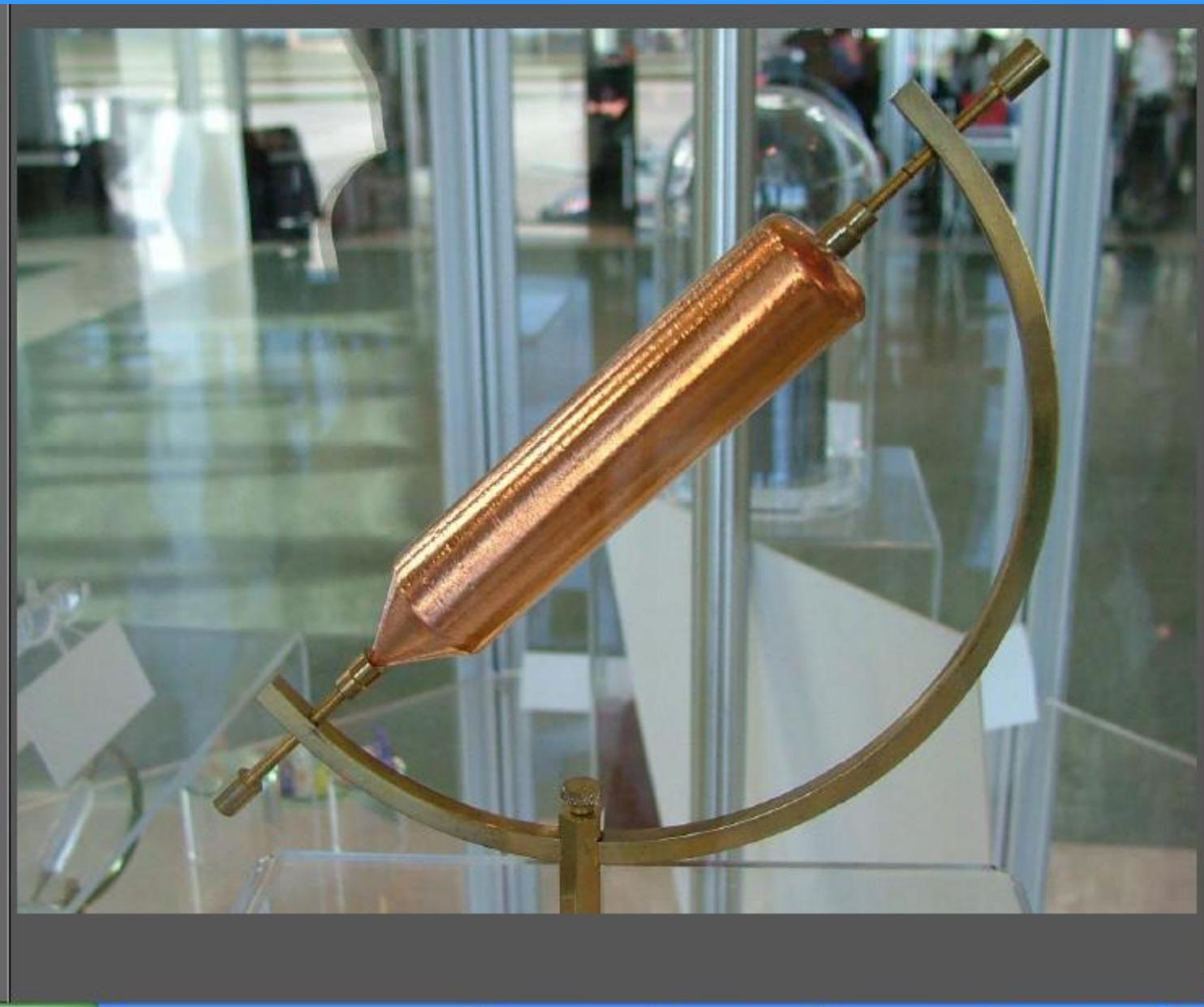
Wytwarzanie czerepu autotygla może być inicjowane na następujące sposoby:

- celowe schładzane są ściany tygla właściwego
- ogrzewanie silnym polem magnetycznym w piecu indukcyjnym

W metodzie tej jest też możliwy wzrost kryształów w warunkach ruchomego gradientu temperatury. W momencie, gdy zastosuje się ruchomy tygiel wypełniony stopioną masą, który opuszcza się stopniowo przez obszar stałego gradientu temperatury, wzrost kryształów zachodzi na powierzchni mającej temperaturę zbliżoną do temperatury topnienia krystalizowanego materiału.

schemat metody Bridgmana-Stockbargera





Superalloys Ni basis [Badeshia 2003]

	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Ta</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Re</i>	<i>Hf</i>	
CMSX4	5.7	11	0.42	5.2	5.6	5.2	0.74	3	0.1	II gen
CMSX6	9.8	0.42	3		2.1	4.8	4.7	6	0.03	III gen

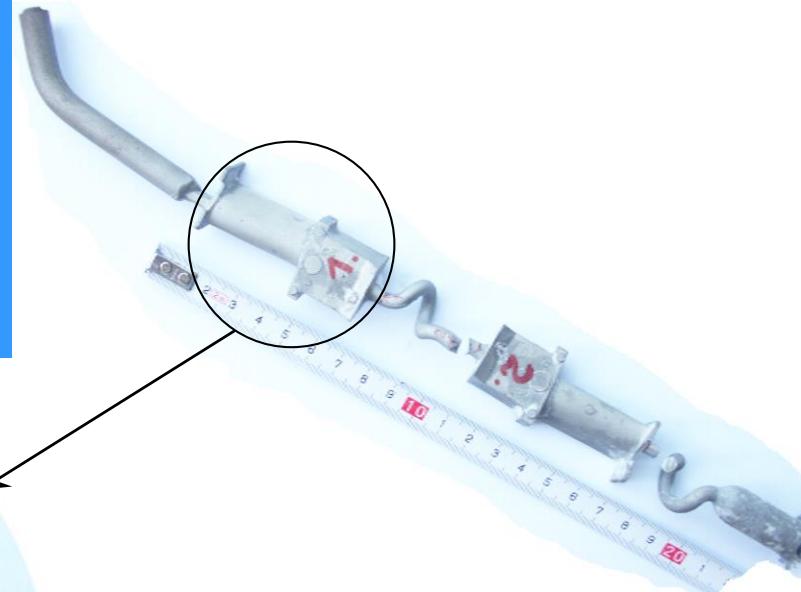
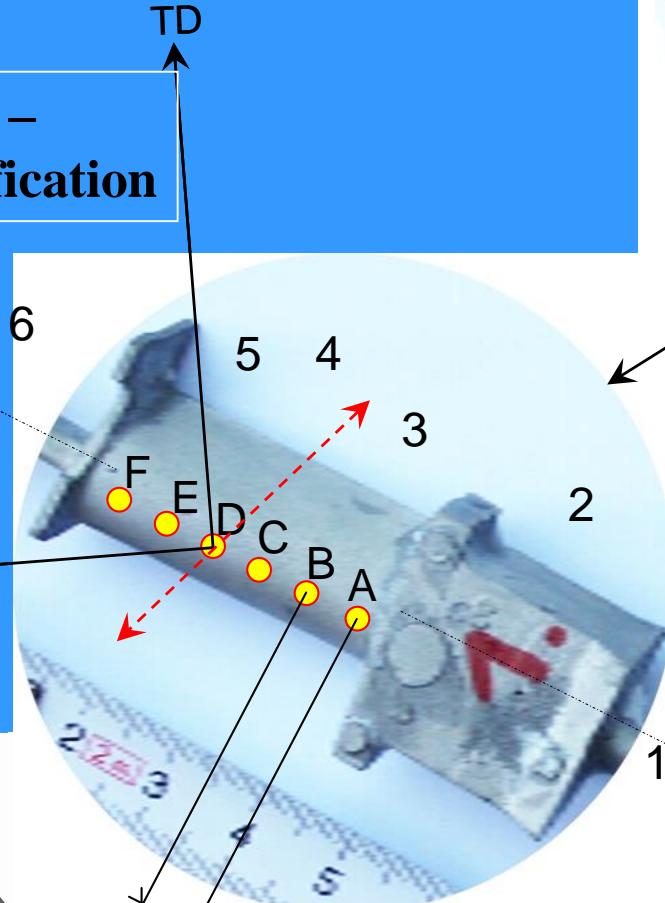
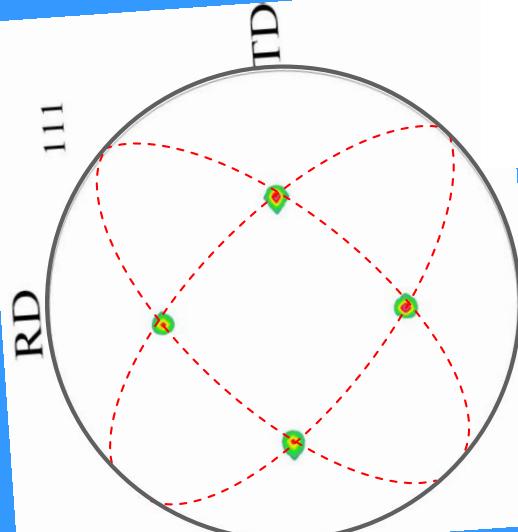
Chemical analysis (EDX) – SEM

%cięż.	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Ta</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Re</i>	<i>Hf</i>	<i>Ni reszta</i>
fazy $\gamma + \gamma'$ dendryt	6.4	10.8	0.5	10.0	5.2	3.6	0.6	3.5	1.0	58.2
fazy $\gamma + \gamma'$ pomiędzy ramiona- mi	3.2	7.8	0.2	3.4	12.1	5.3	2.0	0.0	0.0	65.9

Badania własne

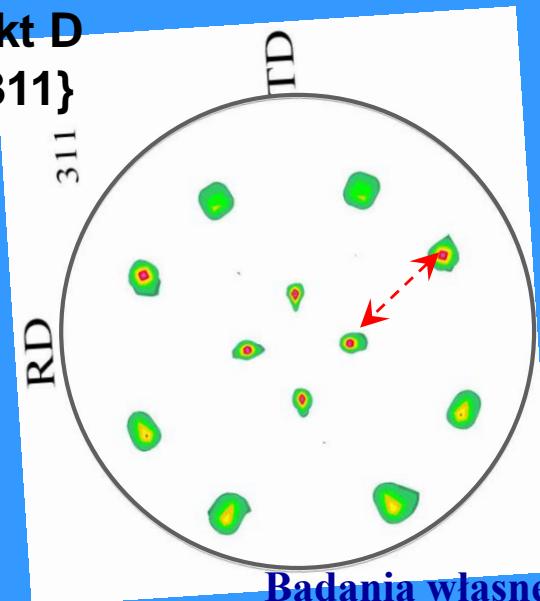
Turbine blades – unidirectional solidification

Pkt D
 $\{111\}$

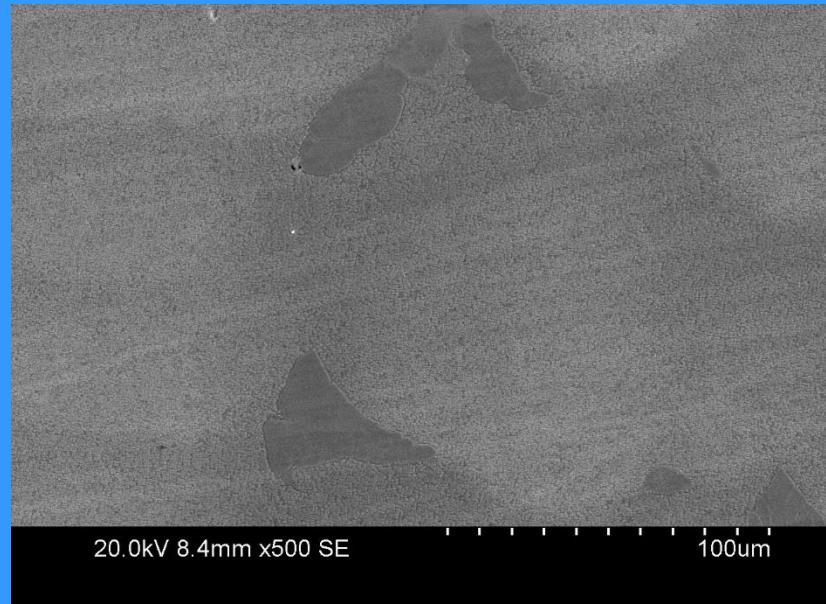
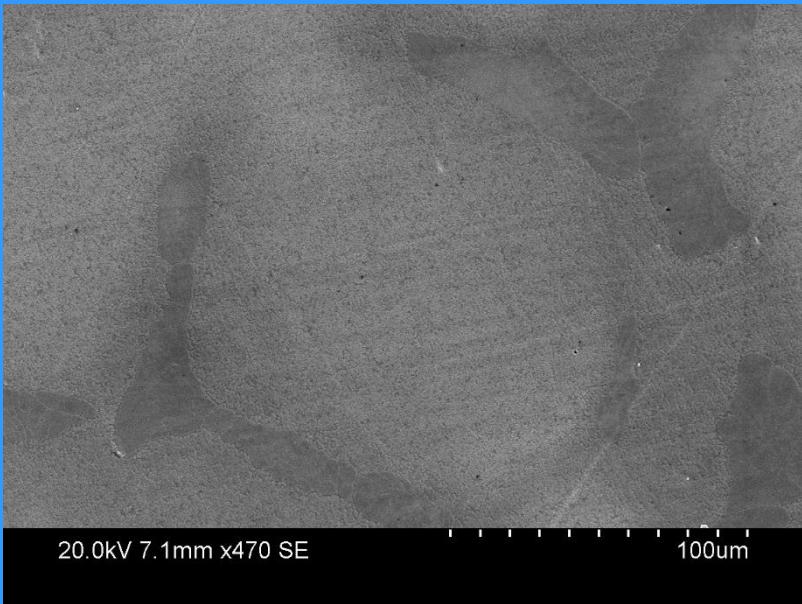
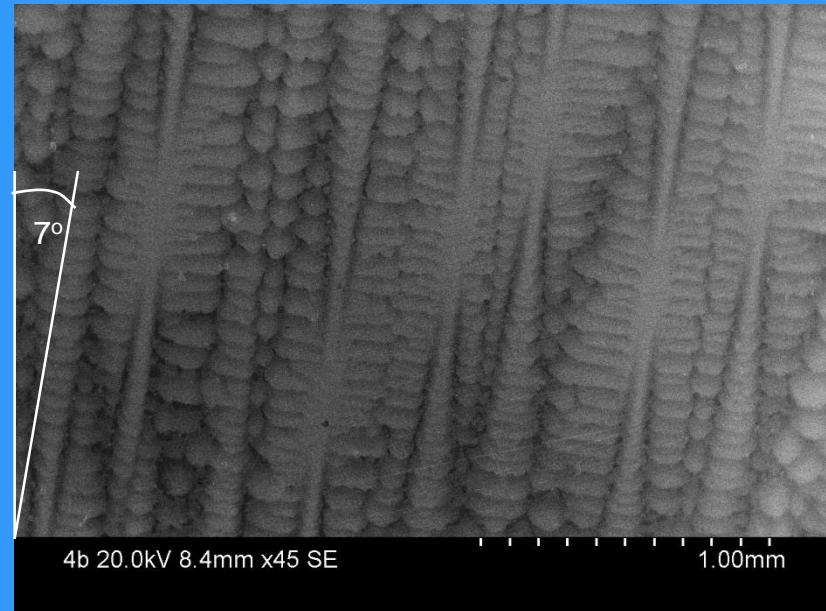
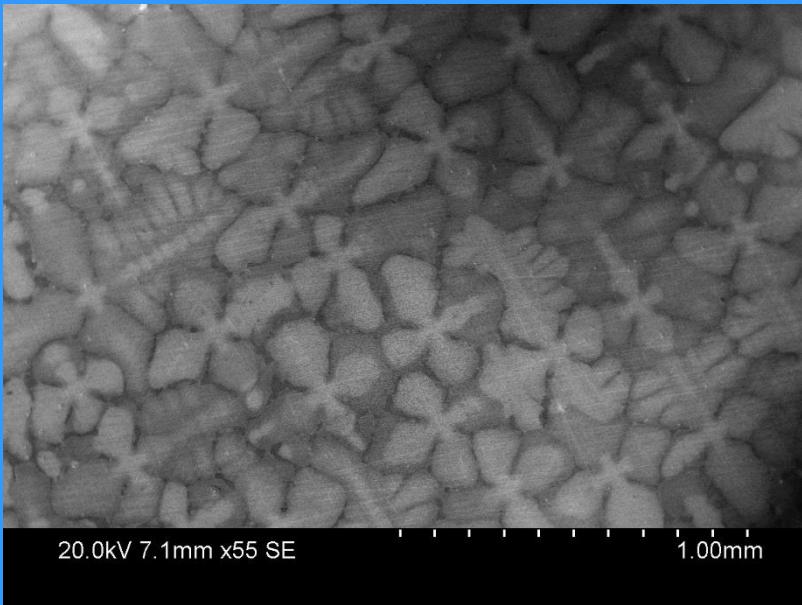


Crystallographic orientation – diffraction measurements

Pkt D
 $\{311\}$



Badania własne



Nickel based superalloys CMSX-4 (single crystals) SEM:

Cr-5.7; Co-11; Mo-0.42; W-5.2; Ta-5.6; Al-5.2; Ti-0.74; Re-3; Hf-0.1; Ni-balance

Badania własne

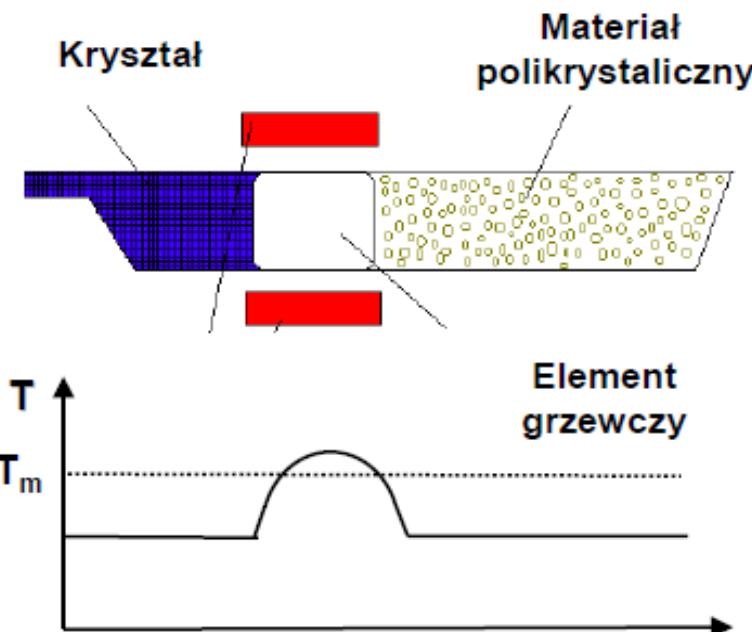
From the liquid state ► supercooling

- **Fractional freezing**

is a process used in process engineering and chemistry to separate substances with different melting points. It can be done by partial melting of a solid, for example in zone refining of silicon or metals, or by partial crystallization of a liquid, as in **freeze distillation**, also called **normal freezing** or **progressive freezing**. The initial sample is thus fractionated (separated into fractions).

Topienie strefowe

- W poziomym tyglu znajduje się polikryształ;
- Piec przesuwa się wzdłuż niego z odpowiednią prędkością, tak aby polikryształ topił się i krystalizował;



Badania własne: Stopy Ni-Mn-Ga
z efektem magnetycznej pamięci kształtu

From the liquid state ► supercooling

- **Flux-melt method**

is a method of crystal growth where the components of the desired substance are dissolved in a solvent (flux). The method is particularly suitable for crystals needing to be free from thermal strain. It takes place in a crucible made of highly stable, non-reactive material. For production of oxide crystals, metals such as platinum, tantalum, and niobium are common. Production of metallic crystals generally uses crucibles made from ceramics such as alumina, zirconia, and boron nitride. The crucibles and their contents are often isolated from the air for reaction, either by sealing them in a quartz ampoule or by using a furnace with atmosphere control. A saturated solution is prepared by keeping the constituents of the desired crystal and the flux at a temperature slightly above the saturation temperature long enough to form a complete solution. Then the crucible is cooled in order to allow the desired material to precipitate. Crystal formation can begin by spontaneous nucleation or may be encouraged by the use of a seed. As material precipitates out of the solution, the amount of solute in the flux decreases and the temperature at which the solution is saturated lowers. This process repeats itself as the furnace continues to cool until the solution reaches its melting point or the reaction is stopped artificially.

Metoda flux-melt

Metoda flux-melt (inaczej krystalizacja z roztworu bezwodnego) - metoda otrzymywania monokryształów polegająca na stosowaniu topników tworzących roztwór z krystalizowanym materiałem.

W metodzie tej krystalizowaną mieszankę podgrzewa się w platynowym tyglu stale mieszając, aż do uzyskania jednorodnego, bezwodnego roztworu. Powolne chłodzenie, które może trwać wiele dni, prowadzi do wykryształzowania z roztworu monokryształów. Cały proces przebiega w warunkach normalnego ciśnienia. Metodą tą można wytwarzać kryształy raczej niskiej jakości, o ograniczonej jednorodności i czystości.

From the liquid state ► supercooling

- **The Verneuil process**

also called **flame fusion**, was the first commercially successful method of manufacturing synthetic gemstones, developed in the late 1800s [1] by the French chemist Auguste Verneuil. It is primarily used to produce the ruby and sapphire varieties of corundum, as well as the diamond simulants rutile and strontium titanate. The principle of the process involves melting a finely powdered substance using an oxyhydrogen flame, and crystallising the melted droplets into a boule. The process is considered to be the founding step of modern industrial crystal growth technology, and remains in wide use to this day.

Metoda Verneuila

Metoda Verneuila – jedna z technika otrzymywania monokryształów polegająca na topieniu silnie rozdrobnionego materiału i jego krystalizacji ze stopu. W metodzie tej pierwotnie polikrystaliczny, drobno rozmiełony materiał dozowany jest cienką strużką na płomień palnika, najczęściej tlenowodorowego, gdzie ulega stopieniu, a następnie otrzymana ciecz opada na monokrystaliczny podkład, którym jest najczęściej naturalny kryształ minerału - np. rubinu.

Wzrost dopływu tlenu powoduje wzrost temperatury i rozszerzenie podstawy kryształu. Po wytworzeniu się oczekiwanej wielkości kryształu (tzw. gruszki) następuje jego stopniowe chłodzenie i odprężanie przez wygrzewanie w wysokiej temperaturze i bardzo powolne ochładzanie.

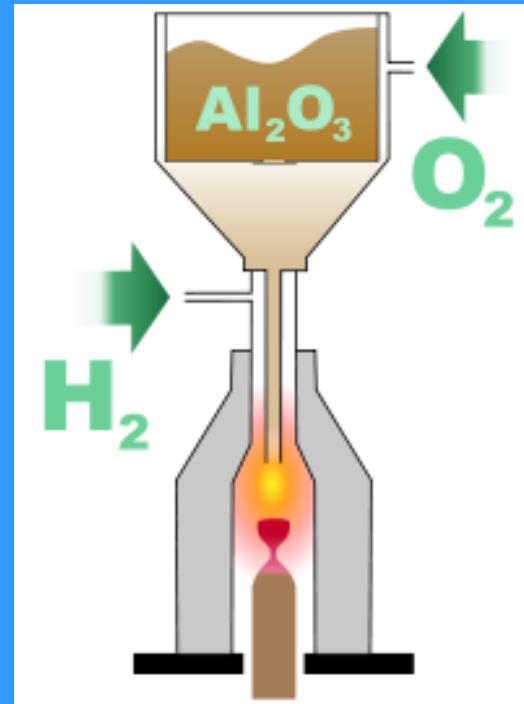
Różnica temperatur stopu oraz powstałego, monokrystalicznego produktu jest w tej metodzie nieznaczna, dzięki czemu budujące kryształ cząsteczki mają czas na uzyskanie uporządkowania dalekiego zasięgu, zanim temperatura cieczy spadnie poniżej punktu krystalizacji.

W metodzie tej punkt krystalizacji powinien być nieruchomy względem palnika, a jego przemieszczenie jest najczęstszą przyczyną niepowodzenia tego procesu. Nowo powstały kryształ rośnie, więc aby punkt krystalizacji był nieruchomy, cały podkład z monokryształem musi być obniżany.

Metoda Verneuila jest ciągle udoskonalana. Wysiłek racjonalizatorów zmierza do otrzymywania kryształów o idealnych właściwościach. Dotychczas tą metodą zdołano opanować syntezę monokryształów ponad stu różnych substancji. Metoda Verneuila pozwala uzyskiwać duże monokryształy o umiarkowanej jednorodności i czystości, zawierające dość często drobne wtrącenia nadtopionego substratu.

Ze względu na wrażliwość tej metody na przemieszczenie punktu krystalizacji, lepsze wyniki uzyskuje się stosując metodę Czochralskiego, mylnie nazywaną "metodą wyciągania z roztworu", gdzie punktem krystalizacji jest zawsze lustro krystalizującej cieczy.

schemat metody Verneuil'a



"gruszka" korundowa



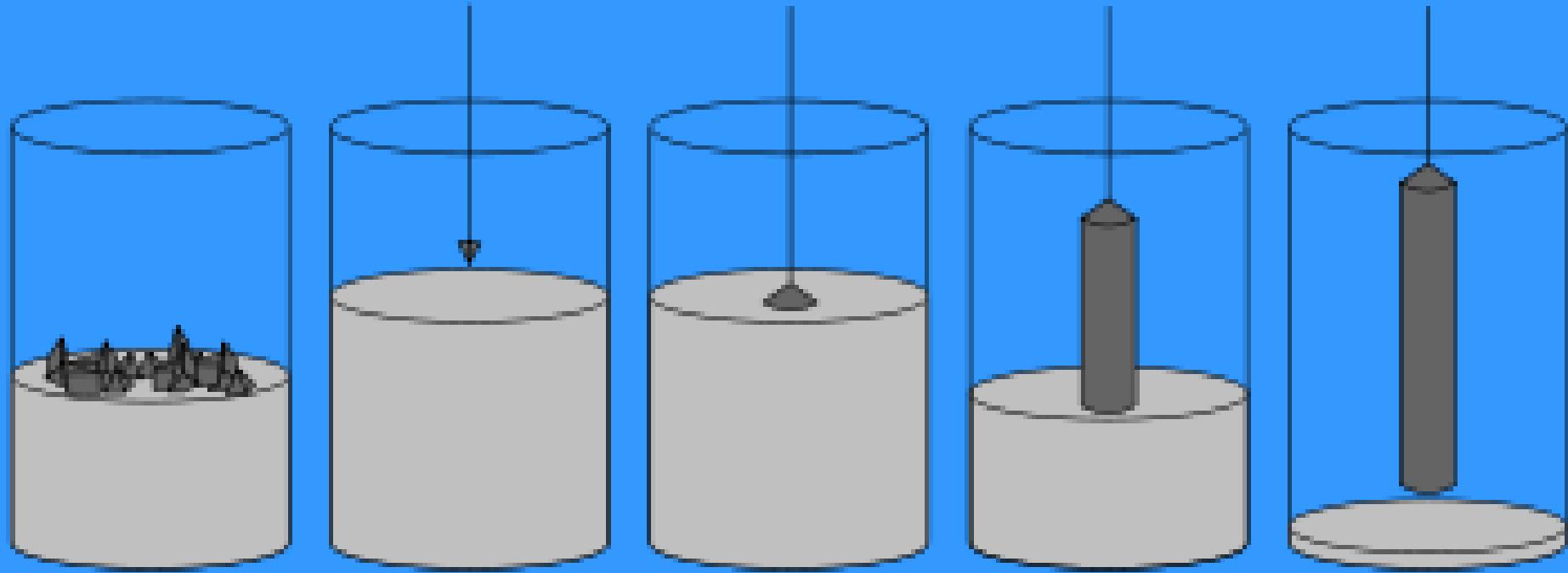
From the liquid state ► supercooling

- **The Czochralski process**

is a method of crystal growth used to obtain single crystals of semiconductors (e.g. silicon, germanium and gallium arsenide), metals (e.g. palladium, platinum, silver, gold), salts and synthetic gemstones. The process is named after Polish scientist Jan Czochralski,^[1] who invented the method in 1915 while investigating the crystallization rates of metals.^[2] He made this discovery by accident, while studying the crystallization rate of metals when, instead of dipping his pen into the ink, he did so in molten tin and drew a tin filament, that later proved to be a single crystal.^[3]

The most important application may be the growth of large cylindrical ingots, or boules, of single crystal silicon used in the electronics industry to make semiconductor devices like integrated circuits. Other semiconductors, such as gallium arsenide, can also be grown by this method, although lower defect densities in this case can be obtained using variants of the Bridgman-Stockbarger technique.

Metoda Czochralskiego - etapy



Roztopianie
polikryształów
kusem u.,
do m ies zko wa nia

Wprowadzanie
zaro dka
kryształu

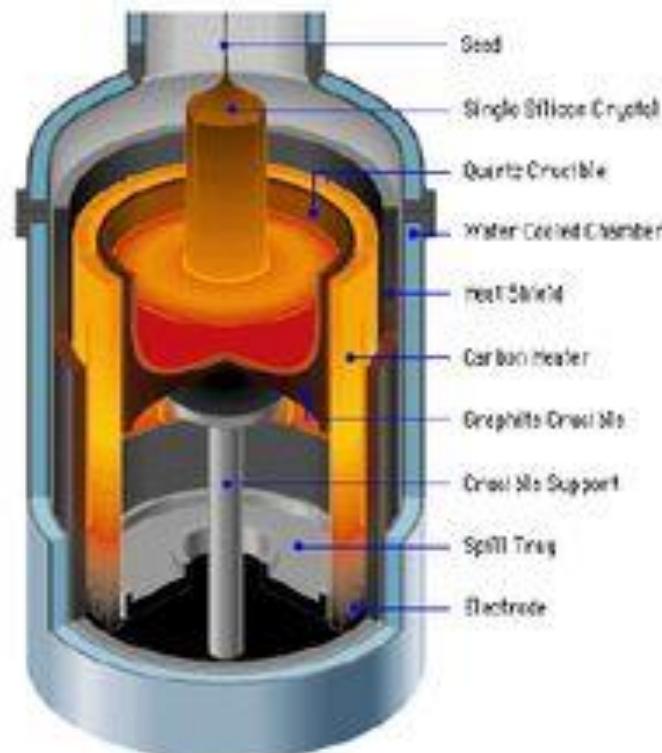
Rozpo częcie
wzrostu
kryształu

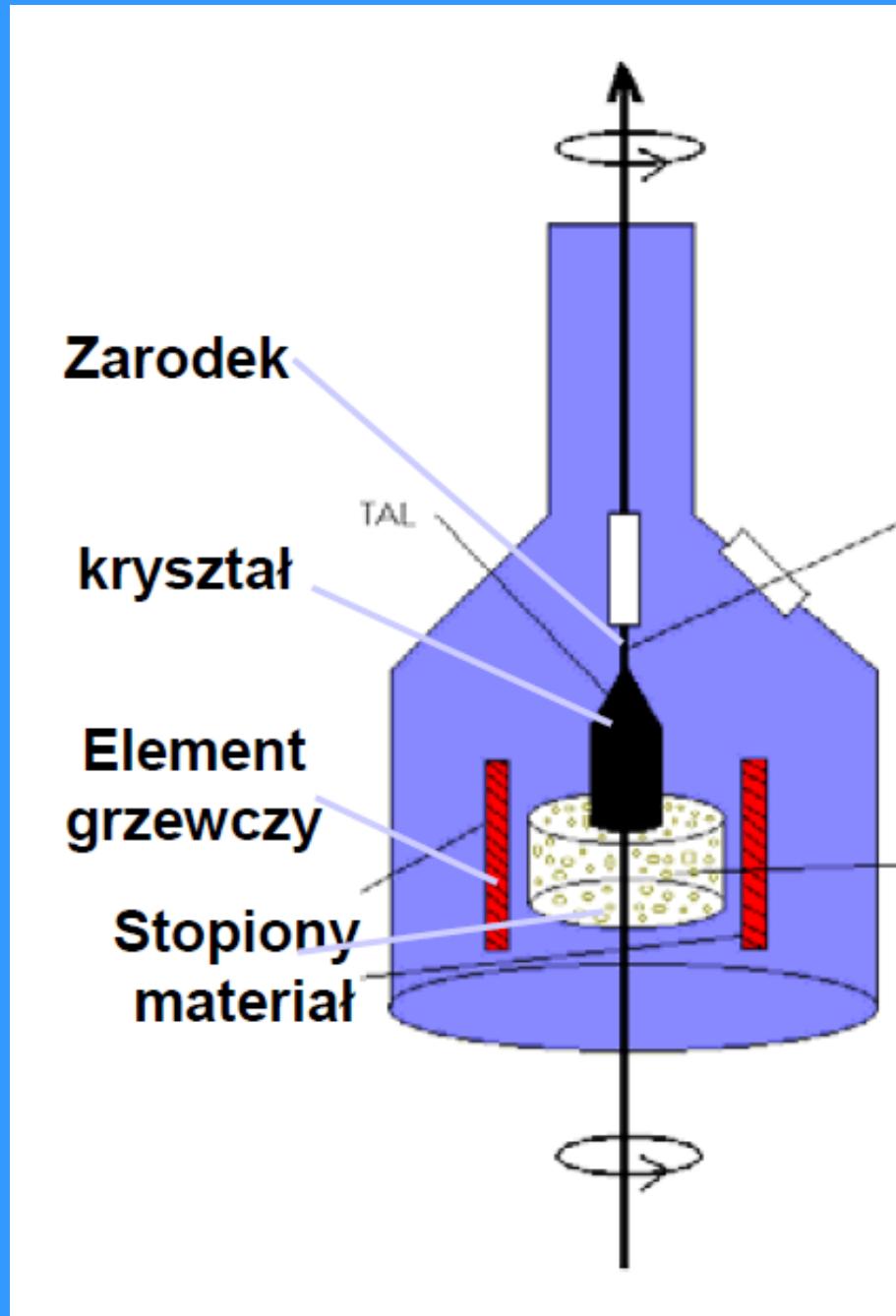
Wyciąganie
kryształu
z lasy cie kiej,
obracanie poza

