Krzysztof Jamroziak Stanisław Piesiak Wiesław Jarguliński

Teoretyczne przewidywanie znaków polaryzacji elektrycznej warstwy podwójnej na granicy powłoki z tworzywa sztucznego i metalu

1. Badania wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych

W ubiegłym wieku trwały badania wpływu powłok z różnych substancji (ciała stałe, ciekłe, tworzywa sztuczne, powietrze, próżnia) na wytrzymałość zmęczeniową próbek wielu metali obciążonych cyklicznie.

Tylko powłoki z tworzyw sztucznych o budowie częściowo krystalicznej podwyższały wytrzymałość zmęczeniową metali w całym zakresie obciążenia niezależnie od rodzaju metalu próbki i tworzywa sztucznego [2, 3, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Badano na zginanie lub skręcanie, uzyskując podwyższenie wytrzymałości zmęczeniowej od 4,3% do 16,80% [poz. 5 tabela 1].

Badania przyrostów wytrzymałości zmęczeniowej w funkcji grubości powłoki z tworzywa sztucznego wykazały, że wykresy te mają kształt litery S, a największe przyrosty dają cienkie powłoki (do 0,1 mm) [14].

Wyniki tych badań podano w tabeli 1 [14]. Zaskakująco duży wzrost trwałości zmęczeniowej w zakresie ograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej wynika z obliczeń, które odnoszą się do liczby cykli.

Tab. 1. Wartości wzrostu trwałości zmęczeniowej dla próbek powlekanych

Lp.	Materiał próbki	Materiał powłoki	Rodzaj obciążenia	Zakres wytrzymałości zmęczeniowej	Wzrost trwałości zmęczeniowej
_	_	-	-	-	%
1.	stal 14.05	żywica epoksydowa	wahadłowe zginanie	nieograniczona	20.0
2.	aluminium ABT-1	kauczuk syntetyczny	płaskie zginanie	ograniczona	300–500
3.	aluminium ABT-1	kauczuk syntetyczny	wahadłowe zginanie	nieograniczona	35,8
4.	stal 45 A	epidian 5	obrotowe zginanie	ograniczona	114–558
5.	mosiądz M 63	poliamid M	obrotowe zginanie	ograniczona	433–1680
6.	stal 20	epidian 5	obustronne skręcanie	nieograniczona	16,2
7.	stal 20	epidian 5	obustronne skręcanie	ograniczona	182–351
8.	stal 20	PCW	obustronne skręcanie	nieograniczona	9,6
9.	stal 20	PCW	obustronne skręcanie	ograniczona	116,8–136,5
10.	stal 45	epidian 5	płaskie zginanie	nieograniczona	7,0
11.	stal 45	epidian 5	płaskie zginanie	ograniczona	300–666,6
12.	stal 45	PCW	płaskie zginanie	nieograniczona	5,5
13.	stal 45	PCW	płaskie zginanie	ograniczona	171,4–369,5
14.	stal ST 4S	lakier epoksyfenol.	obrotowe zginanie	ograniczona	20-70
15.	stal ST 4S	lakier epoksyfenol.	obrotowe zginanie	nieograniczona	4,3
16.	stal 45	kapron (poliamid)	obrotowe zginanie	nieograniczona	4,3

Podwyższenie trwałości zmęczeniowej pod wpływem powłoki tłumaczono ochroną przed korozją atmosferyczną [3], hamowaniem wyjścia dyslokacji na powierzchnię [5], zmniejszeniem spadku energii powierzchniowej [10], zmniejszeniem współczynnika koncentracji naprężeń [13] i powstaniem pod powierzchnią metalu ściskających naprężeń termicznych [12].

Wpływu elektrycznej warstwy podwójnej (EWP) ówcześnie nie wiązano z tym wzrostem trwałości zmęczeniowej. Tworzywa sztuczne powłokowe podwyższające wytrzymałość zmęczeniową mają częściowo krystaliczną budowę o współczynniku krystaliczności α równe od 30% do 90%. U nich to właśnie odkryto eksperymentalnie w 1953 r. EWP [21, 22] i została ona potwierdzona badaniami innych autorów [14, 15, 16, 18].

