

Szanowni Państwo; Profesorowie, Doktorzy, Doktoranci



Zdjęcie: pixabay

Na łamach kwartalnika „Szkło i Ceramika” publikowane są artykuły naukowe tematycznie związane z szeroko pojętymi zagadnieniami materiałowymi odnoszącymi się do szkła i ceramiki z zakresu nauk ścisłych, a także humanistycznych.

Kwartalnik „Szkło i Ceramika” znajduje się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych MNiSW i MEiN pod numerem 201195.

Od grudnia 2021 r. za publikację w kwartalniku „Szkło i Ceramika” autor otrzymuje 20 punktów w ocenie MEiN.

Każdy opublikowany artykuł naukowy jest recenzowany.

ZACHĘCAMY PAŃSTWA DO NADSYŁANIA SWOICH PUBLIKACJI.

Kontakt do redakcji: sekretarz@szklo-ceramika.pl

Szczegółowe wytyczne dotyczące tekstów naukowych znajdują się na stronie www.szklo-ceramika.pl w zakładce „Dla autorów”.



Ministerstwo
Edukacji i Nauki

Rola odlewnictwa precyzyjnego w inżynierii materiałowej

Dr inż. Paweł Wiśniewski, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej. ORCID: 000-0001-8617-210X

Słowa kluczowe

ceramika, lotnictwo, inżynieria materiałowa, odlewnictwo precyzyjne, węgiel krzemowy, nadstopy niklu, spoiwa, proszki, masy formierskie

Keywords

ceramics, aviation, materials science, precision casting, silicon carbide, nickel superalloys, binders, powders, slurries

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z inżynierią materiałową, ceramiką i odlewnictwem precyzyjnym. Opisano historię i przebieg procesu odlewania detali i części silników lotniczych metodą traconego wosku. Manuskrypt zawiera również generalne informacje o spoiwach, proszkach, masach formierskich, formach odlewniczych i nadstopach niklu. Zaprezentowano podstawowe dane o spoiwach zawierających nanocząstki ceramiczne, modelach woskowych, na które nanoszone są masy lejne oraz o SiC - jednym z perspektywicznych proszków formierskich.

Summary

The role of precision casting in materials science and engineering Abstract

The paper presents the main issues related to materials engineering and technology, ceramics and precision casting process. The history and methodology of the lost-wax casting process of elements and aircraft engine parts is described. The manuscript also contains general information on binders, powders, molding compounds, foundry molds and nickel superalloys. Basic data on binders containing ceramic nanoparticles, wax models and SiC - one of the prospective molding powders are presented.

1. Wstęp

Inżynieria materiałowa (IM), obecnie jeden z kierunków przyszłości, jest nauką interdyscyplinarną zajmującą się między innymi budową materiałów, ich projektowaniem oraz metodami kształtowania i badaniami ich właściwości. IM wykorzystuje osiągnięcia kilku dziedzin nauki – chemii, fizyki, elektroniki, nanotechnologii, metalurgii, biotechnologii i wielu innych nauk technicznych. Zdobycze inżynierii materiałowej służą i będą służyły również

biologii i medycynie, tworząc podstawy wielu odkryć technicznych XXI w.¹⁻⁴ Inżynieria materiałowa jest również fundamentem rozwoju współczesnego przemysłu oraz motorem najprężniej rozwijających się dziedzin nauki, techniki i przemysłu, z uwzględnieniem przemysłu obronnego, kosmicznego, motoryzacyjnego czy elektronicznego. Spowodowane jest to tym, że cywilizacja w coraz większym stopniu uzależniona jest od materiałów. Swój dynamiczny rozwój inżynieria materiałowa zawdzięcza między

innymi wykorzystywaniu technologii informatycznych umożliwiającą dobór składu pierwiastkowego i chemicznego substratów, wykorzystywanie baz danych, modelowanie komputerowe i kontrolę zjawisk zachodzących w materiałach czy symulacje procesów technologicznych⁵⁻⁸.

2. Materiały ceramiczne

Materiały ceramiczne charakteryzują się wyższą odpornością na obciążenia dynamiczne niż metale, jednak ich odporność na korozję i zużycie ścierne jest bezkonkurencyjna⁹⁻¹³. Tworzywa ceramiczne mają wiele zastosowań dzięki swojej odporności na szok termiczny, wytrzymałości w temperaturze i przewodności termicznej¹⁴⁻¹⁵.

Materiały i kompozyty ceramiczne charakteryzuje między innymi:

- żaroodporność i żarowytrzymałość,
- odporność na erozję i tarcie,
- biotolerancja oraz odporność na działanie środowiska silnie agresywnego chemicznego.