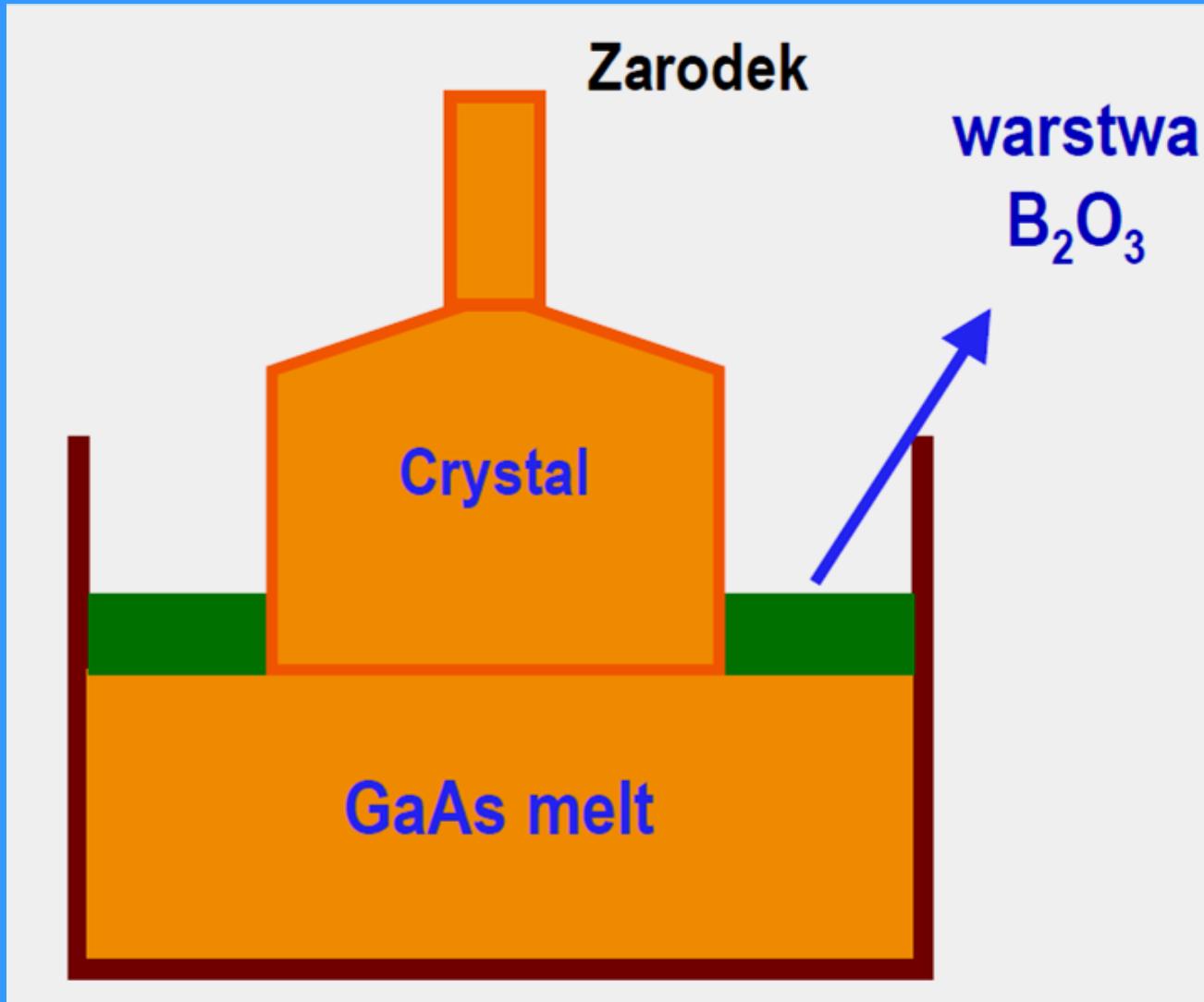
Uformowanie
pręt
z monokryształem

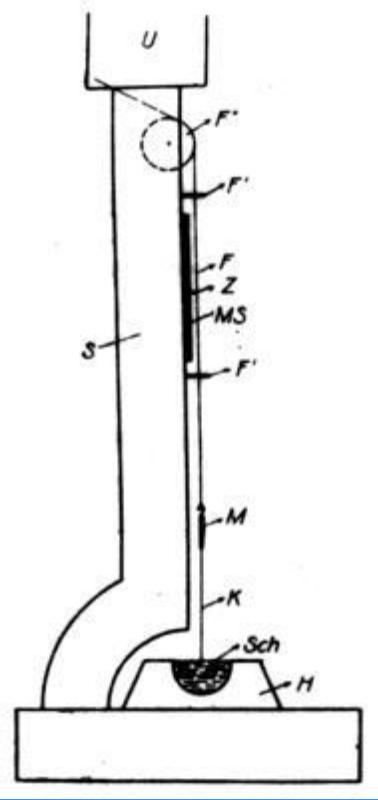
Metoda Czochralskiego

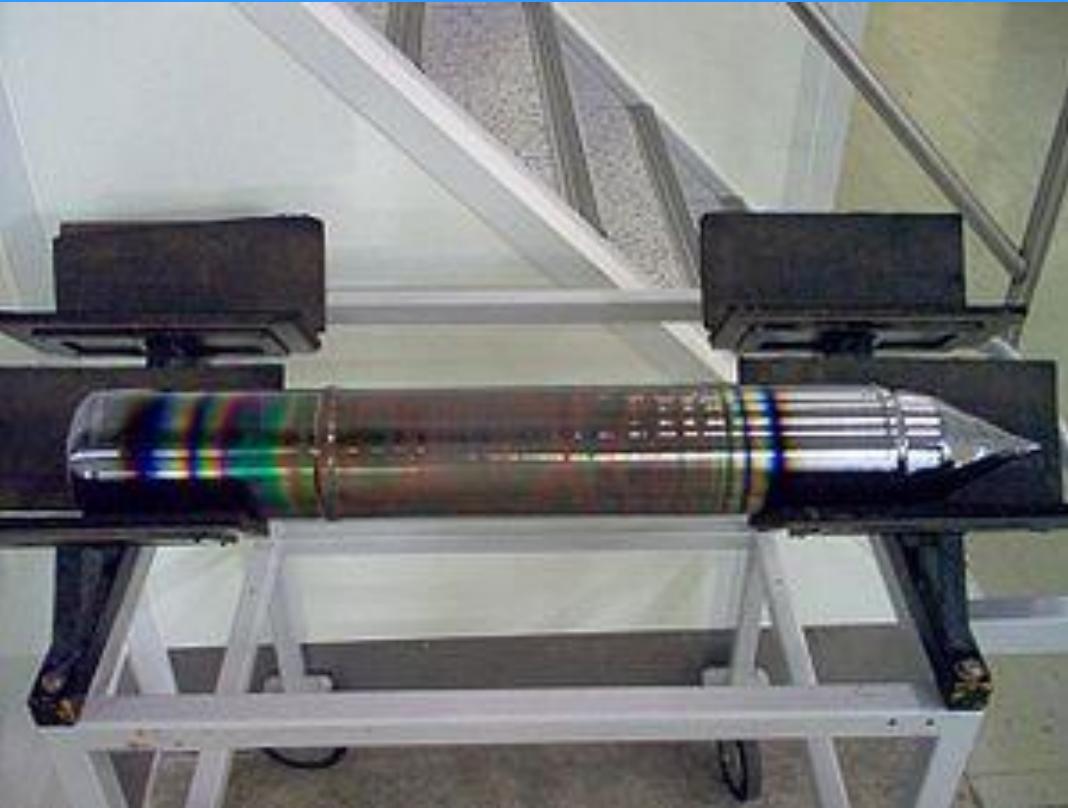
- ❖ Polikrystaliczny Si topi się w tyglu kwarcowym w 1420°C;
- ❖ Proces odbywa się w argonie
- ❖ Zarodek – monokryształ Si – umieszczony jest w stopionym krzemie i powoli obracany w trakcie wyciągania







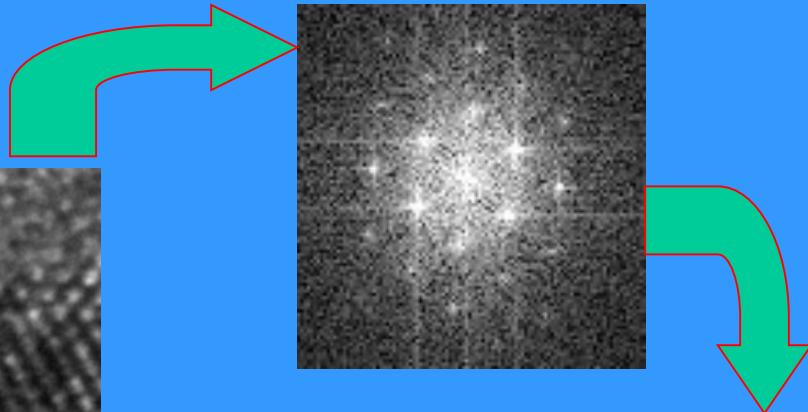
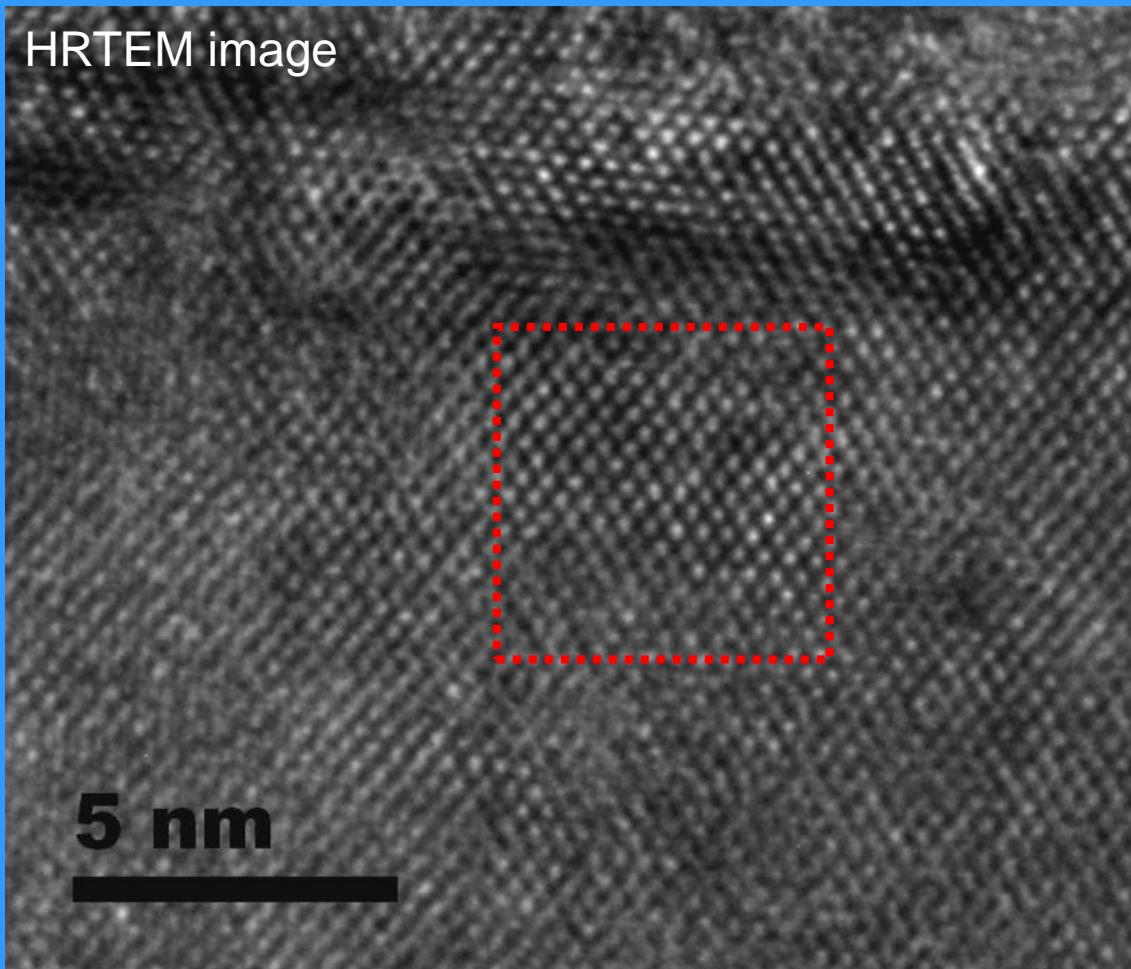




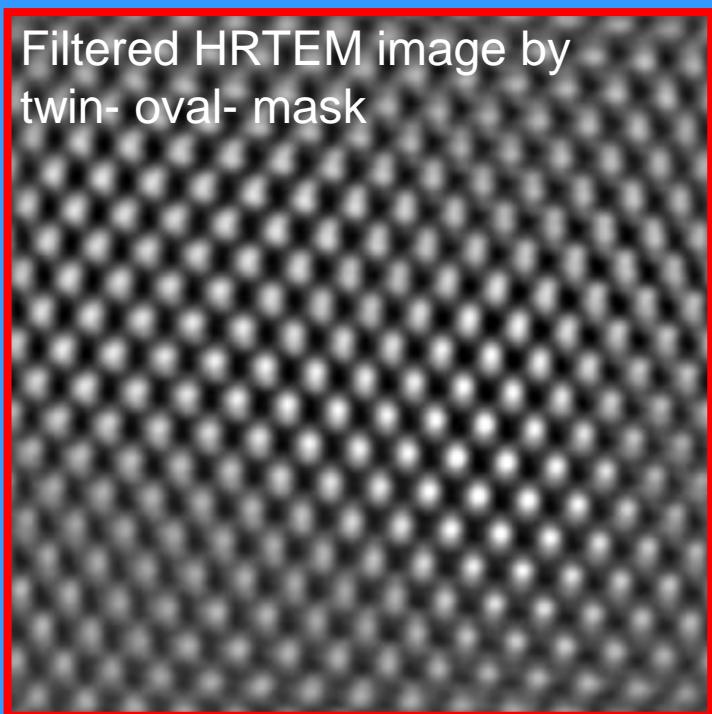
Monokryształy Si
wymiary: długość >2000mm; średnica 300 (400)mm
Masa >100 (250) kg

Monokryształ Si

Fast Fourier Transform



Filtered HRTEM image by
twin- oval- mask





Crystallization from the liquid phase

Krystalizacja z fazy ciekłej

Normal

solidification

← **Rapid solidification** →

$$\lambda^2 V = \text{const.}$$

**SOLUTE
TRAPPING**

LOCALISATION OF DIFFUSION

10^{-5}

10^{-3}

10^{-1}

10^1

10^3

$d^2 V = \text{const.}$

V [m/s]

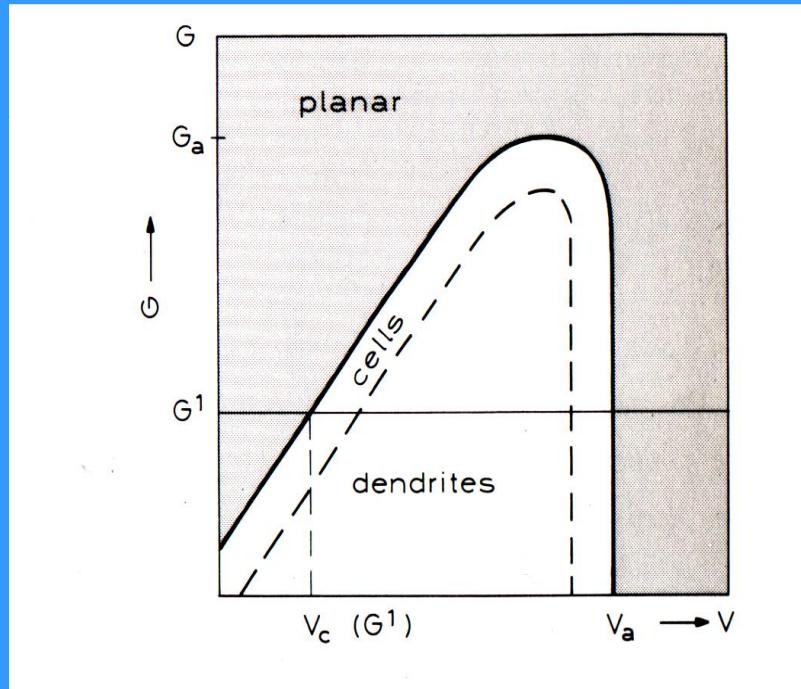
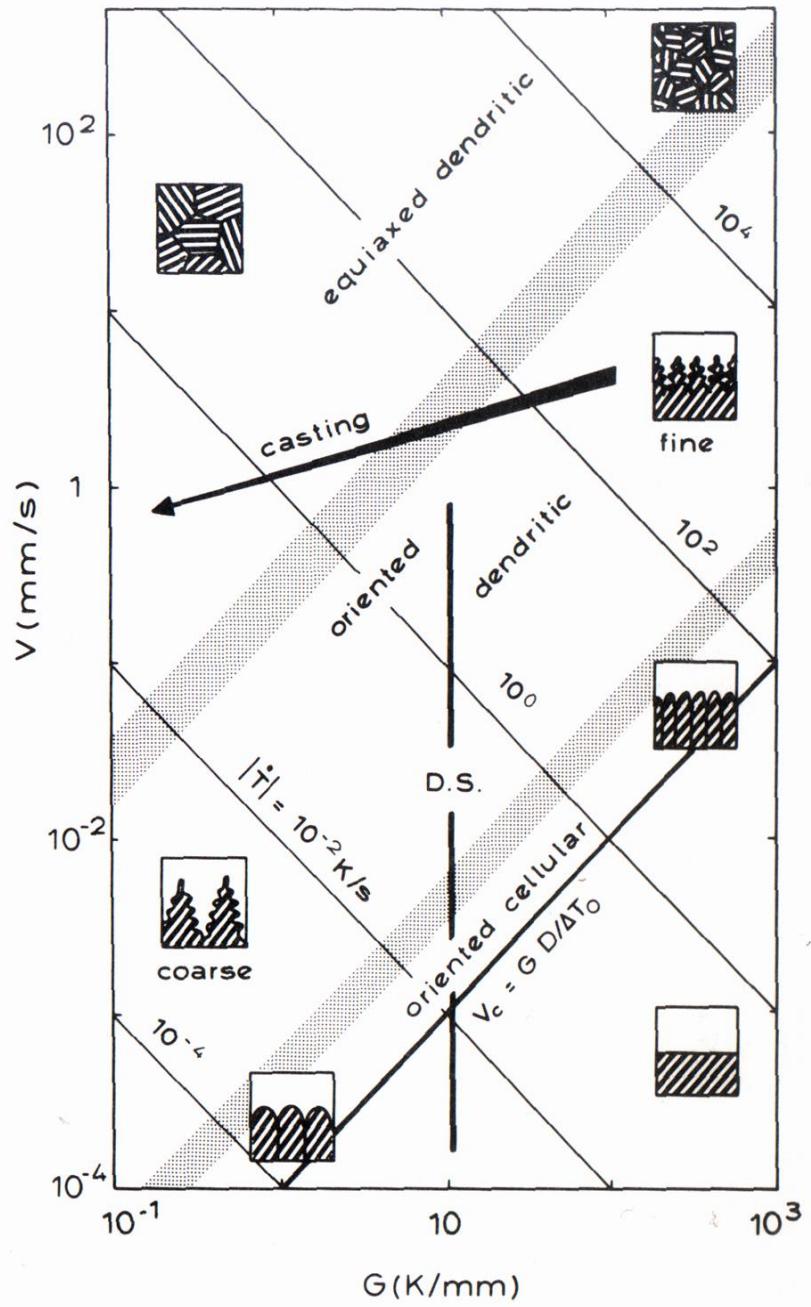
**d - length of
microstructure**

d represents

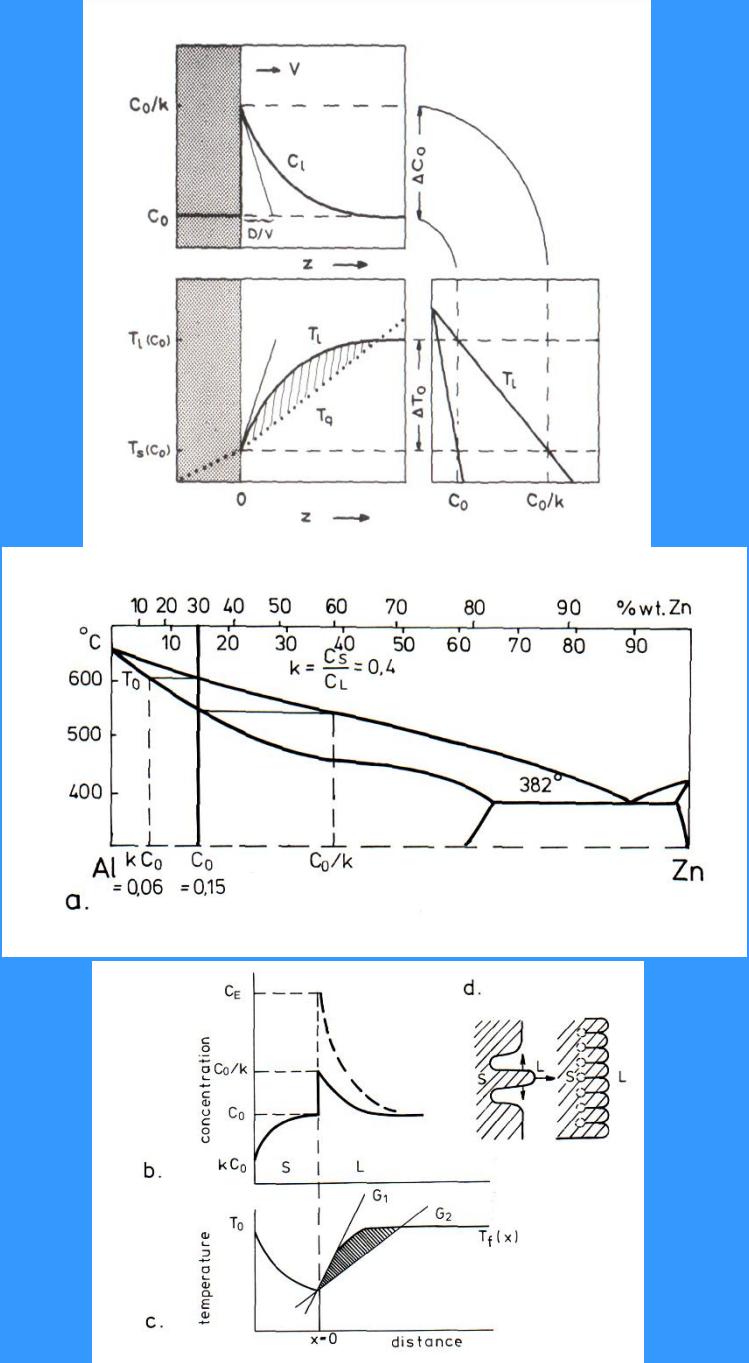
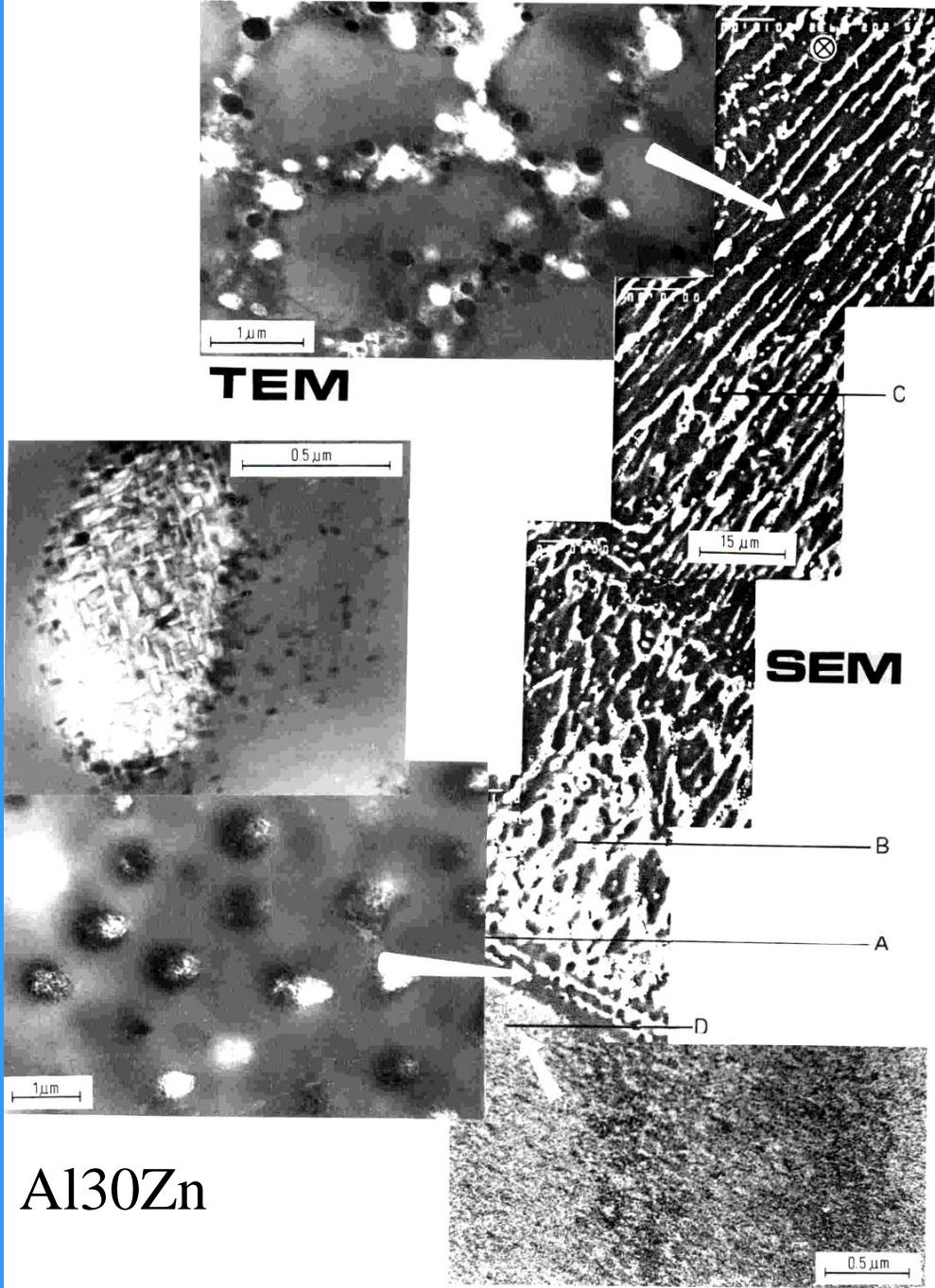
either λ
or R

{
 λ -eutectic spacing
R- dendrite tip
radius

V - growth velocity



W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification;
TRANS. TECH. PUBL. 1992



7. Metals and alloys

- Iron alloys: steels, cast irons,
- Light metals and their alloys: aluminum, titanium, beryllium, magnesium
- Heavy metals and their alloys: copper, zinc, lead, tin, nickel, cobalt, zirconium and hafnium, cadmium, indium and bismuth,
- Light-alloy metals: niobium, tantalum, molybdenum, tungsten,
- Precious metals: gold, silver, platinum, palladium,
- Alkali metals and rare earths, rare metals

7. Metale i ich stopy

- **stopy żelaza:** stale, żeliwa,
- **metale lekkie i ich stopy:** aluminium, tytan, beryl, magnez
- **metale ciężkie i ich stopy:** miedź, cynk, ołów, cyna, nikiel, kobalt, cyrkon i hafn, kadm, ind i bizmut,
- **metale trudnotopliwe:** niob, tantal, molibden, wolfram, ren,
- **metale szlachetne:** złoto, srebro, platyna, pallad,
- **metale alkaliczne i ziem rzadkich, metale rzadkie**

Iron alloys: steels, cast irons

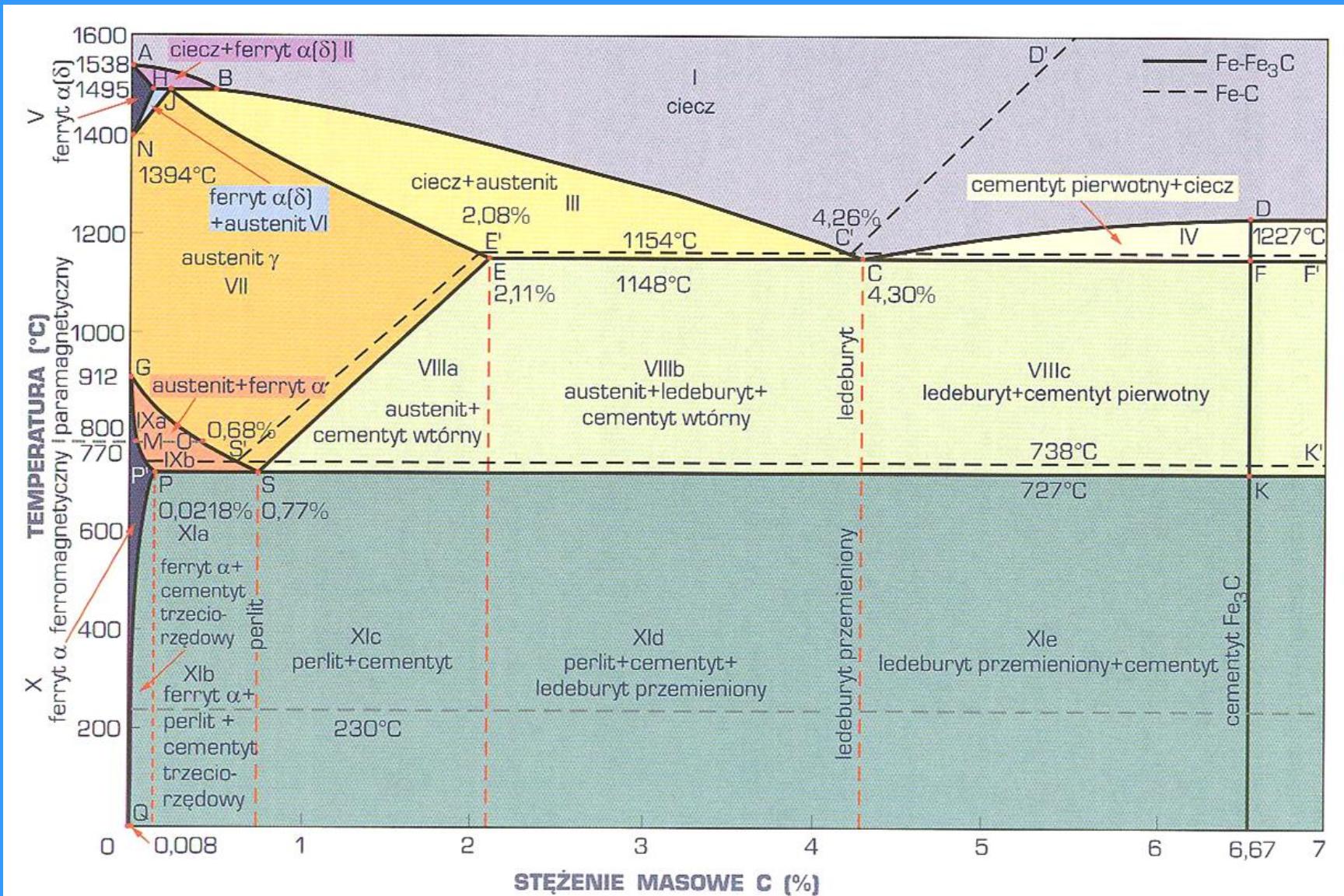
- **Steel** is a technically processed iron-to-coal alloy containing up **to 2.11% C** and other elements derived from raw materials and fuels used in the manufacture of steel or added intentionally.
Essential elements for metallurgical reasons (ordinary ingredients): Mn, Si, sometimes Al - added to deoxidize steel
Elements whose removal below certain limits is economically unproductive or impractical at all (pollution): S, P, O, N, H
Elements introduced into steel deliberately (alloyed): Mn, Si, Ni, Cr, Mo, W, V, Cu and B

stopy żelaza: stale, żeliwa

Stal jest przerobionym plastycznie technicznym stopem żelaza z węglem zawierającym do 2.11% C oraz inne pierwiastki pochodzące z surowców i paliw stosowanych podczas otrzymywania stali lub dodawane celowo

- Pierwiastki konieczne ze względów metalurgicznych (składniki zwykłe) : Mn, Si, niekiedy Al – dodawane w celu odtleniania stali
- Pierwiastki, których usuwanie poniżej pewnych granic jest ekonomicznie nieopłacalne lub w ogóle niemożliwe (zanieczyszczenia): S, P, O, N, H
- Pierwiastki wprowadzane do stali celowo (stopowe): Mn, Si, Ni, Cr, Mo, W, V, Cu i B

Dobrz.3.3)



Fragment wykresu równowagi żelazo-węgiel (wg J. Chipmana)

Steel breakdown

- Unalloyed steels (coal); primary, qualitative, special
- Alloy steels; quality, special
- Determination of steel

Character (PN-EN 10027-1: 1994) with letter symbols and digits eg
X5CrNiMo17-12-2 / C0.05.05; Cr 17; Ni 12; Mo 2

**Digital only (PN-EN 10027-2: 1994) with only 5 digits, eg 1.xxnn / 1-
steel, xx-steel group nn-specific species in group 1.4507
In the case of cast steel the sign of the species precedes the letter G**

Podział stali

- Stale niestopowe (węglowe)
-podstawowe, jakościowe, specjalne
- Stale stopowe
-jakościowe, specjalne

Oznaczanie stali

- Znakowy (PN-EN 10027-1:1994) z symboli literowych i cyfr np.X5CrNiMo17-12-2 /C<0.05;
Cr 17; Ni 12; Mo 2
- Cyfrowy (PN-EN 10027-2:1994) tylko z 5 cyfr,
np. 1.xxnn /1-stal, xx –grupę stali nn –konkretny gatunek w grupie 1.4507

W przypadku staliwa znak gatunku poprzedza litera G

Types of steel

Constructional steels

Low alloying with increased strength

For carburizing

For nitriding

For thermal improvement (hardening + tempering)

Spring steels

Bearing steels

Tool steels

To work cold

To work hot

High speed

With unique properties

Corrosion resistant

Heat-resistant and heat-strength

Rodzaje stali

Konstrukcyjne

- Niskostopowa o podwyższonej wytrzymałości
- Do nawęglania
- Do azotowania
- Do ulepszania cieplnego (hartowanie + odpuszczanie)
- Sprężynowa
- Łożyskowa

Narzędziowe

- Do pracy na zimno
- Do pracy na gorąco
- Szybkotnąca

O szczególnych właściwościach

- Oporne na korozję
- Żaroodporne i żarowytrzymałe

Cast iron

Cast alloys of iron and carbon comprising more than 2.11% C and other elements like (Si, Mn, P and S)

Cast iron in which all carbon is bound in Fe₃C (no graphite) - white cast iron

Cast iron in which a significant proportion of carbon is in the form of graphite - gray cast iron

- light metals and their alloys:
aluminum, titanium, beryllium, magnesium

metale lekkie i ich stopy: aluminium, tytan, beryl, magnez

- **Stopy aluminium**

- stopy do obróbki plastycznej**

zawierają zwykle do około 5% pierwiastków stopowych; Cu,Mg,Mn, niekiedy: Si,Zn,Ni,Cr,Ti,Li

Część stopów jest poddawana obróbce cieplnej –utwardzaniu dyspersyjnemu /oznaczenie np.EN AW-AlCu5,5MgMn;
EN AW-AlMg0,7Si

- stopy odlewnicze**

zawierają duże stężenia dodatków od 5 do 25%;
Si,Cu,Mg,Zn,Ni w różnych zestawieniach /oznaczenie np.
EN AC-AlSi5Cu3Mn

Materiały metalowe

Spośród metali lekkich (o gęstości $\leq 4,5 \text{ g/cm}^3$) jako materiały konstrukcyjne stosowane są: aluminium, tytan i magnez, lecz ze względu na ich niewystarczające właściwości, głównie mechaniczne, dopiero poprzez stopienie z innymi pierwiastkami tworzą materiały o ogromnym znaczeniu konstrukcyjnym, którymi są:

- Stop aluminium,
- Stop tytanu,
- Stop magnezu.

metale lekkie i ich stopy: aluminium, tytan, beryl, magnez

- Stopy aluminium**

- stopy do obróbki plastycznej**

zawierają zwykle do około 5% pierwiastków stopowych; Cu,Mg,Mn, niekiedy: Si,Zn,Ni,Cr,Ti,Li

Część stopów jest poddawana obróbce cieplnej –utwardzaniu dyspersyjnemu /oznaczenie np.EN AW-AlCu5,5MgMn; EN AW-AlMg0,7Si

- stopy odlewnicze**

zawierają duże stężenia dodatków od 5 do 25%; Si,Cu,Mg,Zn,Ni w różnych zestawieniach /oznaczenie np. EN AC-AlSi5Cu3Mn

Stopy aluminium z krzemem

Odlewnicze – siluminy 2 – 30%Si (najczęściej 5-13,5%)

zastosowanie: żarowytrzymałe, tłoki silników spalinowych, głowice silników, pracujące w wodzie morskiej elementy

Przerabiane plastycznie – do 2%Si

zastosowanie: elementy konstrukcyjne samolotów i pojazdów mechanicznych, elementy głębokotłoczne, kute

Stopy aluminium z magnezem

Odlewnicze; 2,5 – 10,5%Mg oraz: Si,Mn,Fe,Pb,Ti; odporne na korozję, mała gęstość; odlewy o dużej odporności na korozję, silnie obciążone elementy narażone na uderzenia

Przerabiane plastycznie; 0,4 – 5,6%Mg oraz: Si,Mn,Fe,Pb,Cr; hydronalie; odporne na korozję, spawalne, podatne do głębokiego tłoczenia /puszki/

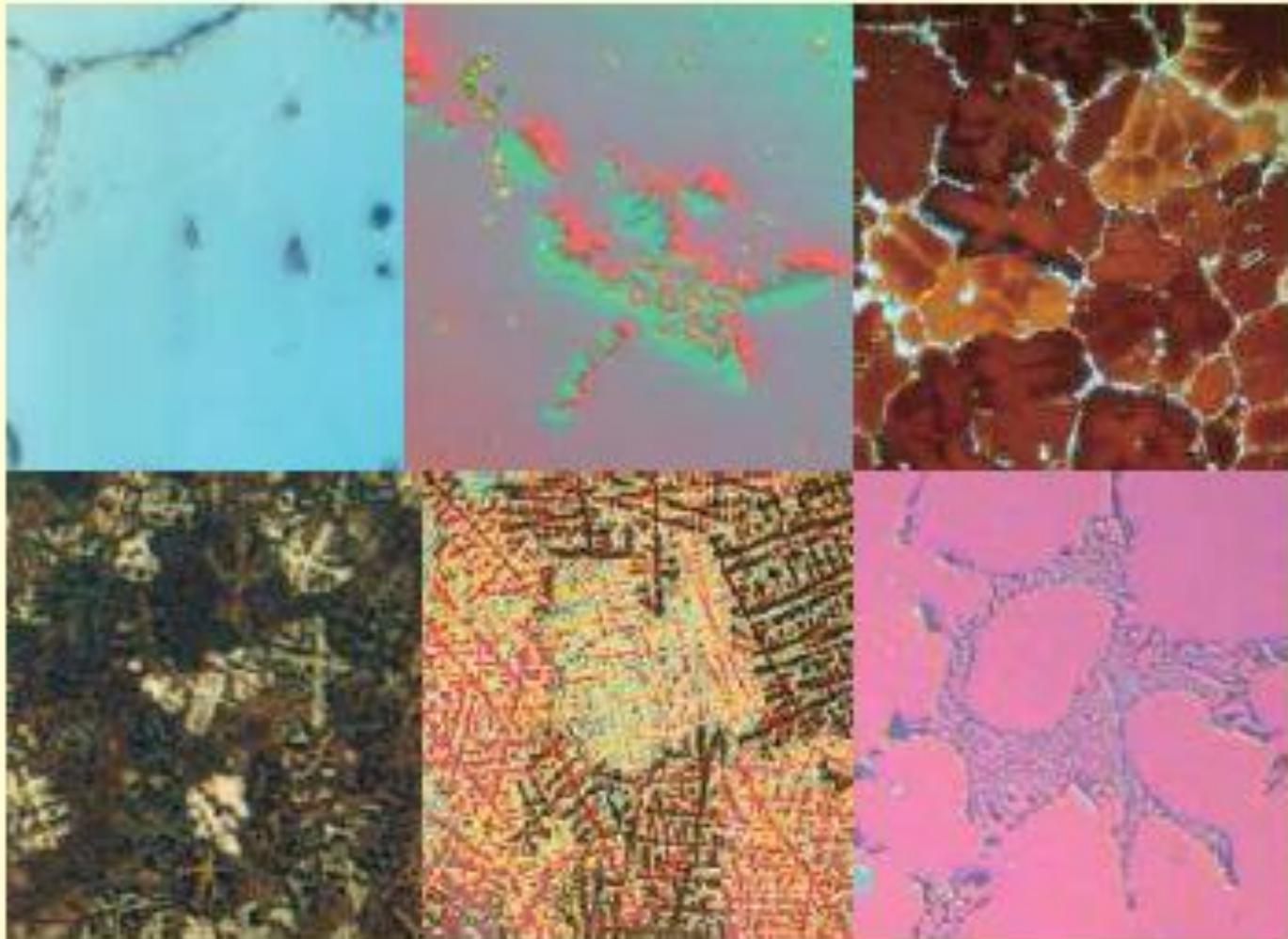
- Stopy aluminium z cynkiem /0,8-8,4%Zn/
- Stopy aluminium z manganem /1.0-1,5%Mn/
- Stopy aluminium z litem /1,9-2,7%Li/
- Spoiwa do lutowania twardego stopów aluminium; zawierają: Si (5,3%) , oraz Mg,Cu,Fe,Mn,Zn,Ti

Materiały metalowe

Stopy aluminium są doskonałym materiałem konstrukcyjnym ze względu na:

- Małą gęstość ok. $2,8\text{g/cm}^3$, stanowiącą ok. 1/3 gęstości stali,
- Wysoką wytrzymałość względową, czyli stosunek wytrzymałości na rozciąganie do gęstości,
- Wysoką odporność na korozję,
- Wysoką przewodność elektryczną i cieplną,
- Łatwość obróbki mechanicznej,
- Niezdolność do iskrzenia i niepalność.

