



Lokalizacja odkształcenia plastycznego i jej wpływ na zmiany teksturowe tworzyw metalicznych

Henryk Paul*

Wierzyć należy raczej obserwacjom niż teoriom, a teoriom tylko w takiej mierze, w jakiej potwierdzają je zaobserwowane fakty.

Arystoteles

Tematyka niejednorodności odkształcenia plastycznego była i jest mocno reprezentowana w problematyce badawczej Pracowni Odkształcenia Plastycznego Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie od kilkudziesięciu lat. W początkowym okresie analiza zagadnienia niejednorodnego płynięcia metali i stopów koncentrowała się na fenomenologicznym opisie zjawiska, a w szczególności na opisie tych aspektów, które związane są z anizotropią płynięcia plastycznego oraz z występowaniem niejednorodności w „obrazie” tekstury. Są to zagadnienia niezwykle istotne dla praktyki przemysłowej, zwłaszcza w odniesieniu do problematyki procesów przetwarzania wyrobów płaskich, gdyż jednym z kluczowych parametrów wpływających na własności produktu finalnego jest tekstura krystalograficzna. „Opisuje” ona przydatność blachy do przetwarzania w dalszych etapach procesu wytwórczego, np. w operacjach głębokiego tłoczenia.

Finalne etapy kształtowania półwyrobów płaskich (ze względu na jakość powierzchni) realizowane są głównie w operacjach walcowania na zimno (zwykle do zakresu dużych stopni odkształcenia) połączonego z procesem wyżarzania. Następuje silne umocnienie metalu stwarzające z drastycznymi zmianami strukturalnymi. Determinuje to uformowanie się nowych, silnych składowych tekstury oraz silną anizotropię własności (rys. 1).

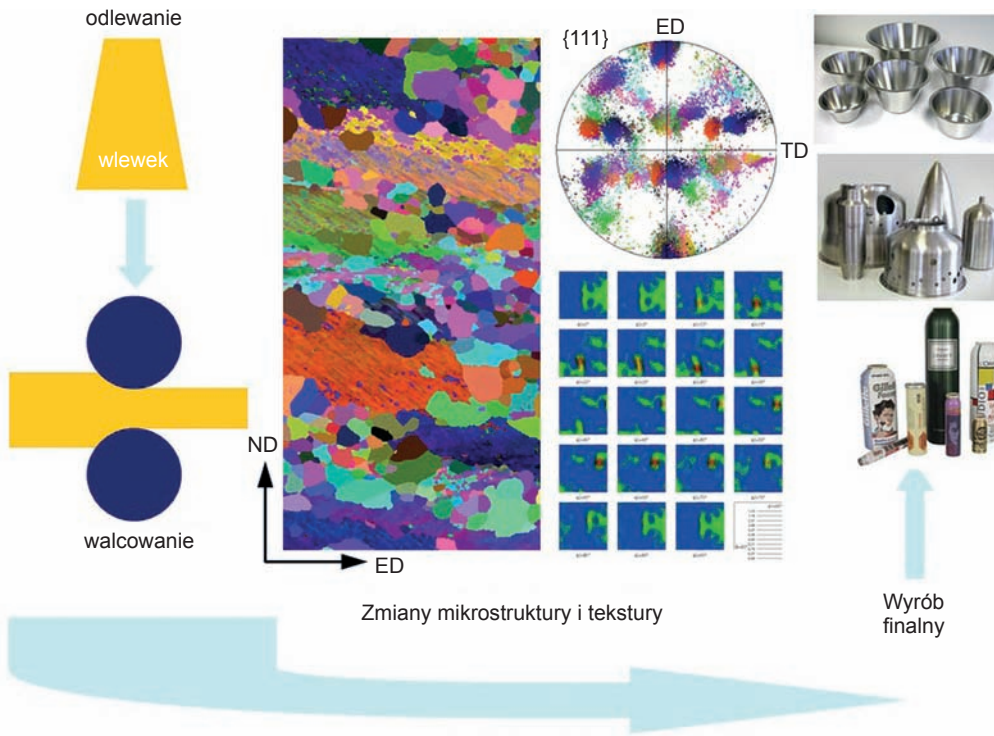
Badania anizotropowego zachowania się materiałów zostały zapoczątkowane pionierskimi pracami prof. A. Krupkowskiego, który wspólnie z S. Kawińskim [1] podał zależność wiążącą współczynnik anizotropii z wielkością cząstkowego wydłużenia równomiernego. W latach następnych, Prof. W. Truszkowski [2,3] bazując na założeniu, że anizotropia plastyczna jest silnie determinowana orientacją krystalitu, opracował modyfikację tej zależności, podając współczynniki określające „doskonałość” wykształcenia

anizotropii plastycznej i tekstury odkształconych plastycznie metali. Innym kierunkiem badań nawiązującym do pierwotnej koncepcji Krupkowskiego były prace Pospiecha i Gryzieckiego, w których próbowano analizować zjawisko anizotropii metodą pomiaru twardości, np. [4] oraz Grabianowskiego, który analizował zagadnienie niejednorodności warstwowej, uzależnionej od sposobu odkształcenia metali polikrystalicznych [5,6].