Na granicy metalu i tworzywa sztucznego znajduje się cienka warstwa zbudowana z atomów metalu, tworzywa sztucznego i powietrza. Właśnie w niej umieszczona jest EWP. Budowa EWP podobna jest do stałoprądowego kondensatora elektrycznego, którego nie można rozładować [14]. Wykryć EWP można tylko w trakcie delaminacji (rozerwania) powłoki z tworzywa sztucznego naniesionego na specjalną próbkę między dwiema metalowymi płytkami [14, 21, 22]. Polaryzację EWP określamy według znaku ładunku elektrycznego w powłoce. Powłoka z PCW ma polaryzację ujemną, a żywicy Epidian 5 dodatnią, co pokazuje rys. 1.



Rys. 1. Schemat EWP o polaryzacji ujemnej (Fe-PCW-Fe) i dodatniej (Fe-Epidian5-Fe)

Przyciąganie się różnych ładunków elektrycznych EWP to część siły adhezji powłoki do metalu [14, 25]. Nie zależy to od samej polaryzacji EWP. Powłoki z tworzyw sztucznych mających EWP podwyższają wytrzymałość zmęczeniową metali niezależnie od jej polaryzacji.

2. Wiazanie metaliczne

Metal ma szkielet dodatnich jonów rozmieszczonych w określonym porządku. Między jonami znajdują się elektrony swobodne (gaz elektronowy). Jest to idealna struktura. Rzeczywisty metal ma strukture polikrystaliczna. My bedziemy zajmować sie w naszych rozważaniach tylko idealną strukturą metali. Elektrony swobodne zabezpieczają przewodnictwo elektryczne i zachowuja strukture metalu, ponieważ wytwarzaja wiazanie metaliczne. Model takiego wiązania pokazano na rys. 2 [23, 24].



Rys. 2. Wiazanie metaliczne [23, 24]

Elektrony swobodne mają bardzo wielką prędkość w metalu – 10⁸ cm/sek-1000 km/h i jest ich bardzo dużo. Można oczekiwać, że w każdej chwili bedzie elektron między sąsiednimi jonami metalu. Między ujemnym elektronem a dodatnimi jonami powstaną elektrostatyczne siły przyciągania. Siła spójności między jonami metalu zależy od gęstości prawdopodobieństwa przebywania (przechodzenia) elektronów między jonami. Jony te nie mają możliwości wejścia na siebie, ponieważ powłoki wewnętrznych elektronów na orbitach odpychają się. Ustali się więc odległość między jonami metalu, kiedy siły przyciągania i odpychania będą w równowadze. Dla naszych rozważań istota sprawy to zależność sił spójności miedzy jonami metalu od gestości prawdopodobieństwa elektronów. Dla większych gęstości prawdopodobieństwa przechodzenia elektronów między jonami metalu występuje silniejsze wiązanie metaliczne.

3. Równanie Schrödingera i założenie Borna dla metali bez powłok

Metal bez powłoki to metal umieszczony w próżni. Fizyczne własności metalu nie zależą od czasu. Zastosowano więc równanie Schrödingera niezależne od czasu, jednokierunkowe (oś x), o skończonej studni potencjału [8, 19, 20].

$$-\frac{\hat{h}^2 d\phi^2}{2mdx^2} + \nabla \phi = E \phi \qquad (1)$$

 $h = \frac{1}{2\pi}$

V – energia potencjalna,

E – energia całkowita, m – masa elektronu, ϕ – funkcja własna

Według założenia Borna [19] prawdopodobieństwo znalezienia się cząstki (elektronu) w przedziale pomiedzy x a x + dx określa równanie $P(x,t) = \mathbf{\Phi}\mathbf{\Phi}^*$

(2)

gdzie

 ϕ – funkcja falowa, ϕ * – wartość sprzężona

Chcemy rozwiązać równanie Schrödingera dla obszaru w pobliżu powierzchni idealnego metalu, wzdłuż osi x i prostopadle do tej powierzchni. Dla wnętrza metalu bedzie $x \le 0$ i V = 0, a dla próżni $x \ge 0$ i V = V_a. Wszędzie E < V_a. Na powierzchni metalu dla x = 0istnieje bariera potencjału V., Pokazuje to rys. 3.