Stopy aluminium

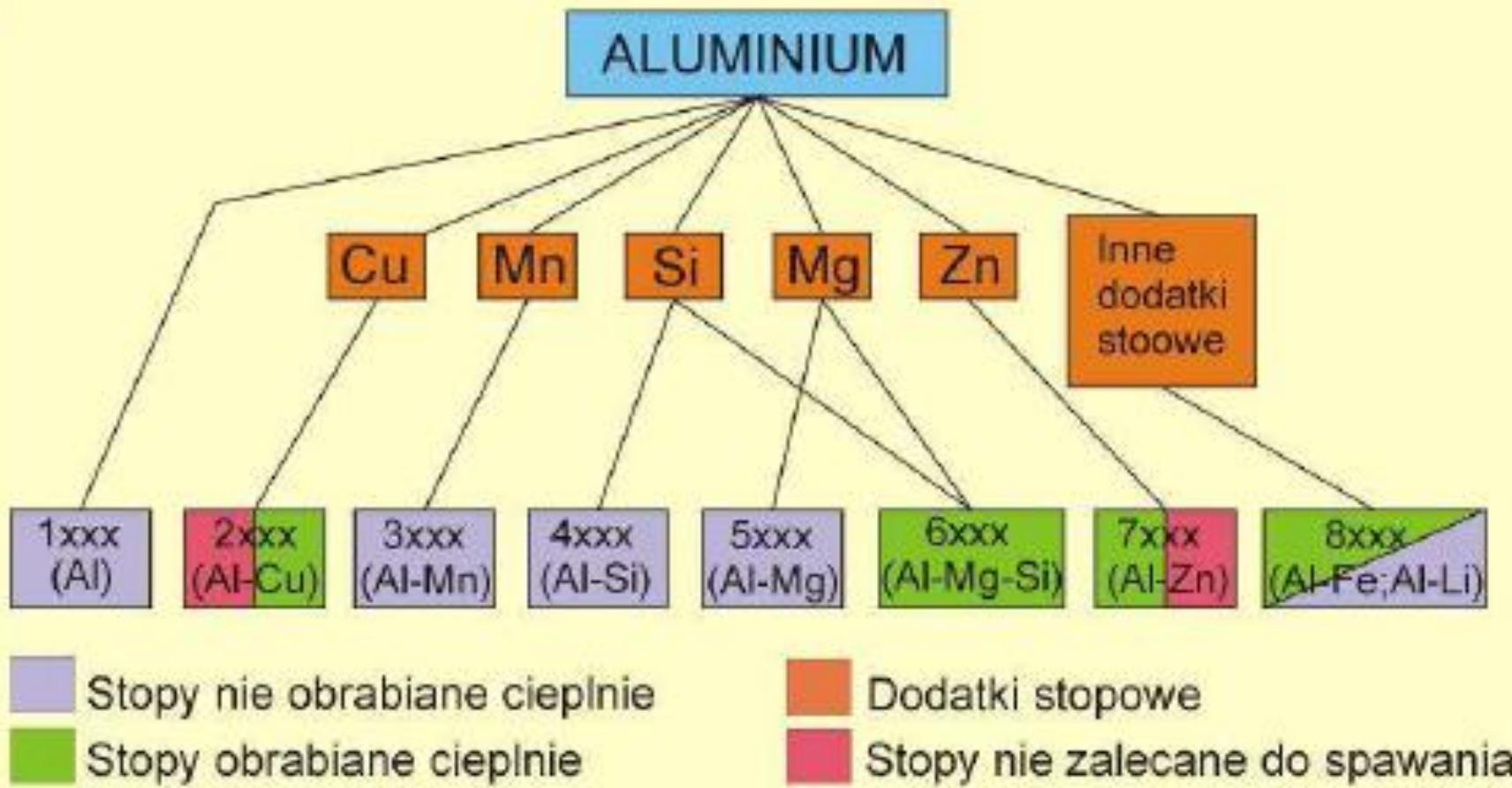


Klasyfikacja stopów aluminium

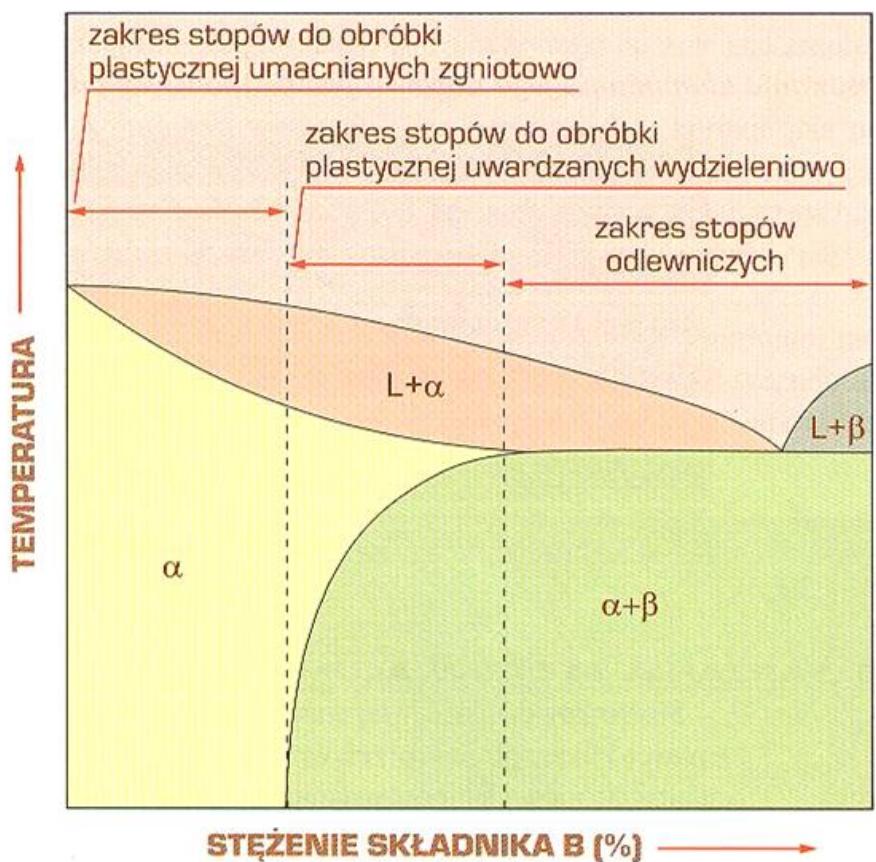
W zależności od sposobu wytwarzania stopy Al można podzielić na:

- Stopy aluminium do obróbki plastycznej - stężenie pierwiastków stopowych do 5%, głównie Cu, Mg, Mn, Zn, a także Si, Cr, Ti ,Li.
- Odlewnicze stopy aluminium - stężenie pierwiastków stopowych od 5 do 25%, głównie Si, Cu, Mg, Zn i Ni. W większości są stopami wieloskładnikowymi.

Podział stopów aluminium według głównego pierwiastka stopowego (oznaczenia dla stopów do obróbki plastycznej)

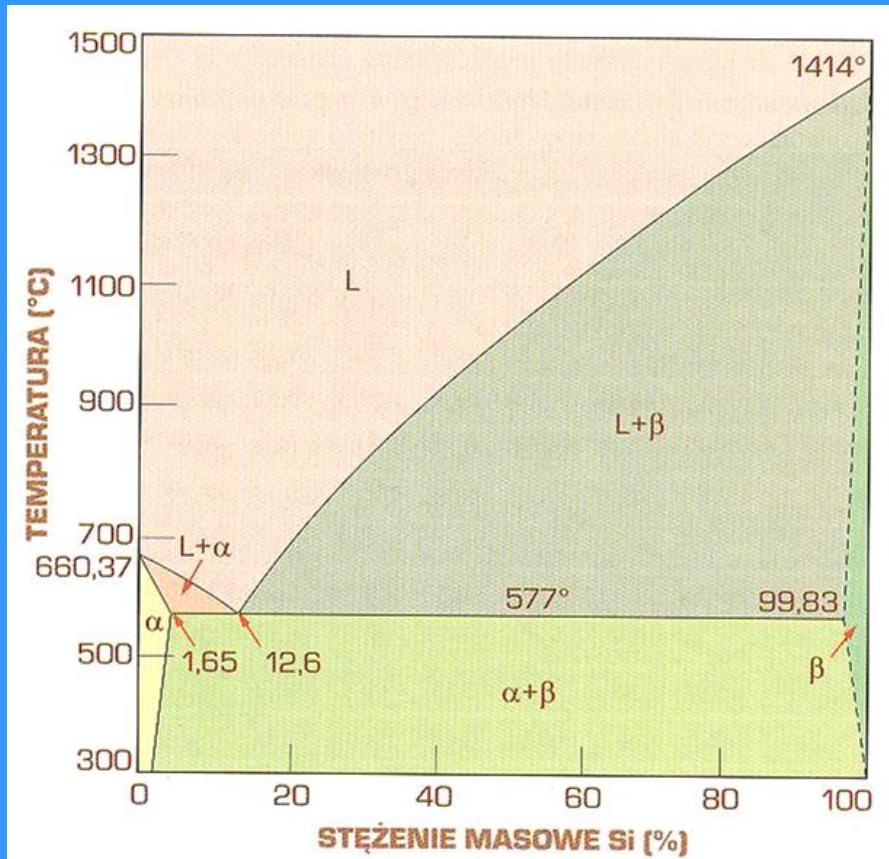


(Dobrz.4.4)



Fragment typowego wykresu równowagi stopów Al z zaznaczeniem zakresów stężenia stopów do obróbki plastycznej, umacnianych zgniotowo i utwardzanych wydzieleniowo oraz stopów odlewniczych

(Dobrz.4.5)



Wykres równowagi Al-Si (wg L.A. Willeya)

Stopy aluminium z krzemem

Odlewnicze – siluminy 2 – 30%Si (najczęściej 5-13,5%)

zastosowanie: żarowytrzymałe, tłoki silników spalinowych, głowice silników, pracujące w wodzie morskiej elementy

Przerabiane plastycznie – do 2%Si

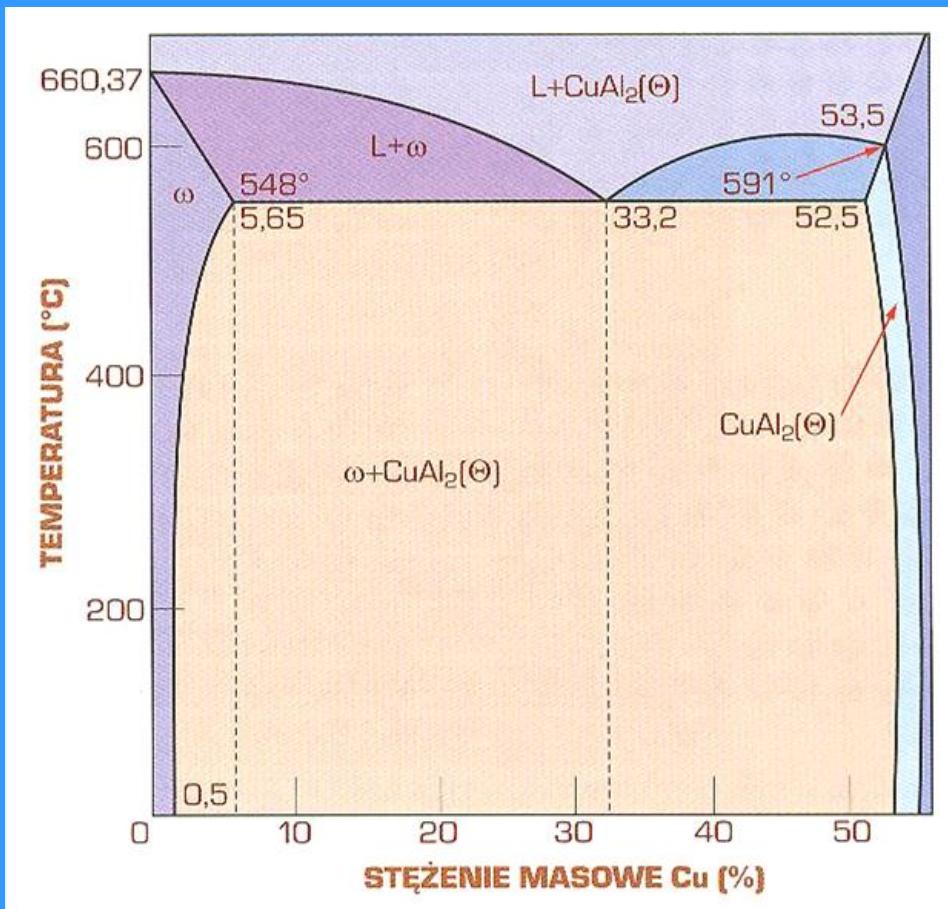
zastosowanie: elementy konstrukcyjne samolotów i pojazdów mechanicznych, elementy głębokotłoczne, kute

Stopy aluminium z magnezem

Odlewnicze; 2,5 – 10,5%Mg oraz: Si,Mn,Fe,Pb,Ti; odporne na korozję, mała gęstość; odlewy o dużej odporności na korozję, silnie obciążone elementy narażone na uderzenia

Przerabiane plastycznie; 0,4 – 5,6%Mg oraz: Si,Mn,Fe,Pb,Cr; hydronalie; odporne na korozję, spawalne, podatne do głębokiego tłoczenia /puszki/

Stopy aluminium z miedzią (Dobrz.4.9)



Fragment wykresu równowagi Al-Cu
(wg L.A. Willeya)

Durale miedziowe: 4,2-6,8%Cu,
oraz Mg, Mn, Si, Ni, Ti, Zr, Pb, Li

- Stopy aluminium z cynkiem /0,8-8,4%Zn/
- Stopy aluminium z manganem /1.0-1,5%Mn/
- Stopy aluminium z litem /1,9-2,7%Li/
- Spoiwa do lutowania twardego stopów aluminium; zawierają: Si (5,3%) , oraz Mg,Cu,Fe,Mn,Zn,Ti

Tytan i jego stopy

Odmiany alotropowe: Ti α heksagonalny do 882,5°C

Ti β regularny, wysokotemperaturowy > 882,5°C

Dodatki stopowe: Al,Sn,V,Mo,Cr,Cu,Zr,Si

Stopy jednofazowe α /Al,Sn/

Stopy dwufazowe $\alpha + \beta$

Stopy jednofazowe β /V,Mo,Cr,Cu/

Beryl i jego stopy

Struktura heksagonalna A3 <1250° C

Regularna A2 >1250° C; gęstość 1,848 g/cm³

Zastosowanie: w technice lotniczej i kosmicznej

Dodatki stopowe: 24-43% Al, Mg, do 60% Ag

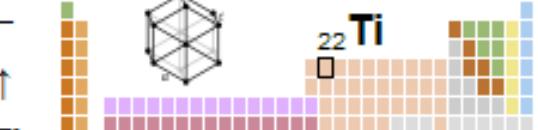
Zastosowanie: w stopach żelaza FeNi20Cr15Mo7Be0,6 – narzędzia chirurgiczne;
z miedzią –brązy berylowe; nie iskrzą, w kopalniach

Tytan (pierwiastek) [edytuj]

 Ten artykuł dotyczy pierwiastka chemicznego. Zobacz też: inne znaczenia tego wyrazu.

Tytan (**Ti**, łac. *titanium*) – pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych w układzie okresowym o liczbie atomowej 22.

Jest lekki, ma wysoką wytrzymałość mechaniczną, odporny na korozję (w tym również wody morskiej i chloru), metal o szarawym kolorze. Tytan jest dodawany jako dodatek stopowy do żelaza, aluminium, wanadu, molibdenu i innych. Stopy tytanu są wykorzystywane w przemyśle lotniczym (silniki odrzutowe, promy kosmiczne), militarnym, procesach metalurgicznych, motoryzacyjnym, medycznym (protezy dentystyczne, ortopedyczne klamry), sportów ekstremalnych i innych^[4]. Został odkryty w Wielkiej Brytanii przez Williama Gregora w 1791. Nazwę pochodzącą od bóstw z mitologii greckiej zawdzięcza Martinowi Heinrichowi Klaprothowi.

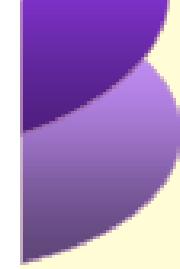
Tytan	
skand ←	tytan → wanad
-	 
↑	
Ti	...
↓	Zr
Wygląd	
srebrzystobiały	
	

Ogólne informacje	
Nazwa, symbol, I.a.	tytan, Ti, 22 (łac. <i>titanium</i>)
Grupa, okres, blok	4, 4, d
Stopień utlenienia	III, IV
Właściwości metaliczne	metal przejściowy
Właściwości tlenków	amfoteryczne
Masa atomowa	47,867(1) ^{[a][2]} u
Stan skupienia	stały
Gęstość	4507 kg/m ³
Temperatura topnienia	1668 °C
Temperatura wrzenia	3287 °C

Występuje w skorupie ziemskiej w ilościach rzędu 0,61%, w postaci minerałów: ilmenitu, rutylu i tytanitu, które są szeroko rozpowszechnione na całej Ziemi^[4]. Metaliczny tytan otrzymujemy przez przerób rud w procesie Krolla^[5]. Jego najbardziej rozpowszechniony związek – dwutlenek tytanu znajduje zastosowanie w produkcji białych pigmentów^[6]. Inne związki zawierające tytan to czterochlorek tytanu używany do zasłon dymnych oraz jako katalizator i trójchlorek tytanu, który znajduje zastosowanie jako katalizator w produkcji polipropylenu^[4].

Dwie najbardziej użyteczne właściwości tytanu to jego odporność na korozję oraz najwyższy stosunek wytrzymałości mechanicznej do jego ciężaru^[7]. Znane są dwie odmiany alotropowe pierwiastka^[8]. Posiada pięć trwałych izotopów o masach atomowych od 46 do 50^[9]. Właściwości fizykochemiczne tytanu są podobne do cyrkonu.

Widmo emisyjne tytanu	
Ogólne informacje	
Nazwa, symbol, l.a.	tytan, Ti, 22 (łac. <i>titanium</i>)
Grupa, okres, blok	4, 4, d
Stopień utlenienia	III, IV
Właściwości metaliczne	metal przejściowy
Właściwości tlenków	amfoteryczne
Masa atomowa	47,867(1) ^{[a][2]} u
Stan skupienia	stały



Metody otrzymywania tytanu

Główne metody otrzymywania tytanu to:

- Redukcja czterochlorku tytanu magnezem,
- Redukcja czterochlorku tytanu sodem,
- Redukcja dwutlenku tytanu magnezem, aluminium lub wapniem,
- Metoda jodkowa,
- Metoda elektrolityczna,
- Metalurgia proszków.

Redukcja czterochlorku tytanu magnezem, nazywana metodą W. J. Krolla jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania tytanu, polegającą na redukcji $TiCl_4$ magnezem w obecności gazu szlachetnego (najczęściej argonu) w temperaturze w zakresie od 850 do 900°C. W ten sposób otrzymywana jest tzw. gąbka tytanowa, czyli tytan w postaci gąbczastej. Następnym etapem jest przetopienie gąbki tytanowej na lity tytan w postaci wlewków.

Wadą tej metody jest:

- Zwiększona zawartość wodoru po wysuszeniu gąbki tytanowej.

Zaletą:

- Zadowalająca jakość produktu.

Tytan i jego stopy

	Al	Ti	Cu	Ni
liczba at.	13	22	29	28
struktura kryst.	A1	$\alpha\text{A3}/\beta\text{A2}$	A1	A1
$\rho, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2700	4500	8930	8900
$T_t, ^\circ\text{C}$	660	1668	1085	1453
$\alpha, 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$	18	8,4	26	13,3
$\lambda, \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	247	11,4	398	82,9
$\mu, \text{n}\Omega\cdot\text{m}$	28,2	420	16,7	68,4
E, GPa	78	115(α)	125	207
R_m, MPa	45	235	209	317
$R_{0,2}, \text{MPa}$	10	140	33	59
$A, \%$	50	54	60	30

Tytan i jego stopy

Odmiany alotropowe: Ti α heksagonalny do 882,5°C

Ti β regularny, wysokotemperaturowy > 882,5°C

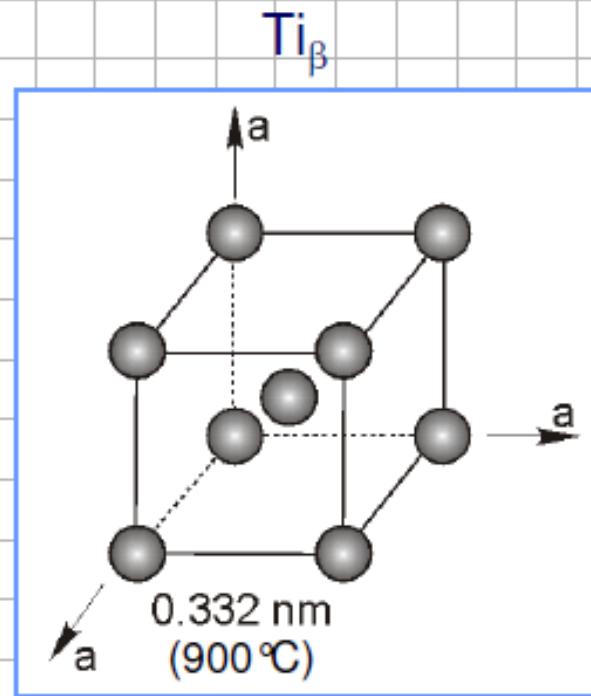
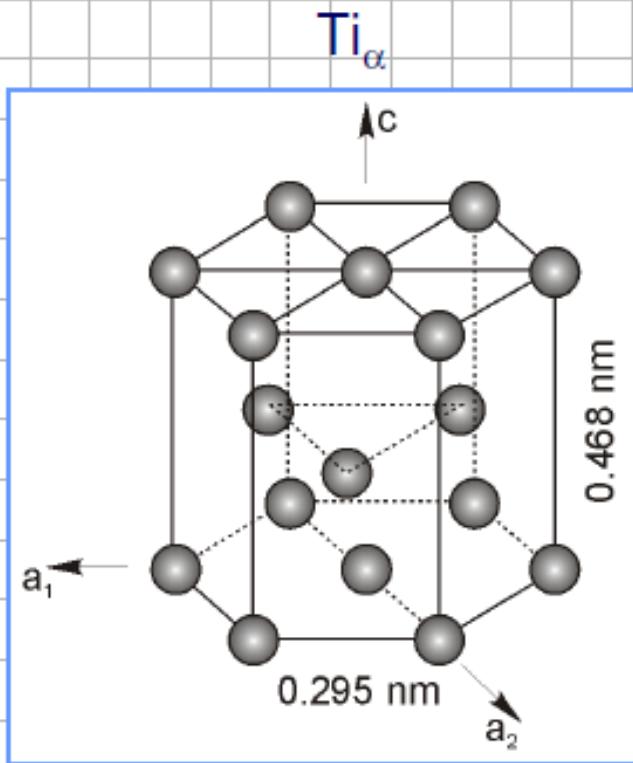
Dodatki stopowe: Al,Sn,V,Mo,Cr,Cu,Zr,Si

Stopy tytanu:

- Stopy jednofazowe α /Al,Sn/
- Stopy dwufazowe $\alpha + \beta$
- Stopy jednofazowe β /V,Mo,Cr,Cu/

Stopy tytanu

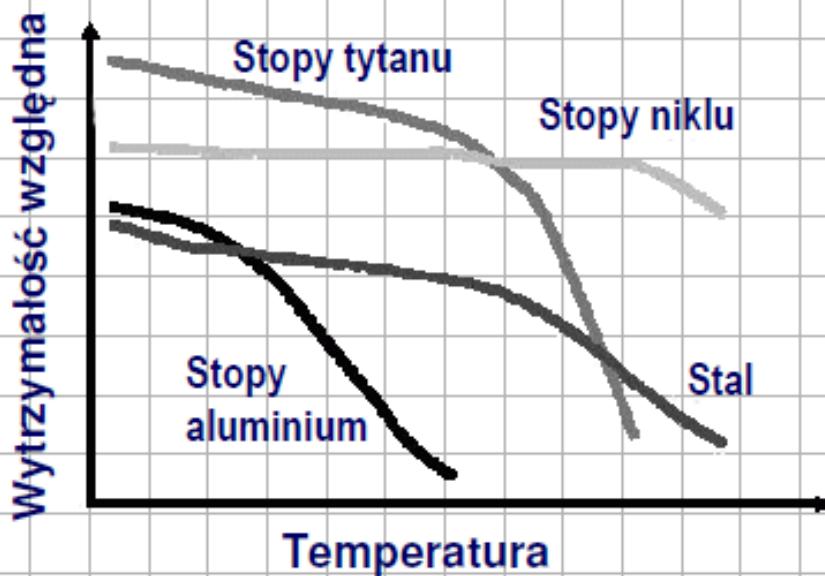
⇒ temperatura przemiany $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$ – 882,5 °C



$$c/a = 1,587$$

Stopy tytanu

- ⇒ podstawowe właściwości tytanu i jego stopów decydujące o ich zastosowaniu to:
 - duża wytrzymałość względna,
 - duża odporność na korozję;
- ⇒ metaliczny tytan jest drogi ze względu na duże zużycie energii i surowców w procesie otrzymywania;



Fazy w stopach tytanu

⇒ faza α :

→ roztwór stały międzymiędzywęzłowy (O, N, C) lub różnowęzłowy (Al) dodatków stopowych w tytanie α

⇒ Aluminium:

→ poprawia stabilność cieplną i zmniejsza gęstość stopu
→ zawartość w przemysłowych, dwufazowych stopach tytanu – 1,6-7,5%; większa zawartość aluminium prowadzi do wydzielania uporządkowanej fazy międzymetalicznej α_2 (Ti_3Al) utrudniającej lub uniemożliwiającej przeróbkę plastyczną;

⇒ faza β :

→ roztwór stały międzymiędzywęzłowy (H) lub różnowęzłowy dodatków stopowych w tytanie β

Fazy w stopach tytanu

⇒ faza martenzytyczna α' :

→ przesycony roztwór stałych pierwiastków w tytanie α

⇒ powstaje:

→ podczas szybkiego chłodzenia z temperatury zakresu stabilności fazy β

→ w wyniku odkształcenia plastycznego

⇒ przemiana $\beta \rightarrow \alpha'$ - podobna do przemiany martenzytycznej w stali

⇒ faza α' różni się od martenzytu w stali – jest przesyconym rozworem różnowęzłowym (w stali – międzywęzłowy) dlatego powoduje mały efekt umocnienia (w porównaniu z umocnieniem stali w wyniku przemiany austenit \rightarrow martenzyt)

Pierwiastki stopowe

⇒ stabilizujące fazę α :

→ Al stosowany najczęściej oraz pierwiastki międzywęzłowe O, N, C,

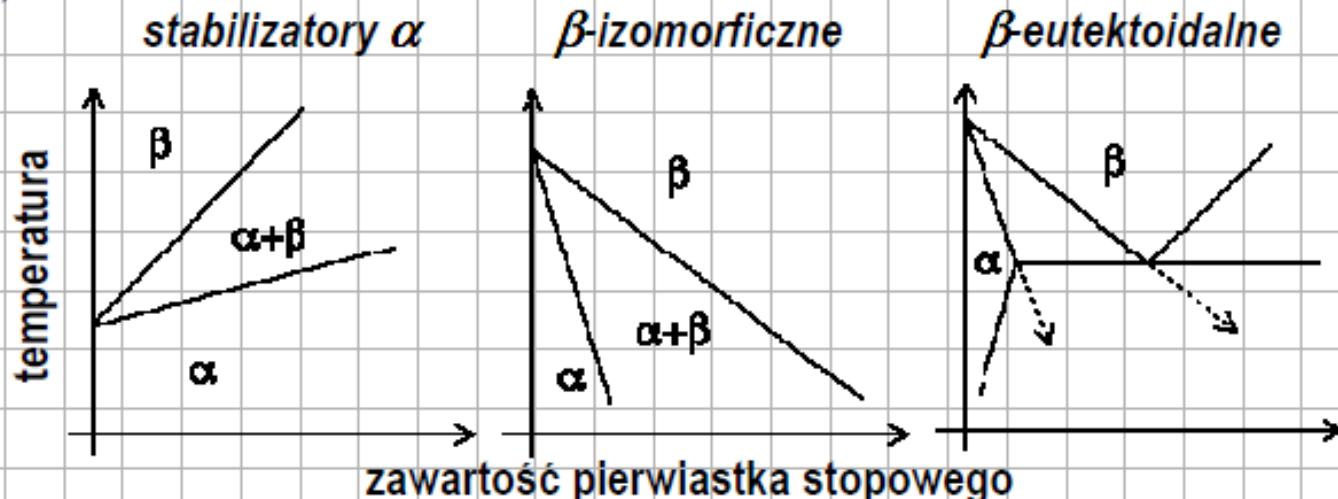
⇒ stabilizujące fazę β :

→ β -izomorficzne: Mo, V, Ta, Nb,

→ β -eutektoidalne: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H;

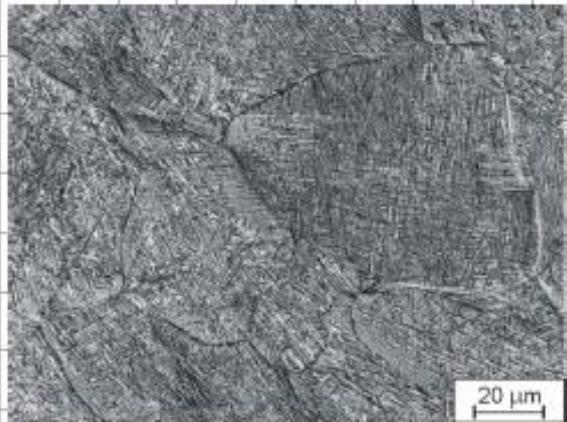
⇒ neutralne:

→ Sn, Zr



Fazy w stopach tytanu

- ⇒ faza martenzytyczna α'' :
 - przesycony roztwór stałych pierwiastków w tytanie α (struktura krystaliczna układu rombowego)
- ⇒ budowa: płytka (iglasta) – charakteryzuje je większa dyspersja w porównaniu z płytami fazy α'
- ⇒ podobna morfologia ziarn faz α' i α'' oraz ciągła zmiana stężenia pierwiastków w obu fazach powodują, że często obie fazy rozpatruje się jako jedną fazę martenzytyczną $\alpha'(\alpha'')$.



Budowa fazowa stopów tytanu

- ⇒ **stopy α (i pseudo-α)** – tytan techniczny oraz stopy z pierwiastkami neutralnymi lub stabilizującymi fazę α,
np.: **Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si;**
- ⇒ **stopy α+β** – udział fazy β w temperaturze pokojowej wynosi od 5 do 40%,
np.: **Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Mo-2Cr, Ti-6Al-6Mo-4Zr-2Sn;**
- ⇒ **stopy β (i pseudo-β),**
np.: **Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-13V-11Cr-3Al;**
- ⇒ maksymalna temperatura stosowania:
450 °C – stopy α+β,
600 °C – stopy α i pseudo-α

Właściwości stopów tytanu

stopy α

stopy $\alpha+\beta$

stopy β

gęstość

ciągliwość

wytrzymałość w temp. pok.