Znajomość zjawisk towarzyszących procesowi formowania się silnie anizotropowej struktury, wydaje się być kluczową z punktu widzenia możliwości przewidywania zmian we własnościach materiałowych. Jednakże, dotychczas obowiązujące modele opisujące rozwój tekstury silnie odkształconych metali, w wielu wypadkach „załamują” się w zakresie dużych odkształceń. Nie są one w stanie przewidzieć i we właściwy sposób opisać natury tych procesów. Jedną z kluczowych przyczyn takiego stanu rzeczy było

(i jest w dalszym ciągu) pomijanie w opisie zmian strukturalno-teksturalnych faktu przejścia od homogenicznego do niehomogenicznego sposobu odkształcenia. W latach późniejszych dobrze udokumentowano, że formujące się pasmowe niejednorodności mają zasadnicze znaczenie nie tylko dla rozwoju struktury i tekstury stanu odkształconego, ale i dynamiki zjawisk zachodzących w procesie rekryształizacji.

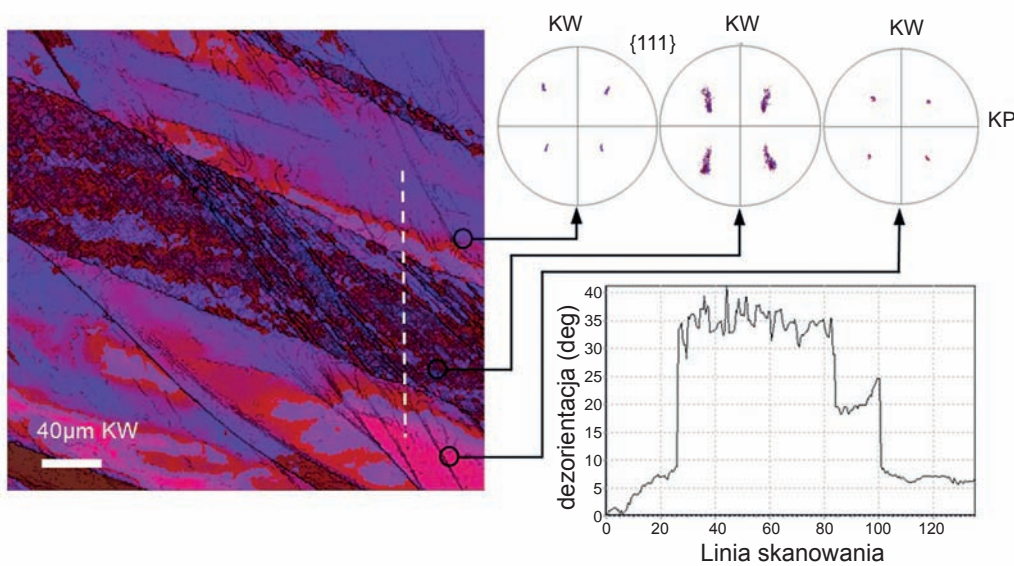
W początkowym okresie analiza niejednorodności odkształcenia plastycznego w pracach Z. Jasieńskiego i A. Piątkowskiego oparta była na połączonych obserwacjach mikroskopowych z pomiarami zmian orientacji krystalograficznej metodami rentgenograficznymi [7-9]. Nowe możliwości analizy pojawiły się wraz z „budową” komercyjnych systemów pomiaru orientacji lokalnych w mikro- i nano- skali, tj. z wykorzystaniem skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej (rys. 2-7). Pozwoliło to na równoległe



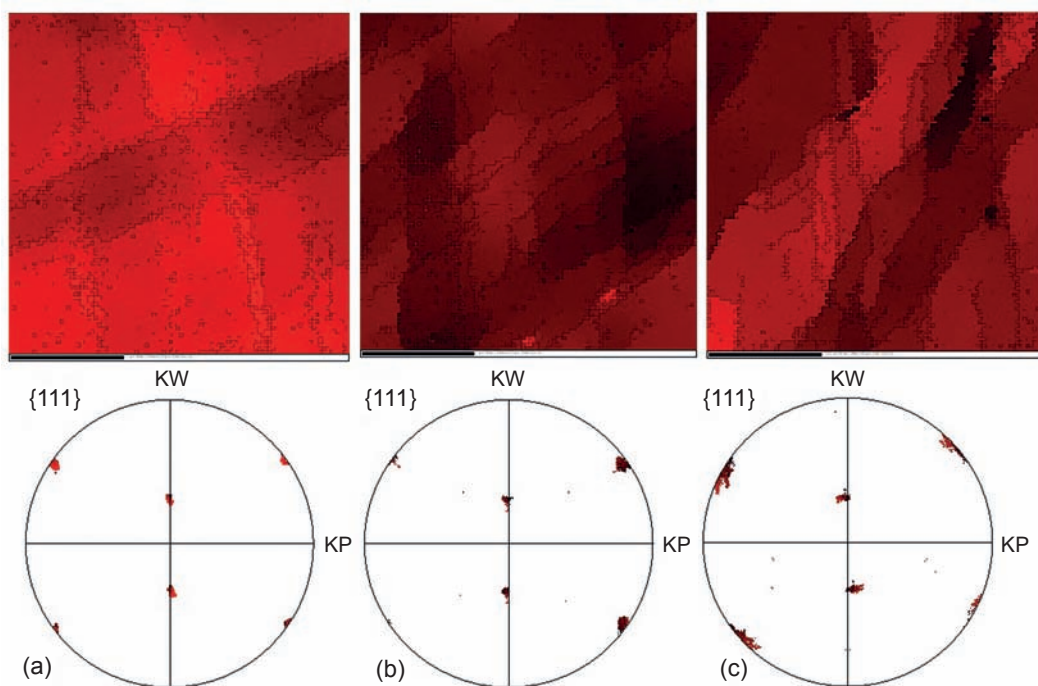
Rys. 1. Uproszczony schemat procesu technologicznego kształtowania wyrobów gotowych z półwyrobów płaskich. Zmiany strukturalne i teksturowe silnie wpływają na właściwości wyrobu finalnego

