

Elektryczna warstwa podwójna w ujęciu wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych tworzywem sztucznym

Streszczenie: Powłoki z tworzyw sztucznych o budowie częściowo krystalicznej, wytwarzające na granicy z metalem elektryczną warstwę podwójną (EWP), podwyższają wytrzymałość zmęczeniową w całym jej zakresie, niezależnie od rodzaju metalu, tworzywa i obciążenia. Istnieje kilka wyjaśnień tego zjawiska wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej. W publikacji przedstawiono metodą analityczną wpływ wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej w zależności od siły oddziaływania EWP.

Słowa kluczowe: wytrzymałość materiałów, adhezja, elektryczna warstwa podwójna, materiały powlekane tworzywami.

Electric double layer in terms of fatigue strength of metals coated with plastic material

Summary: Plastic coatings of partially crystalline structure creating electric double layer (EDL) on the border with metal increase fatigue strength throughout its range, regardless of the type of metal, plastic and load. There are several explanations for this phenomenon i.e. the increase fatigue strength. With an analytical method, the paper presents the influence of the growth of fatigue strength depending on the impact of the EDL.

Keywords: strength of materials, adhesion, electric double layer, materials coated with plastics

1. Wstęp

W wyniku badań zmęczeniowych próbek z różnych metali i stopów powlekanych tworzywami sztucznymi o budowie częściowo krystalicznej, które wytwarzały na granicy z metalami elektryczną warstwę podwójną EWP o polaryzacji dodatniej lub ujemnej, stwierdzono we wszystkich przypadkach wzrost wytrzymałości zmęczeniowej. Było to zastanawiające, gdyż były to wzrosty dla wszystkich badanych metali, w całym zakresie wytrzymałości zmęczeniowej, dla różnych rodzajów obciążeń z powłokami różnych tworzyw sztucznych, w których znajdował się ładunek elektryczny dodatni lub ujemny (polaryzacja dodatnia lub ujemna) [2, 5 – 8, 13 – 17]. Badano też przyrosty wytrzymałości z zmęczeniowej

w funkcji grubości powłoki z tworzywa sztucznego [5, 8, 12, 17]. Graficzna postać przyrostów wytrzymałości zmęczeniowej charakteryzuje się kształtem litery es [8]. Największe przyrosty wytrzymałości zmęczeniowej wykazywały niewielkie grubości powłok (do 0,1 mm). Dotychczasowe kierunki podwyższania wytrzymałości zmęczeniowej nie uwzględniały istnienia EWP na granicy metal – tworzywo sztuczne.

Tłumaczono to między innymi:

- 1) ochroną przed korozją atmosferyczną [14],
- 2) hamowaniem wyjścia dyslokacji na powierzchnię metalu [15],
- 3) zmniejszeniem spadku energii powierzchniowej [9],
- 4) powstaniem pod powierzchnią metali ściskających naprężeń termicznych [10],
- 5) zmniejszeniem współczynnika koncentracji naprężeń (dla próbek z karbem) [14].

Problem występowania elektrycznej warstwy podwójnej zaczęto ujmować przy prowadzeniu wielu prac eksperymentalnych od 1954 roku [10, 21, 22], jednak ugruntowaną wiedzę i jej znaczenie ostatecznie potwierdzono badaniami innych różnych autorów [6, 12] pod koniec lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku. Na granicy metalu i tworzywa sztucznego powłoki znajduje się cienka warstwa pośrednia składająca się z jonów metalu, atomów tworzywa sztucznego i cząsteczek powietrza. W niej to rozmieszczona jest EWP, której budowa przypomina stałoprądowy kondensator elektryczny. Nie można go rozładować przez uziemienie metalu [8], ponieważ nie jest to elektryczność statyczna występująca na powierzchniach niektórych tworzyw sztucznych. EWP wytwarza się sama w sposób naturalny. Można ją usunąć tylko przez oderwanie powłoki z tworzywa sztucznego od metalowego podłoża (przez delaminację) [8, 21]. Jeżeli w powłoce znajduje się ładunek elektryczny ujemny (np. powłoka z PCW), to EWP charakteryzuje się polaryzacją ujemną, jeżeli odwrotnie (np. dla powłoki z żywicy Epidian 5), to EWP identyfikujemy przez polaryzację dodatnią.

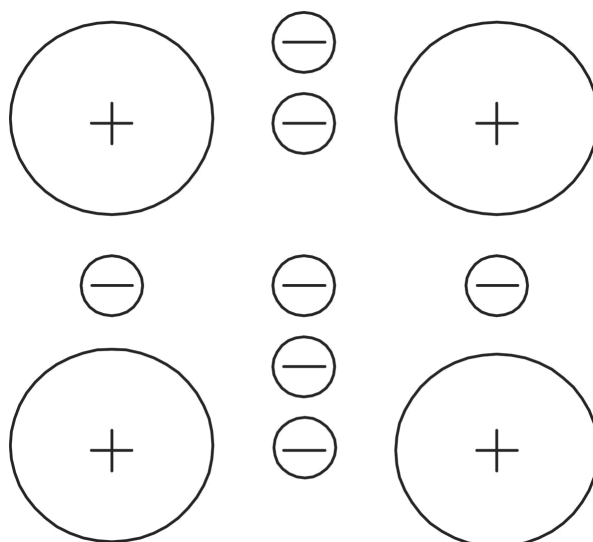
Według opracowań [8, 18] przyciąganie różniących się znakiem ładunków elektrycznych EWP jest częścią siły adhezji powłoki do metalu. Nie zależy to od polaryzacji EWP. Zjawisko to w powłokach z tworzyw sztucznych wpływa na podwyższoną wytrzymałość zmęczeniową niezależnie od polaryzacji EWP, którą same wytwarzają. Jest to jedyny czynnik, który łączy występujący wzrost wytrzymałości zmęczeniowej z różnymi powłokami naniesionymi na metalowe próbki.