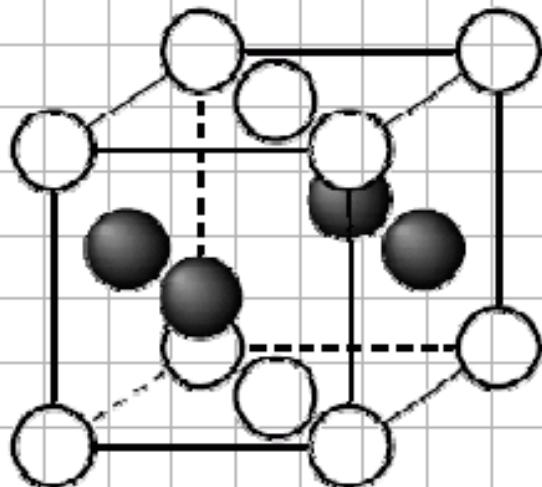
odporność na pełzanie

odporność na korozję

odporność na utlenianie

spawalność

odkształcalność na zimno



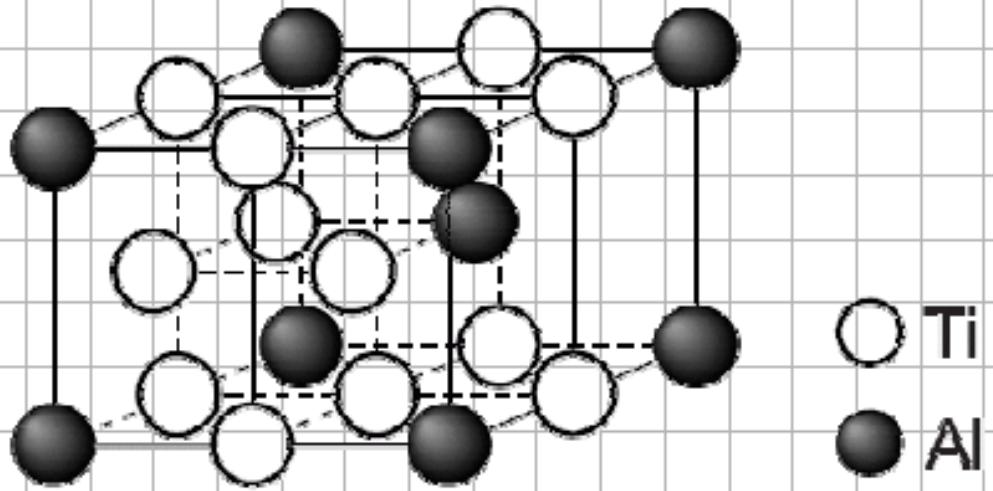
TiAl

γ

układ tetragonalny

$a=0,4005\text{nm}$

$c=0,4070\text{nm}$



Ti_3Al

α_2

układ heksagonalny

$a=0,5782\text{nm}$

$c=0,4629\text{nm}$

○ Ti
● Al

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych

⇒ **zalety** (w porównaniu do tradycyjnych stopów Ti):

- mniejsza gęstość,
- większa wytrzymałość na pełzanie,
- większa odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze;

⇒ **wady:**

- mniejsza ciągliwość w temperaturze pokojowej,
- mniejsza odporność na pękanie,
- problemy technologiczne;

Zastosowanie stopów tytanu

⇒ przemysł lotniczy,

	EUR	USA	JAP
→ silniki	37%	42%	
→ płatowce	33%	38%	
→ przemysł	30%	20%	90%



Zastosowanie stopów tytanu



⇒ Lockheed SR-71 Blackbird – 93% masy płatowca
(gł. stop **B120VCA – Ti-13V-11Cr-3Al**)

Magnez i jego stopy

Struktura heksagonalna A3; gęstość 1,738 g/cm³

Dodatki stopowe: Al /3-11%/,

oraz: Zn /do 5%, Mn /do 0,5%/: elektron Mg3-10Al1-3ZnMn

Magnesium alloys are mixtures of magnesium with other metals (called an alloy), often aluminum, zinc, manganese, silicon, copper, rare earths and zirconium. Magnesium is the lightest structural metal. Magnesium alloys have a hexagonal lattice structure, which affects the fundamental properties of these alloys. Plastic deformation of the hexagonal lattice is more complicated than in cubic latticed metals like aluminium, copper and steel; therefore, magnesium alloys are typically used as cast alloys, but research of wrought alloys has been more extensive since 2003. Cast magnesium alloys are used for many components of modern automobiles have been used in some high-performance vehicles; die-cast magnesium is also used for camera bodies and components in lenses

Stopy magnezu są doskonałym materiałem konstrukcyjnym ze względu na:

- Bardzo małą gęstość (ok. 1,8 g/cm³),
- Dobrą wytrzymałość (R_m do 360 MPa) i sztywność w pokojowej jak i podwyższonej temperaturze,
- Dobrą odporność na korozję,
- Znakomitą stabilność wymiarową,
- Wysoką odporność na wstrząsy i uderzenia,
- Dobrą zdolność tłumienia drgań i niską bezwładność,
- Dobrą obrabialność skrawaniem,
- Łatwość spawania.

Wpływ pierwiastków stopowych na własności stopów magnezu

Głównymi pierwiastkami stopowymi w stopach magnezu są:

- Aluminium,
- Cynk,
- Mangan,
- a także czasami krzem, lit, cer, cyrkon i metale ziem rzadkich.



Materiały metalowe

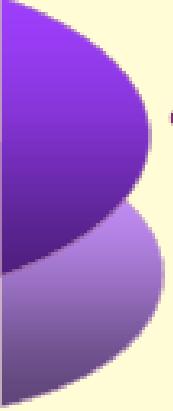
Podsumowanie

Stopy aluminium:

- Mała gęstość ($2,8 \text{ g/cm}^3$), a zarazem wysoka wytrzymałość względna,
- Wysoka odporność na korozję,
- Doskonała obrabialność.



Stopy metali lekkich



Materiały metalowe

Podsumowanie

Stopy tytanu:

- Największa żarowytrzymałość (do 800°C),
- Największa wytrzymałość na rozciąganie dochodząca do 1800 MPa,
- Bardzo dobra odporność na korozję (odporność na większość agresywnych środowisk).



Materiały metalowe

Podsumowanie

Stopy magnezu:

- Najmniejsza gęstość wynosząca ok. $1,8 \text{ g/cm}^3$, a dochodząca nawet do $1,3 \text{ g/cm}^3$,
- Wysoka odporność na wstrząsy, uderzenia i wgniecenia, a także doskonałe zdolności tłumienia hałasu i drgań,
- Bardzo dobra stabilność wymiarowa.

Stopy metali lekkich

Metale ciężkie i ich stopy: miedź, cynk, ołów, cyna, nikiel, kobalt, cyrkon i hafn, kadm, ind i bizmut

Miedź i jej stopy

- z cynkiem **mosiądze** /2-39%Zn/ ;
nazywane tradycyjnie tombakami /5-20%Zn/;
niklem i cynkiem – nowe srebro /7-18%Ni; 19-29%Zn/

Z innymi pierwiastkami **brazy**: cynowe, aluminiowe, berylowe, krzemowe, manganowe

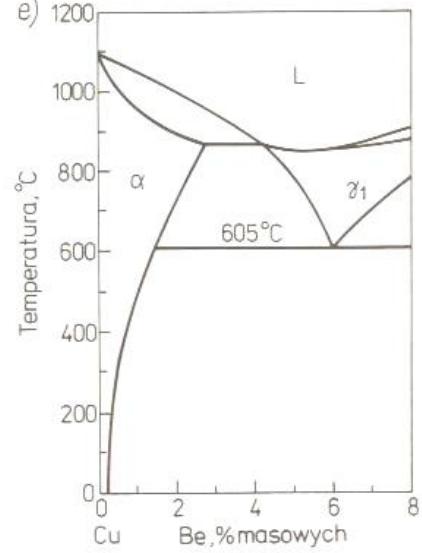
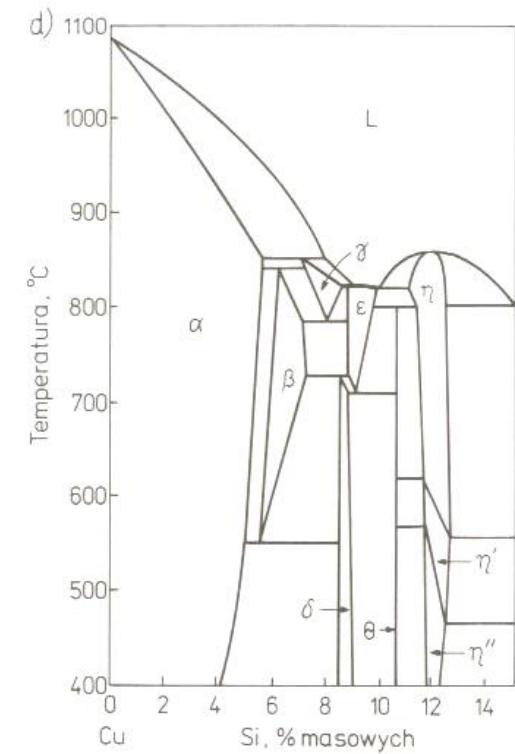
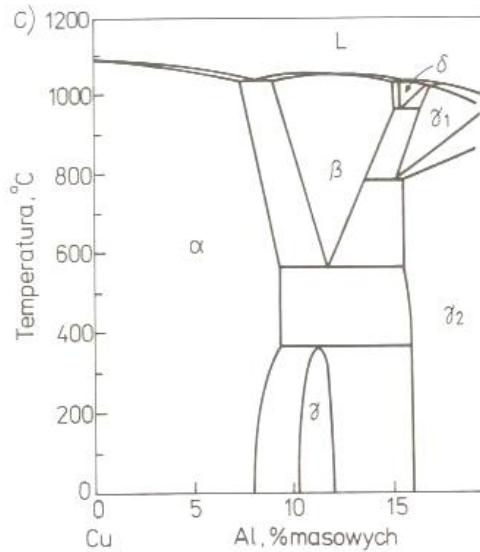
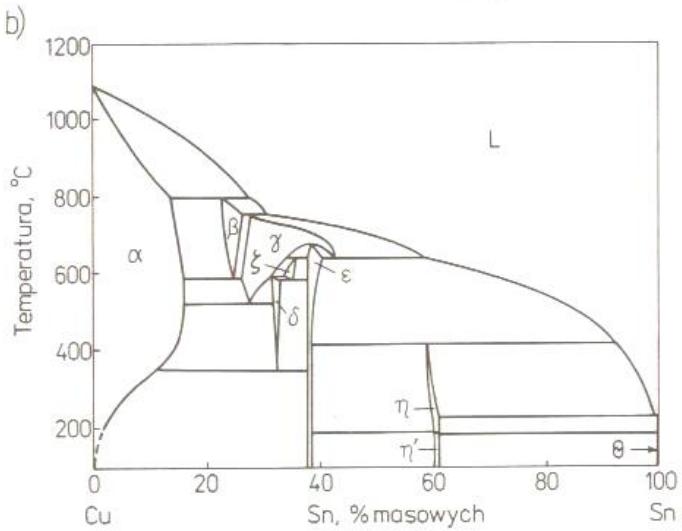
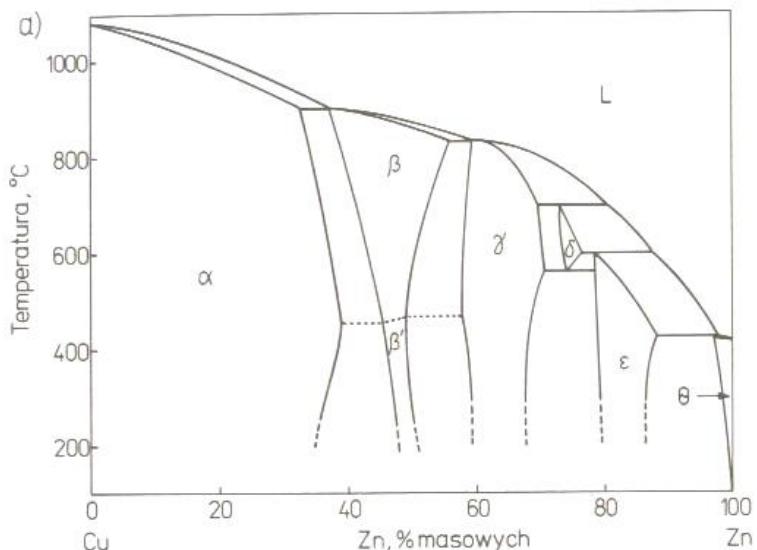
Społywa na bazie miedzi do lutowania twardego: zawierają Zn, Sn

Spiże – stopy z cyną/9-13%/ i cynkiem /1-9,5%/ npCuSn10-20PbZn

Stopy monetarne – Cu-Zn-Mn; Cu-Al-Ni; Cu-Ni; Ni-Cu; Ni-Cu-Al.

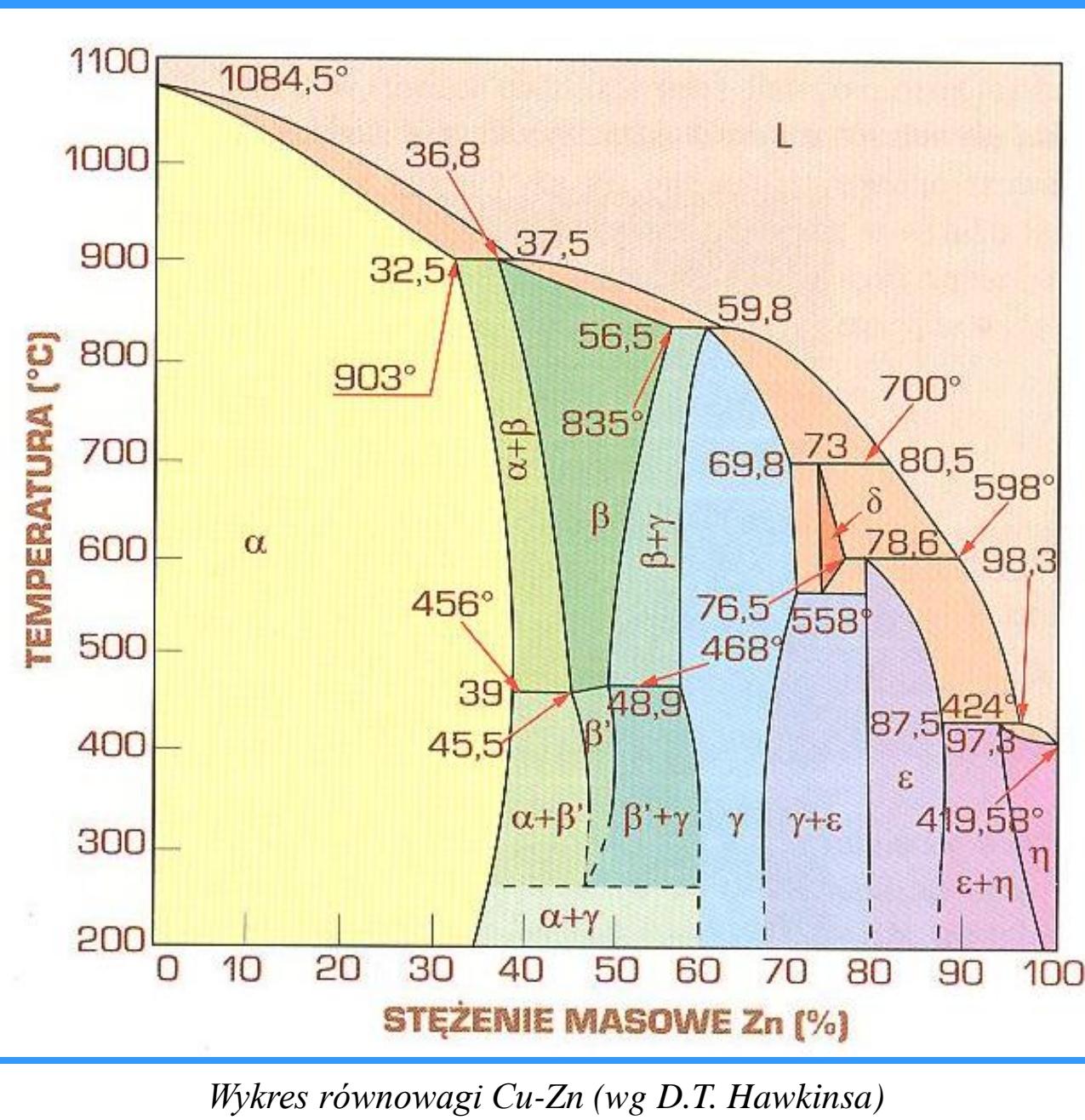
Miedzionikle – 40%Ni, 1-2%Si, Al, Fe lub Mn

(Blich.8.11)



Wykresy fazowe: a) Cu-Zn, b) Cu-Sn, c) Cu-Al, d) Cu-Si, e) Cu-Be

(Dobrz.4.23)



Cynk i jego stopy

techniczne stopy Zn-Al zwane znalami 3-30% Al

Ołów i cyna oraz ich stopy

Pb z dodatkami: Sb/0,1-10% / oraz Sn,As,Cd,Cu lub Te

Sn z dodatkami Sb/ok.2,5% / oraz Cu/do 2,5% /, Pb/do 10% /

Nikiel i jego stopy

Stopy konstrukcyjne

(monele 27-34%Cu, do 2% Mn, 3,7-4,2% Mg)

Stopy oporowe (chromel 10%Cr, alumel 2,5%Al i
2%Si, nichrom 15-20%Cr, kanthal 20-35%Cr; 4-7%Al;
3%Co; 0,1%C)

Stopy odporne na korozję, żarowytrzymałe i zaworowe

Kobalt i jego stopy

Zastosowanie **kobaltu**: odporne na korozję powłoki, w produkcji węglików spiekanych jako lepiszcze, dodatek stopowy w stalach szybkotnących, stopach magnezu hafn oraz ich stopy

Cyrkon i hafn oraz ich stopy

Zastosowanie **cyrkonu**, związane wychwytywaniem termicznych neutronów, osłony prętów uranowego paliwa nuklearnego;

Zastosowanie **hafnu** oraz stopach żarowytrzymały
Cyrkon i jako materiał prętów kontrolnych w reaktorach okrętów z napędem nuklearnym

Kadm i jego stopy

Właściwości chemiczne zbliżone do cynku; tworzy warstwę ochronną tlenków (ochrona w środowisku alkalicznym)

Główne dodatek stopowy; w stopach Zn jako spoiwa z Ag i Cu; stopy Ag-Cd i Au-Cd wykazują wykazują efekt pamięci kształtu

Ind i bizmut oraz ich stopy

Tworzą stopy niskotopliwe, kosmetyki, Bi-Sr-Ca-Cu-O nadprzewodniki wysokotemperaturowe, w technice półprzewodnikowej, diody laserowe, baterie słoneczne

Beryl i jego stopy

Struktura heksagonalna A3 <1250⁰ C

Regularna A2 >1250⁰ C; gęstość 1,848 g/cm³

Zastosowanie: w technice lotniczej i kosmicznej

Dodatki stopowe: 24-43% Al, Mg, do 60% Ag

Zastosowanie: w stopach żelaza

FeNi20Cr15Mo7Be0,6 – narzędzia chirurgiczne;
z miedzią – brązy berylowe; nie iskrzą, w kopalniach

Stopy różne – użytkowe

Monele Ni-Cu (ok.20-40% Cu)

Nadstopy (superstopy) Ni

Ni-Cr-Fe

Ni-Mo-Fe-Cr-Co

Ni-Cr-Nb-Ti-Al

Nadstopy (superstopy) Fe-Ni

Ni-Fe-Cr-Mo-Ti-Al.

Nadstopy (superstopy) Co

Co-Cr-W-Ni

metale trudnotopliwe: niob, tantal, molibden, wolfram, ren

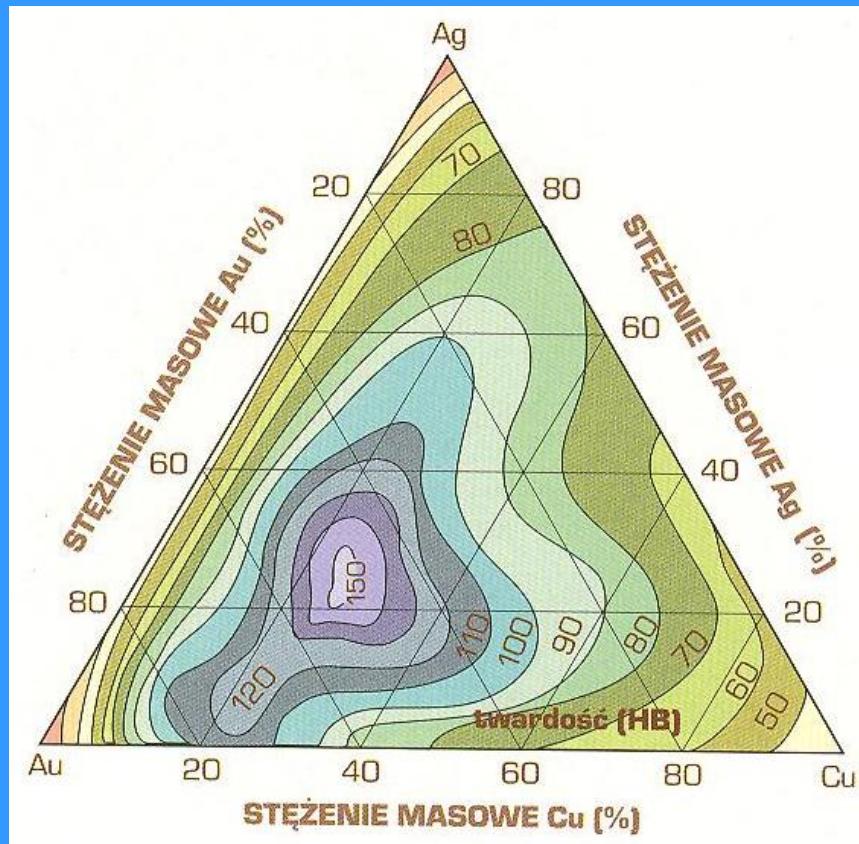
Temp. topnienia: Nb(2464°C); Ta(2996°C);
Mo(2610°C); W(3410°C); Nb(2464°C);
Re(3180°C);

Właściwości: duża wytrzymałość na rozciąganie,
duża twardość, wysoka odporność na korozję,
duża żarowytrzymałość przy braku odporności na
utlenianie

Zastosowanie: węgliki spiekane, dodatek stopowy

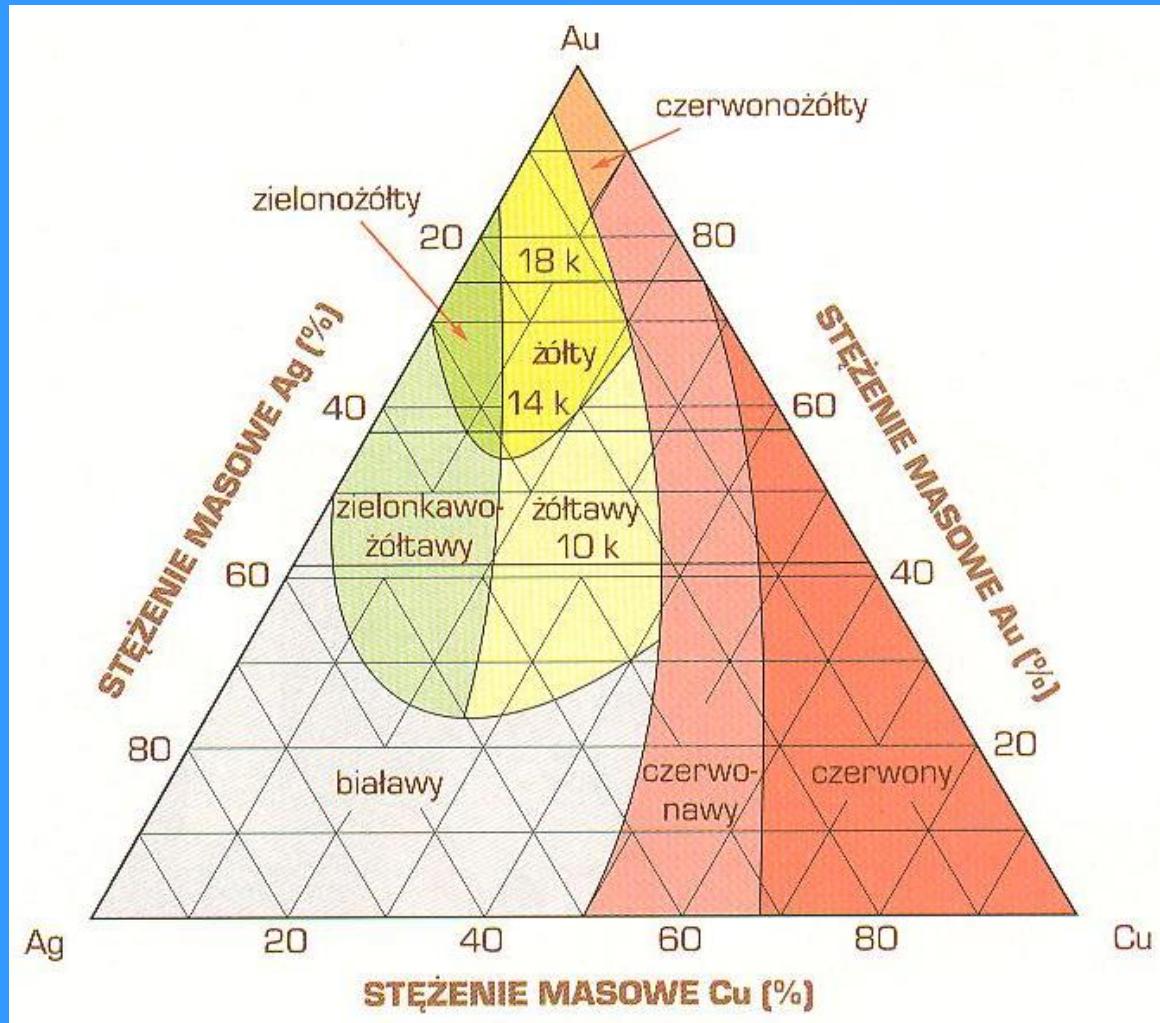
**metale szlachetne: złoto, srebro, platyna, oraz
inne platynowce: ruten, rod, pallad, osm, iryd**

**Główne zastosowanie: elektronika i elektrotechnika oraz
Au, Ag i Pt – stopy jubilerskie (Dobrz.4.52)**



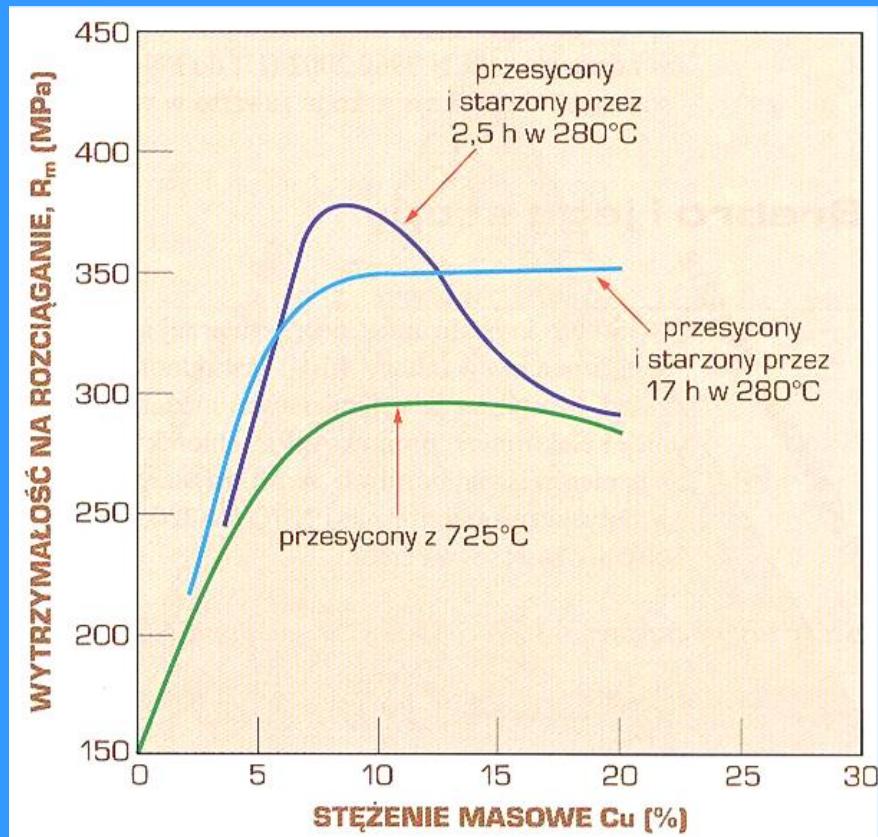
*Zależność twardości stopów Au-Ag-Cu
w stanie wyżarzonym od ich składu
chemicznego (wg K. Wesołowskiego)*

(Dobrz.4.51)



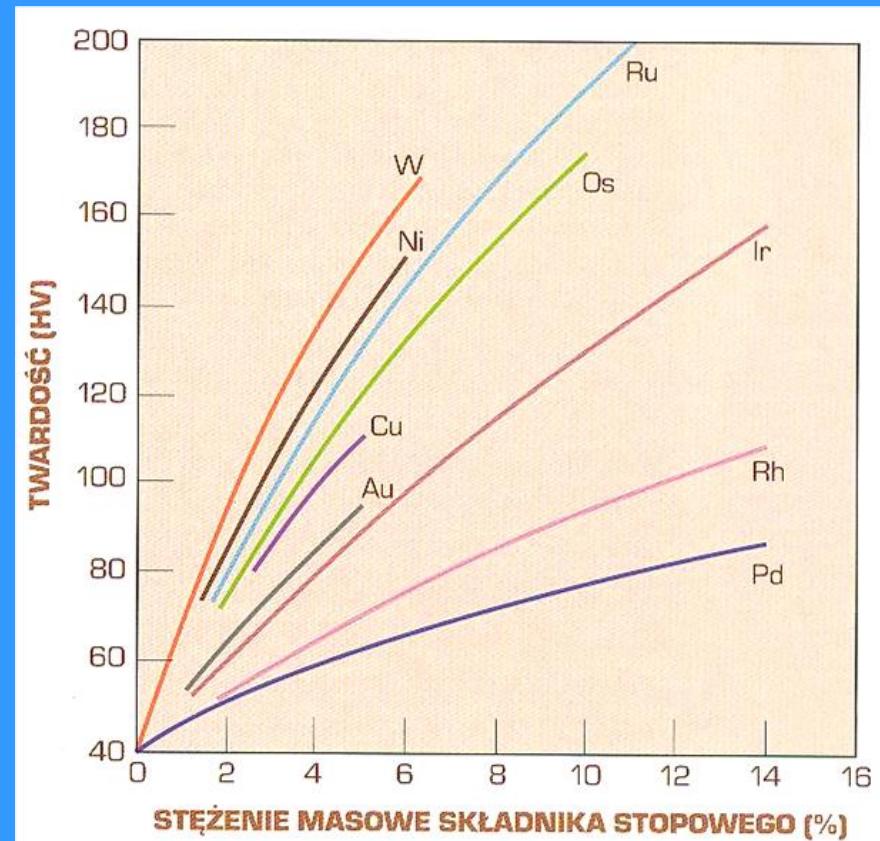
Wpływ składu chemicznego trójskładnikowych stopów Au-Ag-Cu na ich kolor (wg A.R. Robertsona)

(Dobrz.4.56)



Wpływ miedzi na wytrzymałość na rozciąganie stopów Ag-Cu po przesycaniu oraz po utwardzaniu wydzieleniowym (opracowano wg C.D. Coxe'a, A.S. Mc Donald'a i G.H. Sistare'a, Jra)

(Dobrz.4.59)



Wpływ dodatków stopowych na twardość stopów platyny (wg A.R. Robertsona)

Stopy	Próba	Cecha ¹⁾	Stopy	Próba	Cecha ¹⁾
złota	960		srebra	925	
	750			875	
	585			830	
	500			800	
	375			— (cecha dodatkowa)	
	333			950	
palladu	— (cecha dodatkowa)		platyny	— (cecha dodatkowa)	
	850			platyna 950	
	500			złoto 916	
wszystkie	(cecha dodatkowa)		dentystyczne	złoto 833	
	inne cechy			złoto 750	
	główna			pallad 333	
	pomocnicza			złoto i pallad 302	
	znaki probiercze				
metal	do kasowania				

(Dobrz. Nowy
Tabl Z15 zał)

Oznaczenia (cechy
probiercze) produktów ze
stopów metali szlachetnych

¹⁾ Litery występujące w cechach określają właściwe Urzędy Probiercze w kraju: A – Białystok, B – Bydgoszcz, G – Gdańsk, H – Chorzów, K – Kraków, L – Łódź, P – Poznań, V – Wrocław, W – Warszawa, Z – Częstochowa.

Traditional Symbol



Wealth

Social Status

British Imperial Crown
with Cufflinks II (317 cm)

Perthshire's Inverness-shire Sheepfolds
and the Culloden Massacre

Classification of Diamonds - 4C

Cut



Carat



Colour



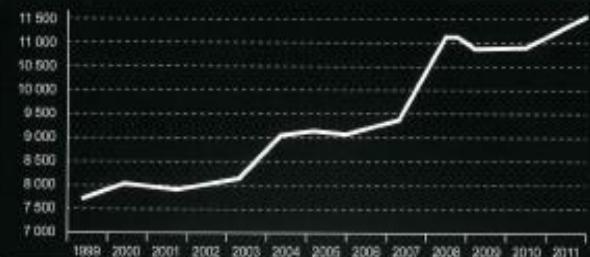
Clarity



11,69 x 8,26 in

Timeless Investment

Diamond Pricing in Review



Diamond Prices Performance

Platyna – elektronika, termoelementy /PtRh10-Pt/

Pallad – tańszy od platyny, małe iskrzenie, styki w aparaturze nagłaśniającej, jubilerstwo stopy palladu z rutenem /Pd-Ru/ do oprawy brylantów /białe/

Iryd – tygle, elektrody w świecach zapłonowych

Osm – wysoka twardość, całkowicie nieobrabialny

Ruten – podobny do osmu, odporność chemiczna zbliżona do irydu /odporny na wodę królewską/

Rod – wysoka odporność na korozję, błyszczący i jasny /odporny na wodę królewską/, zwierciadła, jubilerskie pokrycia, katalizatory z platyną

metale alkaliczne i ziem rzadkich, metale rzadkie

- Metale alkaliczne: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
- Metale ziem alkalicznych: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

/nie są użytkowe poza Be i Mg/

8. Ceramic materials and glasses

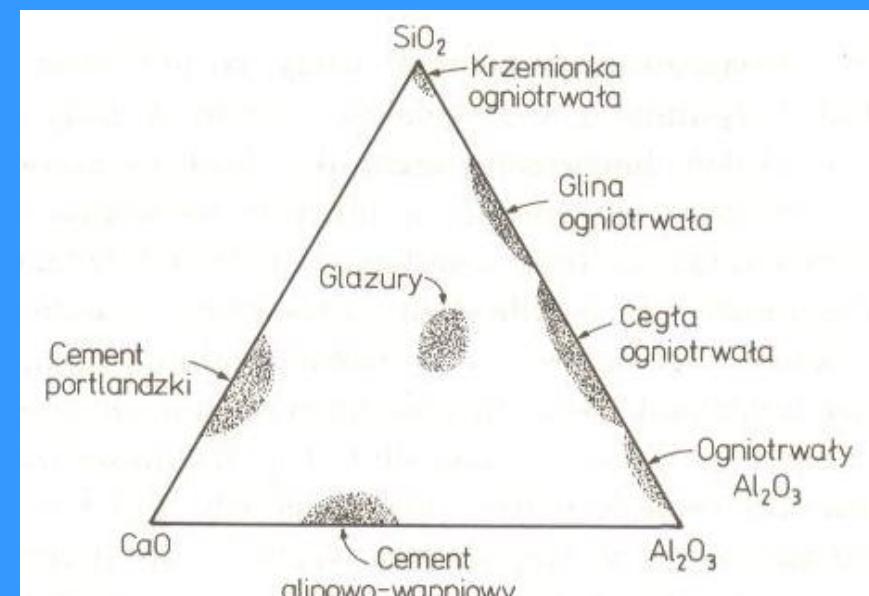
- Wyroby z gliny

(Blich 9.2)

(Blich. 9.3)



Zawartość poszczególnych minerałów
w typowych wyrobach z gliny



Przybliżone składы niektórych ceramik
krzemianowych

- Nowoczesne materiały ceramiczne (Blich. Tab. 9.1)

TABLICA 9.1. Własności mechaniczne niektórych nowoczesnych materiałów ceramicznych

Material	Gęstość $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	Moduł Younga GPa	Wytrzymałość na zginanie MPa	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Odporność na pękanie $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
Al_2O_3	3,96	400	380	2800	5
AlN	3,26	310	350	2100	3
B_4C	2,51	450	400	2400	4
SiC	3,21	440	450	2900	4
Si_3N_4	3,20	310	1000	3400	4
Sialon	3,24	310	950	3500	7
TiB_2	4,48	540	350	4900	—
ZrO_2 (częściowo stabilizowany)	5,75	200	800	1800	10

• Materiały ogniotrwałe

(Blich. Tab. 9.2)

Składy typowych materiałów ogniotrwały

Materiały ogniotrwałe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
Materiały kwaśne					
krzemionkowe	93–97	–	–	–	–
szamotowe	45–60	28–45	–	–	–
wysokoglinowe	10–45	45–85	–	–	–
Materiały zasadowe					
magnezytowe	0,5–4	–	85–98	–	–
forstertytowe	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

• Ceramiczne materiały ścierne

cięcie, szlifowanie, polerowanie; diament naturalny i sztuczny, węglik krzemu (SiC -karborund), tlenek aluminium (Al_2O_3 -korund), węglik wolframu (WC), krzemionka (SiO_2)

• Szkła – ceramika niekryystaliczna

(Blich. Tab. 9.3)

Składy typowych szkieł

Szkło	Skład, % masowych										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	ZnO	PbO	BaO	Inne
Szkło kwarcowe (krzemionkowe)	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Szkło borowo-krzemowe optyczne	70	–	9	–	10	–	8	–	–	3	–
Szkło sodowo-wapniowe okienne	72	1	14	9	–	3	–	–	–	–	1
Szkło sodowo-wapniowe na opakowania	71	1	16	9	–	1	–	–	–	1	1
Szkło na włókna (szkło E)	54	15	–	22	8	–	–	–	–	–	1
Szkło ołowiowe (kryształowe)	58	–	3	–	–	–	15	–	24	–	–
Glazura (bristol)	60	16	–	7	–	–	11	6	–	–	–
Emalia (miedziana)	34	4	–	–	3	–	17	–	42	–	–

9. Polymers Polimery

materiały organiczne (z kowalencyjnymi wiązaniami węgla)