zainicjowanie badań zmierzających do opisu mechanizmów dyslokacyjnych kontrolujących proces niejednorodnego płynięcia metali, tj. procesu analizowanego już nie tylko z punktu widzenia zmian morfologicznych, ale stowarzyszonych z nimi zmian krystalograficznych (rys. 2). Należy jednak zaznaczyć, że poprawny, uogólniony opis przemian tekstury, jaki dokonuje się w procesie deformacji oraz rekrytalizacji, w wielu aspektach, pozostaje otwartym w dyskusji naukowej do dnia dzisiejszego. I jest tak pomimo niezwyklej wagi problemu dla praktyki przemysłowej, a zwłaszcza możliwości przewidywania zmian teksturowych w wyrobach płaskich.

Najbardziej jaskrawym przykładem zmian związanych z niejednorodnym płynięciem metali jest formowanie się pasm ścinania. Do tej pory nie ma w literaturze przedmiotu poprawnego opisu przyczyn formowania się tej formy niejednorodnego płynięcia metali oraz opisu skutków, jakie wywołuje ona w obrazie tekstury zarówno stanu zdeformowanego, jak i zrekrystalizowanego. Ważność tej problematyki wynika także z faktu, że pasma ścinania są z jednej strony elementem strukturalnym, który bezpośrednio poprzedza pękanie metali plastycznych, a z drugiej są podstawowym elementem struktury, obecnym w zakresie dużych odkształceń uzyskiwanych w procesach, w których nie następuje naruszenie spójności międzykrystalicznej.



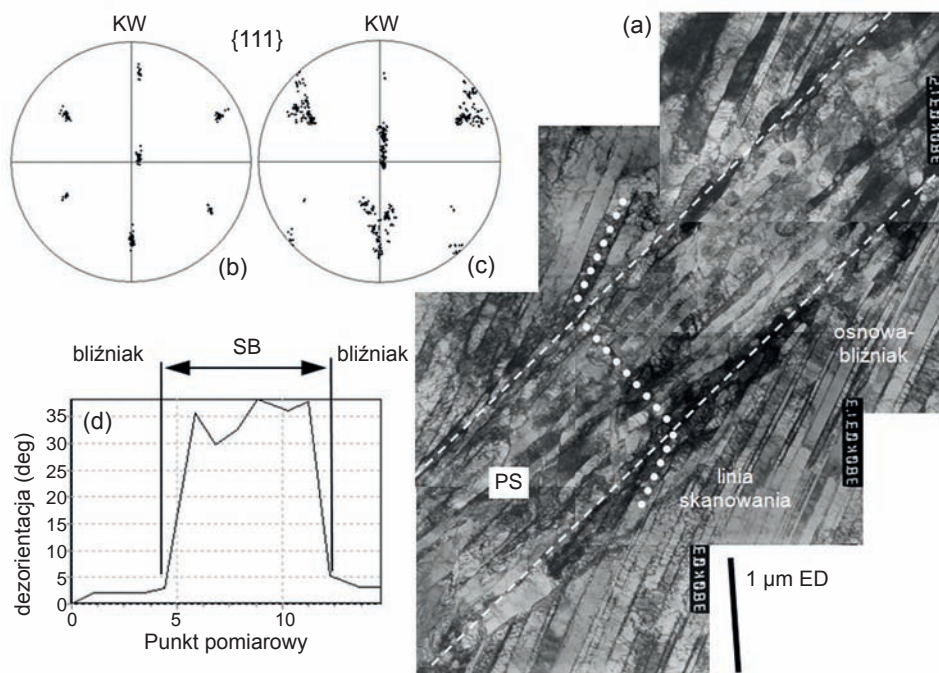
Rys. 2. Pasma odkształcenia formujące się w krystalitach o orientacji początkowej $\{100\}\langle 001\rangle$. Aluminium wysokiej czystości odkształcone 43 % w próbie nieswobodnego ściskania. Pomiary SEM-FEG/EBSD z krokiem 200 nm