2. Wiązanie metaliczne

Idealna struktura metalu to szkielet dodatnich jonów rozmieszczonych w pewnym porządku. Jony te omywane są ujemnymi elektronami swobodnymi, zwanymi gazem elektronowym. Są to skolektywizowane elektrony z ostatnich powłok atomów metali, które pozbywając się ich, stały się jonami dodatnimi. Metal jest o strukturze polikrystalicznej

składającej się z ziaren metalicznych, których sieci krystaliczne są różnie nieraz zorientowane. Wewnątrz ziarna zbudowane są z krystalitów, których zorientowanie różni się między sobą, ale różnice są mniejsze niż między ziarnami. Rzeczywista budowa metalu związana jest ze zjawiskiem krzepnięcia roztopionego metalu i tworzenia się sieci krystalicznej różnie zorientowanej dla poszczególnych ziaren.

Autorzy skoncentrowali się tylko nad idealną strukturą metali. Elektrony swobodne pełnią ważną funkcję w metalu. Po pierwsze, zapewniają przewodnictwo elektryczne. Przewodzenie elektryczności w metalach to ruch elektronów. Po drugie, zachowują w stanie niezmienności strukturę metalu, ponieważ jony i elektrony wytwarzają wiązanie metaliczne, które należy do najsilniejszych, jakie znamy. Model takiego wiązania pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Model wiązania metalicznego [4, 11, 19]

Elektronów swobodnych gazu elektronowego jest w metalu bardzo dużo i poruszają się w nim z prędkością około 10^8 cm/sek \approx 1000 km/h.

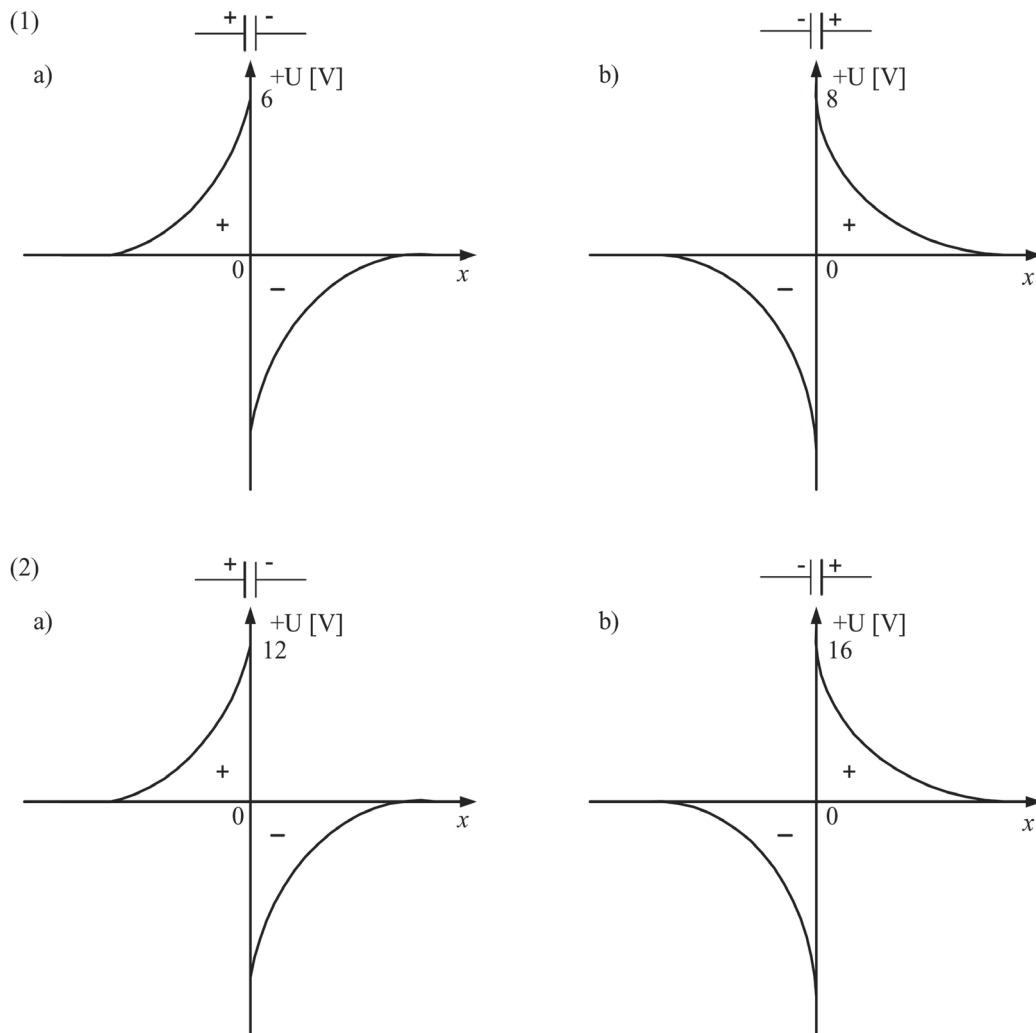
Elektrony mają ujemny ładunek elektryczny, a jony metali dodatni. Można przewidywać, że w każdej chwili będzie przebywał jakiś elektron między dwoma sąsiednimi jonami metalu. Między dodatnimi jonami a ujemnym elektronem nastąpi przyciąganie. To jest jakby impuls – szarpnięcie pewną siłą przyciągających jonów metali. Zjawisko będzie się powtarzało w nieskończoność. Elektrony w metalu są nierozróżnialne. Jony metalu nie mają możliwości wejścia na siebie, ponieważ mają ujemne powłoki elektronów wewnętrznych orbit, które odpychają się nawzajem. Ustalenie odległości równowagi między jonami metalu nastąpi, kiedy siły przyciągania i odpychania będą sobie równe.