 $\phi = De^{-k_2 x}$

Rozwiązanie równania (1) szczegółowo przedstawiono w pracy [8, 19]. Przedstawiono wynik końcowy bez jednostki urojonej.

$$\phi = D[\cos(k_1 x)] - \frac{k_2}{k_1} \sin(k_1 x) \quad \text{dla } x \le 0$$
⁽³⁾

gdzie:

 $d | a \times > 0$ $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{r_c}$, $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{r_c}$, D - dowolna stała.

Dla x = o funkcja ϕ jest ciągła.

Gęstość prawdopodobieństwa przebywania elektronów swobodnych (założenie Borna) przedstawia równanie [19]

$$\mathsf{P}(\mathsf{X}) = \mathbf{\phi} \cdot \mathbf{\phi}^* = \mathbf{\phi}^2 \cdot \tag{4}$$

Na rys. 4 pokazano kierunek zmian ϕ i P(x), przyjęto: D = 1, E = π^2 , $\hat{h} = 1$, m = 0,5 i V_o = $=\pi^2$, $2\pi^2$, $5\pi^2$. W miejscu gdzie P(x) = o rozmieszczone są jony metalu w sieci krystalicznej. Podwyższenie wartości bariery potencjału V_a daje powiększenie wartości funkcji ♦ i P. Zwiększenie wartości funkcji P daje zwiększenie wartości siły wiązania metalicznego (rys. 2), a to z kolei daje podwyższenie wytrzymałości zmęczeniowej metali.

Na granicy metal–próżnia istnieje EWP o polaryzacji ujemnej. Widać to wyraźnie na rys. 4 dla x > 0, wartości P = ϕ^2 są nad osią x (są dodatnie). Elektrony swobodne wychodzą nad powierzchnię metalu, tworząc cienką warstwę elektryczności ujemnej. Fizycy nazywaja to przenikaniem poza bariera [19]. Bariera potencjału V_o podawana jest w woltach.







Rys. 4. Funkcja ϕ i P dla kilku wartości V

4. Równanie Schrödingera i założenie Borna dla metali powlekanych

W trakcie doświadczeń z delaminacją powłok na metalach zauważono iskrzenie w momencie rozrywania [14, 21]. Te iskry w powietrzu między metalem i tworzywem świadcza o tym, że część elektronów EWP przechodziła przez powietrze, a część przez oscyloskop. Różnica potencjałów (napięcie) elektryczne były niemałe w porównani do bariery potencjału czystych metali, która według tabeli 2 [27] wynosi od około 3,5 V do około 4,5 V.

+x

Metal	W [V]	Metal	W [V]	Metal	W [V]
Mg	3,64	Zn	4,24	Ti	4,45
Mn	3,83	Fe	4,31	Ni	4,50
Be	3,92	Sn	4,38	Hg	4,52
Pb	4,00	Cu	4,40	-	-
Cd	4,10	Со	4,41	-	=

Tab. 2. Praca wyjścia elektronów z metalu [27]