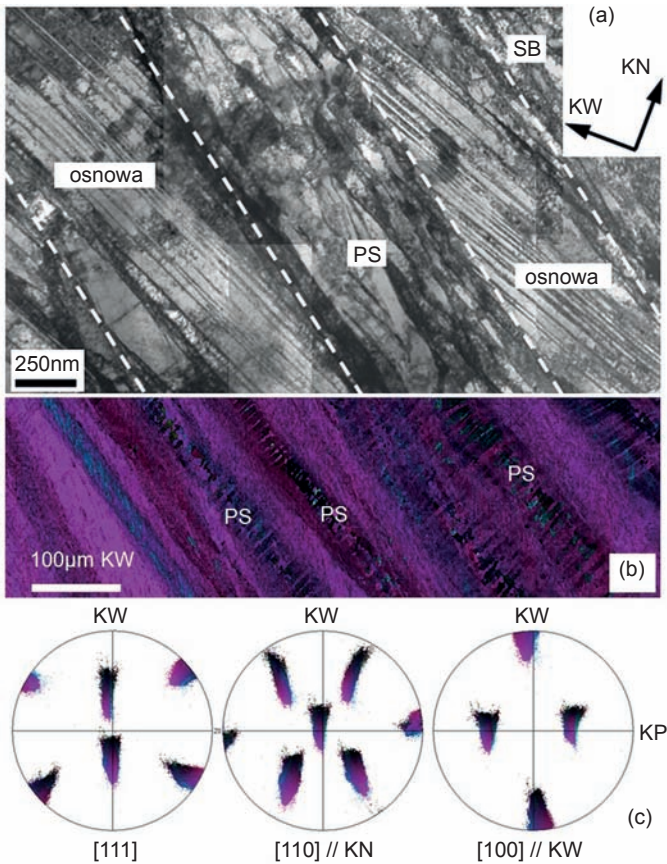
Rys. 3. Zastosowanie techniki pomiaru orientacji w TEM do analizy rozwoju struktury w krystalitach o orientacji stabilnej. Przedstawione mapy orientacji skorelowano z odpowiadającymi im figurami biegunowymi $\{111\}$. Monokryształy miedzi o orientacji Goss $\{110\}$ $\langle 001 \rangle$ odkształcone w próbie nieswobodnego ściskania odpowiednio do: (a) 12%, (b) 55% i (c) 70%

Problematyka badawcza dotycząca pasm ścinania, w Pracowni Odkształcenia Plastycznego Metali IPM w Krakowie została podjęta przez Prof. Z Jasieńskiego już w latach 60-tych ubiegłego stulecia. Badania te obejmowały szczegółowe analizy zachowania umocnieniowego w próbie rozciągania próbek monokrystalicznych oraz próbek polikrystalicznych rozciąganych w warunkach wysokiego ciśnienia [10, 11]. W pracach tych zaobserwowano, że naprężenia ścinające, których rola jest szczególnie dobrze uwidoczniła w wyniku rozciągania w obecności wysokiego ciśnienia hydrostatycznego, podtrzymują rozwój odkształcenia plastycznego metalu. W pracach Brandesa i Jasieńskiego [10] oraz Jasieńskiego [11] dobrze udokumentowano faktograficznie, jak typowy złom próbki obserwowany przy ciśnieniu atmosferycznym przeszedł w złom punktowy po zastosowaniu ciśnienia hydrostatycznego. Zaobserwowano przy tym, że występuje pewna analogia do zachowania monokryształów metali o sieci regularnej ściennie centrowanej (RSC) i o orientacji osi rozciągania równoległej do kierunku $[011]$. Wówczas to następuje formowanie się charakterystycznego przewężenia typu „nożowego”, gdzie kierunek $[0-11]$ jest, tzw. kierunkiem zerowego wydłużenia w procesie „ześlizgiwania” się jednej części kryształu względem drugiej.

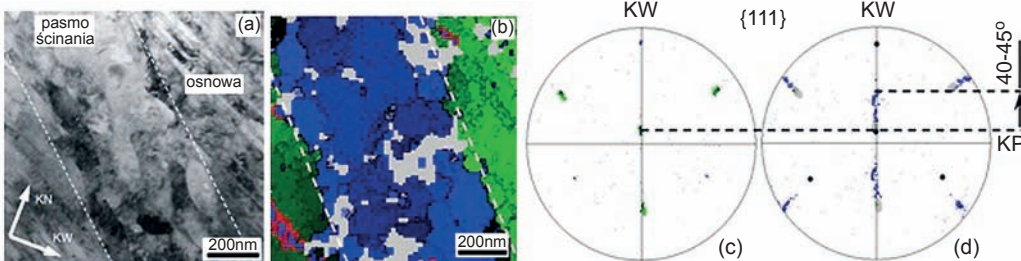
Zasadniczy wniosek, jaki wypływał z powyższych prac był taki, że proces odkształcenia



Rys. 4. „Dobrze wykształtowane” pasmo ścinania w zbliźniaczonej strukturze monokryształu srebra odkształconego 67% w próbie nieswobodnego ściskania. (a) Mikrostruktura obserwowana w skali TEM, (b) i (c) odpowiednio figury biegunowe $\{111\}$ dla obszaru osnowy i pasma, (d) profil dezorientacji przy przejściu przez obszar pasma. Linia pomiaru orientacji prowadzona wzdłuż płytki bliźniaka oraz w poprzek pasma



Rys. 5. (a) „Utrata stateczności” warstwowej struktury bliźniak-osnowa która prowadzi do uformowania się pasma ścinania, obraz TEM/BF. Monokryształ stopu Cu-8%at.-Al o orientacji wyjściowej $\{112\}\langle 111\rangle$, odkształcony w próbie nieswobodnego ściskania w 77 K. (b) Mapa orientacji z obszaru makroskopowo obserwowanych pasm ścinania. Krok pomiarowy 200nm. Pomiary SEMFEG/EBSD oraz (c) odpowiadające mapie figury biegunowe