Ta odległość to parametr sieci krystalicznej. Siła spójności między jonami metalu zależy od gęstości prawdopodobieństwa przechodzenia elektronów pomiędzy jonami. W rozważaniach bierze się pod uwagę zależność sił spójności między jonami metalu od gęstości prawdopodobieństwa elektronów w obszarze podpowierzchniowym. Dla większych gęstości prawdopodobieństwa będzie silniejsze wiązanie metaliczne. Im większa grubość tej strefy podpowierzchniowej i im większa gęstość prawdopodobieństwa przebywania elektronów, tym silniejsze wiązanie metaliczne i tym wyższa wartość wytrzymałości zmęczeniowej, ponieważ powstanie i rozwój szczeliny zmęczeniowej propaguje na powierzchni, aż w głąb metalu.

Celem autorów opracowania jest teoretyczne wykazanie, w jakim stopniu siła oddziaływania (wartość napięcia) EWP wpływa na zmianę gęstości prawdopodobieństwa przebywania elektronów między jonami metalu w jego warstwie podpowierzchniowej. Analizę tę odniesiono do porównania wpływu EWP wytwarzanych przez powłoki z PCW o polaryzacji ujemnej i powłoki z żywicy Epidian 5 o polaryzacji dodatniej nanoszone na metal. Powłoki te mają EWP, w których rozłożenie elektronów jest podobne do ich rozłożenia w stałoprądowych kondensatorach elektrycznych. Stałoprądowe kondensatory są ładowane na różne napięcia prądem stałym i mają różne pojemności, czyli zawierają różne ilości elektronów w swoim ładunku elektrycznym. Rozłożenie elektronów w dwóch stałoprądowych kondensatorach imitujących EWP obu tworzyw pokazano na poglądowym rysunku 2.

Jeden kondensator imituje powłokę z PCW, drugi z Epidianu 5. Kondensator imitujący Epidian 5 charakteryzuje się wyższym napięciem ładowania i większą pojemnością. Przyjmuje się tak, ponieważ powłoki z żywicy Epidian 5 wszędzie wykazywały wyższy przyrost wytrzymałości zmęczeniowej niż powłoki z PCW. Autorzy chcą udowodnić na podstawie analizy literatury i wcześniejszych badań własnych opisywane zjawisko. W dalszych rozważaniach przyjęto dwie serie kondensatorów imitujących EWP. Pierwsza seria to kondensator imitujący powłokę z PCW ładowany napięciem 6V i imitujący powłokę z Epidianu 5 ładowany napięciem 8V. W drugiej serii przyjęto odpowiednio dwa razy więcej: dla PCW – 12 V, dla Epidianu 5 – 16 V (por. rys. 2).

Podobny kształt jak na rysunku 2 będą miały charakterystyki funkcji ϕ dla EWP powłok z PCW i żywicy Epidian 5. Przed przystąpieniem do dalszych analiz ważnym zagadnieniem jest rozpatrzenie równania Schrödingera z założeniem Borna dla metali niepowlekanych (w próżni) i porównanie wyników uzyskanych dla metali powlekanych powłokami z tworzyw sztucznych (por. rys. 2).



Rys. 2. Rozłożenie elektronów w EWP:
 (1) – seria 1; (2) – seria 2,
 a) – dla powłoki PCW, polaryzacja ujemna,
 b) – dla powłoki z żywicy Epidian 5, polaryzacja dodatnia.
 (Oś pozioma bardzo rozciągnięta – rysunek poglądowy)

3. Równanie Schrödingera i założenie Borna dla metali niepowlekanych

Metal niepowlekany to metal pracujący zmęczeniowo w próżni. Ponieważ fizyczne właściwości metali nie zależą od czasu, użyjemy równania Schrödingera niezależnego od czasu, jednokierunkowego (tylko oś x) i dla studni potencjału o skończonej wysokości [7, 20, 23]:

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

gdzie:

$\hat{h} = \frac{h}{2\pi}$, h – stała Plancka, energia potencjalna, E – energia całkowita, m – masa

elektronu, ϕ – funkcja własna (rozwiązanie równania).