Rozłożenie elektronów w EWP powinno być podobne do rozłożenia elektronów w stałopradowym kondensatorze elektrycznym, co pokazano na pogladowym rys. 5. Podobny kształt będzie miała funkcja ϕ i P = ϕ^2 . Znaki tych funkcji dobieramy zgodnie z rys. 4. Na przykład, dla powłoki z PCW (polaryzacja ujemna), dla $x \ge 0$ wykres przechodzi nad osią x, podobnie jak dla EWP w próżni. Dla powłoki z Epidian 5 będzie odwrotnie. Problem stanowi metoda dodawania funkcji 🗄 z równania Schrödingera dla próżni (rys. 4) i funkcji ϕ powłoki. Nie można tego zrobić metodą algebraiczną [19, 20], nie ma takiego rozwiązania w literaturze. Wykonać to można tylko metoda geometryczna przez dodawanie wykresów funkcji ϕ . Dla tego dodawania przyjęto V_o = 5 π^2 , dla powłoki z PCW przyjęto jej maksimum (dla x = 0) jako wartość 6, dla Epidianu 5 wartość 8. Wiąże się to z faktem, że powłoka z żywicy Epidian 5 podwyższa wytrzymałość zmęczeniową w całym zakresie, zawsze wyżej od powłoki z PCW [14]. Nie są to wartości rzeczywiste, ale przyjęte wartości matematyczne ułatwiające obliczenia porównawcze dla obu powłok. Pokazano to na rysunkach 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.



a) ujemnej, b) dodatniej (oś x bardzo rozciągnięta) (rysunek poglądowy)







Rys. 7. Funkcja ϕ dla PCW (rysunek poglądowy)



Rys. 8. Funkcja φ dla metalu i PCW (rysunek poglądowy)



Rys. 11. Funkcja ϕ dla metalu i Epidianu 5 (rysunek poglądowy)



Rys. 12. Funkcja ϕ^2 dla metalu i powłoki z Epidianu 5 (rysunek poglądowy)

Rozwiazanie równania Schrödingera metoda geometryczna i zastosowanie założenia Borna pozwoliło otrzymać wykresy ϕ^2 , czyli gęstości prawdopodobieństwa przebywania elektronów swobodnych w warstwie przejściowej metali, w tym dla interesującej nas warstwy pod powierzchnią metali dla $x \le 0$, co pokazują rysunki 9 i 12 dla powłoki z PCW i żywicy Epidian 5. Cienką linią (kreska-kropka) pokazano maksima prawdopodobieństwa elektronów swobodnych dla metalu z powłokami. Do głębokości kilku parametrów sieci krystalicznej te maksima są znacznie większe od maksimów dla metali bez powłoki (wykres kreska-kreska). Dla powłoki z Epidianu 5 są one większe niż dla PCW. Pole pod powierzchnia funkcji ϕ^2 jest liczba elektronów swobodnych na jakimś obszarze, bo jest to całka z ϕ^2 . Wieksze pole pod wykresem ϕ^2 odpowiada wiekszej liczbie elektronów. Porównajmy pola pod wykresami ϕ^2 do pewnej głębokości w metalu i w powłoce dla PCW i Epidian 5. Przyjęto głębokość do minus pięciu (dla x \leq 0) i plus pięciu (dla x \geq 0). Z pomiarów pól dla powłoki z PCW (rys. 9) dla x \leq 0 otrzymano M = 532 mm² (dla metalu), a dla $x \ge 0$ (dla powłoki PCW) otrzymano P = 566 mm², czyli M < P. Dla powłoki z żywicy Epidian 5 (rys. 12) dla x \leq 0 otrzymano M = 534 mm² (dla metalu), a dla x \geq 0 (dla powłoki Epidian 5) otrzymano P = 385 mm², czyli M > P. Mówi to o tym, że dla powłoki z PCW (M <P) więcej elektronów jest w powłoce, ma ona polaryzację ujemną, zaś dla żywicy Epidian 5 jest odwrotnie, mniej elektronów jest w powłoce (M > P), ma wiec ona polaryzacje dodatnią. Jest to zgodne z przeprowadzonymi eksperymentami [14].

Odkrywcy EWP na granicy metal –powłoka z tworzywa sztucznego – autorzy amerykańscy [21, 22] – uważają, że powłoka zmienia wysokość bariery potencjału (rys. 3), która może przyjąć nawet wartości ujemne. Ujemna wartość bariery potencjału sugeruje opuszczenie elektronów swobodnych z metalu już w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, w których pracują metalowe konstrukcje. Dlatego proponujemy dla metali powlekanych przyjęcie dwóch barier potencjału w zależności od kierunku ruchu elektronów. Dla elektronów poruszających się na zewnątrz do powłoki, bariery zewnętrznej (zawsze dodatniej) i dla elektronów poruszających się z powłoki do metalu – bariery wewnętrznej (o innej wartości mogącej być nawet ujemną). Wszystko dla x = 0.