Rys. 6. Orientacja wnętrza pasma ścinania. Systematyczne pomiary orientacji z wykorzystaniem TEM. (a) Obraz mikrostruktury obserwowany w TEM, oraz (b) odpowiadająca mu mapa orientacji oraz figury biegunowe $\{111\}$ z obszaru (c) zbliźnionego osnowy i (d) obszaru pasma ścinania. Monokryształ stopu Cu-8%at.-Al o orientacji $\{112\}\langle 111\rangle$ odkształcony do 50 % w 77K w channel-die. Krok pomiarowy 20 nm

w zakresie ekstremalnie silnego przewężenia zachodzi w oparciu o mechanizm ścinania poprzez formowanie się pasm ścinania, tj. „płaskich objętości materiału” o silnie anizotropowych własnościach i o wewnętrznej strukturze niejednokrotnie zbliżonej do amorficznej.

Pasma ścinania, które pojawiają się w wielu metalach w zakresie dużych stopni odkształcenia, po raz pierwszy opisane zostały w literaturze w 1922 roku przez Adcocka (1922), w jego pionierskich badaniach na stopie Cu-20%Ni. Opisuje on po raz pierwszy pasma ścinania, jako obszary o „strukturze amorficznej”, wzdłuż których w zakresie dużych odkształceń, w uprzywilejowany sposób, następuje pęknięcie, a w procesie wyżarzania pojawiają się pierwsze zrekrystalizowane ziarna. W okresie późniejszym przez wiele lat problematyka ta była podejmowana jedynie sporadycznie i dopiero prace Browna (1972) na aluminium, Mathura i Backofena (1973) na żelazie oraz Blicharskie-

go i Gorczyca (1978) na stali austenitycznej ponownie podjęły dyskusję nad charakterem zjawiska. Już wtedy stwierdzono, że pasma te są „...związane z wąskimi obszarami, w których zachodzi intensywne ścinanie...” i pojawiają się one praktycznie niezależnie od wcześniej istniejącej struktury oraz dla szerokiego zakresu orientacji krystalitów. W tych wczesnych pracach dużą uwagę koncentrowano na fenomenologicznym opisie zjawiska, w szczególności wiele wysiłku wkładając w próbę wyjaśnienia często obserwowanej wartości kąta nachylenia tych pasm względem płaszczyzny walcowania, zbliżonego do 35°.

Nowy impuls w badaniach powyższej problematyki pojawił się już na początku lat 90-tych. W dużej mierze związany był on z intensywnym rozwojem technik pomiaru orientacji lokalnych (ang. *elektron back-scattered diffraction - EBSD*), początkowo z zastosowaniem SEM a później, także i TEM. Profesor Z. Jasiński, dzięki swoim wieloletnim kontaktom z Prof. R. Penelle z Uniwersytetu Paris-Sud w Orsay¹ (Francja), jako pierwszy w Polsce miał możliwość zastosowania systemu pomiaru orientacji lokalnych w SEM do analizy krystalograficznych aspektów formowania się pasm ścinania [12]. Pozwoliło to na udokumentowanie wpływu tej formy niejednorodnego płynięcia metalu na

¹ Laboratorium ICCMO na Uniwersytecie Paris-Sud jako pierwsze w Europie zakupiło komercyjny system pomiaru orientacji lokalnych w oparciu o SEM.

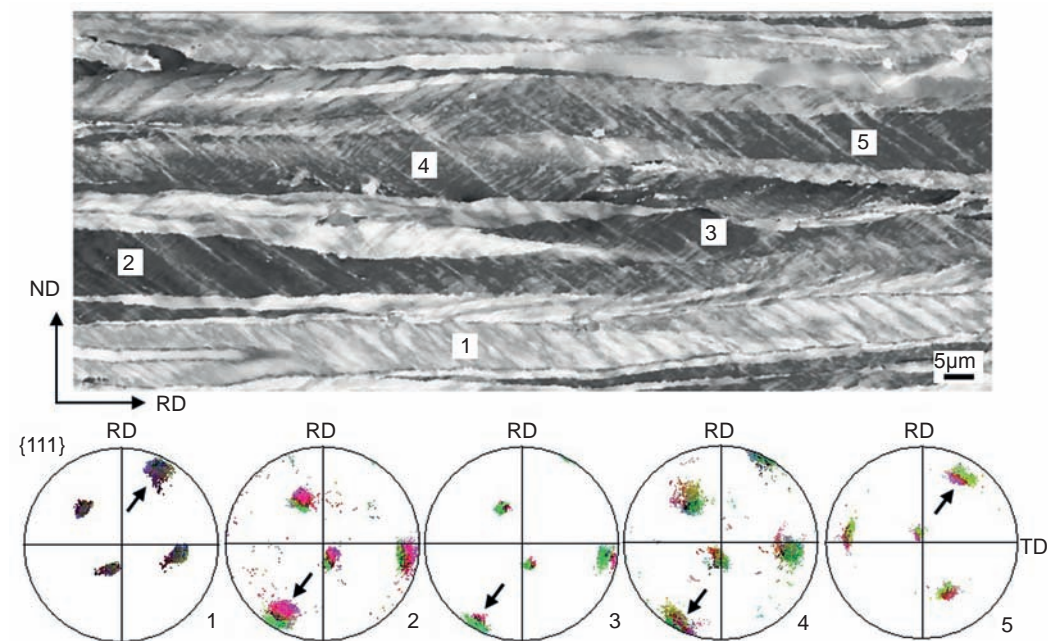


„kierunek” zmian obrazu tekstury w procesie odkształcenia oraz, w późniejszym okresie, umożliwiło uzupełnienie opisu mechanizmu kontrolującego proces przemiany tekstury typu „miedzi” w teksturę typu „mosiądzu”, w metalach o niskiej energii błędu ułożenia (EBU).