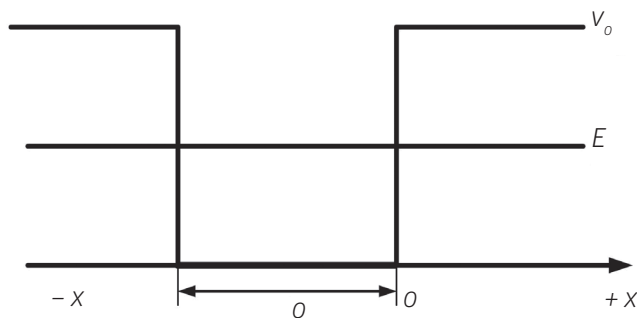
Według założenia Borna [19] prawdopodobieństwo znalezienia się cząstki (elektronu) w przedziale pomiędzy x i $x + dx$ określa równanie [23]:

$$P(x,t) = \phi\phi^* \quad (2)$$

gdzie:

ϕ – funkcja falowa własna, ϕ^* – jej wartość sprzężona.

Należy rozwiązać równanie Schrödingera dla obszaru powierzchniowego metalu, wzdłuż osi x i prostopadle do jego powierzchni. Dla wnętrza metalu będzie $x \leq 0$ i $V=0$, na zewnątrz dla próżni będzie $x \geq 0$ oraz $V = V_0$. Wszędzie będzie $E < V_0$. Na powierzchni dla $x = 0$ istnieje bariera potencjału V_0 . Pokazano ją na rysunku 3 dla próbki metalowej o grubości l .



Rys. 3. Rozkład potencjału przy powierzchni metalu na podstawie opracowania [23]: l – grubość próbki

Koncentrując się tylko na prawej barierze potencjału, zagadnienie doprowadzono do określenia postaci odpowiednich funkcji. Rozwiązanie równania (1), według prac [7, 23], podano w równaniu (3) bez jednostki urojonej, w postaci sinusów i cosinusów.

Są to dwa równania, jedno dla wnętrza metalu ($x \leq 0$), drugie dla próżni ($x \geq 0$). Dla powierzchni ($x = 0$) funkcja ϕ jest ciągła:

$$\begin{aligned} \phi &= D[\cos(k_1x)] - \frac{k_2}{k_1} \sin(k_1x) \quad \text{dla } x \leq 0 \\ \phi &= De^{-k_2x} \quad \text{dla } x \geq 0 \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie:

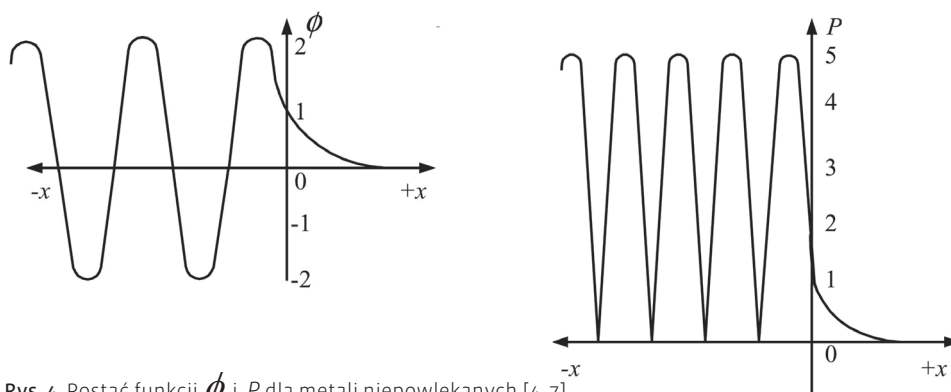
$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad D - \text{dowolna stała.}$$

Gęstość prawdopodobieństwa przebywania elektronów według założenia Borna przyjmie postać [23]:

$$P(x) = \phi\phi^* = \phi^2 \quad (4)$$

Proponuje się rozwiązać oba równania (3) i (4) oraz przedstawić w postaci odpowiednich wykresów. Nie można podstawić rzeczywistych wartości, jak np. masy elektronu, wysokości bariery potencjału, która dla rzeczywistych wartości czystych metali wynosi od około 3,5 V do około 4,5 V [4], czy stałej Plancka. Podstawiono liczby, które ułatwiają obliczenia sinusów i cosinusów oraz dają przejrzysty przebieg wykresów $P(x)$ i ϕ . W miejscach, gdzie na wykresie $P(x)$ ϕ^2 o wartości $P = 0$ są rozmieszczone jony metalu w sieci krystalicznej, między nimi wartości P osiągają maksima gęstości elektronów swobodnych. Im wyższe wartości bariery potencjału, tym wyższe wartości funkcji ϕ i P oraz tym silniejsze wiązanie metaliczne, co daje podwyższenie wartości wytrzymałości zmęczeniowej [7]. Dla $x \geq 0$ występuje przenikanie elektronów nad powierzchnię metalu. Tworzą one cienką powłokę nad powierzchnią, co jest zgodne z eksperymentami. Tworzy to EWP o ujemnej polaryzacji podobną do powłoki z PCW [7]. W powłoce z PCW istnieje ujemny ładunek elektronów i ma ona dlatego ujemną polaryzację. Do naszych obliczeń przyjęto następujące wartości:

$D = 1$, $E = \pi^2$, $\hbar = 1$, $m = 0,5$ i $V_0 = 5\pi^2$. Na rysunku 4 przedstawiono wykresy funkcji własnej ϕ i prawdopodobieństwa przebywania elektronów swobodnych P dla bariery potencjału $V_0 = 5\pi^2$, według równań (3) i (4).