Wnioski

- Na podstawie przeprowadzonych analiz można sformułować następujące wnioski:
- Równanie Schrödingera i założenia Borna są użyteczne dla wnioskowania o gęstości prawdopodobieństwa przebywania elektronów swobodnych w sieci krystalicznej metalu.
- Gęstość elektronów swobodnych w przejściowej warstwie pod powierzchnią metali powlekanych z powłokami z tworzyw sztucznych mających EWP jest dużo wyższa niż w przypadku metali bez powłoki.
- Pole pod powierzchnią gęstości prawdopodobieństwa przebywania elektronów swobodnych odpowiadające ilości elektronów w pewnych obszarach pozwala określić polaryzację (znaki) EWP na granicy metal-tworzywo powłokowe.

Streszczenie

Teoretyczne przewidywanie znaków polaryzacji elektrycznej warstwy podwójnej na granicy powłoki z tworzywa sztucznego i metalu

Powłoki z tworzyw sztucznych o budowie częściowo krystalicznej podwyższają wytrzymałość zmęczeniową metali. Wzrost występuje w całym zakresie obciążenia, niezależnie od rodzaju metalu i powłoki. Najistotniejszą przyczyną tego wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej jest występowanie na granicy w warstwie przejściowej metalu i powłoki naturalnie wytworzonej Elektrycznej Warstwy Podwójnej (EWP) mającej polaryzację ujemną lub dodatnią według znaku elektryczności w tworzywie sztucznym. Wykorzystując wyniki laboratoryjnych badań zmęczeniowych oraz równanie Schrödingera i zasadę Borna, można przewidzieć znak polaryzacji EWP. Pokazano to na przykładzie powłok z żywicy Epidian 5 i PCW naniesionych na próbki stalowe.

Summary

Theoretical prediction of the signs of electric polarization of electric double layer (edl) at the border between the plastic coating and the metal

Plastic coatings of partially crystalline structure increase the fatigue strength of the metals. This increase occurs in the entire range of the load, regardless of the type of the metal and the coating. The most important reason for this increase of the strength is the occurrence of the natural Electric Double Layer (EDL) in the border between the metal and the coating. EDL can have either negative or positive polarity according to the sign of polarization in the plastic.

Using the results of the laboratory fatigue tests as well as the Schrödinger's equation and the Born's rule, the sign of EDL polarization can be predicted. This has been shown on the example of the coating made of Epidian 5 resin and PVC, applied on the steel samples.