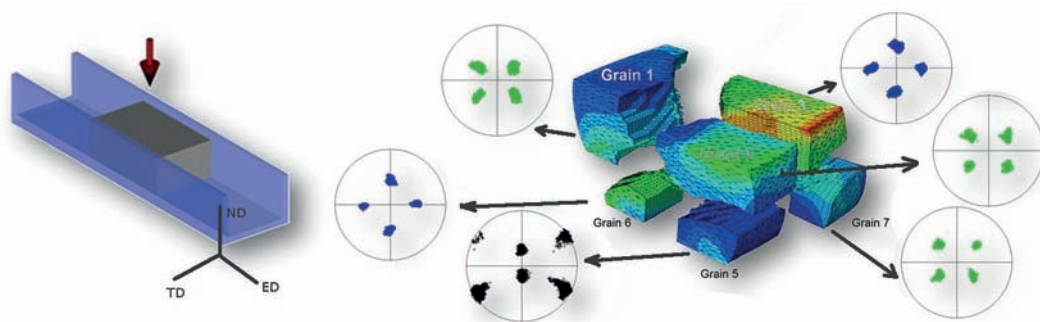
Te wczesne prace nad problematyką niejednorodnego płynięcia z wykorzystaniem systemu pomiaru orientacji lokalnych metali zainspirowały późniejsze programy badawcze prowadzone w Pracowni Odkształcenia Plastycznego IMIM PAN w Krakowie, zwłaszcza te prowadzone we współpracy z Prof. J.H. Drivrem z Ecole des Mines de Saint Etienne (Francja). Silne zainteresowanie tą problematyką wynikało z faktu, że pomimo wielkiego wysiłku, jaki włożono w wyjaśnienie mechanizmów odpowiedzialnych za formowanie się pasm ścinania, w dalszym ciągu szereg aspektów tego procesu pozostaje nierozwiązanych. Dotyczy to nie tylko samego mechanizmu formowania się tej formy niestabilnego płynięcia metali, ale i skutków, które ona wywiera na transformacje (zwłaszcza teksturowe) w metalach o sieci regularnej

ścienne centrowanej (RSC). W najbardziej klasycznej postaci kontrowersje dotyczące pasm ścinania związane są z faktem, że: (I) makroskopowo obserwowana płaszczyzna ścicia nie pokrywa się z żadną z płaszczyzn typu {111} (zbliżniczonej lub niezbliżniczonej) osnowie. Prowadzi to do sporu czy poślizg w metalach RSC zachodzi na płaszczyznach typu {111} i wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$, a tym samym do fundamentalnej kwestii związanej z krystalograficznym lub niekrystalograficznym charakterem tych pasm; (II) nie jest jasnym, w jaki sposób zdeformowana osnowa jest inkorporowana do obszaru pasm ścinania, i jakie warunki muszą zostać spełnione, aby ten proces został zainicjowany;

(III) nie zostało przekonująco udokumentowane czy pasma ścinania scharakteryzowane są własną, wewnętrzną teksturą, która jest w stanie modyfikować teksturę stanu odkształconego oraz wpływać na kształt tekstury stanu zrekrystalizowanego.



Rys. 7. Propagacja pasm ścinania poprzez sąsiadujące ziarna o orientacjach zbliżonych do położenia komplementarnych



Rys. 8. Modelowanie procesu formowania się niestabilności płynięcia plastycznego w agregacie polikrystalicznym z wykorzystaniem procedur cyfrowej reprezentacji materiału

Brak jasno sprecyzowanej odpowiedzi na powyższe pytania, które są w istocie pytaniami dotyczącymi mechanizmów odpowiedzialnych za formowanie się pasm ścinania, był głównym czynnikiem skłaniającym do ponownej analizy zagadnienia. W szczególności prowadzone badania dotyczyły dokładnego opisu przemian struktury



dyslokacyjnej, jaka się dokonuje w metalach odkształcanych w płaskim stanie, oraz identyfikacji korelacji, jakie pojawiają się pomiędzy wyściową orientacją ziarna a typem uformowanej (mikro)struktury i tekstury.