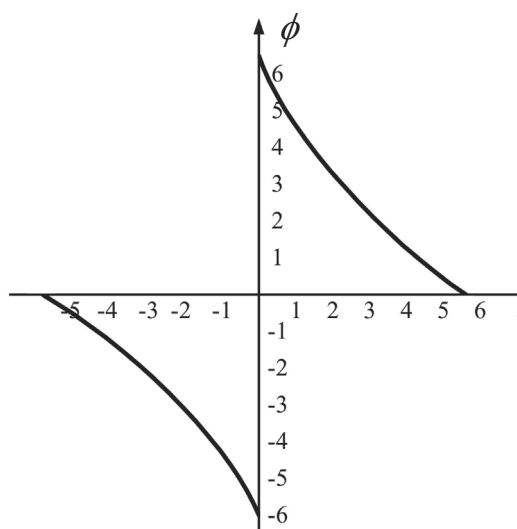


Rys. 4. Postać funkcji ϕ i P dla metali niepowlekanych [4, 7]

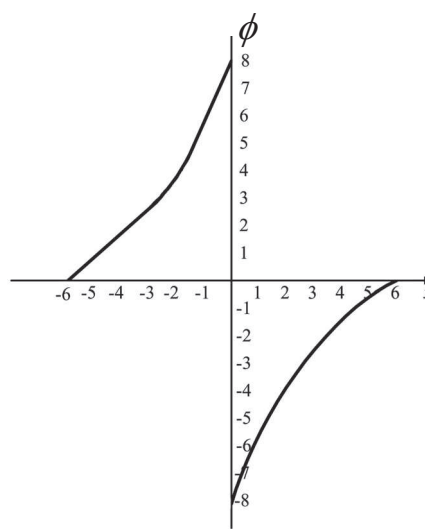
4. Analiza funkcji ϕ i P dla metali powlekanych

Podczas badań eksperymentalnych zauważono, że w momencie rozrywania powłok z tworzywa sztucznego od metalu wystąpiły iskry elektryczne w powietrzu, widoczne w biały dzień [8, 21]. Część elektronów EWP przechodziła przez powietrze, a część przez oscyloskop, dając „pik”. Świadczy to też o tym, że napięcie elektryczne było duże w porównaniu z wysokością bariery potencjału czystych metali. Również wiadomo było, że wielkość przyrostu wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych zależała od rodzaju tworzywa sztucznego powłoki. Dla powłoki z żywicy Epidian 5 był on zawsze większy w porównaniu z powłoką z PCW [5, 8]. Również wysokości „pików” otrzymanych w czasie rozrywania powłoki, według metody podanej w pracy [21], też były większe dla żywicy Epidian 5 aniżeli dla PCW [8].

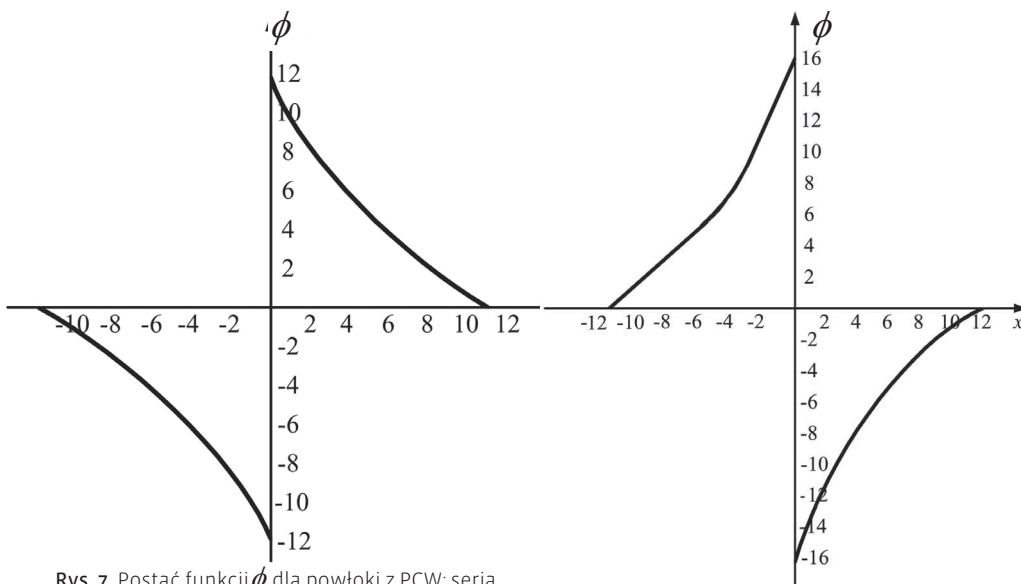
Wystąpiła potrzeba teoretycznego wyjaśnienia, czy wzrost wytrzymałości zmęczeniowej jest związany z siłą EWP objawiającą się wysokością tych „pików”. Wykorzystano równanie Schrödingera i założenie Borna dla dwóch tworzyw, PCW i żywicy Epidian 5. Podobnie jak poprzednio, przyjęto, że kształt funkcji ϕ i P dla powłok z PCW i Epidian 5 będzie analogiczny jak na rysunku 2, a znaki tych funkcji zgodne z rysunkiem 4. Przyjęto dwie serie wartości maksimum funkcji ϕ dla dwóch próbek. Pierwsza seria, PCW maksimum to $U = 6$, Epidian 5 to $U = 8$. Druga seria to PCW o maksimum równym $U = 12$, a Epidian 5 to $U = 16$. Pokazano to na rysunkach 5 i 6 dla pierwszej serii i rysunkach 7 i 8 dla drugiej serii. Uwzględniając wnętrze metalu z warunkiem ($x \leq 0$) w odniesieniu do metalu niepowlekanego (rys. 4), dobrano odpowiednio do siebie funkcje ϕ (rys. 5–6) dla pierwszej serii oraz funkcje ϕ (rys. 7–8) dla drugiej serii.