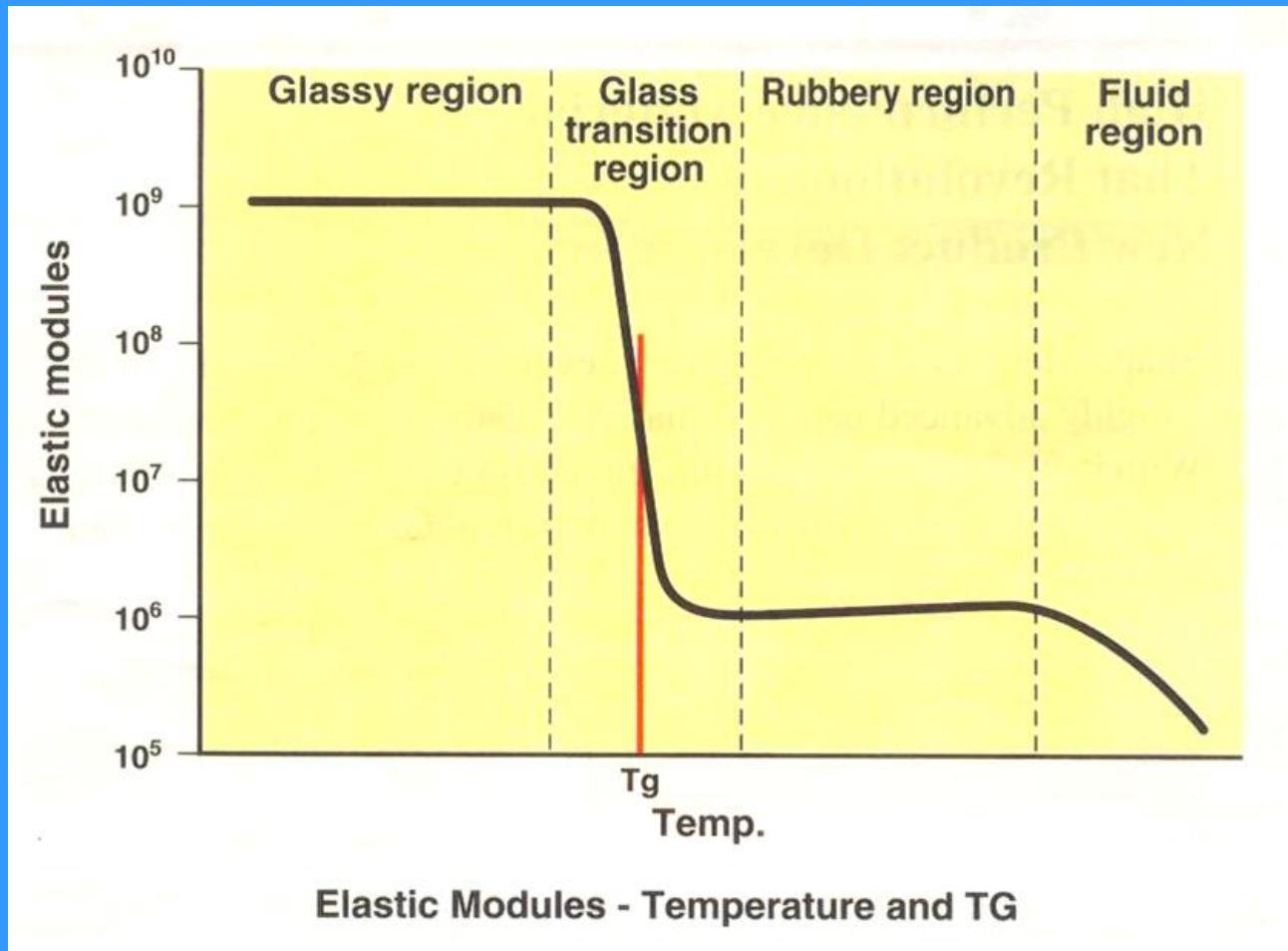
zawierają oprócz węgla: wodór, chlor, tlen, fluor, fosfor i siarkę

- Polimery termoplastyczne (termoplasty)
- Polimery termoutwardzalne (duroplasty)
- Elastomery (gumy)

Polimeryzacja rozpoczyna się od utworzenia długich łańcuchów, w których atomy są związane mocnymi wiązaniami kowalencyjnymi. Ilość i siła wiązań kowalencyjnych utworzonych między łańcuchami podczas formowania nadają każdej grupie polimerów specyficzne właściwości

Efekt pamięci kształtu w polimerach

(Mitsubishi Rys.1)

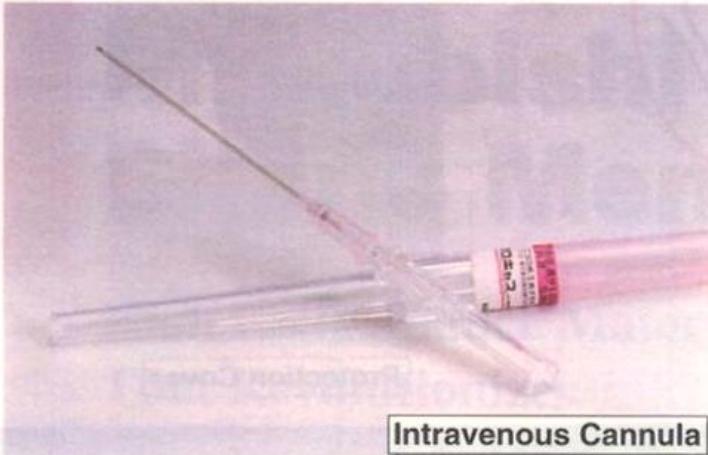


(Rys. 2 applications)

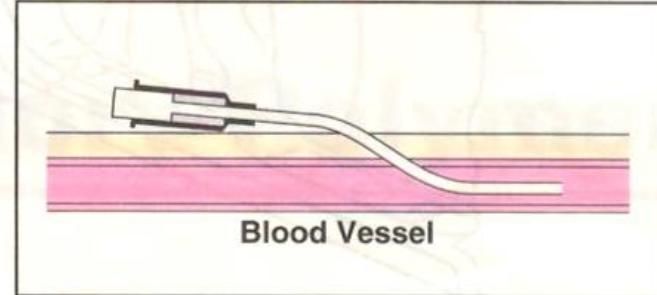
Medical

Intravenous Cannula

Intravenous Cannula becomes soft with body temperature under the skin is effective for long time using.



Intravenous Cannula



Blood Vessel

Health Care and Household Utensil

Handicap utensil

This tool changed shape for each people can use easily.



Spoon Handle

Food Industries Commodity

Film for Vegetable Storage

SMP sheet for the vegetable crisper of the refrigerator to keep freshness.

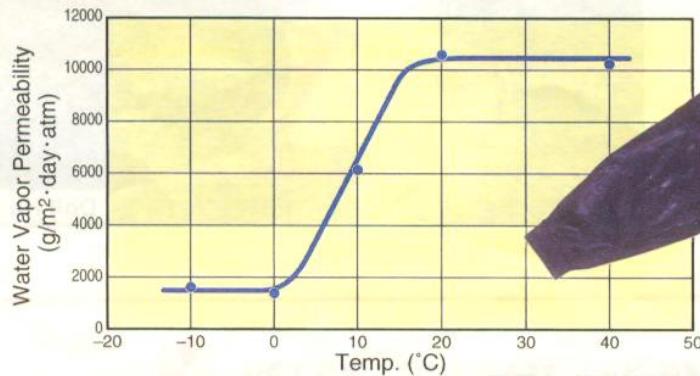


SMP Smart Sheet

Textile

Sports Wear

Water proof and temperature dependent breathing fabric for sports wear, bedclothes and more.



Water Vapor Transmission Coefficient (desiccant method)

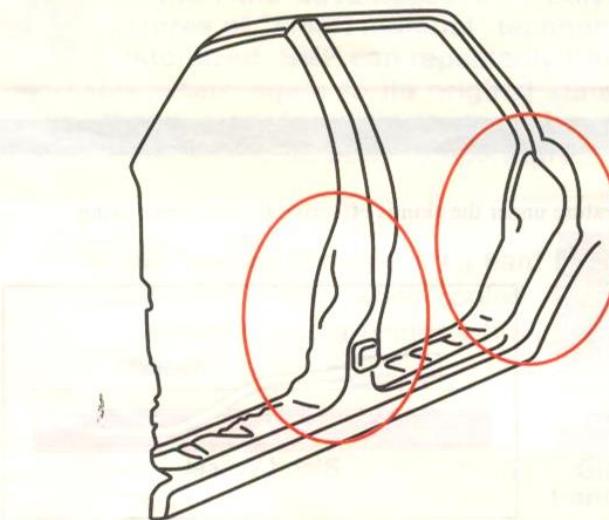


Sports Wear

Industrial Materials

Protection cover for auto assembly line

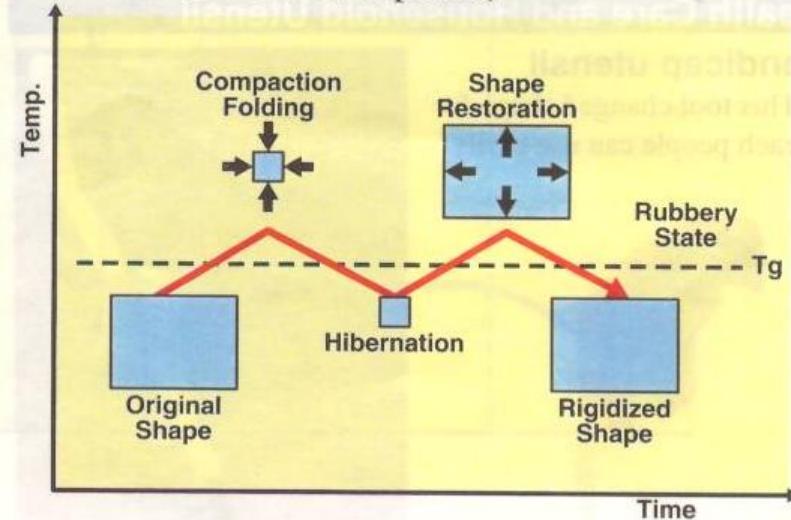
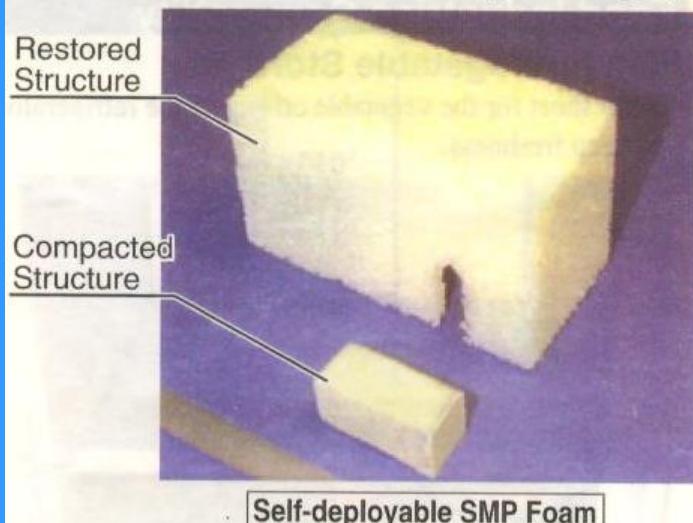
SMP cover can easily restore the creep deformation by heating it.



Protection Cover

Spacecraft Architecture

Cold hibernated elastic memory self-deployable structure (Under development)



Miscellaneous Goods

Doll hair

Playing hair dress from straight to curl or curl to straight

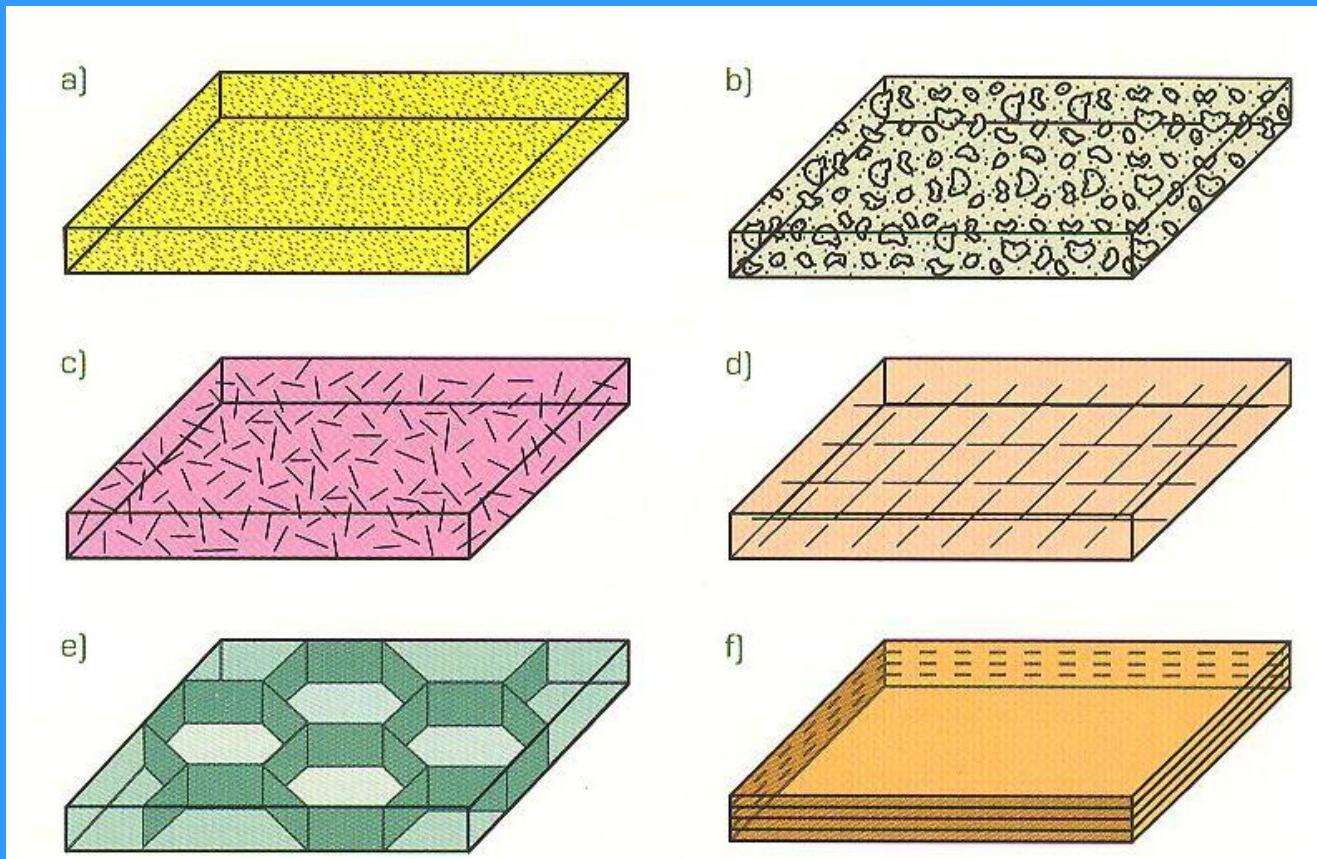


10. Composites Kompozyty

Materiał utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze od możliwych do uzyskania w każdym z komponentów osobno i lepsze od wynikających z prostego sumowania tych właściwości

Składa się z osnowy i fazy umacniającej;
Osnowa – faza , która jest ciągliwa i otacza cząstki innej fazy nazywanej fazą umacniającą

(Dobrz. 5.98)



Przykłady różnych rodzajów elementów wzmacniających materiały kompozytowe wzmacnianych:
a) cząstkami dyspersyjnymi, b) płatkami, c) włóknami nieciągłymi,
d) włóknami ciągłymi w postaci tkaniny, e) szkieletowo, f) warstwowo w laminatach
(opracowano według K.G. Budinskiego)

11. Intermetallics

Intermetale

stopy o składzie faz międzymetalicznych

Fazy międzymetaliczne – są połączeniami metali lub metali z niemetalami i wykazują właściwości metaliczne ze względu na częściowy lub całkowity udział wiązania metalicznego; występują przy ścisłe określonych stężeniach składników stopu (mogą występować w pewnym zakresie stężeń i tworzyć roztwory stałe wtórne)

Charakterystyczne cechy faz międzymetalicznych

- Struktura krystaliczna różna od struktury każdego ze składników
- Atomy każdego ze składników wykazują uporządkowane rozmieszczenie w sieci krystalicznej
- W oddziaływaniach między atomami występuje przewaga wiązania metalicznego
- Wzajemne stosunki ilościowe rzadko odpowiadają wartościowościom chemicznym (brak stekiometryczności chemicznej)

Fazy międzymetaliczne

- Fazy elektronowe

- stężenie elektronowe; stosunek liczby elektronów wartościowości do liczby atomów w komórce elementarnej (czynnik elektrochemiczny)

- roztwory stałe wtórne o wyraźnych właściwościach metalicznych

- trzy wartości stężenia elektronowego:

- $21/14 \ (3/2);$

- $21/13;$

- $21/12 \ (7/4)$

Roztwory stałe wtórne /przy ścisłe określonych stężeniach składników stopu/:

- Różnowęzłowe**
- Międzywęzłowe**
- Pustowęzłowe**

(Dobrz. Nowy
Tab. 3.12,
Tab. 3.13)

Przykłady faz elektronowych

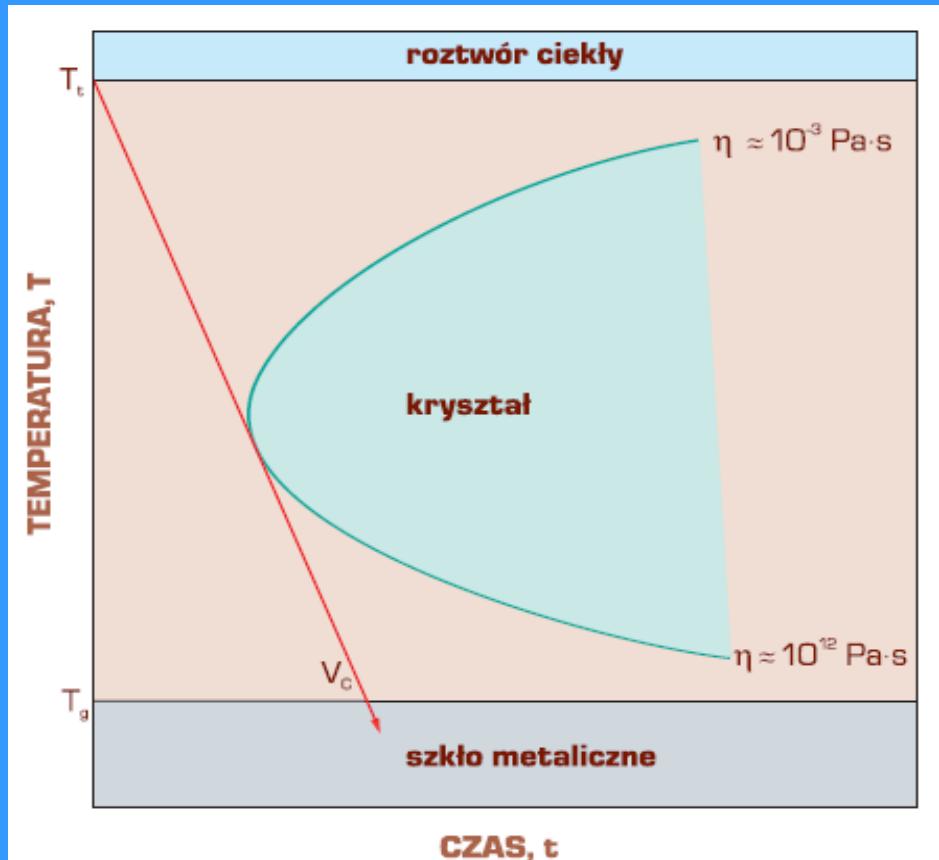
Typ fazy	Wartość stężenia elektronowego	Przykłady faz	Typ sieci krystalograficznej
β	$\frac{3}{2}$	CuBe, CuZn, CuPd, AgMg, AgZn, AgCd, AuMg, AuZn, AuCd, FeAl, CoAl, NiAl	Regularna przestrzennie centrowana B2 typu CsCl
		AgHg, Ag ₄ Al, Au ₃ Al, CoZn, MnZn	Regularna złożona, o 20 atomach, A13 typu Mn β
		Cu ₃ Ga, Cu ₅ Ge, AgCd, Ag ₃ Al, Ag ₃ Ga, Ag ₃ In, Ag ₅ Sn, Ag ₇ Sb, Au ₃ In, Au ₅ Sn	Heksagonalna zwarcie wypełniona zbliżona do A3
γ	$\frac{21}{13}$	Cu ₅ Zn ₈ , Cu ₅ Cd ₈ , Cu ₅ Hg ₈ , Cu ₉ Ga ₄ , Cu ₉ In ₄ , Cu ₃₁ Sn ₈ , Ag ₅ Zn ₈ , Ag ₅ Cd ₈ , Ag ₅ Hg ₈ , Au ₅ Zn ₈ , Mn ₅ Zn ₂₁ , Fe ₅ Zn ₂₁ , Co ₅ Zn ₂₁ , Ni ₅ Be ₂₁ , Ni ₅ Zn ₂₁ , Ni ₅ Cd ₂₁ , Rh ₅ Zn ₂₁ , Pd ₅ Zn ₂₁ , Pt ₅ Be ₂₁ , Pt ₅ Zn ₂₁	Regularna złożona, o 52 atomach, typu mosiądu γ
ϵ	$\frac{7}{4}$	CuZn ₃ , Cu ₃ Sn, Cu ₃ Ge, Cu ₃ Si, AgZn ₃ , AgCd ₃ , Ag ₃ Sn, Ag ₅ Al ₃ , AuZn ₃ , AuCd ₃ , Au ₃ Sn	Heksagonalna zwarcie wypełniona zbliżona do A3

Przykłady faz Lavesa

Typ fazy	Wartość stężenia elektronowego	Przykłady faz	Typ sieci krystalograficznej
MgCu ₂	1,3÷1,8 $i > 2,3$	MgCu ₂ , AgBe ₂ , BiAu ₂ , CaAl ₂ , KBi ₂ , NaAu ₂ , NbCo ₂ , TiBe ₂ , TiCo ₂ - α , ZrCo ₂ , ZrFe ₂ , ZrW ₂	Regularna złożona, o 24 atomach, C15 (rys. 3.48a)
MgZn ₂	1,8÷2,3	MgZn ₂ , CaCd ₂ , CaLi ₂ , CaMg ₂ , CrBe ₂ , KNa ₂ , MoBe ₂ , NbFe ₂ , NbMn ₂ , SrMg ₂ , TiFe ₂ , TiMn ₂ , VBe ₂ , WBe ₂ , WFe ₂ , ZrCr ₂	Heksagonalna złożona C14 (rys. 3.48b)
MgNi ₂	1,8÷2,3	MgNi ₂ , TiCo ₂ - β , ZrFe ₂ , UPt ₂ , U(Fe,Ni) ₂	Heksagonalna złożona C36 (rys. 3.48c)

12. Materiały amorficzne i nanokrystaliczne

Stopy o strukturze szkieł metalicznych (Dobrz. Nowy 7.315)



Amorphous and
Nanocrystalline materials
Metallic glasses

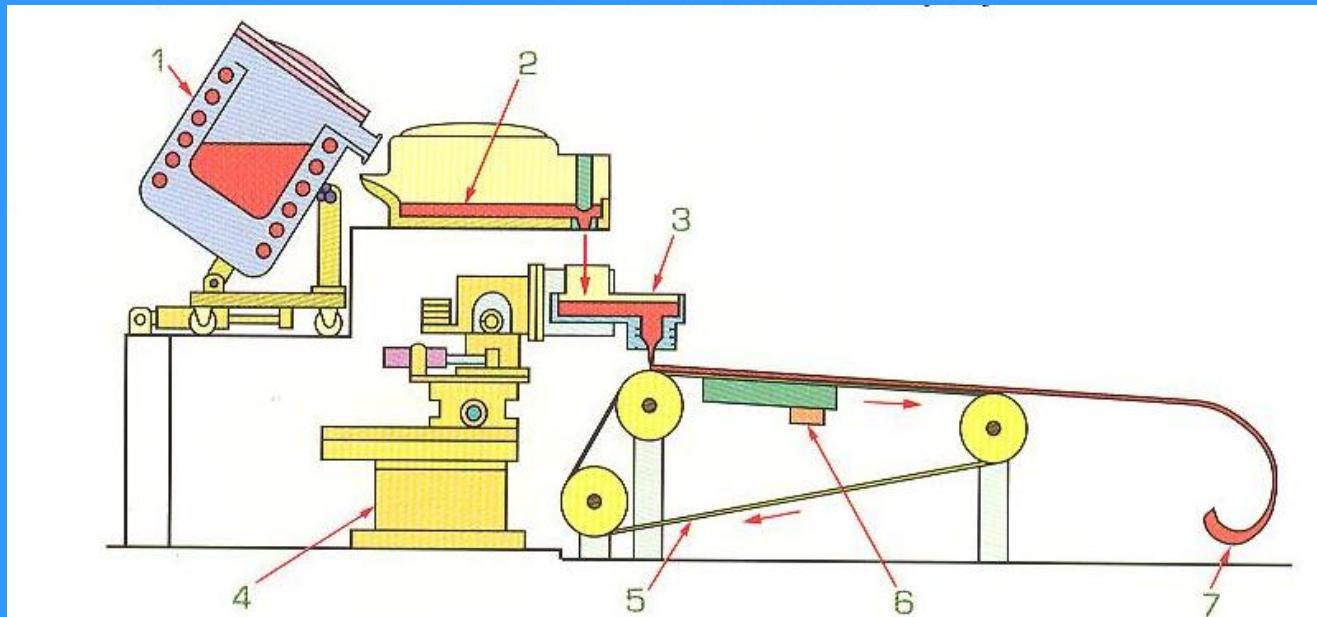
Schemat wykresu: czas–temperatura–przemiana zeszklenia stopów metali; T_t – temperatura topnienia, T_g – temperatura zeszklenia, η – lepkość

Stop	Temperatura zeszklenia T_g , K	Stosunek temperatury eutektyki do temperatury topnienia głównego pierwiastka stopowego T_E/T_t^A	Temperatura krystalizacji T_x , K
Au ₅₅ Pb _{22,5} Sb _{22,5}	312,9	-	337,3
Au ₈₁ Si ₁₉	292	0,48	320
Cu ₆₀ Cd ₄₀	-	0,6	-
Cu ₆₀ Zr ₄₀	740	0,85 (0,55)	-
Fe ₈₀ B ₂₀	>713	0,79	713
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	705	-	730
Fe ₈₃ P ₁₇	-	0,73	-
La ₈₀ Au ₂₀	-	0,7	-
Mg ₇₀ Zn ₃₀	-	0,67	-
Ni ₆₀ Nb ₄₀	-	0,84 (0,53)	-
Ni ₈₀ P ₂₀	620	0,67	640
Pd ₈₀ P ₂₀	610	-	630
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	645	-	-
Pd ₈₃ Si ₁₇	632	0,57	-
Pt ₈₀ P ₂₀	485	0,42	-
Pt ₆₆ Sb ₃₄	-	0,44	-
Ta ₈₀ Si ₁₀ B ₁₀	-	-	1225
W ₄₀ Re ₄₀ B ₂₀	-	-	1300
Zr ₅₀ Cu ₅₀	705	-	730
Zr ₃₅ Cu ₆₅	781	-	815
Zr ₇₂ Ni ₂₈	642	-	671
Zr ₆₀ Ni ₄₀	713	-	751
Zr ₃₆ Ni ₆₄	834	-	864
Zr ₇₀ Pd ₃₀	680	0,61	-
Zr ₈₀ Rh ₂₀	-	0,63	-

(Dobrz. Nowy 7.144)

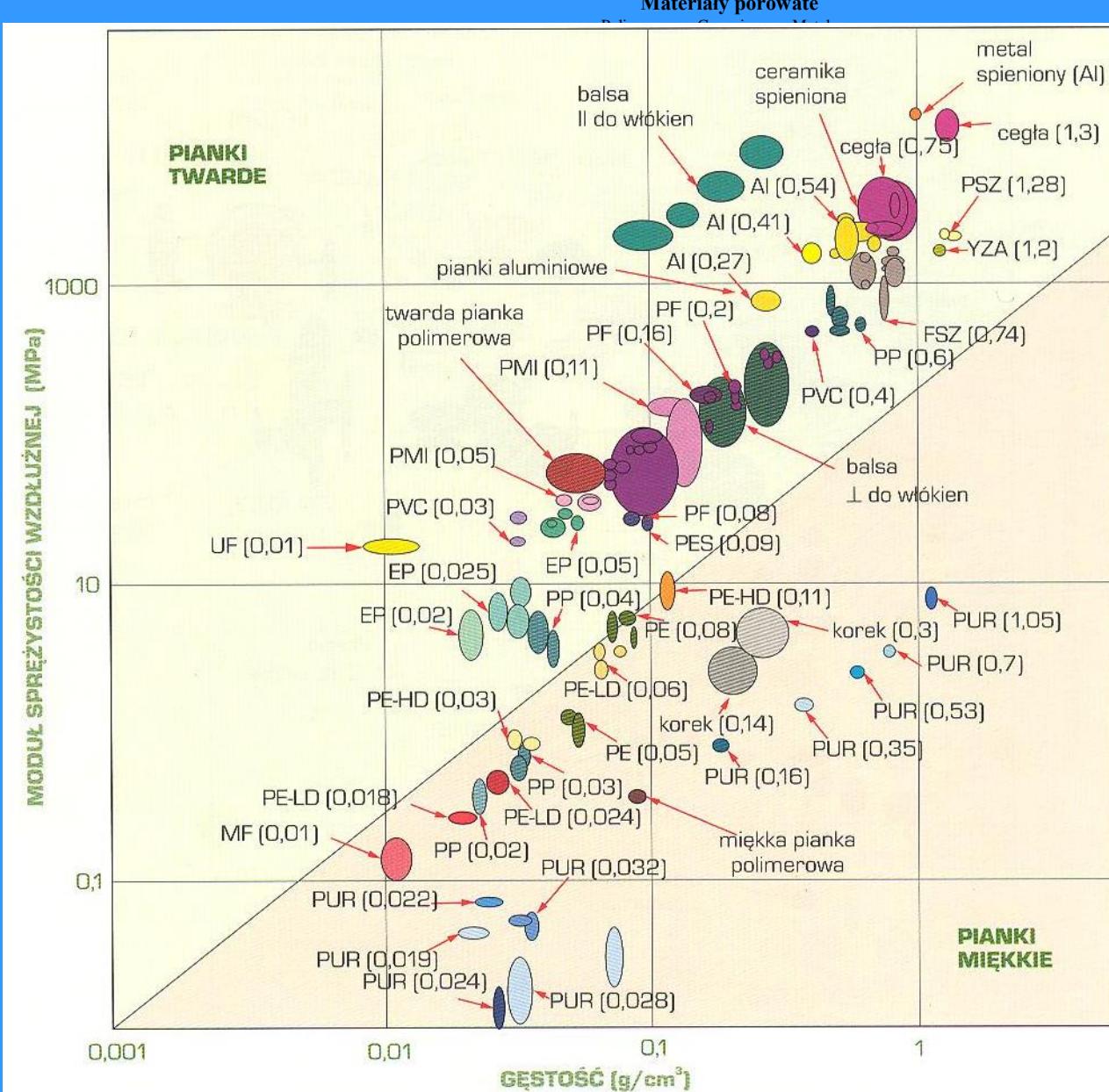
Niektóre stopy metaliczne ulegające zeszkleniu (według danych P.G. Zielińskiego i H. Matyji oraz W.L. Johnsona)

(Dobrz. Nowy 7.320)



Schemat urządzenia do odlewania szkieł metalicznych na wirujący bęben (według rysunku zamieszczonego przez W.F. Smitha); 1 - piec do topienia składników stopu, 2 - ciekły stop przygotowany do wprowadzania do systemu odlewniczego, 3 - system odlewniczy, z którego ciekły stop jest pod ciśnieniem rozpylany z dyszy, 4 - manipulator umożliwiający zmianę grubości odlewanej taśmy przez zmianę pozycji dyszy, 5 - szybko przemieszczany, chłodzony pas miedziany, na którym rozpylony ciekły stop krzepnie w postaci amorficznej taśmy, 6 - urządzenie chłodzące, 7 - taśma amorficzna

13. Porous materials



(Dobrz. Nowy 7.327)

Porównanie zależności modułu sprężystości i gęstości różnych pianek aluminiowych, polimerowych i ceramicznych ; w nawiasach podano gęstość pianek w g/cm^3 (opracowano wg N.A. Watwrmana i M.F. Ashby'ego)

Oznaczenia niektórych materiałów

Oznaczenie	Rodzaj materialu	Oznaczenie	Rodzaj materialu
ABS	akrylonitryl-butadien-styren	PMI	polimetakryloimid
CORD	korderyt	PMMA	poli(metakrylan metylu)
EP	epoksyd, epoksy (żywica epoksydowa)	PP	polipropylen
FSZ	całkowicie stabilizowany spiekany ZrO_2	PSZ	częściowo stabilizowany spiekany ZrO_2
MF	melamina-formaldehyd	PUR	poliuretan
PC	poliwęglan	PVC	poli(chlorek winylu)
PE	polietylen	UF	mocznik-formaldehyd
PE-HD	polietylen o dużej gęstości	YZA	spiekany $Y_2O_3+ZrO_2$ $+Al_2O_3$
PE-LD	polietylen o małej gęstości	ZTA	spiekany Al_2O_3 umacniany przez ZrO_2
PE	polieterosulfon		
SPF	fenol-formaldehyd		

Gazary – niektóre metale: Al, Ni, Cu, Fe Mn tworzą z wodorem eutektyki gaz-metal; stopiony metal jest długotrwale nasycany wodorem pod ciśnieniem 50MPa, następnie krystalizuje w tyglu z szybkością 0.05-5 mm/s, kształtem porów steruje się poprzez zmiany ciśnienia i kierunku krzepnięcia ; porowatość 5-75%, średnica porów $10\mu m$ – 10 mm

14. Smart materials

Materiały intelligentne

(ang. *smart ; intelligent; adaptive materials*)

Materiały reagujące na zewnętrzną stymulację i adoptujące się do warunków środowiskowych

mogą: samoistnie powielać się, naprawiać lub uszkadać

Materiały intelligentne analogicznie jak systemy automatycznej regulacji spełniają funkcje :

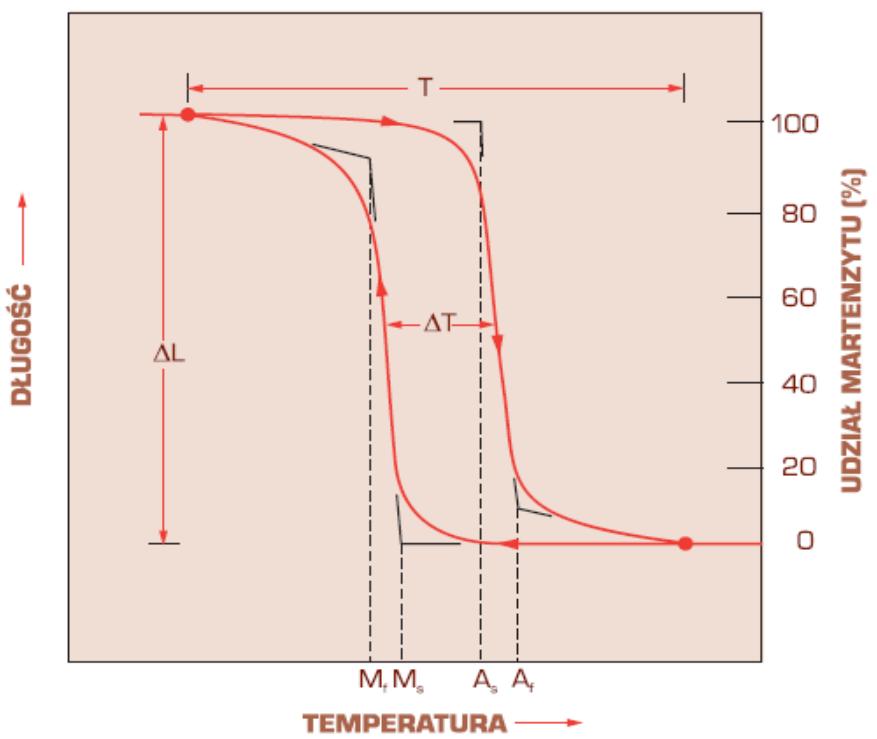
- **Sensora** /regulują stymulację zewnętrzną/
- **Procesora** /analizują zmieniający się stan warunków środowiskowych/
- **Aktuatora** /adaptując swe własności do zmiennych warunków środowiska/

Grupy materiałów:

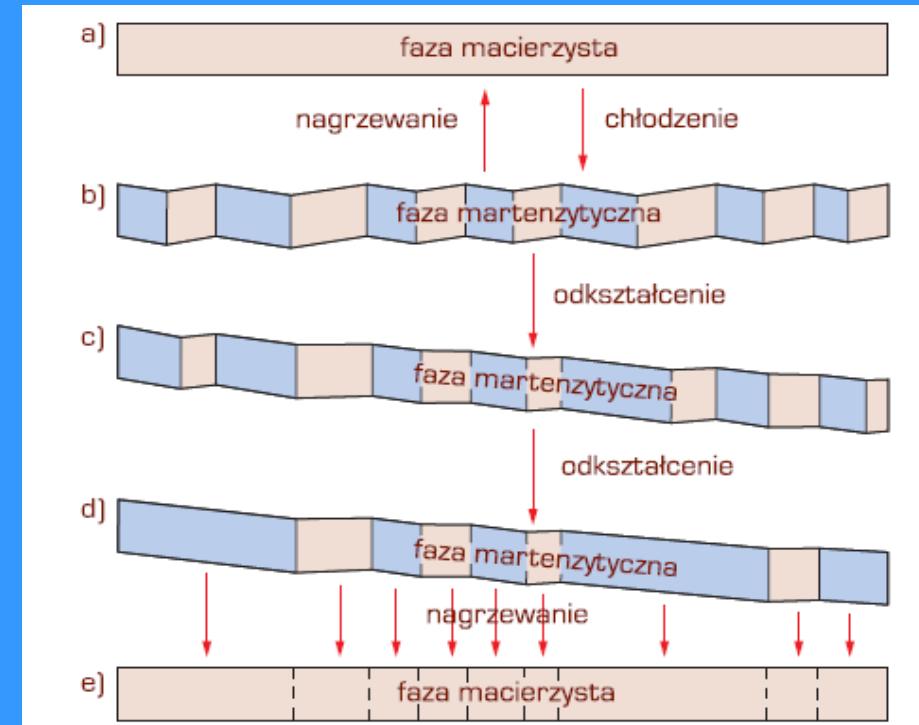
- Z pamięcią kształtu (termiczną)
- Z magnetyczną pamięcią kształtu
- Piezoelektryczne
- Elektro- i magnetostrykcyjne
- Elektro- i magnetoreologiczne (ciecze)
- Elektrochromiczne, światłowodowe i chiralne (aktywne optycznie)
- Dostrajające się (*tunable dielectrics*)

Materiały mogą być: metalowe, ceramiczne, polimerowe i kompozytowe

Martesitic transformation



Typowa krzywa przemiany w funkcji temperatury dla próbek ze stopu z pamięcią kształtu pod stałym obciążeniem, pod wpływem chłodzenia i nagrzewania; T – zakres temperatury przemiany, ΔT – zakres przemiany, M_s , M_f – odpowiednio temperatura początku i końca przemiany martensytycznej, A_s , A_f – odpowiednio temperatura początku i końca powstania austenitu



Schemat przemian strukturalnych w monokrysztale stopu metali z pamięcią kształtu a) i e) faza rodzima, b).d) faza martenztyczna (opracowano według K. Otsuka i K. Shimizu)

16. Processing of metals, ceramics, polymers, composites

Procesy kształtowania metale, ceramika, polimery, kompozyty

Metalworks

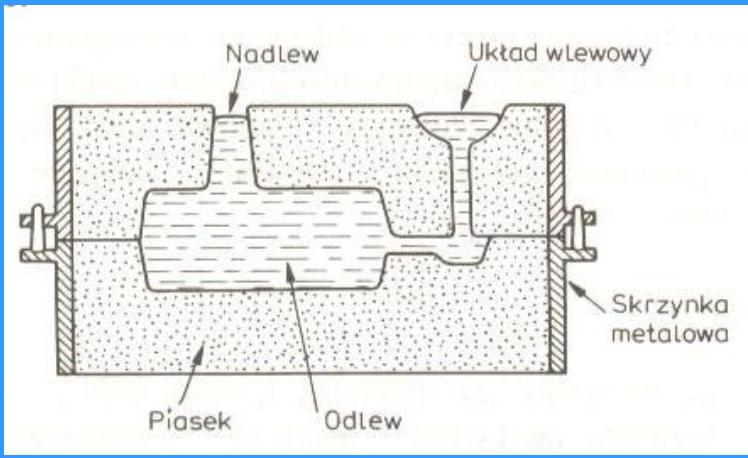
- molding
- plastic hot working
- cold plastic working
- powder metallurgy
- machining

Wyroby metalowe

- odlewanie
- obróbka plastyczna na gorąco
- obróbka plastyczna na zimno
- metalurgia proszków
- obróbka skrawaniem

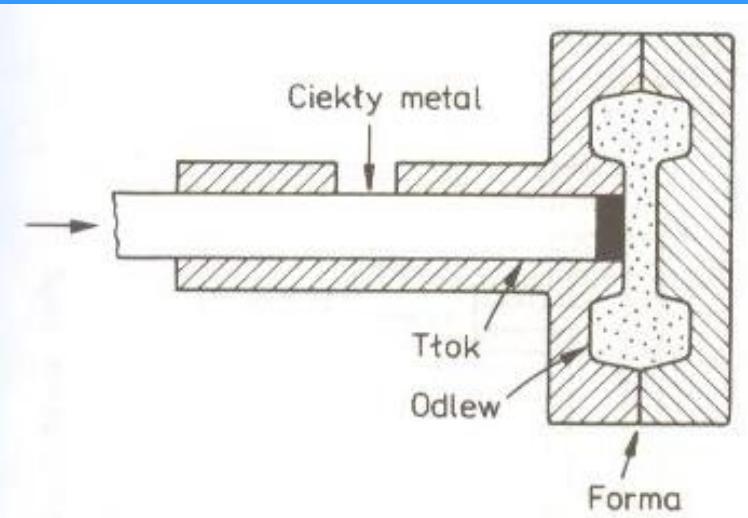
(Blich. 12.1)

molding



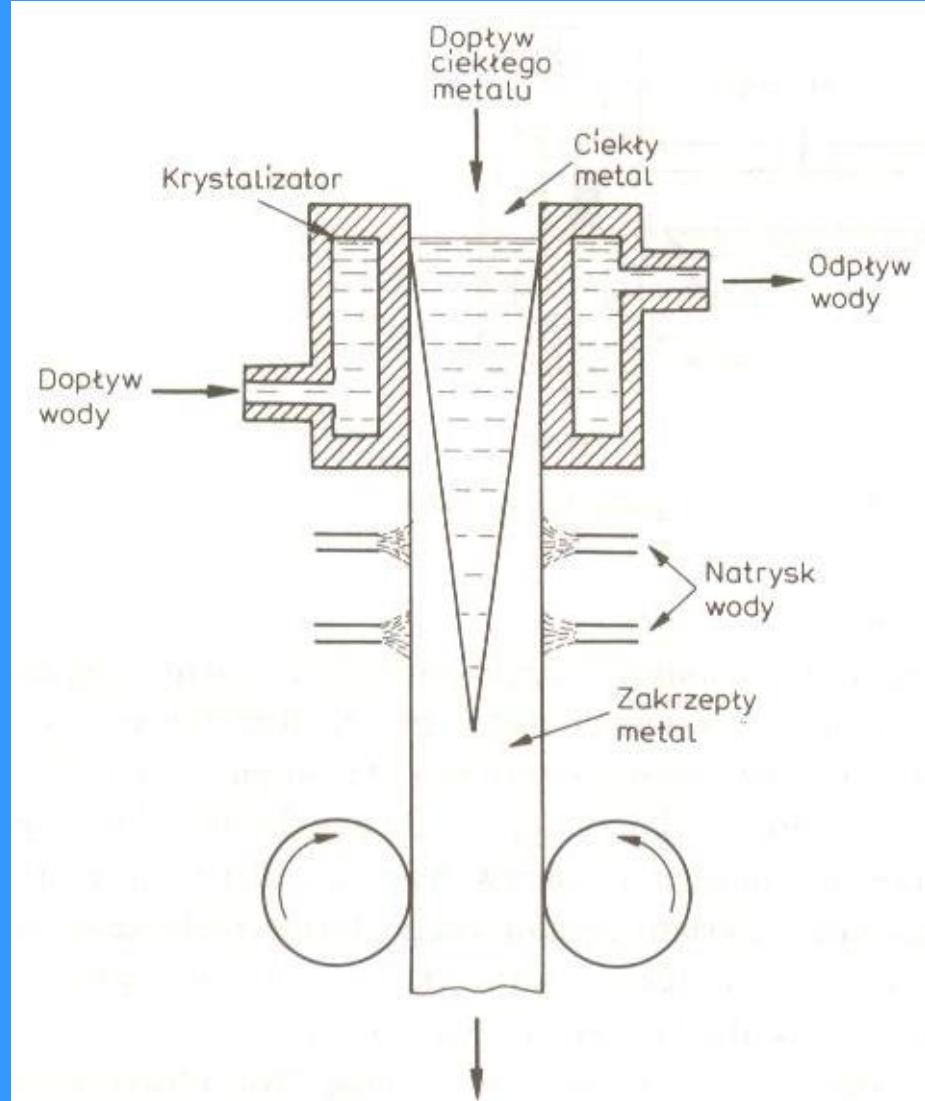
Schemat formy piaskowej z odlewem

(Blich. 12.2)



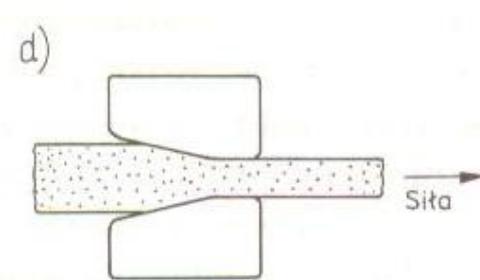
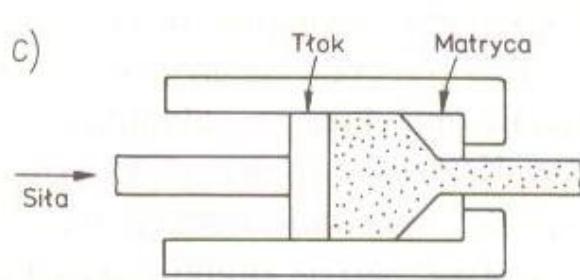
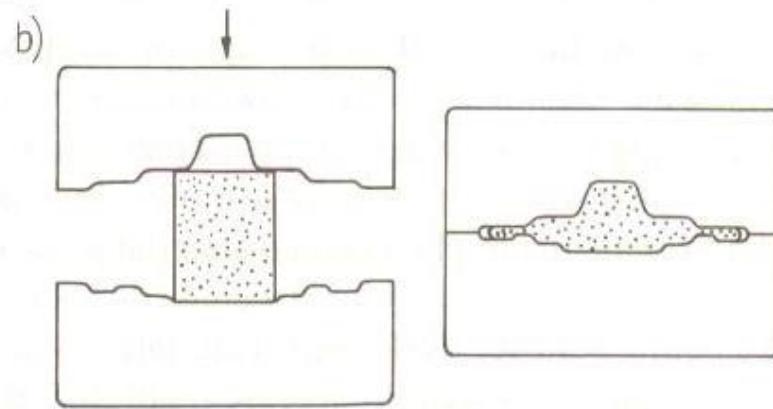
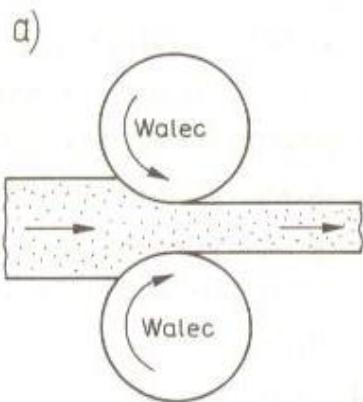
Schemat odlewania ciśnieniowego do formy metalowej

(Blich. 12.3)



Odlewanie ciągłe wlewków

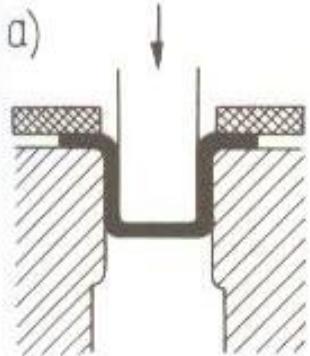
plastic working



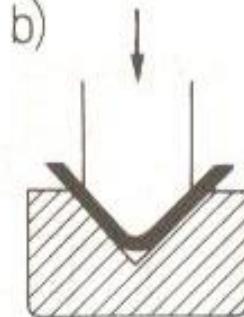
rolling
forging (die, matrix)
extrusion
drawing

Podstawowe procesy formowania
przez odkształcanie plastyczne:
a) walcowanie, b) kucie
(matrycowe), c) wyciskanie,
d) ciągnienie

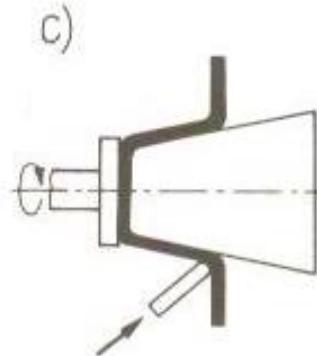
stamping



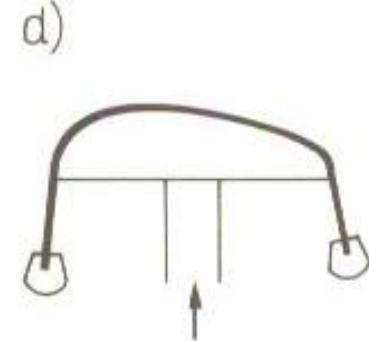
bending



spinning

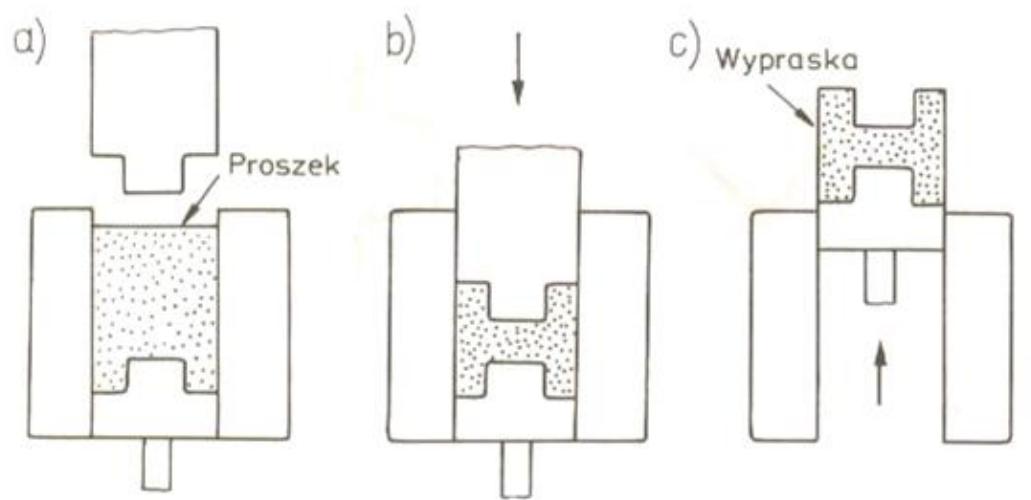


stretching

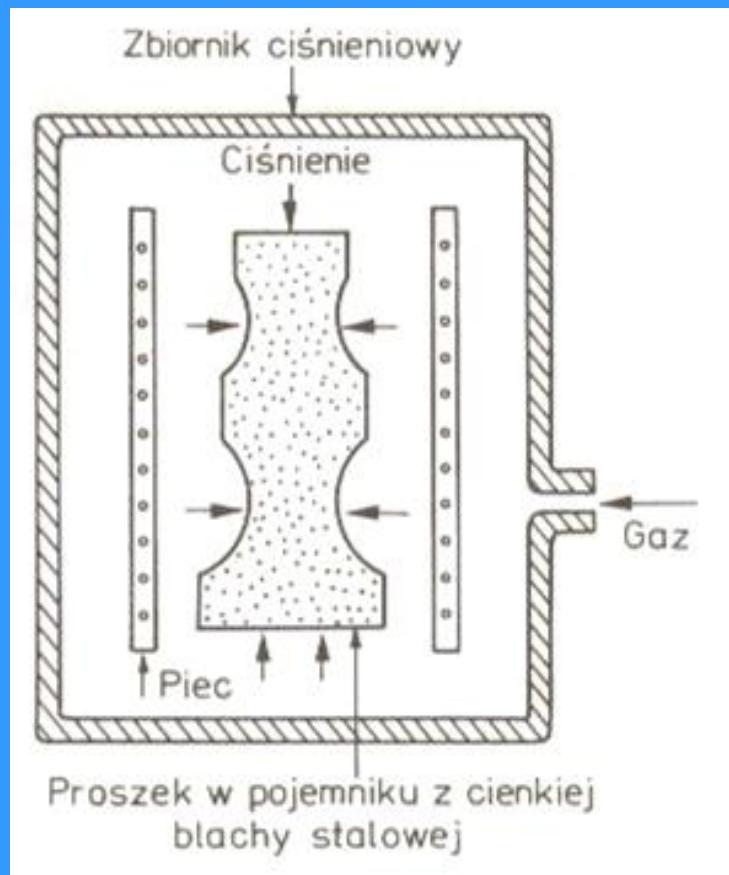


Podstawowe procesy kształtowania wyrobów z blachy: a) tłoczenie, b) gięcie, c) wyoblanie, d) obciążanie

powder metallurgy



Zagęszczanie proszku przez prasowanie jednoosiowe:
a) zasypanie proszku do matrycy, b) nadawanie
kształtu (prasowanie), c) wypchnięcie wypraski z
matrycy



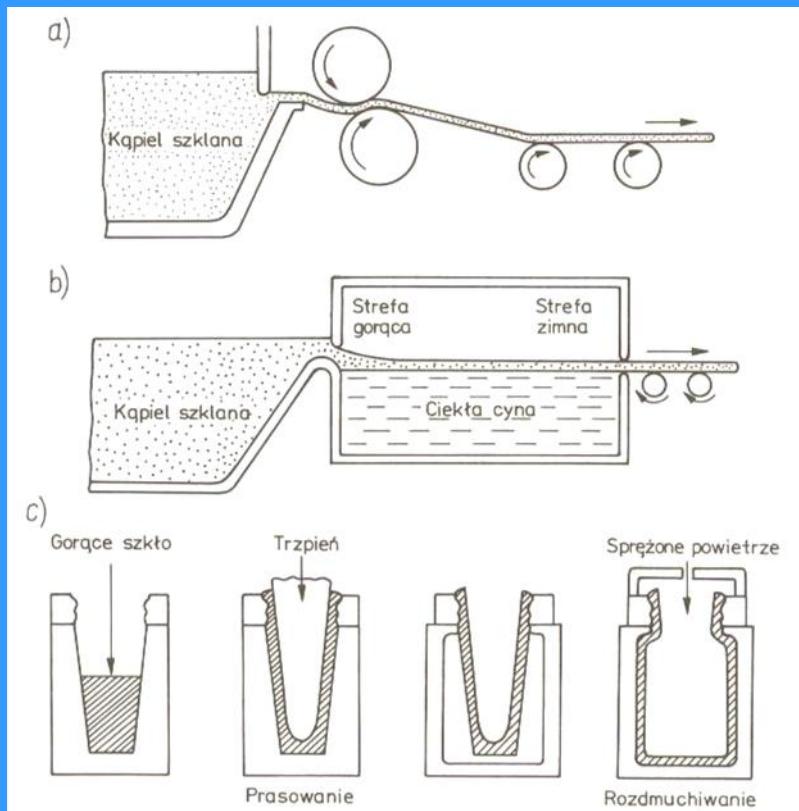
Wysokotemperaturowe prasowanie
izostatyczne

High temperature isostatic pressing

Formowanie ceramik

- formowanie przez prasowanie i spiekanie
- odlewanie z gęstwy
- spiekanie reaktywne

Formowanie szkła Glass forming



Ceramic forming

- forming by pressing and sintering**
- casting from the slurry**
- reactive sintering**

Częściej stosowane metody formowania szkła: a) walcowanie, b) rozpływanie się stopionego szkła na powierzchni ciekłej cyny, c) prasowanie i rozdmuchiwanie

More commonly used glass forming methods:

- a) **rolling**, b) **dissipation of molten glass on tin liquid surface**, c) **pressing and blowing**

Formowanie polimerów

- formowanie przez wtrysk
- formowanie przez rozdmuchiwanie
- formowanie przez odlewanie

Formowanie kompozytów (in vitro)

- wytwarzanie włókien
- układanie włókien
- formowanie wyrobów
- odlewanie kompozytu agregatowego o osnowie metalowej

In situ –kryształizacja kierunkowa

Polymers forming

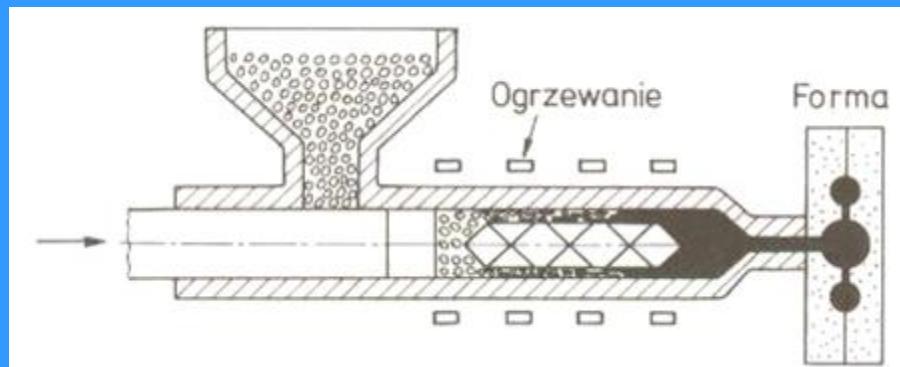
- forming by injection
- forming by blowing
- forming by casting

Composite forming (in vitro)

- fiber production
- laying of fibers
- molding products
- casting of metal composite aggregate

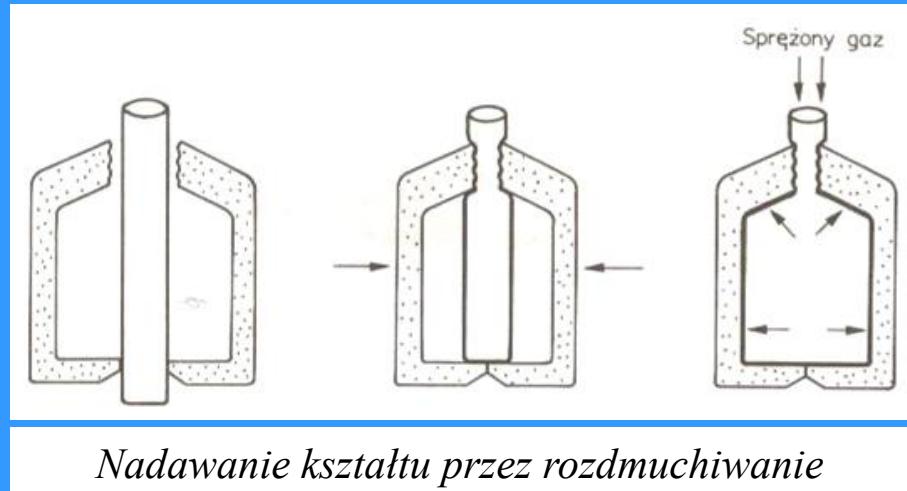
In situ - directional crystallization

(Blich. 12.13)



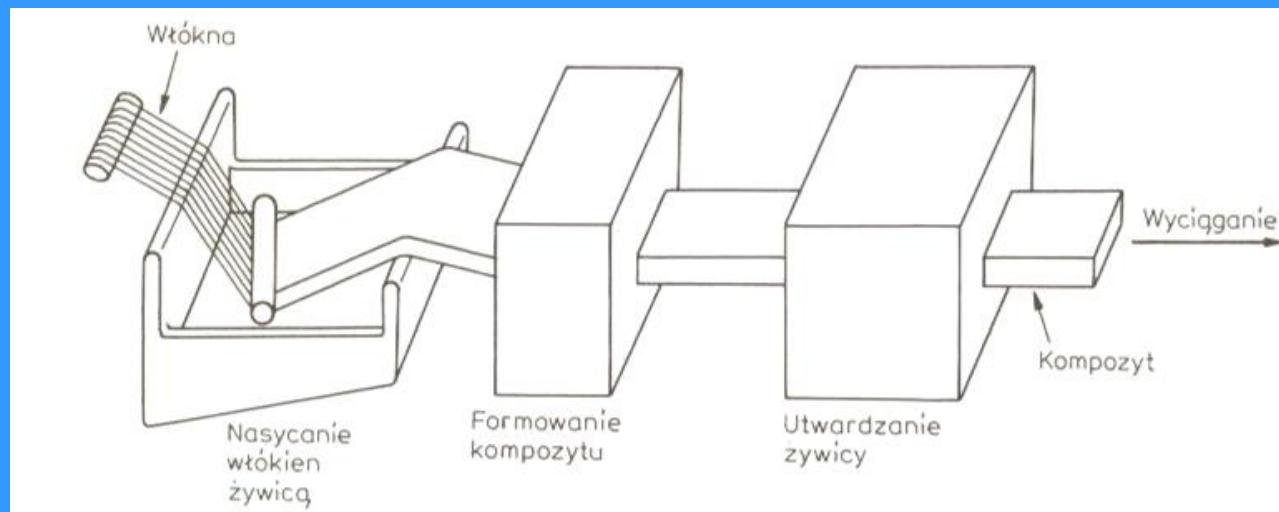
Formowanie polimeru przez wtrysk

(Blich.12.15)



Nadawanie kształtu przez rozdmuchiwanie

(Blich.12.21)



Schemat wytwarzania długich elementów o stałym przekroju metodą przeciągania

17. Surface engineering

Inżynieria powierzchni

„Nigdzie tak mało nie znaczy tak wiele jak warstwa wierzchnia dla jakości części wyrobów i systemów maszynowych”

Parafraza słynnego powiedzenia Winstona Churchilla z okresu II Wojny Światowej, wypowiedziana przez profesora Kaczmarka w 1995r.

„Zastosowanie tradycyjnych i innowacyjnych technologii otrzymywania warstw wierzchnich i powłok w celu wytworzenia materiału kompozytowego o właściwościach nieosiągalnych oddziennie zarówno dla materiału podłoża jak i materiału warstwy powierzchniowej, to obecnie zasadniczy cel inżynierii powierzchni.”

1. Range of scientific area "surface engineering"

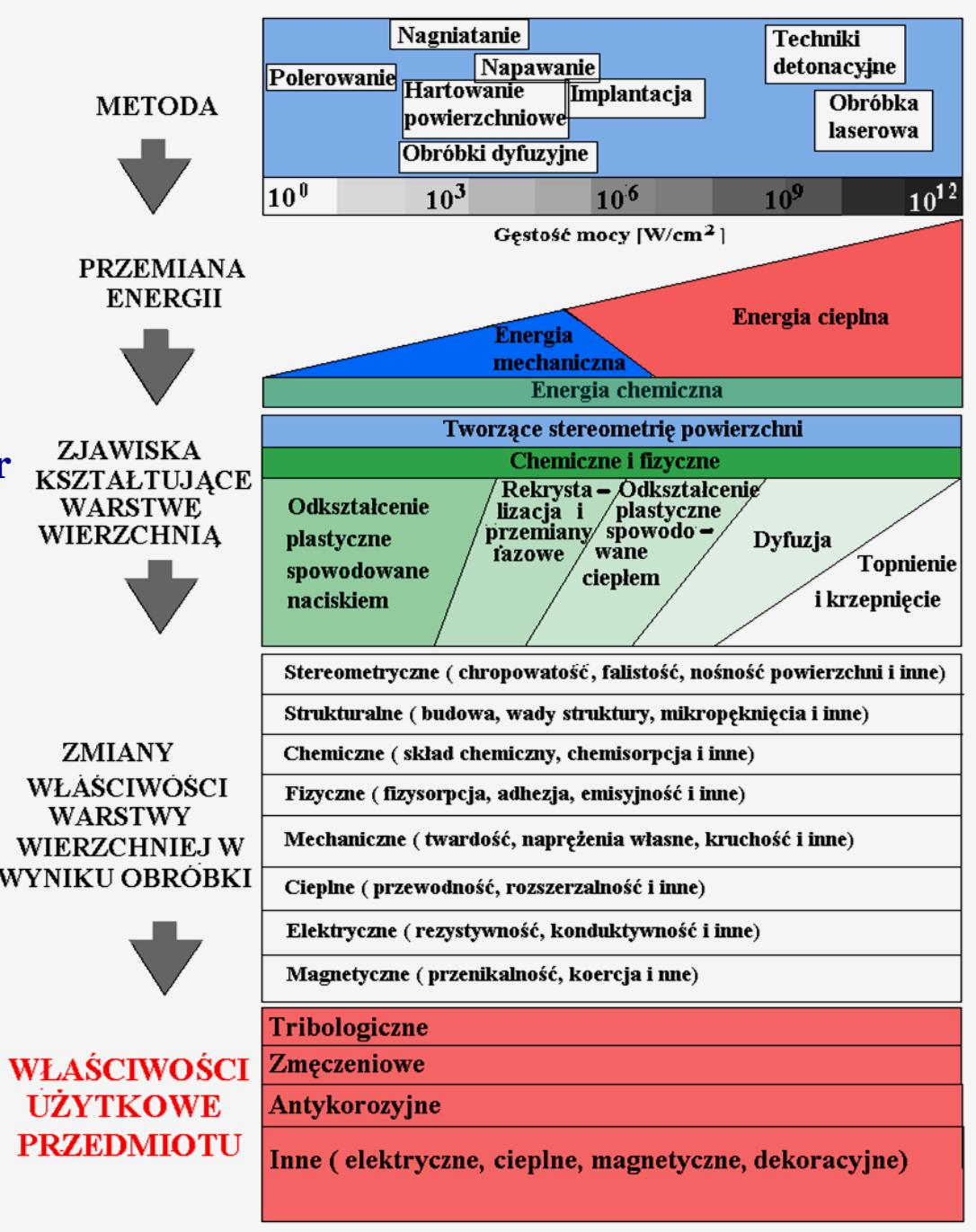
Methods

Energy transfer

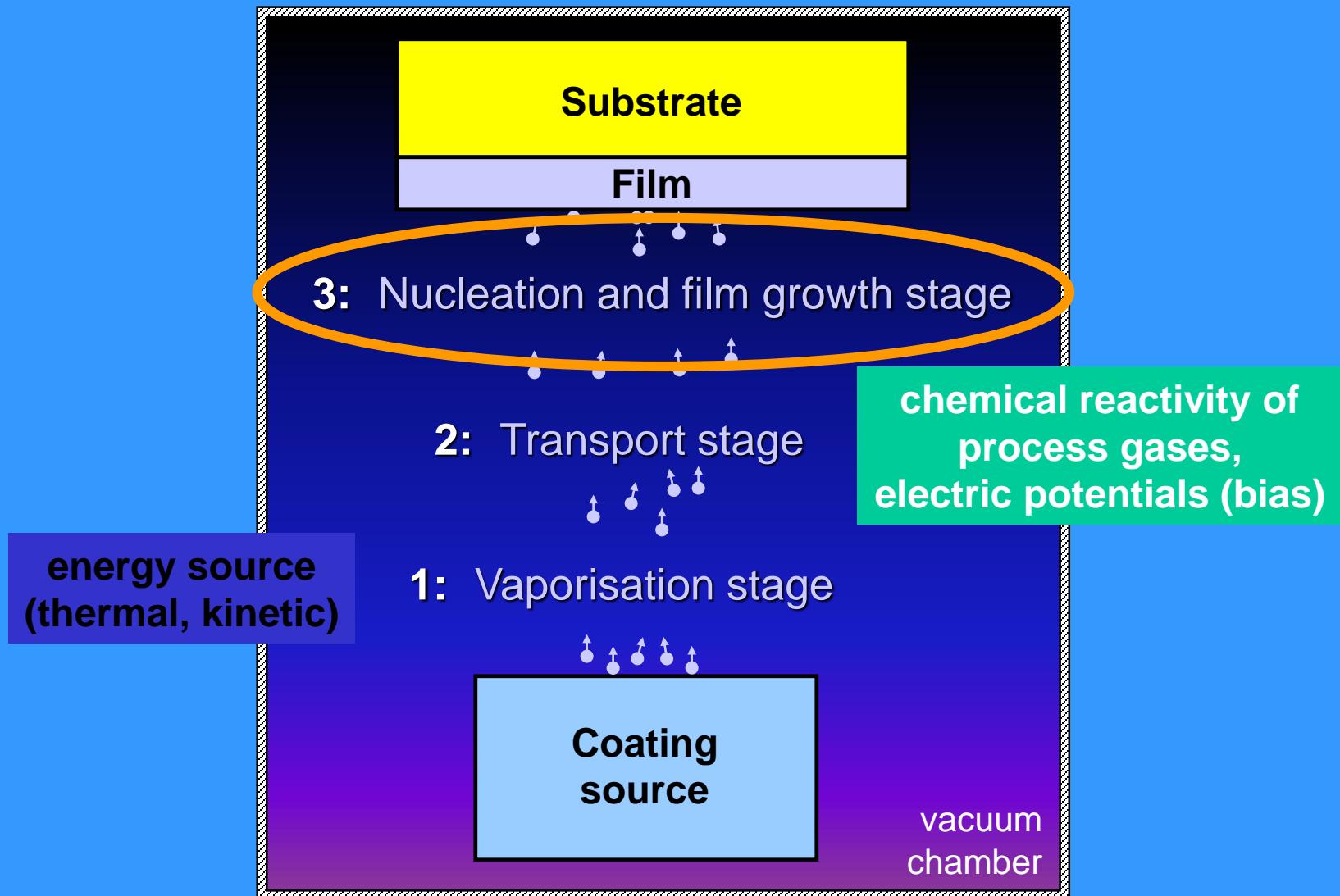
Phenomena shaping the surface layer

Changes in the properties of the surface layer by treating

Preformance of manufactured good

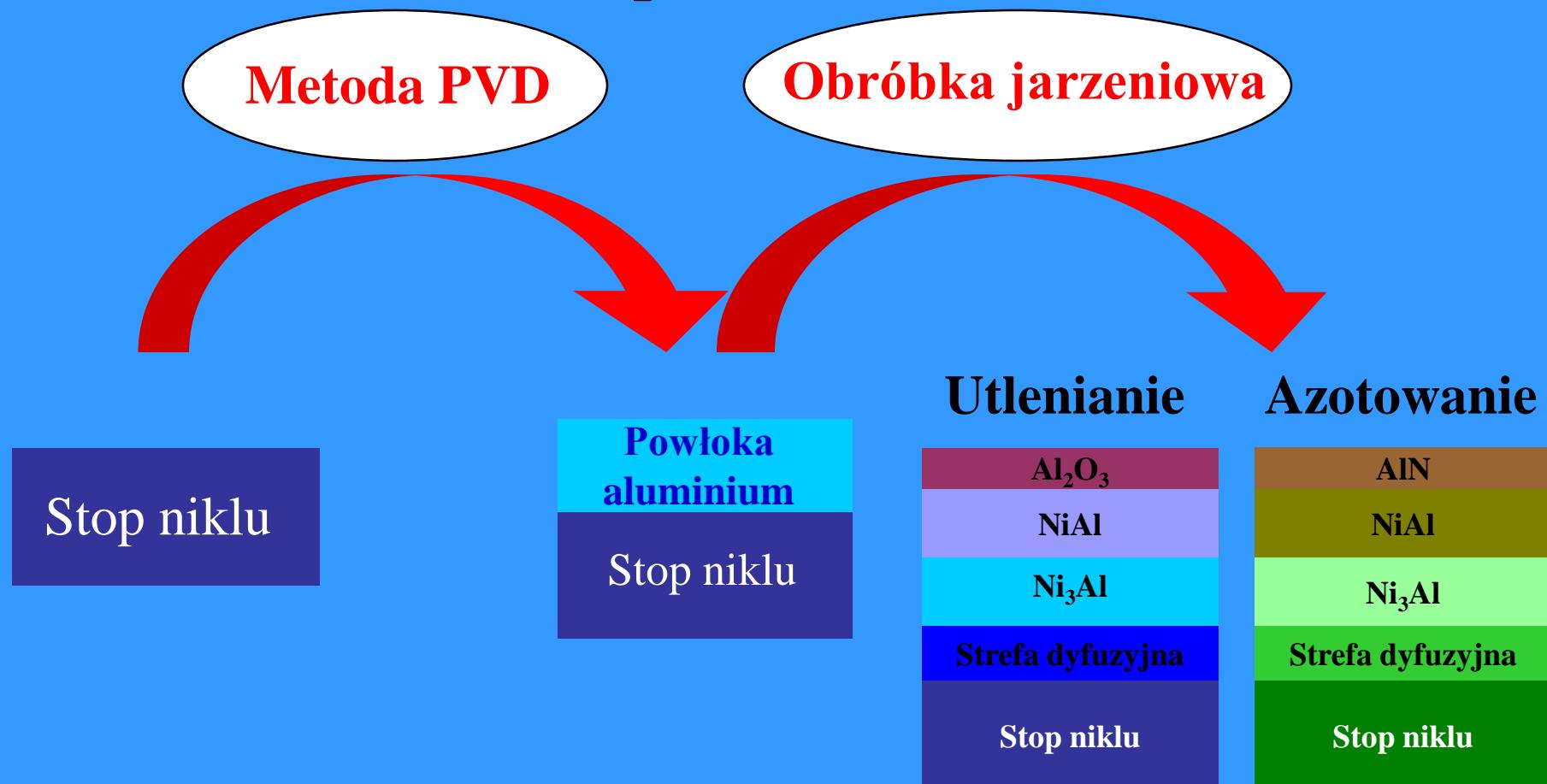


Principles of vacuum coating



Metoda dwustopniowa (hybrydowa)

Warstwy kompozytowe otrzymywane na stopach niklu



18. Nanomaterials and nanotechnologies

$$1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$$

Główka szpilki /head of pin/	1 000 000 nm
Włos ludzki /human hair/	50 000 – 80 000 nm
Komórki /cells/	5 000 – 200 000 nm
Proteiny /proteins/	3 -20 nm
Łańcuchy DNA (średnica) DNA chains	2 nm
Wirusy /viruses/	10 – 200 nm
Molecule against viruses Molekuły leków zwalczających wirusy	5 nm
Hydrogen atom Atom wodoru	0.1 nm

Def. /Narodowa Strategia dla Polski 2006/

Nanotechnologia to projektowanie i wytwarzanie struktur, w których przynajmniej jeden rozmiar jest poniżej 100 nm i które posiadają nowe właściwości wynikające z nanorozmiaru

Richard P.Feyman

**/spotkanie Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, Kalifornia
1959/**

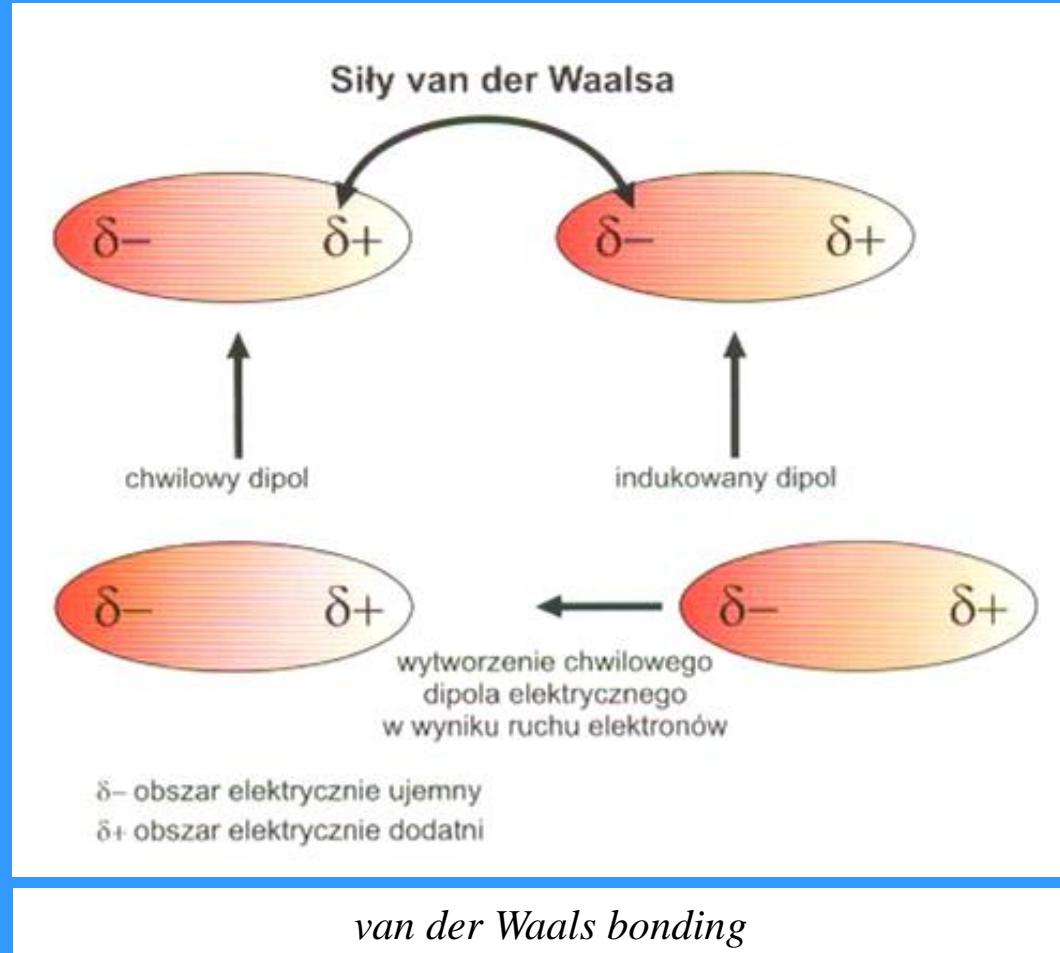
„There's Plenty Room at the Bottom”

Nanomaterials is a field that takes a materials science-based approach to nanotechnology.