Literatrura

- 1. Jarguliński W., Wpływ pokryć z tworzyw sztucznych na wytrzymałość zmęczeniową stali przy skręcaniu i zginaniu, Biuletyn WSOWInż., nr 1/81, s. 101–116.
- 2. Jarguliński W., Wpływ pokryć z tworzyw sztucznych na wytrzymałość zmęczeniową stali przy zginaniu i skręcaniu, praca doktorska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977.
- 3. Frost N. E., The Effect of Environment on the Propagation of Fatigue Cracks in Mild Steel, Applied Materials Research, 1964, t. 3, nr 3, s. 131–138.
- 4. Iwanowa W. S., Wiejcman M. G., Wlijanije iskustwiennych pokrytej na ustałostnyje charakteristiki spława ABT 1 pri ispytanii w wozduchie, Fizikochimiczeskaja Mechanika Materialiw, 1966, t. 2, s. 556–558.
- 5. Iwanowa W., Disłokacjonno-energieticzeskij analiz faktorow uprocznienija i pierpiektiwy powyszenija cikliczeskoj procznosti mietałłow, Procznost Mietałłow pri Cikliczeskich Nagruzkach, Moskawa 1967, s. 5–14.
- 6. Bocienow J. J., Kan A. G., Eljaszewa M. A., *Issliedowanije ustałostnoj procznosti ostiekłowanych połych sztag dlja głubinnasosnoj ekspłuatacji,* Masziny i Nieftinoje Oborudowonije, 1968, t. D4, nr 2, s. 5–8.
- 7. Gaździk P., *Wpływ częstotliwości zmian naprężeń na wytrzymałość zmęczeniową duralu PA6*, praca doktorska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- 8. Jarguliński W., *Metale z powłokami w technice wojskowej. Zeszyty Naukowe*, "Poglądy i Doświadczenia", nr 1(99), Wrocław 1996, s. 51–57.
- 9. Porębski T., Deja J., Wpływ powłoki z żywicy epoksydowej na wytrzymałość zmęczeniową stali 45A, Przegląd Prac Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, nr 12, Seria nr 4 Monografie, Wrocław 1972, s. 3–46.
- Porębski T., Wiernik R., Wpływ podwyższonych częstotliwości zmian naprężeń na żywotność mosiądzu M58 i stali 35 z uwzględnieniem sztucznej powłoki niemetalicznej, Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Seria: Badania Zmęczeniowe, rok 1968, zeszyt 3, s. 32–41.
- 11. Porębski T., Oświęcimski W., Wpływ powłok z tworzyw sztucznych na ograniczoną wytrzymałość udarowo-zmęczeniową stali 40, Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Seria nr 11, Studia i Materiały, Wrocław 1973.

- 12. Porębski T., Szpil W., Badania wpływu powłok niemetalowych na ograniczoną wytrzymałość zmęczeniową Mosiądzu M63, Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Seria: Monografie nr 9, Wrocław 1975, S. 3–44.
- Nowak M., Wpływ powłok epoksydowych na trwałość zmęczeniową zginanych próbek stalowych, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Nauki Techniczne, Mechanika, 1969, nr 61, zeszyt 3/18, s. 251–260.
- 14. Jarguliński W., *Pole elektrostatyczne a wytrzymałość metali*, WSOWLąd., monografia, Wrocław 2006.
- 15. Mościcka-Grzesiak H., Badanie wpływu polaryzacji ładunku przestrzennego na wytrzymałość udarową wybranych dielektryków stałych, praca doktorska, Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1967.
- 16. Jarguliński W., Szelka J., *Obrazowanie dwojnogo elektriczeskogo słoja na granice me tał–plastmassa*, "Fizyko-chemiczna Mechanika Materialik", 3004, nr 5, s. 107–109.
- 17. Jambroziak K., Jarguliński W., *The electric double layer In OL. 31*, Issue 2, December 2008, s. 678–682.
- 18. Jarguliński W., Szelka J., Formation of a double electric layer on the metal–plastic Bondary, "Materials Science", t. 40, nr 5, 2004. s. 702–705.
- 19. Wilkes P., Fizyka ciała stałego dla metaloznawców, PWN, Warszawa 1979.
- 20. Salejda W., Tyć M., H., Just M., Algebraiczne metody rozwiązywania równania Schrödingera, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- 21. Skinner S., Savage R., Rutzler J., *Electricical Phenomena in Adhezjon Elektron Atmo*spheres in Dielektrics, "Journal of Applied Phisics", t. 24, nr 4, 1953, s. 438–450.
- 22. Skinner S., Savage R., Rutzler J., *Electricical Phenomena in Adhezjon Elektron Atmo*spheres in Dielektrics, "Journal of Applied Phisics", Vol. 25, No. 8, 1954, 105.
- 23. Rabinowicz M. Ch., *Nadwytrzymałość metali,* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
- 24. Jarguliński W., Budowa elektronowa żelaza a jego własności wytrzymałościowe, Zeszyty Naukowe WSO "Poglądy i Doświadczenia", nr 2.
- 25. Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- 26. Jamroziak K., Jarguliński W., *Electrical double layer and adhesive force In fatigue strength of metals coated with plastics,* "Archives of Materials Science and Engineering", t. 36, nr 2, April 2003, s. 82–88.
- 27. Drzymała J., Lekki J., Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Seria: Studia i Materiały, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978, s. 3–56.