Rys. 5. Postać funkcji ϕ dla powłoki z PCW: seria pierwsza



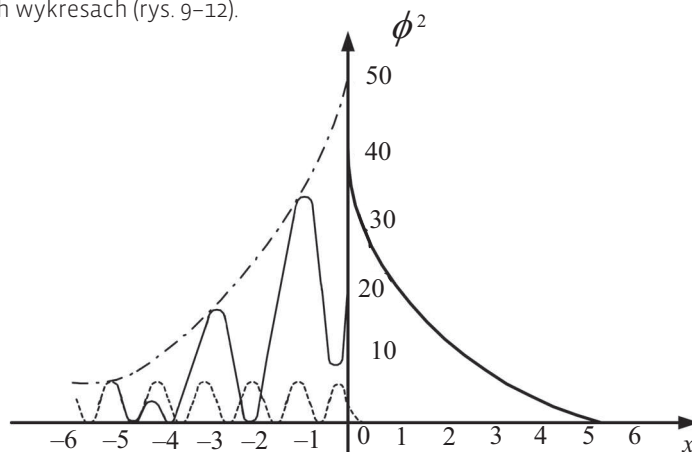
Rys. 6. Postać funkcji ϕ dla powłoki z Epidianu 5: seria pierwsza



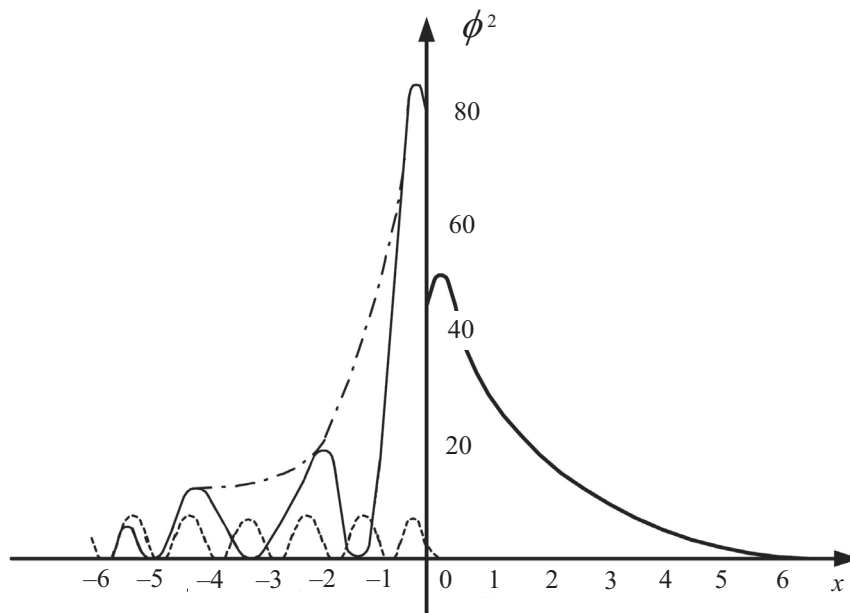
Rys. 7. Postać funkcji ϕ dla powłoki z PCW: seria druga