Dla metali odkształcanych w zakresie pośrednich odkształceń wielokrotnie opisywano formowanie się struktury coraz silniej spłaszczonych ziaren oraz ich wewnętrzną (sub)strukturę złożoną z płaskich układów dyslokacyjnych. Jest powszechnie akceptowanym, że wraz ze wzrostem odkształcenia zmniejsza się odległość pomiędzy poszczególnymi warstewkami i efekt ten stowarzyszony jest z silnym wzrostem dezorientacji pomiędzy nimi. Finalnie, w zakresie bardzo dużych odkształceń, dla większości analizowanych przypadków metali o sieci RSC, deformowanych w płaskim stanie odkształcenia, następuje uformowanie się struktury płaskich układów dyslokacyjnych o grubości mierzonej w skali nanometrycznej. Poszczególne warstewki wykazują względem siebie orientację bliźniaczą lub orientację symetrycznie równoważną. Z morfologicznego punktu widzenia w metalach o małej energii błędu ułożenia (EBU) dominują płaskie układy matryca-bliźniak, a w metalach o średniej i dużej EBU, dominuje struktura silnie spłaszczonych komórek dyslokacyjnych. (W tym ostatnim przypadku na przekroju wzdłużnym obserwuje się strukturę mikropasm, jako rezultat przecięcia się z płaszczyzną obserwacji, silnie spłaszczonego ziarna).

Ważną wspólną cechą, którą można połączyć obydwie grupy metali jest to, że wytworzony obraz struktury dyslokacyjnej wykazuje silnie anizotropowe własności oraz to, że jej uformowanie bezpośrednio poprzedza pojawienie się niestabilności płynięcia plastycznego, głównie w postaci pasm ścinania. Prowadzi to do wniosku, że pojawienie się struktury warstwowej o silnie anizotropowych własnościach, nadanych w procesie wytwarzania, jest niezbędnym warunkiem pojawienia się niestatecznego płynięcia w metalach o sieci RSC.

Pasma nie pojawiają się w wczesnych stadiach odkształcenia, gdy dominuje mniej lub bardziej równoosiowa struktura komórkowa (charakterystyczna dla materiałów o w przybliżeniu izotropowych własnościach). Z tego też punktu widzenia nie ma istotnej różnicy, którą grupę metali rozpatrujemy – o małej czy też średniej/dużej EBU. Istotne jest to, że niestateczność strukturalna układów warstwowych, związana początkowo z lokalnym ugięciem, a następnie intensywnym ścinaniem w zre-orientowanych (uległych rotacji) obszarach osnowy, prowadzi do uformowania się pasm ścinania.

Koncepcja oparta o zmianę orientacji sieci krystalicznej, jaka się dokonuje w obszarze pasma ścinania udziela wyczerpującej odpowiedzi na (I) i (III) z wcześniej postawionych pytań. Odpowiedzi na pytanie (II) poszukiwać należy w silnie anizotropowych własnościach wcześniej wytworzonej struktury dyslokacyjnej, oraz

Biuro Techniczno-Szkoleniowe

Zapraszamy wszystkich zainteresowanych na kursy z zakresu **inżynierii materiałowej**, organizowane pod patronatem Polskiego Towarzystwa Stereologicznego.

W 2014 roku organizujemy kursy tematyczne w Ustroniu:
17-21 lutego oraz 14-19 września

Podczas wrześniowych kursów jednodniowe wykłady poprowadzi gość specjalny z USA:

George Vander Voort



George Vander Voort – członek amerykańskiego komitetu normalizacyjnego w dziedzinie inżynierii materiałowej ASTM (ASTM Committee E-4), współtwórca m. in. normy ASTM E 112 określającej pomiar wielkości ziarna (Grain Size Measurements), autor wielu opracowań; m.in. książki „Metallography. Principles and Practice”.

- Biuro Techniczno-Szkoleniowe „DCOSBIM” Dorota Cebula-Kozłowska powstało w 2000 r. na bazie istniejącej od 1998 r. firmy Ośrodek Szkoleniowo-Badawczy Inżynierii Materiałowej „OSBIM” S.C.
- Obok kursów grupowych organizujemy kursy indywidualne w zakładach Klientów dotyczące szeroko rozumianych problemów inżynierii materiałowej, materiałoznawstwa, interpretacji struktur, badań mechanicznych oraz pomiarów twardości, jak również szkolenia z zakresu szeroko pojętej teorii i praktyki zarządzania (nie tylko w laboratoriach).

BIURO TECHNICZNO-SZKOLENIOWE DCOSBIM
Dorota Cebula-Kozłowska

41-707 RUDA ŚLĄSKA
ul. Śląska 5
NIP 641-103-21-28

tel./fax +48 32 243-92-67
tel. kom. +48 602 760-959
e-mail: dcosbim@pro.onet.pl

www.dcosbim.pl



w narzuconych przez układ więzów ograniczeń w możliwości ruchu dyslokacji. Przyjęcie tych założeń granicznych pozwala dobrze opisać krytalograficzne aspekty formowania się pasm ścinania w strukturach metali mono- i polikrystalicznych. Wytworzenie silnie anizotropowej struktury barier dyslokacyjnych może nastąpić zarówno drogą monotonicznego odkształcenia, np. [13-14] lub nieco wcześniej w procesach realizowanych ze zmianą drogi odkształcenia [15-16]. Jednakże w tym drugim przypadku relaksacja naprężeń wynikająca ze ścięcia (wzdłuż pasma) poprzedzona jest bardzo silnym wzrostem naprężenia niezbędnym do „przełamania” struktury barier dyslokacyjnych i kontynuacji odkształcenia. Wzrost naprężenia jest tym silniejszy im większą anizotropią charakteryzuje się wytworzona wcześniej struktura (mikro-/nano-) warstw. W stopach zawierających duże wydzielienia faz obcych, w zakresie dużych stopni odkształcenia występuje złożony wpływ struktury cienkich warstw oraz cząstek