It studies materials with morphological features on the nanoscale, and especially those that have special properties stemming from their nanoscale dimensions. Nanoscale is usually defined as smaller than a one tenth of a micrometer in at least one dimension,[1] though this term is sometimes also used for materials smaller than one micrometer.

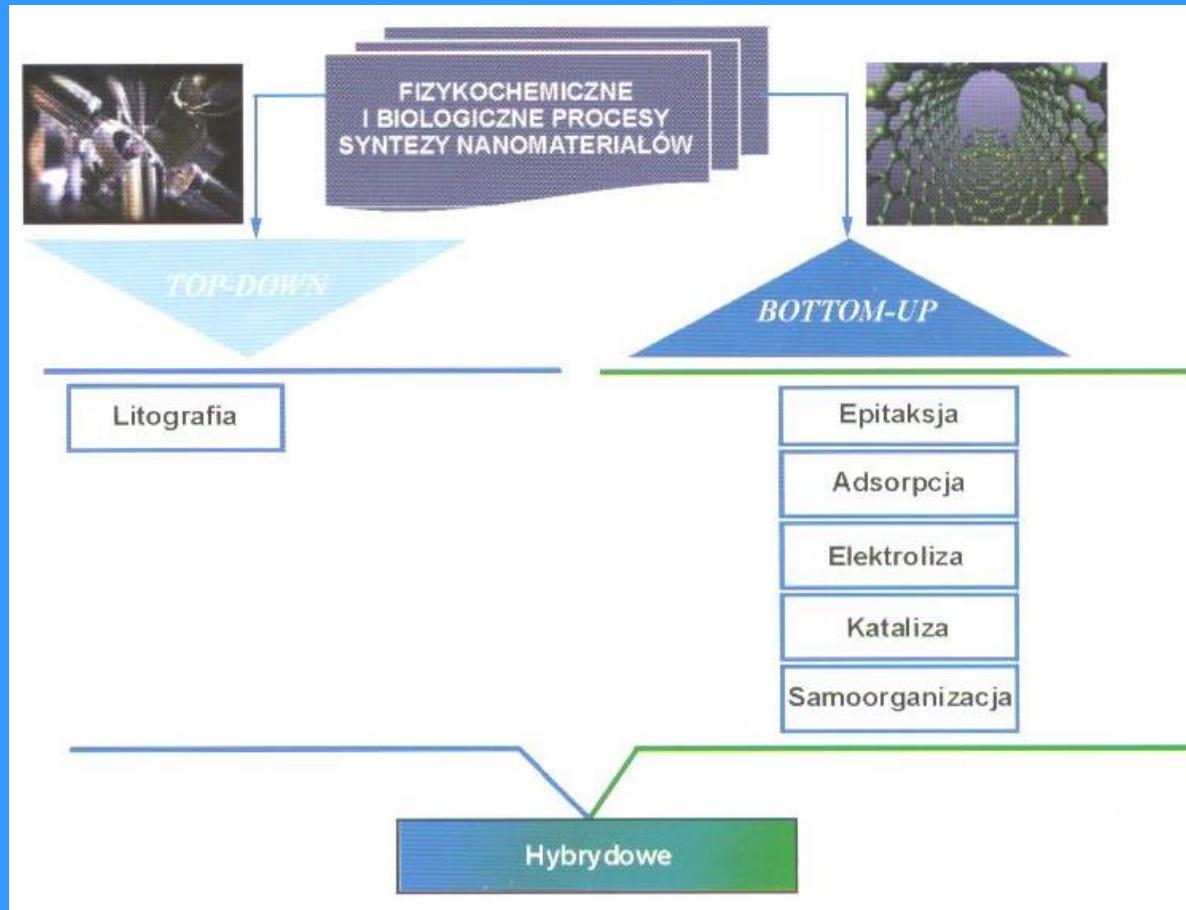
Phenomena in microscale

(Maz.2.4)



Processes of nanomaterial synthesis (Maz.2.13)

- od dołu do góry (bottom-up)
- od góry do dołu (top-down)
- samoorganizacja (self-organization)



*Klasyfikacja procesów
syntezy nanomateriałów*

Artificial superlattices

- **Low dimension structures** Struktury niskowymiarowe /kropki kwantowe, studnie kwantowe, druty kwantowe/
- **Carbon structures** Struktury węglowe /fulereny, nanorurki i ich modyfikacje innymi atomami, grafen/
- **Molecular and hipermolecular structures** Nanostruktury molekularne i nadmolekularne /dendrymery, warstwy molekularne, klastery, złącza molekularne/

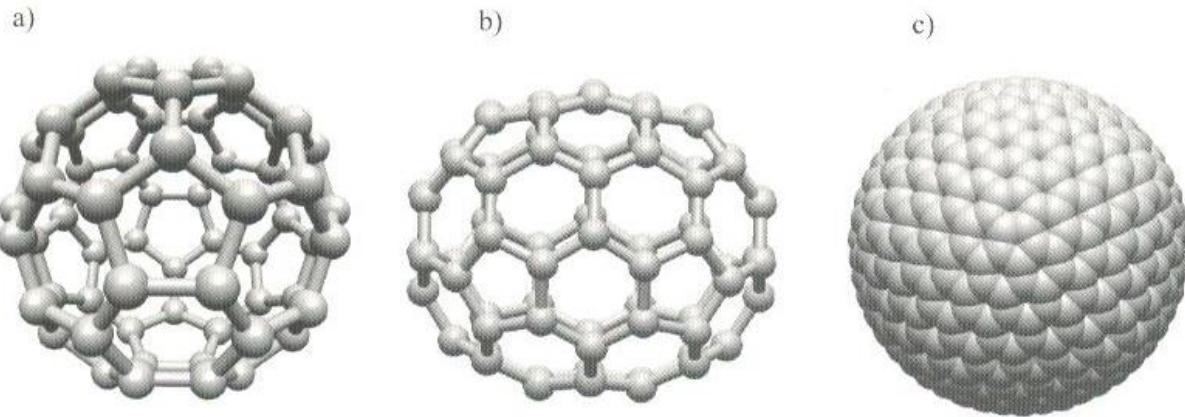
Dendrymery- to wielokrotnie i bardzo regularnie rozgałęzione polimery posiadające strukturę zwaną „gęstą gwiazdą”

(Maz.2.36)



Markery nowotworów: czerwony kolor odpowiada kropkom kwantowym na powierzchni komórek raka piersi, natomiast jądro komórki jest zbarwione na niebiesko

(Maz.2.40)



Modele fulerenów a) C_{60} , b) C_{70} , c) C_{500}

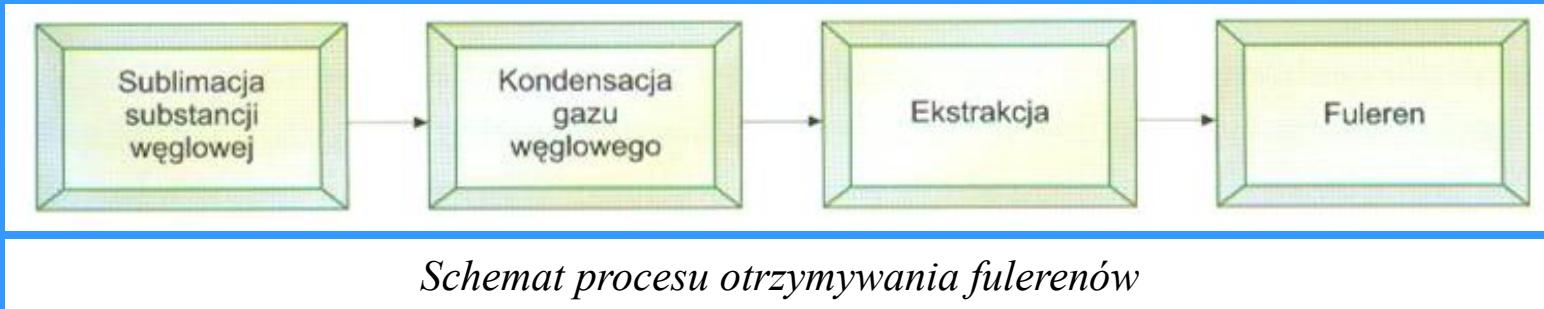
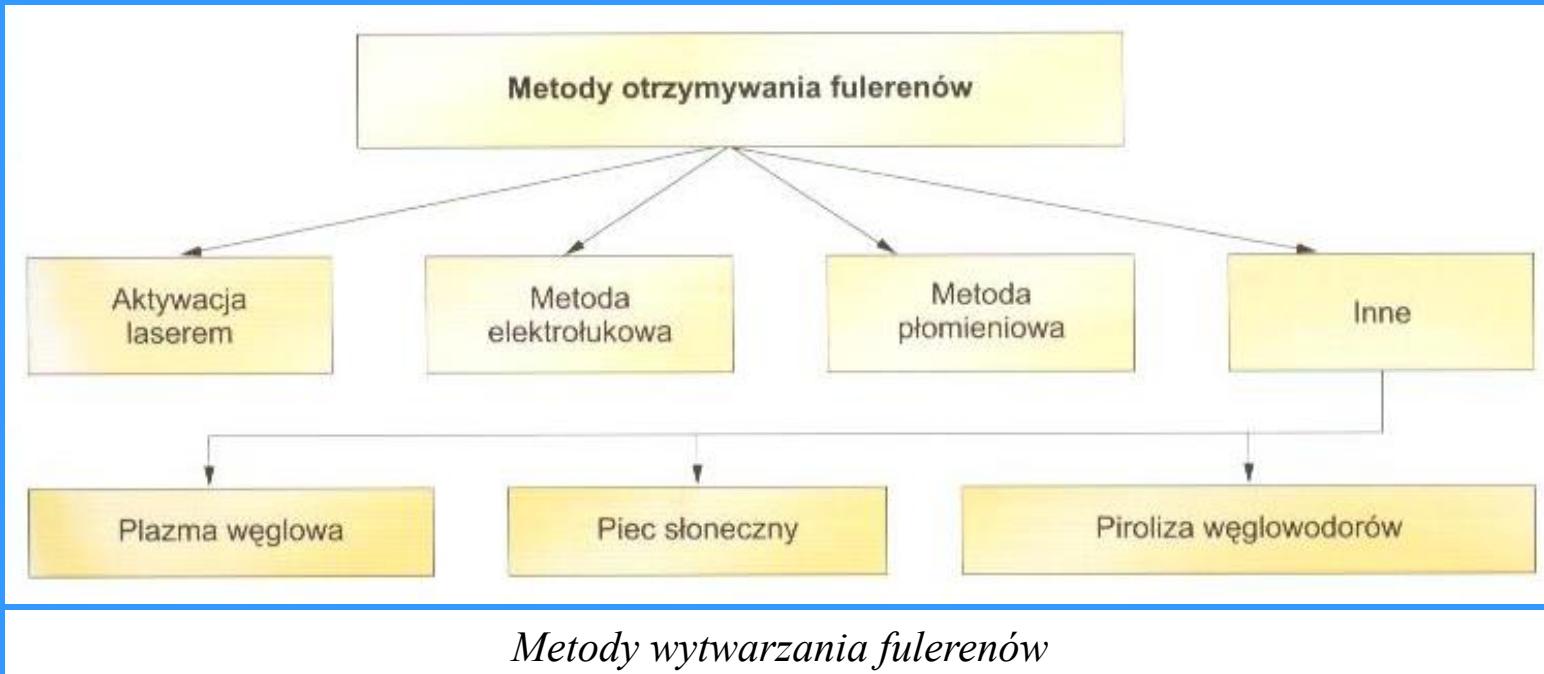
- **Buckminsterfullerene** is a spherical molecule with the formula C₆₀. It was first prepared in 1985 by Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl and Richard Smalley at Rice University.^[1] Kroto, Curl, and Smalley were awarded the 1996 Nobel Prize in Chemistry for their roles in the discovery of buckminsterfullerene and the related class of molecules, the fullerenes. The name is an homage to Richard Buckminster Fuller, whose geodesic domes it resembles. Buckminsterfullerene was the first fullerene molecule discovered and it is also the most common in terms of natural occurrence, as it can be found in small quantities in soot.^[2]^[3]^[4]
- Buckminsterfullerene is the largest matter to have been shown to exhibit wave–particle duality.^[5]

(Montreal Expo 67 – USA exposition in pavilion design by Buckminster Fuller)

Fulerene fabrication

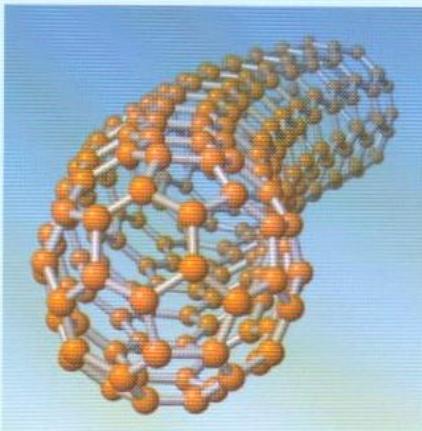
(Maz.2.41)

(Maz.2.42)



Nanorurki

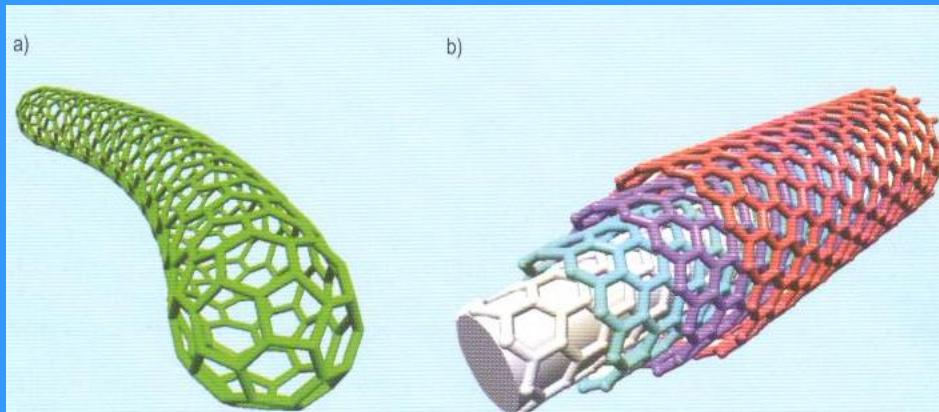
Nanorurki są trójwymiarowymi cząsteczkami chemicznymi o topologii cylindrycznej, w której to strukturze umiejscowione są atomy pierwiastka – w pierwszych odkrytych nanorurkach były to atomy węgla.



Graficzny model nanorurek węglowych

Źródło: opracowano na podstawie: S. Weber: Picture Book. *Fullerenes*, Livermore, California, 2004.

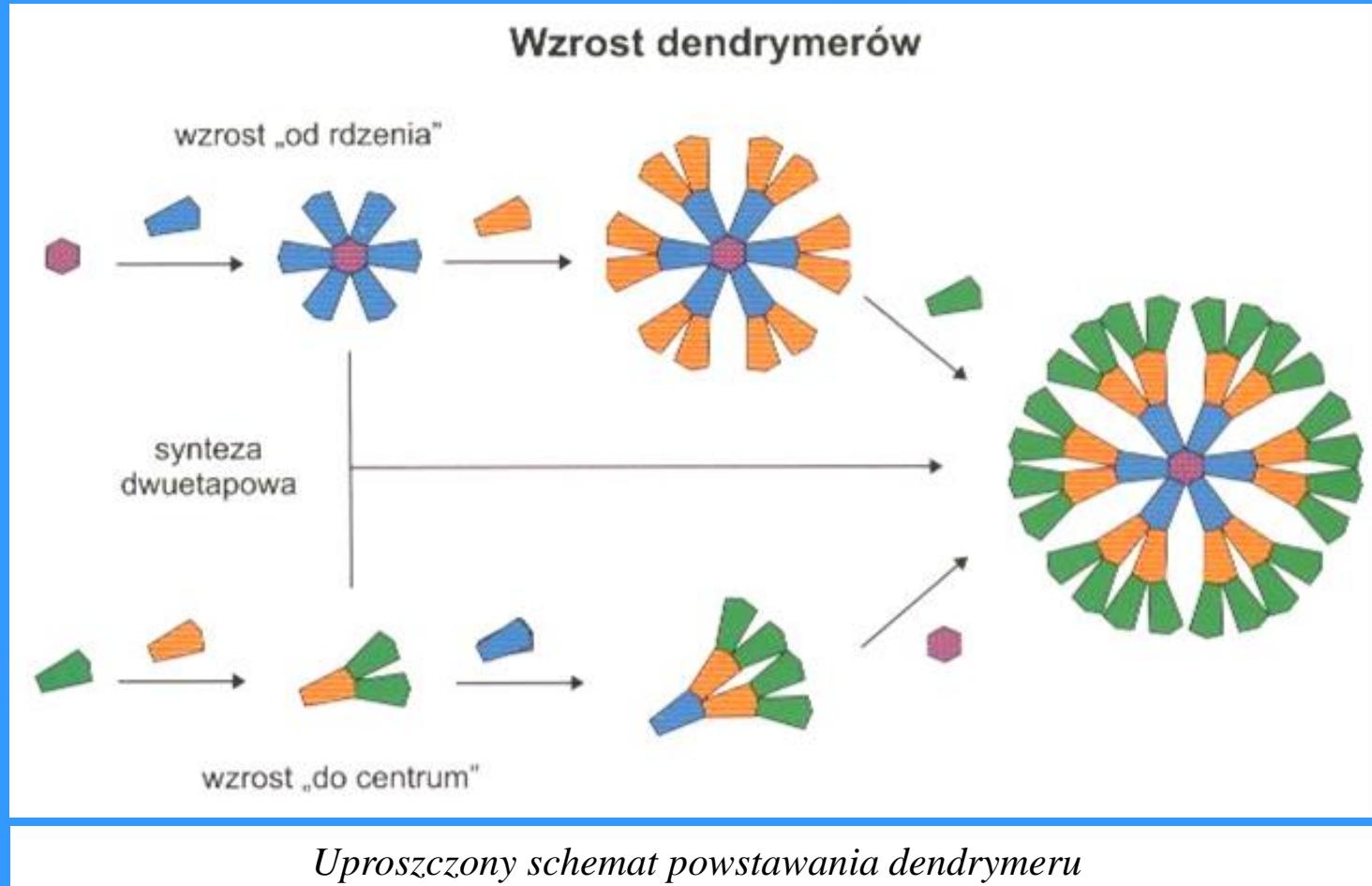
Historia odkrycia nanorurek węglowych jest bezpośrednio związana z fulerenami. Począwszy od roku 1985 r., kiedy to R. Smalley, H. Kroto i R. Curl przedstawili wyniki swoich doświadczeń nad fulerenem C_{60} , nastąpiła eskalacja badań nanostruktur węglowych i w efekcie S. Iijima w 1991 r. odkrył strukturę nanorurek, będących częścią depozytu katodowego powstałego podczas syntezy fulerenów metodą elektrolukową. W tym samym roku zostały odkryte nanorurki wielowarstwowe, a dwa lata później kontynuacja prac przez S. Iijima i D. Bethune'a z firmy IBM doprowadziła do identyfikacji nanorurek jednowarstwowych.



Nanorurki: a) jednowarstwowe, b) wielowarstwowe

Źródło: opracowano z wykorzystaniem programu NanotubeModelerVer.1.3.8 firmy JCystalSoft.

(Maz.2.52)



Grafen (ang.graphene)

Płaska **monowarstwa** atomów węgla upakowana w strukturę 2D typu plastra miodu; podstawowy blok budowlany dla materiałów grafitowych wszystkich rozmiarów.

Może być:

- zwinięty w OD –fulereny
- zrolowany w 2D – nanorurki
- ułożony w stosie w 3D – grafit

Brak podstawowej przerwy energetycznej w strukturze elektronowej

Grafen (ang.graphene)

Płaska **monowarstwa** atomów węgla upakowana w strukturę 2D typu plastra miodu; podstawowy blok budowlany dla materiałów grafitowych wszystkich rozmiarów.

Może byś:

- zwinięty w OD –fulereny
- zrolowany w 2D – nanorurki
- ułożony w stosie w 3D – grafit

Brak podstawowej przerwy energetycznej w strukturze elektronowej

Carbon monoxide densely packed into a 2D honeycomb structure; basic building block for graphite materials of all sizes.

coiled in OD-fullereny (zero D)

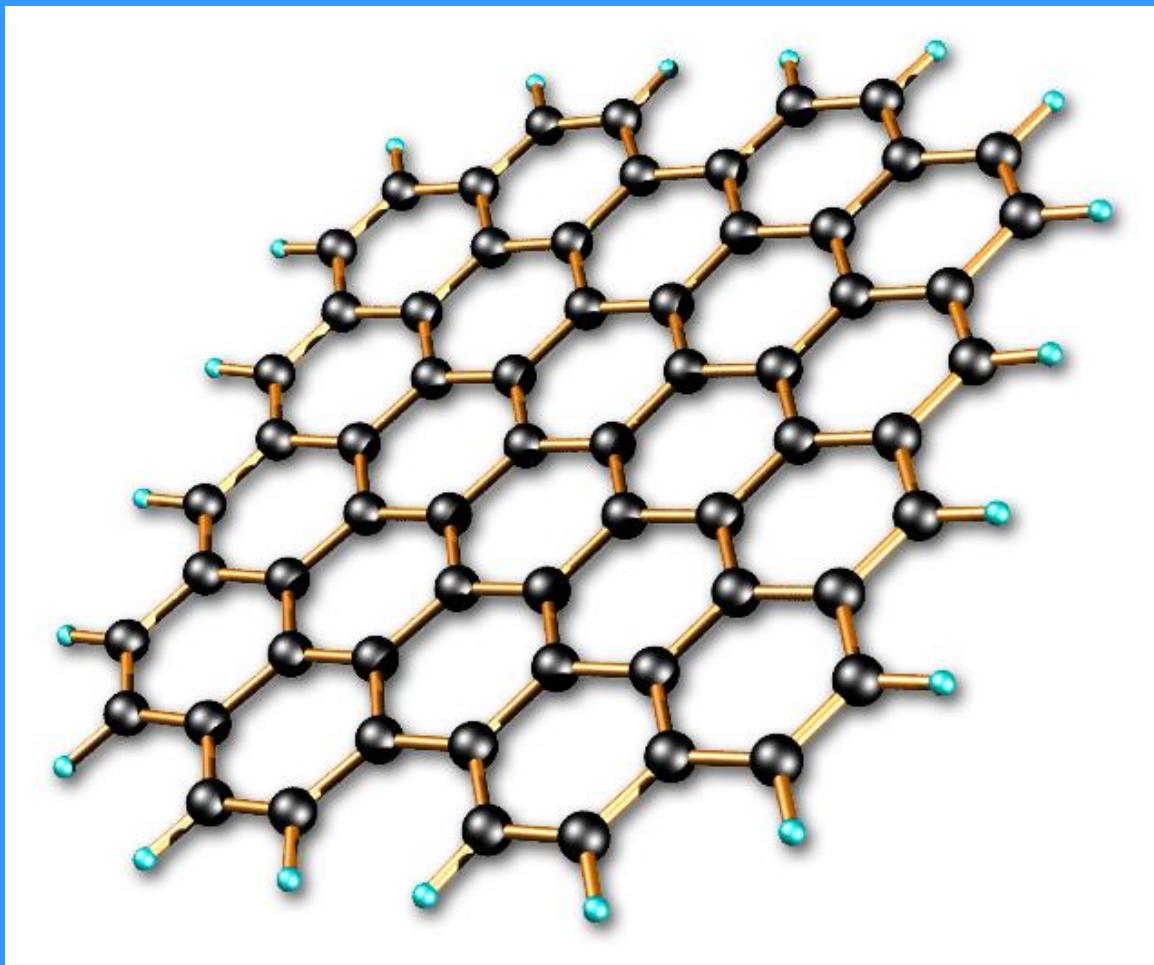
rolls in 2D - nanotubes

stacked in 3D - graphite

No basic energy gap in the electronic structure

Graphene is an allotrope of carbon, whose structure is one-atom-thick planar sheets of sp₂-bonded carbon atoms that are densely packed in a honeycomb crystal lattice.^[1] The term *graphene* was coined as a combination of graphite and the suffix -ene by Hanns-Peter Boehm,^[2] who described single-layer carbon foils in 1962.^[3] Graphene is most easily visualized as an atomic-scale chicken wire made of carbon atoms and their bonds. The crystalline or "flake" form of graphite consists of many graphene sheets stacked together.

Absence of a fundamental energy gap in its electronic structure



Graphene structure

Structural nanomaterials

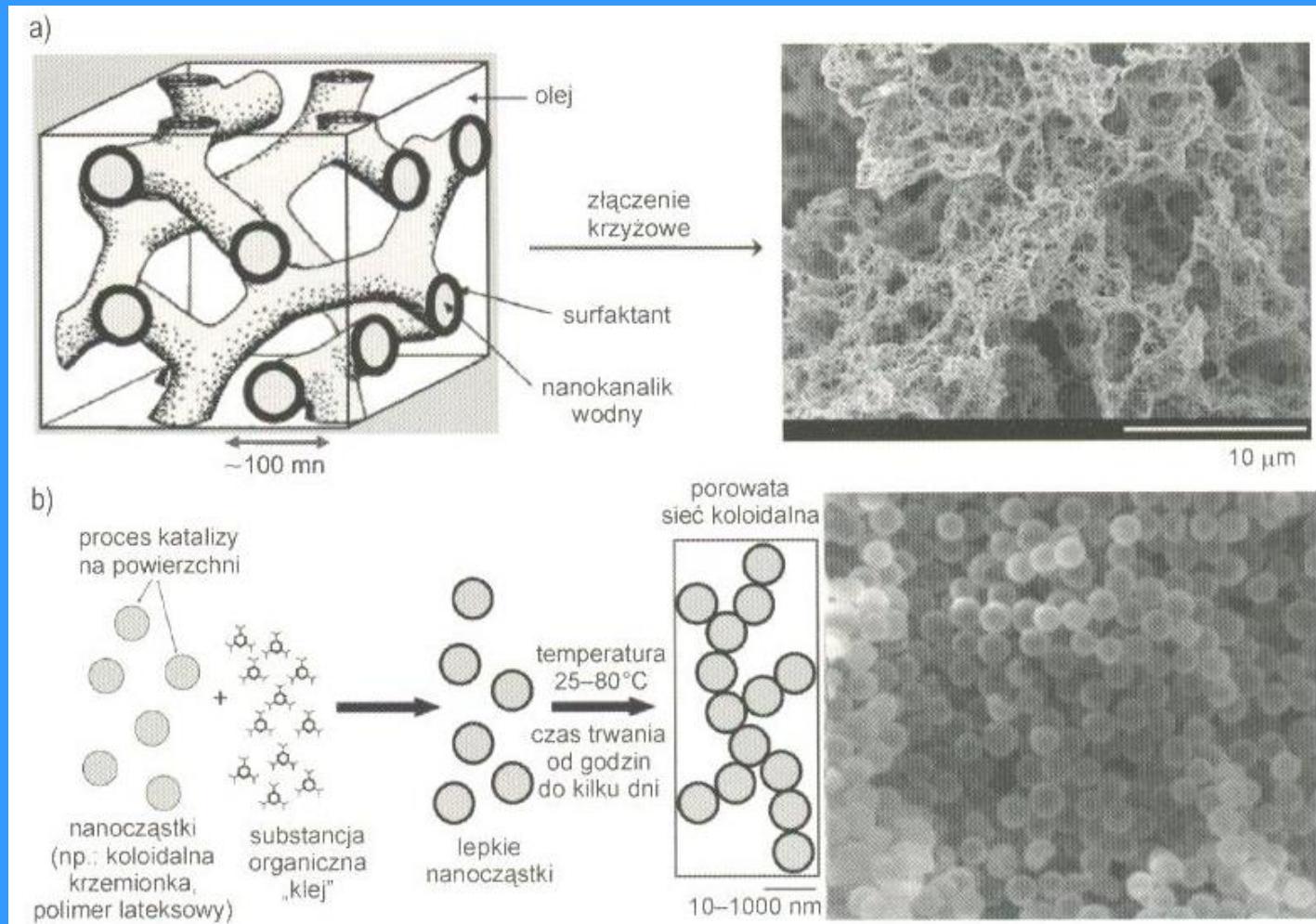
Nanomateriały strukturalne

- **Nano-powders** Nanoproszki
 - chemical methods** metody chemiczne
 - dispersive mechanical methods**
dyspersyjne metody mechaniczne (mielenie, wibracje, tarcie)
 - vacuum methods** metody próżniowe
- **Nano-fibers** Nanowłókna
 - electrospining elektroprzедzenie
 - mechanical - sprying of alloys
mechaniczne (wydmuchiwanie stopu)
 - chemical chemiczne

Nanomateriały strukturalne

- Nanoproszki
 - metody chemiczne
 - dyspersyjne metody mechaniczne (mielenie, wibracje, tarcie)
 - metody próżniowe
- Nanowłókna
 - elektroprzедzenie
 - mechaniczne (wydmuchiwanie stopu)
 - chemiczne

- **Porous nanomaterials** (Maz.2.72)



Przykłady przestrzennej struktury materiałów nanoporowatych: a) struktura porowata nieregularna, b) struktura zbudowana z kulistych nanocząstek o średnicy < 200 nm i odległości pomiędzy nanocząstками większej niż 500 nm