Rys. 8. Postać funkcji ϕ dla powłoki z Epidianu 5: seria druga

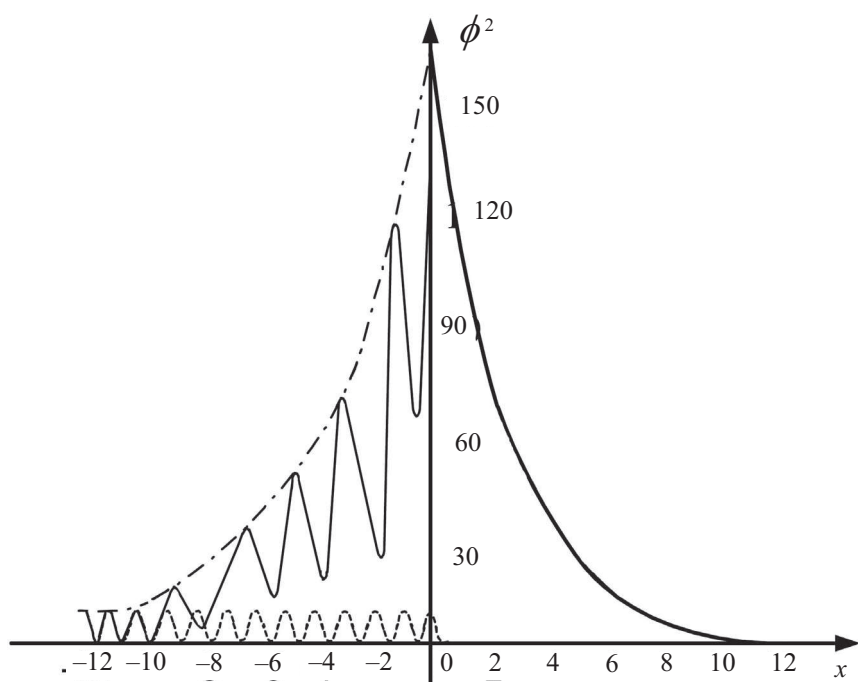
Największym problemem było dodawanie do siebie funkcji ϕ metalu niepewlekanego i powłoki. Nie daje się tego zrobić metodą algebraiczną [4, 22, 23]. Możliwe jest tylko zastosowanie metody geometrycznej [23]. Zastosowana tutaj ta metoda polegała na dodaniu do siebie funkcji ϕ metalu i powłok. W wyniku dodawania otrzymano wykresy ϕ , które pomnożono przez siebie i otrzymano funkcję $P = \phi^2$ (prawdopodobieństwa elektronów swobodnych w warstwie podpowierzchniowej metalu), przedstawiając ich postacie na poniższych wykresach (rys. 9–12).



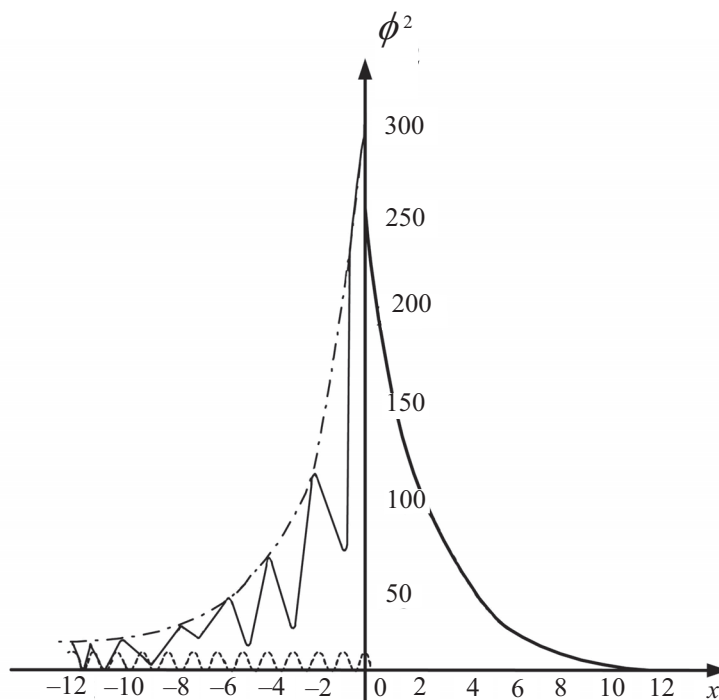
Rys. 9. Postać funkcji ϕ^2 dla metalu z powłoką PCW: seria 1, $U = 6$



Rys. 10. Postać funkcji ϕ^2 dla metalu powlekanego żywicą Epidian 5; seria 1, $U = 8$



Rys. 11. Postać funkcji ϕ^2 dla metalu z powłoką PCW; seria 2, $U = 12$



Rys. 12. Postać funkcji ϕ^2 dla metalu powlekanego żywicą Epidian 5: seria 2, $U = 16$

Na powyższych rysunkach 9–12 cienką linią (kreska-kropka) połączono maksima funkcji ϕ^2 , czyli prawdopodobieństwa gęstości elektronów swobodnych w warstwie podpowierzchniowej metali. Cienką linią (kreska-kreska) narysowane są pod nią funkcje ϕ^2 dla metalu niepowlekanego. Na pewną głębokość pod powierzchnią metali (dla $x \leq 0$) prawdopodobieństwo (gęstość) elektronów w metalu z powłoką jest nawet kilkadziesiąt razy większe od gęstości w metalu niepowlekanym, niezależnie od rodzaju powłoki. Jest to zgodne z badaniami wpływu powłok z tworzyw sztucznych na wytrzymałość zmęczeniową metali.

Rozpatrując teraz wpływ głębokości (dla $x \leq 0$) od powierzchni, gdzie są takie różnice prawdopodobieństwa elektronów swobodnych (rys. 9), można przyjąć, że głębokość ta wynosi dwa parametry sieci krystalicznej (dla powłoki z PCW: seria 1). Jest to zakres na wykresie ϕ^2 rysowanym linią ciągłą powyżej linii kreska-kreska dla metalu niepowlekanego o wartości $U = 6$. Na rysunku 10 dla żywicy Epidian 5, seria 1, $U = 8$ głębokość oddziaływania ϕ^2 wynosi trzy parametry sieci krystalicznej.

W odniesieniu do serii drugiej jest podobnie. Jak zauważono, powłoki z PCW w serii 2 o wartości $U = 12$ (rys. 11) wykazują jej głębokość osiem parametrów sieci, a z powłoką Epidian 5 (rys. 12) przy serii 2 z wartością $U = 16$ ta głębokość wynosi dziesięć parametrów sieci krystalicznej.