drugiej fazy. Ten wpływ jest szczególnie silnie uwidoczniony w procesach przetwarzania metali metodami intensywnej przeróbki plastycznej, jak pokazano to np. w pracy [17]. „Krystalograficzny opis” procesu formowania się pasm ścinania w metalach uzupełniany jest w ostatnich latach problematyką badawczą dotyczącą numerycznego opisu zjawiska niejednorodnego płynięcia metalu (rys. 8), realizowana we współpracy z Katedrą Informatyki Stosowanej i Modelowania, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Informatyki Przemysłowej AGH. Podejmowane prace dotyczą zarówno zachowania się mono-, bi- oraz multi-krystalicznych agregatów [18], odkształcanych w płaskim stanie a także niektórych aspektów wytwarzania wyrobów o skomplikowanym kształcie przekroju poprzecznego, np. procesu wyciskania rur bimetalowych [19]. W przypadku procesów realizowanych w płaskim stanie odkształcenia, analiza numeryczna ewolucji obrazu tekstury bazuje na symulacji odkształcenia z wykorzystaniem teorii ele-

mentów skończonych (CPFE) oraz w oparciu o koncepcję cyfrowej reprezentacji materiału (DMR).

Literatura

[1] A. Krupkowski, S. Kawiński: *J. Inst. Metals.*, 75 (1949), 869
 [2] W. Truszkowski: *Archiwum. Hutnictwa.*, 1 (1956), 171
 [3] W. Truszkowski: *The Plastic Anisotropy in Single Crystals and Polycrystalline metals*, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht 2001, 156
 [4] J. Pospiech, J. Gryziecki: *Archiwum Hutnictwa*, 15 (1970), 267
 [5] A. Krupkowski, A. Grabianowski: *Archiwum Hutnictwa*, 14 (1969), 131
 [6] J. Schrank, B. Oertner, H.P. Stuwe, A. Grabianowski: *Mat. Sci. Techn.*, 1 (1985), 544
 [7] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Proceed. of the 8th IC-SMA*, Tampere, ed. P.O. Kettunen et al., Pergamon Press, 1 (1988), 367
 [8] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Proceed. of the 9th ICSMA*, Haifa, ed. D.G. Brandon et al., Freund Publ., 2 (1991), 1025
 [9] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Arch. of Metall.*, 38 (1993), 297
 [10] M. Brandes, Z. Jasieński:

Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, 1968, 45
 [11] Z. Jasieński: *Metallurgical Transactions A*, 1976, 1
 [12] Z. Jasieński, T. Baudin, R. Penelle, A. Piątkowski: *Scripta Materialia*, 35 (1995) 397
 [13] Z. Jasieński, H. Paul, A. Piątkowski, A. Litwora: *J. of Mater. Proc. Techn.*, 53 (1995), 187
 [14] H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, Z. Jasieński: *Mat. Sci. Engn.*, A359 (2003), 178
 [15] H. Paul, J.H. Driver, Z. Jasieński: *Acta Materialia*, 50 (2002), 815
 [16] H. Paul, Cl. Maurice, J.H. Driver: *Acta Materialia*, 58 (2010), 2799
 [17] H. Paul, T. Baudin, F. Brisset: *Arch. of Metall. Mater.*, 56 (2011), 245
 [18] Ł. Madej, K. Perzyński, W. Wajda, H. Paul, P. Cybułka, Ł. Rauch, *Steel Research International 2011 Special Edition Material Characterization and Modeling*, 854
 [19] Ł. Madej, H. Paul, L. Trębacz, W. Wajda, M. Pietrzyk: *CIRP Annals manufacturing Technology*, 2012
 * Prof. Henryk Paul – Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej w Krakowie

Dokończenie ze str. 46.

[2] A.B. Stiles, T.A. Kock, *Catalyst Manufacture*, Marcel Dekker, New York 1995.
 [3] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2004.
 [4] J.R.H. Ross, *Specialist Periodical Reports V.4*, The Chemical Society of London, London 1975, s.34.

[5] J.R.H. Ross, *Specialist Periodical Reports V.7*, The Chemical Society of London, London 1975, s.1.
 [6] L.E. Alzamora, J.R.H. Ross, E.C. Krulssink, Van Reijen, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 77, 665 (1981).
 [7] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2009.
 [8] N.F. Jermolenko, M.D. Eφος, *Regulirovanie poristoj*

struktury oksychnych adsorbentów i katalizatorów, Izdat. Nauka i Technika, Minsk, 1971.
 [9] H.F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton 2000.
 [10] J. Sokołowski, *Przemysłowe procesy katalizacyjne. Gaz syntezowy. Wykład II-1*.
 [11] Z. Sarbak. *Metody instrumentalne w badaniach adsor-*

bentów i katalizatorów, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2005.
 [12] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2000.
 [13] J.R. Rostrup-Nielsen, P.E.H. Nielsen, *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1985, s.259.
 * Prof. Zenon Sarbak – Wydział Chemii UAM Poznań