- **Nano-metals**

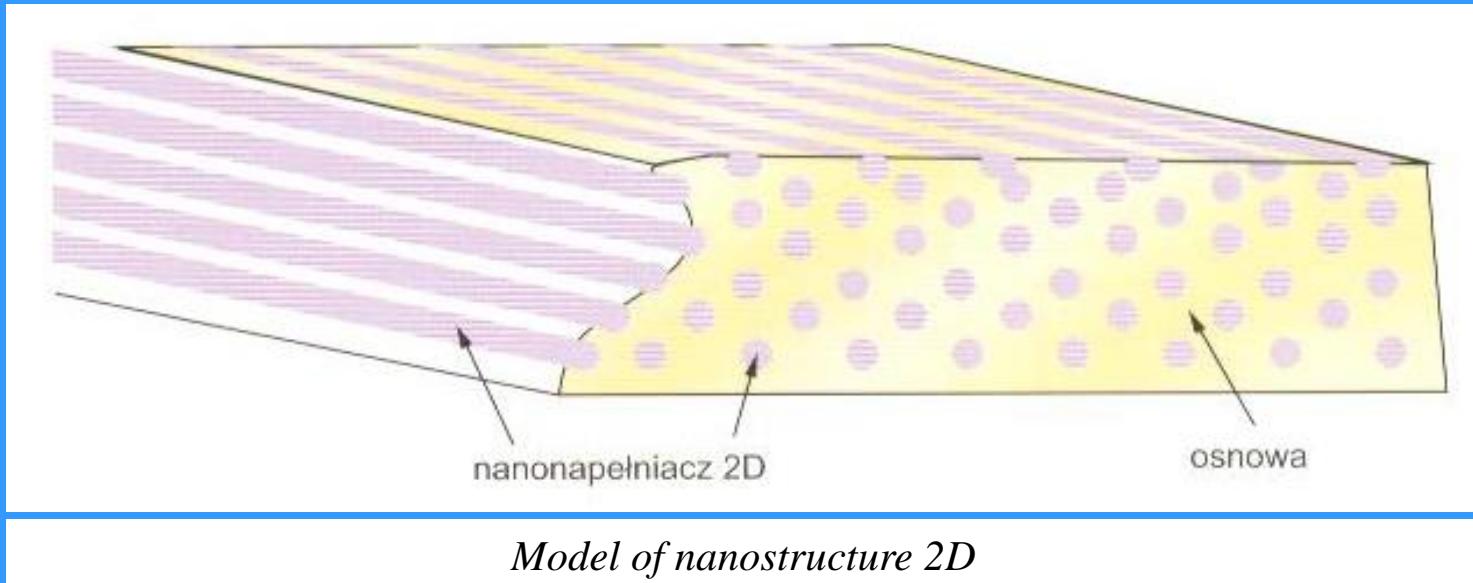
SPD – severe plastic deformation

ECAP – przeciskanie przez kanał kątowy /equal angular pressing/

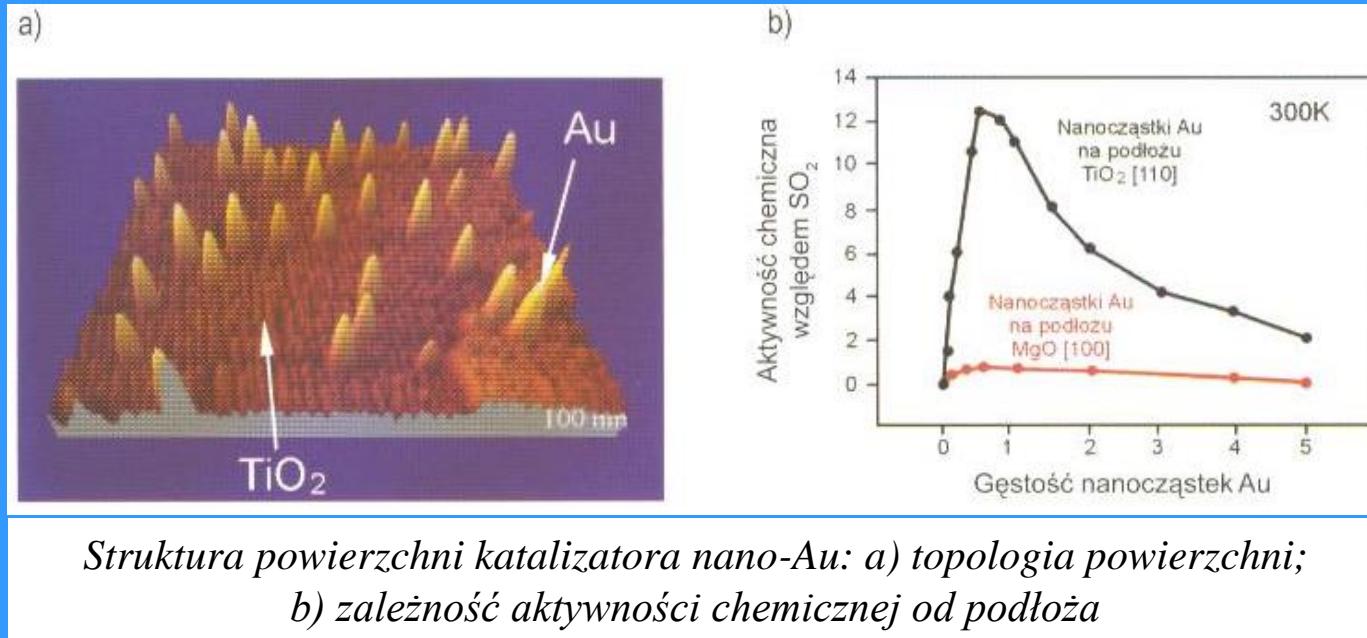
HPT – skręcanie /high pressure torsion/

ARP – walcowanie akumulacyjne /accumulative roll bonding/

- **Nano-composites** (Maz.2.78)/reinforcement powders, fibers/

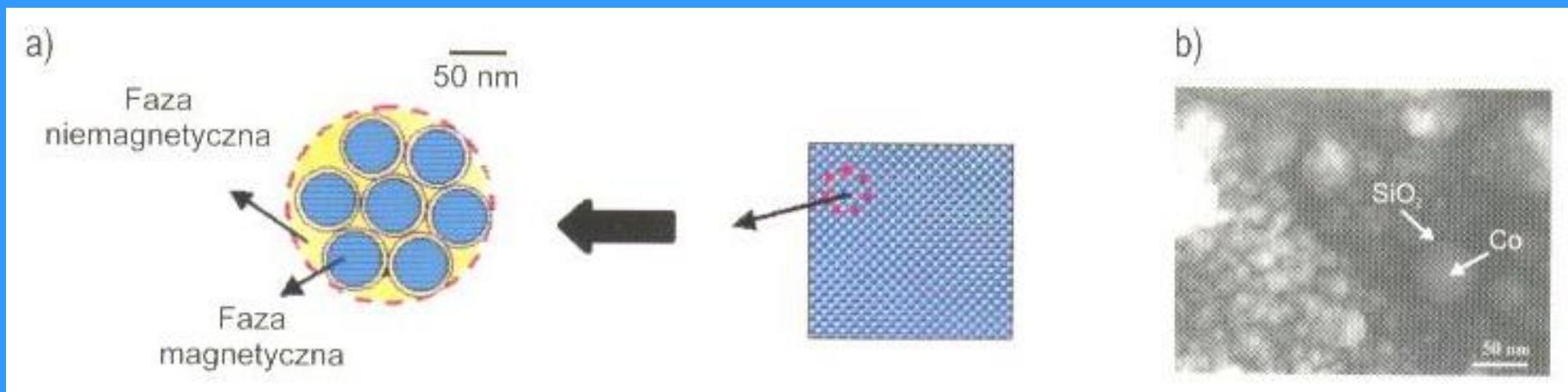


- Functional nanomaterials
- Catalitic nanomaterials (Maz.2.80)



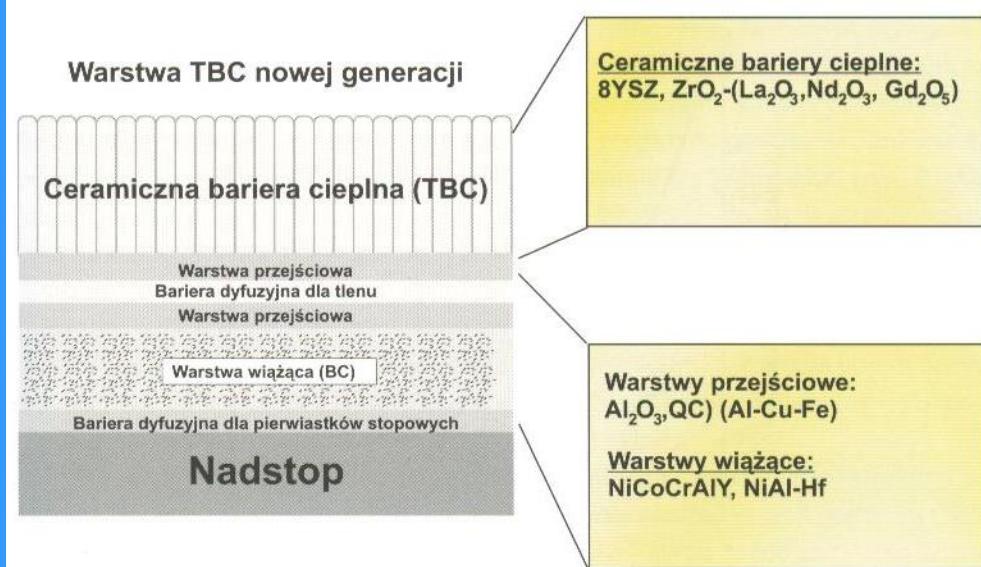
- Electronic nanomaterials
- Magnetic nanomaterials

- **Nanolayers and nanocoatings**(Maz.2.82)



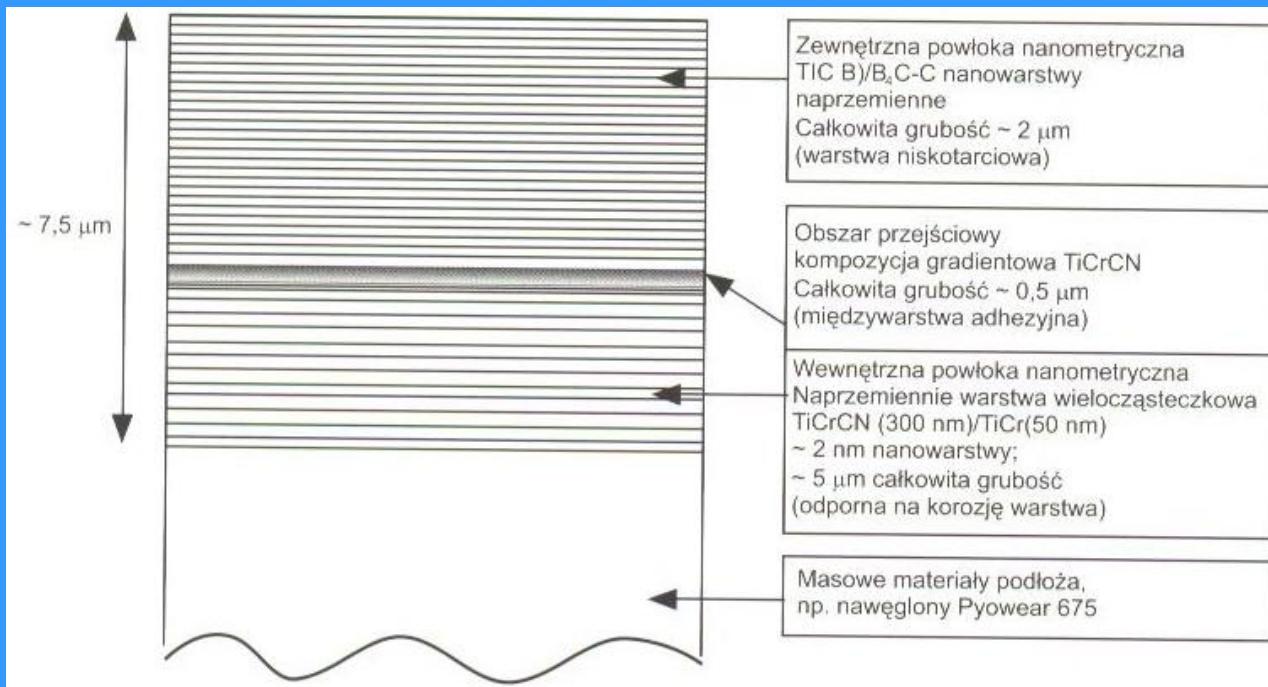
Kompozyt jako nanomateriał magnetyczny: a) schemat budowy nanokompozytu magnetycznego; b) obraz struktury nanomateriału magnetycznego z tunelowego mikroskopu elektronowego

- Thermal barrier coatings (Maz.2.88)



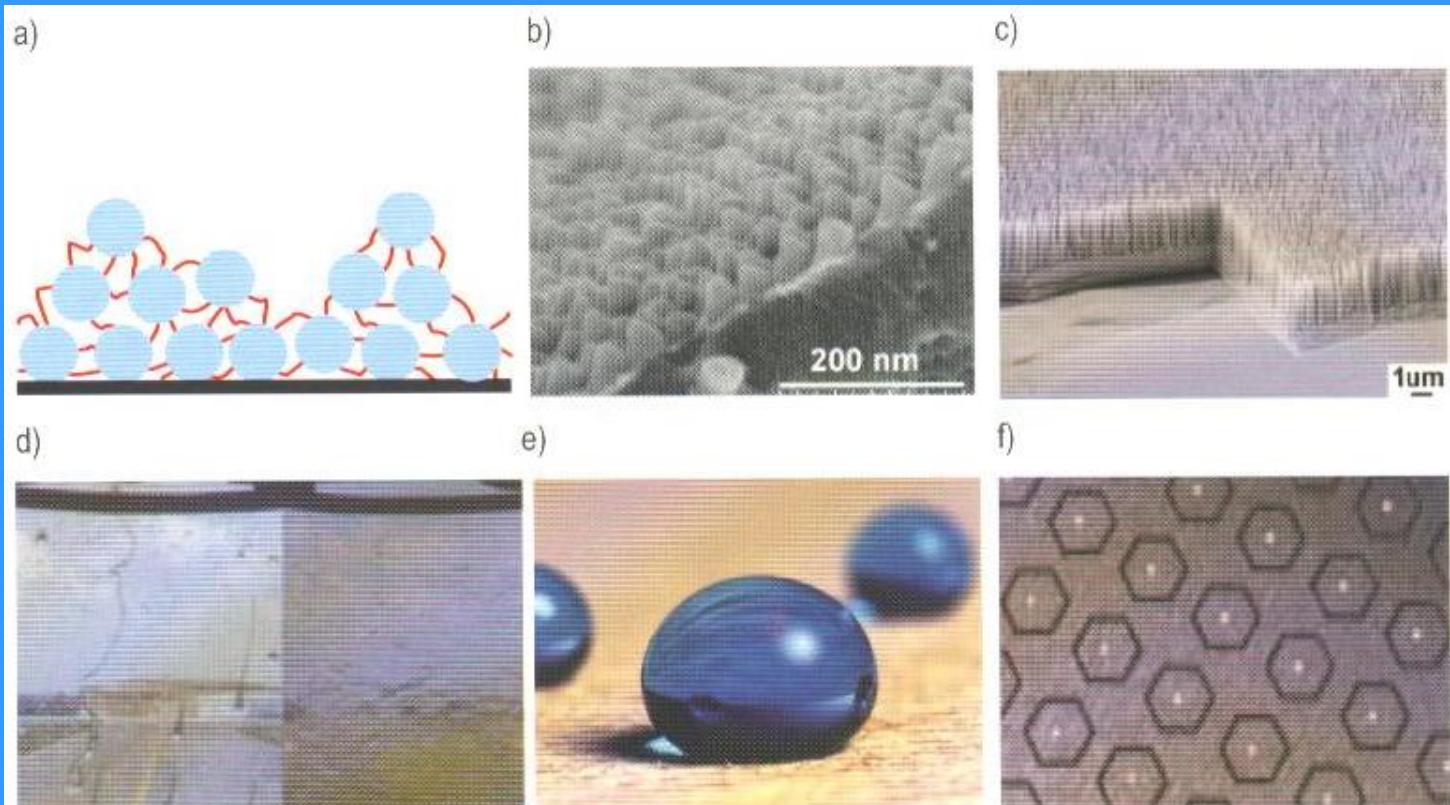
Schemat powłoki ochronnej z barierą cieplną

- Antiwear coatings (Maz.2.92)



Schemat wielowarstwowej nanostrukturalnej powłoki
przeciwzuzużyciowej
zaprojektowanej do
zastosowania na kołach
żebatych w przemyśle
lotniczym

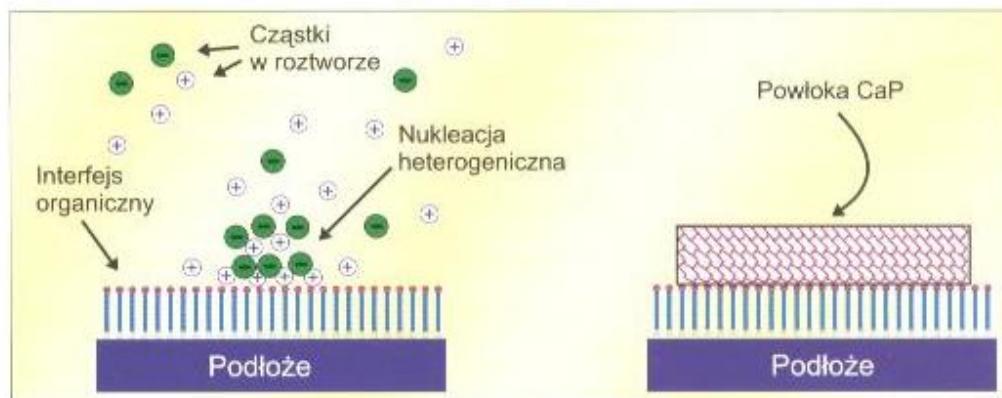
- **Hydrophobic coatings** (Maz.2.95)



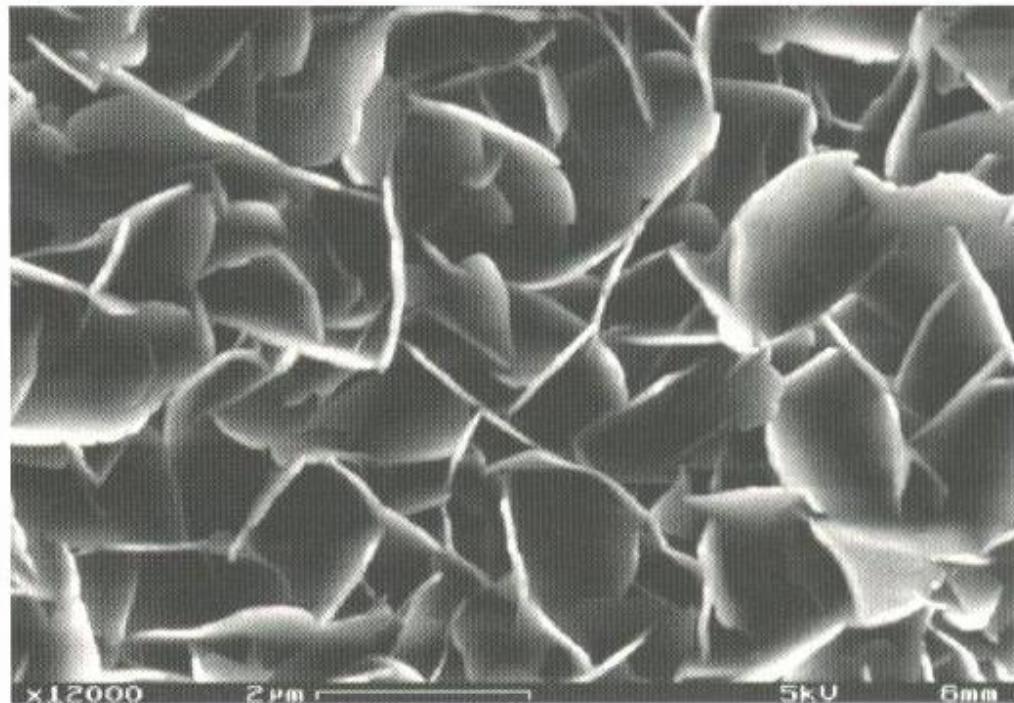
Przykłady nanostrukturalnych powłok hydrofobowych i ich zastosowań

- Biocompatible coatings (Maz.2.96)

a)



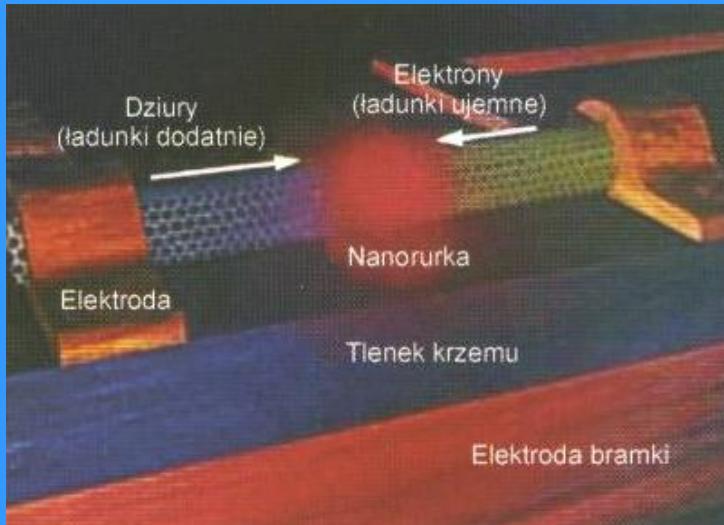
b)



Powłoka CaP wytworzona z wykorzystaniem biomimetycznego procesu osadzania SIM: a) schemat procesu osadzania, b) obraz mikroskopu SEM powierzchni powłoki

Urządzenia w nanoskali Devices in nanoscale

- Nanourządzenia fotoniczne Photonic devices

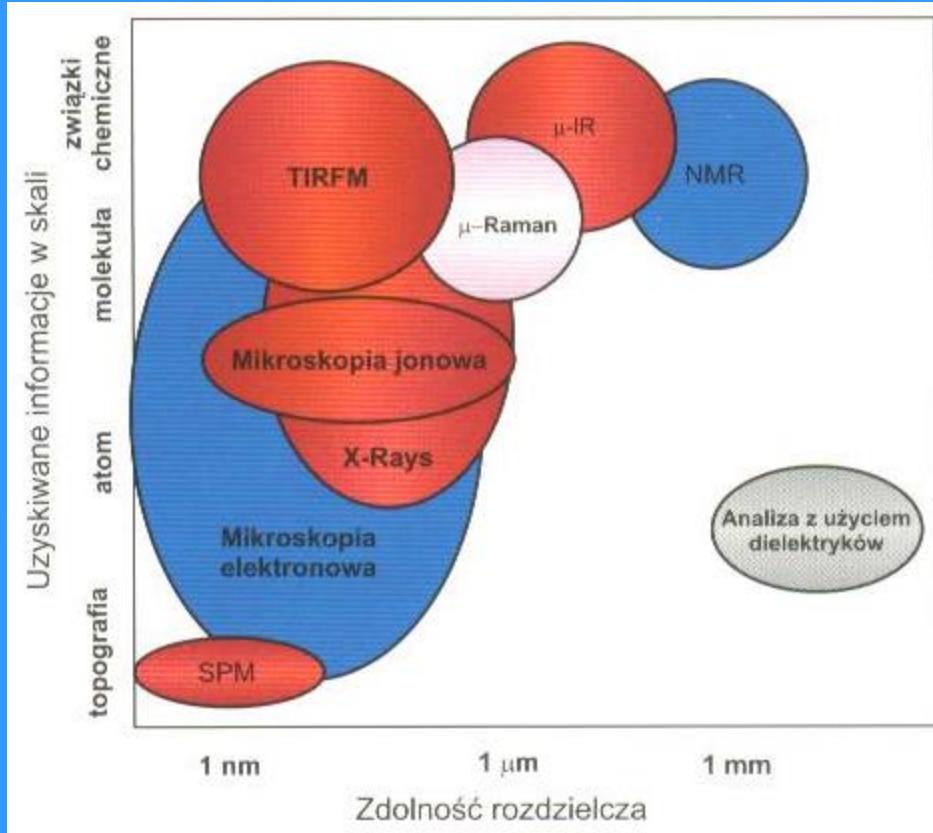


Zasada działania źródła światła z wykorzystaniem nanorurki węglowej

Principle of operation of the light source with the use of carbon nanotube

- Nanosensory i biosensory nanosensors and biosensors
- Nanoelementy podatne i ruchome flexible and mobile nanoelements
- Nanonapędy nanodrives
- Nanomaszyny i nanoroboty nanomachine and nanorobots
- Nanomanipulatory cząstek i molekuł nanomanipulators of particles and molecules
- Nanoźródła zasilania, nanogeneratorы nanopower sources, nanogenerators
- Nanofiltryle aktywne active nanofilters

Nanodiagnostic and nanometrology (Maz.2.129)



SPM-Scanning Probe Microscopy;

TIRFM-Total Internal Reflection Fluorescence Microscope

FIM-Field Ion Microscope

μ-IR-Infrared Radiation;

NMR-Nuclear Magnetic Resonance

Nanotechnology

processes and devices

- Synthesis of nanoparticles and crystallites
- Production of nanometals
- Production of composites
- Production of surface nanostructures
- Production of semiconductor nanostructures
- Design and manufacture of technological equipment
- Advanced universal components / plasma sources, ion sources, vacuum systems, microwave systems, distributed control systems

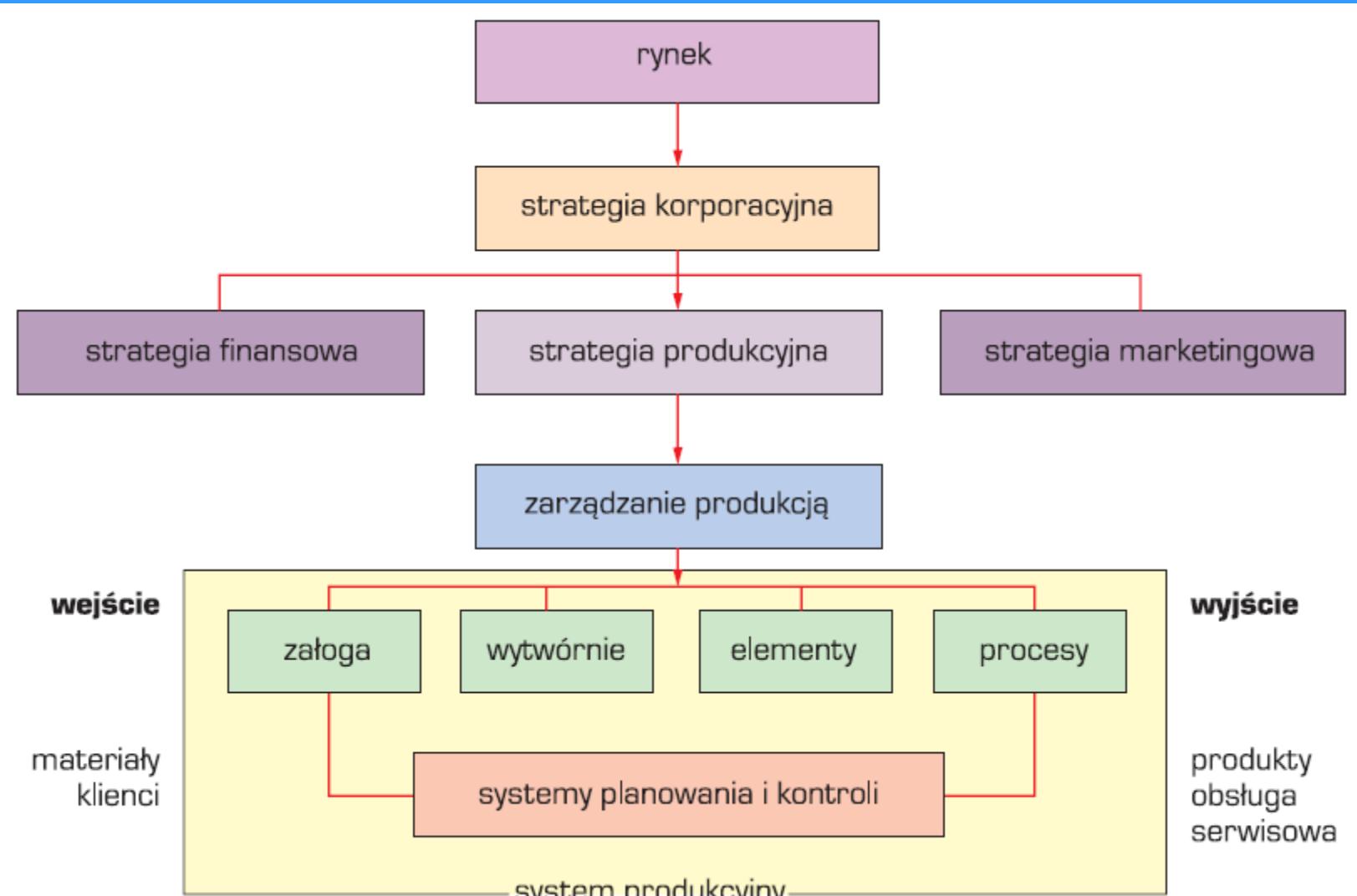
Nanotechnologie

procesy i urządzenia

- Synteza nanocząstek i kryształków
- Produkcja nanometali
- Produkcja kompozytów
- Wytwarzanie nanostruktur powierzchniowych
- Produkcja nanostruktur półprzewodnikowych
- Projektowanie i wytwarzanie urządzeń technologicznych
- Zaawansowane podzespoły uniwersalne /źródła plazmy, źródła jonów, układy próżniowe, układy mikrofalowe, rozproszone systemy sterowania/

20. Basis for materials design

(Dobrz. Nowy 8.1)



Ogólny model wytwarzania (opracowano wg R.B. Chase'a, N.J. Aquilano i F.R. Jacobsa)

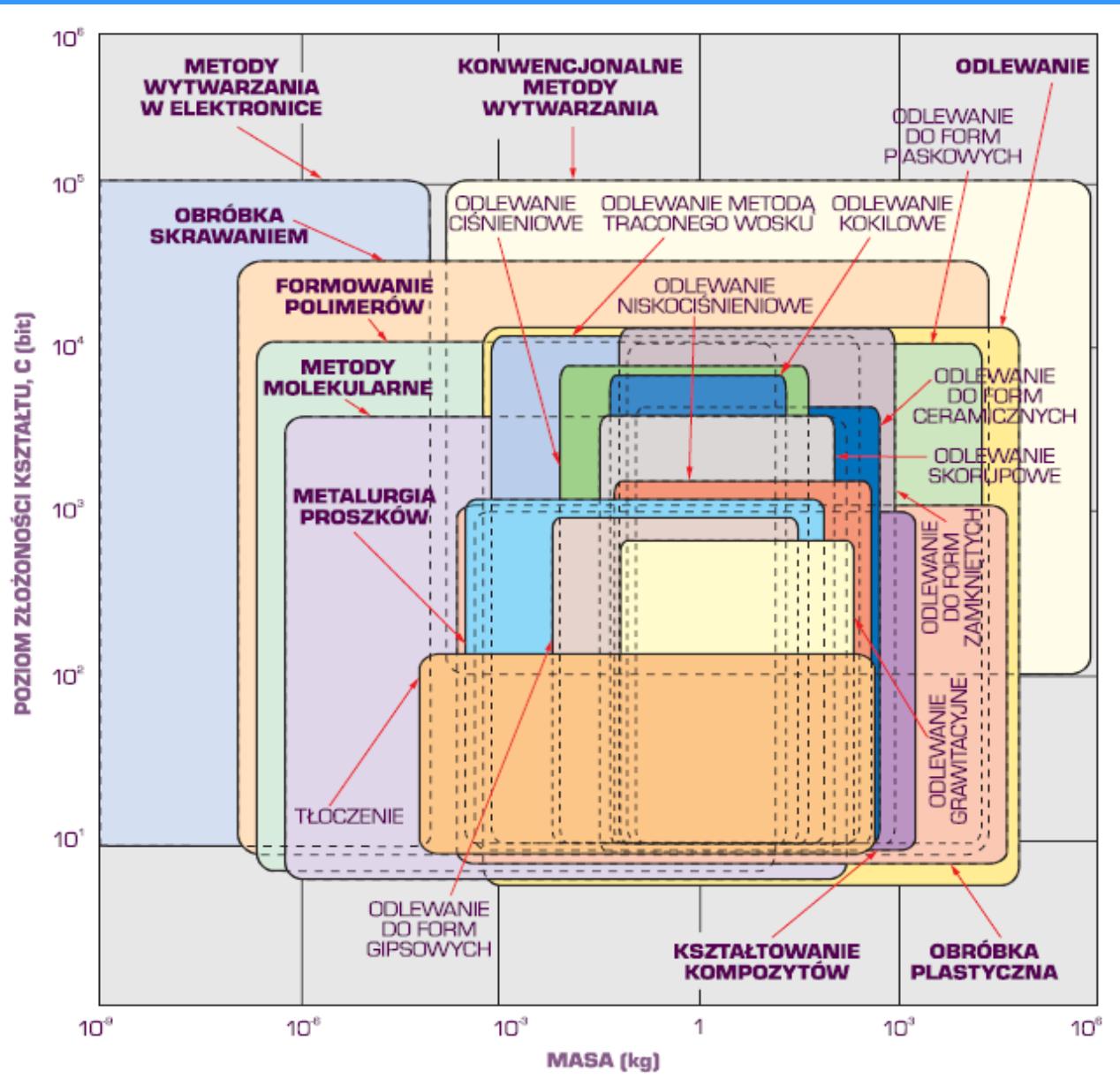
(Dobrz. Nowy 8.57)



Schemat wzajemnych zależności między doborem materiału, kształtem i cechami geometrycznymi produktu, jego procesem technologicznym, strukturą i własnościami materiału oraz funkcjami użytkowymi produktu

Diagram of the interdependence between the selection of material, the shape and geometric features of the product, its technological process, the structure and properties of the material and the utility functions of the product

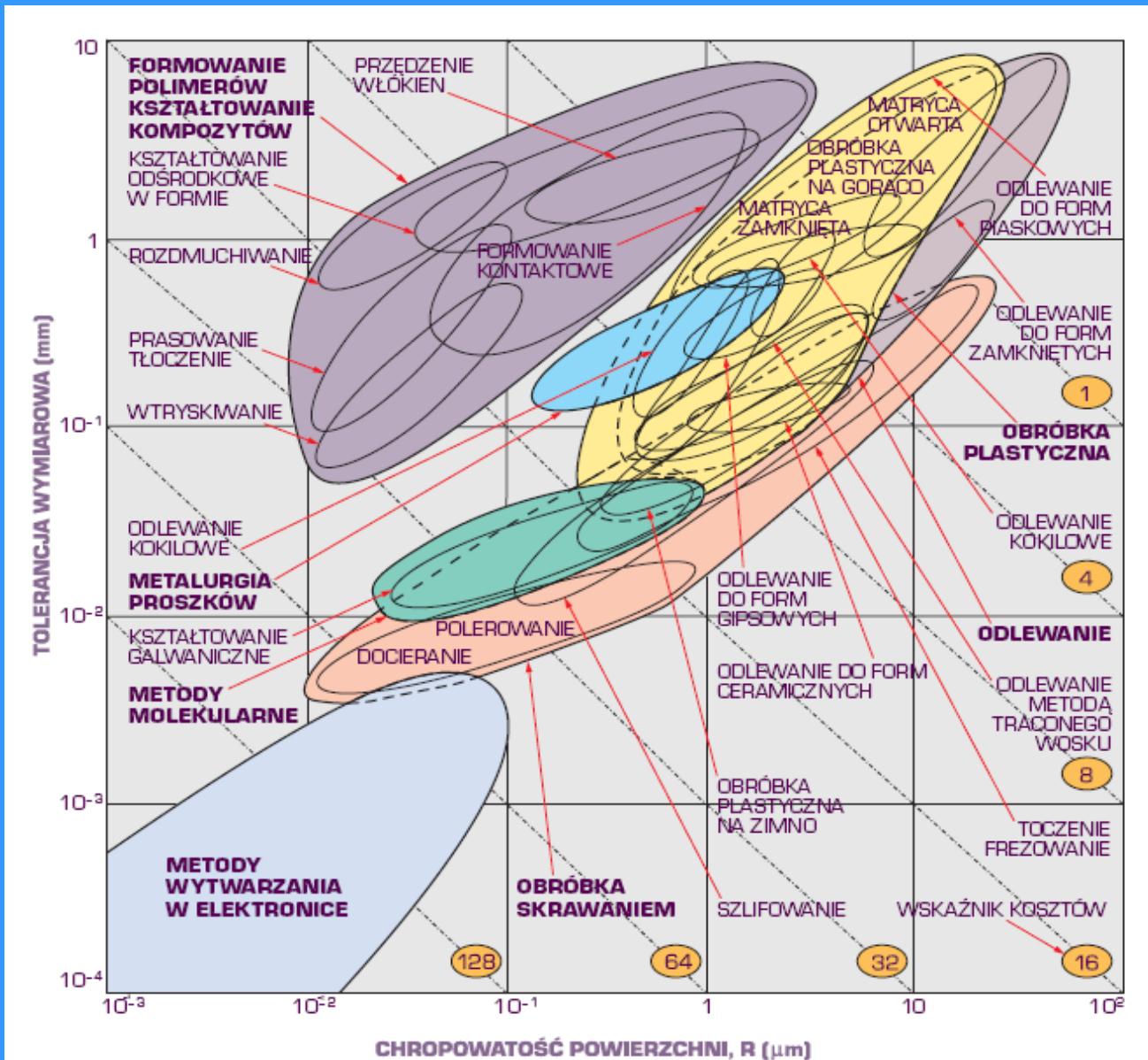
Ashby diagram design (Dobrz. Nowy 8.58)



Możliwość doboru procesów technologicznych kształtuowania produktów w zależności od poziomu złożoności ich kształtu i masy (opracowano według danych M.F. Ashby'ego)

The ability to select the technological processes of shaping products depending on the level of complexity of their shape and mass (according to M. Ashby's data)

Ashby diagram design (Dobrz. Nowy 8.61)

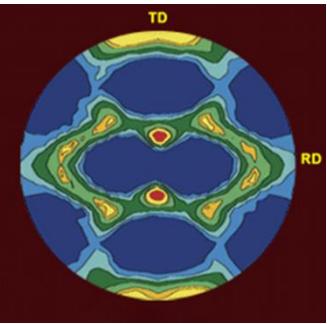


Zależność tolerancji wymiarowych oraz chropowatości produktów od procesów technologicznych ich kształtuowania w powiązaniu z kosztami wytwarzania (opracowano według danych M.F. Ashby'ego)

The dependence of dimensional tolerances and product roughness on technological processes of their formation in connection with production costs (elaborated according to M. Ashby's data)



Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk





Kraków (Cracow) - Poland