Równocześnie o wiele wyższe są wartości prawdopodobieństwa w serii drugiej niż w pierwszej. Nie zależy to od polaryzacji EWP, ale od parametrów sieci krystalicznej, która związana jest w tym przypadku z metalami powlekanymi tworzywami sztucznymi, w których zanotowano wzrost wytrzymałości zmęczeniowej. Zostało to potwierdzone eksperymentalnie w tym zakresie.

5. Wnioski

Z przeprowadzonej analizy problemu badawczego wynikają następujące wnioski:

1. Równanie Schrödingera i założenie Borna można zastosować do teoretycznego uzasadnienia wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych tworzywami sztucznymi, w których istotną rolę odgrywa EWP.
2. Powłoki z tworzyw sztucznych charakteryzujących się występowaniem EWP na granicy powłoka–metal wytwarzają pod powierzchnią tego metalu większą gęstość elektronów swobodnych, co czyni wiązanie metaliczne w tej warstwie o wiele silniejszym niż w głębi metalu.
3. Siła oddziaływania EWP zależy od rodzaju powłoki. Im jest ona silniejsza, tym bardziej jest głębsze jej oddziaływanie i tym większe przyrosty wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych.
4. Do dodawania funkcji ϕ metalu niepowlekanego i powłoki należy użyć metody geometrycznej.

Jak wykazano, zagadnienie wpływu elektrycznej warstwy podwójnej w odniesieniu do zwiększania trwałości zmęczeniowej tworzyw to ważny problem naukowy. Podczas prostych zabiegów pokrywania metali tworzywami nie tylko zapobiegamy powstawaniu korozji metali, ale także powstaje jakby materiał o nowych właściwościach, odmiennych od materiału metalicznego i powłoki, którą jest pokryty. Dalsze prace ze szczególnym uwzględnieniem badań eksperymentalnych są prowadzone przez autorów w celu weryfikacji wyprowadzonych wniosków.

Literatura

1. Frost N.E., The effect of environment on the propagation of fatigue cracks in mild steel, *Applied Materials Research*, 1964, vol. 3, No 3, p. 131–138.
2. Gaździk P., Wpływ częstotliwości zmian naprężeń na wytrzymałość zmęczeniową duralu PA6, praca doktorska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
3. Iwanowa W., Dislokacyjno – energetyczny analiz faktorow uprocznienija i pierpiektiwu powyszenija cikliczeskoj procznosti mietalłow, *Procznost Mietalłow pri Cikliczeskich Nagruzkach*, Moskawa 1967, s. 5–14.
4. Jamroziak K., Piesiak S., Jarguliński W., Teoretyczne przewidywanie znaków polaryzacji elektrycznej warstwy podwójnej na granicy powłoki z tworzywa sztucznego i metalu, *Zeszyty Naukowe Dolnośląskiej Wyższej Szkoły Przedsiębiorczości i Techniki*, z. 2, 2013, s. 73–85.
5. Jarguliński W., Budowa elektronowa żelaza a jego własności wytrzymałościowe, *Zeszyty Naukowe WSO „Poglądy i Doświadczenia”* Nr 2, Wrocław 1997, s. 40–47.
6. Jarguliński W., Metale z powłokami w technice wojskowej, *Zeszyty Naukowe, Poglądy i Doświadczenia*, Nr 1(99), Wrocław 1996, s. 51–57.
7. Jarguliński W., Pole elektrostatyczne a wytrzymałość metali, *WSOWLąd*, Monografia, Wrocław 2006.
8. Jarguliński W., Wpływ pokryć z tworzyw sztucznych na wytrzymałość zmęczeniową stali przy skręcaniu i zginaniu, *Biuletyn WSOWInż.*, Nr 1/81, 1981, s. 101–116.
9. 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.
10. Jarguliński W., Szelka J., Obrazowanie dvojnogo elektriceskogo sloja na granice metall – plastmassa, *Fizyko – Khimichna Mekhanika Materialiv*, 5, 2004, s. 107–109.
11. Jarguliński W., Szelka J., Formation of a double electric layer on the metal – plastic boundary, *Materials Science*, vol. 40, No 5, 2004, p. 702–705.
12. Mościcka-Grzesiak H., Badanie wpływu polaryzacji ładunku przestrzennego na wytrzymałość uderową wybranych dielektryków stałych, praca doktorska, Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1967.
13. Nowak M., Wpływ powłok epoksydowych na trwałość zmęczeniową zginanych próbek stalowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Nauki Techniczne, Mechanika*, Nr 61 (3/18), 1969, s. 251–260.

14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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, z. 3, 1968, s. 32–41.
18. Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
19. Rabinowicz M.Ch., *Nadwytrzymałość metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
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 Atmospheres in Dielektrics*, *Journal of Applied Phisics*, vol. 24, No 4, 1953, p. 438–450.
22. Skinner S., Savage R., Rutzler J., *Electricical Phenomena in Adhezjon Elektron Atmospheres in Dielektrics*, *Journal of Applied Phisics*, vol. 25, No 8, 1954, p. 105.
23. Wilkes P., *Fizyka ciała stałego dla metaloznawców*, PWN, Warszawa 1979.