Współczesne materiały ceramiczne mogą w wielu przypadkach zastąpić metale, a nawet charakteryzować się od nich lepszymi właściwościami¹⁶⁻¹⁹.

Ceramika ma wiele odmian – na rys. 1 przedstawiono przykładowy podział ceramiki ze względu na skład chemiczny.

Należy mieć na uwadze, że podstawowe właściwości materiałów ceramicznych są zbliżone, zaś cechą wspólną jest ich kruchość, która w bardzo dużym stopniu decyduje o sposobie ich wykorzystania.

Obecnie jedną z najważniejszych odmian ceramiki jest tzw. ceramika funkcjonalna, którą wykorzystuje się w następujących dziedzinach nauki i techniki:

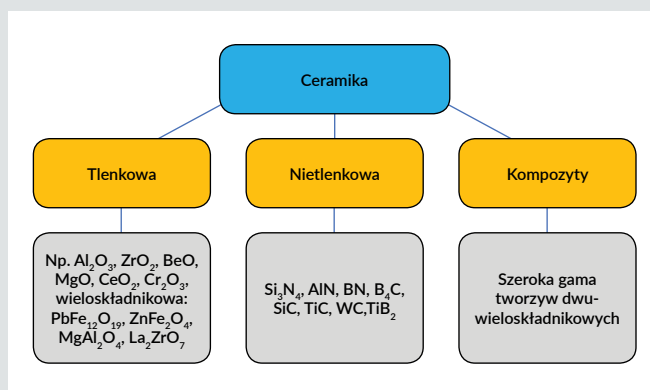
- elektronika i energetyka (kondensatory, magnesy, rezystory, przewodniki i inne),
- budowa maszyn (części maszyn oraz silników spalinowych, głównie odpowiedzialnych za tarcie),
- obróbka materiałów (narzędzia cierne, szlifierskie, mielniki, pasty polerskie),
- inżynieria chemiczna (czujniki, elektrody, pompy, filtry),
- optyka (materiały do laserów, elementy optoelektroniczne),
- medycyna (rusztowania kostne, endoprotezy)²³⁻²⁴.

3. Nadstopy niklu

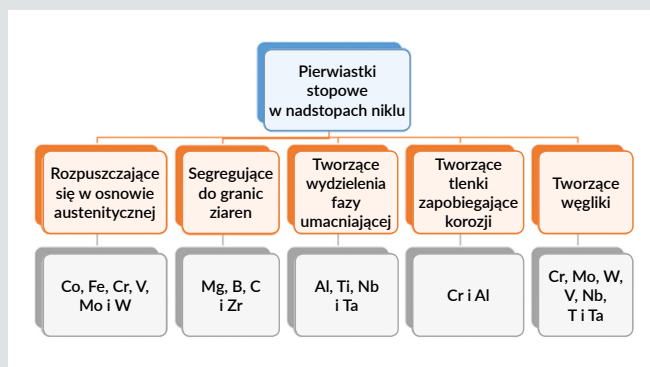
Nikiel jako pierwiastek sklasyfikowany jest w grupie metali przejściowych i ma liczbę atomową 28. Został odkryty przez Alexa Friderika Cronstedta w 1754 r. W stanie czystym nikiel otrzymano dopiero 50 lat później. Nazwa pochodzi od niemieckiego słowa *kupfernickel*, co oznacza „fałszywą miedź” bądź „diabłą miedź”. Jego temperatury topnienia i wrzenia wynoszą odpowiednio 1453°C i 2730°C. Nikiel nie ma żadnych odmian alotropowych. Charakteryzuje się stałą sieciową $a_0 = 0,3516$ nm i krystalizuje w strukturze A1 o sieci ściennie centrowanej.

Jedną z najważniejszych właściwości niklu jest jego wysoka odporność na korozję, zarówno atmosferyczną, jak i w środowisku kwasów oraz wody morskiej. Nie jest natomiast odporny na działanie kwasu azotowego, fosforowego oraz związków siarki. Czysty nikiel znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym i chemicznym, np. jako katalizator reakcji oraz na powłoki ochronne na podłożach ze stali²⁵⁻²⁷.

Opisywane nadstopy znajdują bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle. Znaczna ich część wykorzystywana jest przez przemysł lotniczy do budowy silników lotniczych (w turbinie). Stopy Ni można podzielić na dwie grupy: odlewnicze oraz do przeróbki plastycznej. Dodatkowo mogą być krystalizowane kierunkowo oraz monokryształicznie.



Rys. 1 Podział ceramiki ze względu na skład chemiczny²⁰⁻²²



Rys. 2. Klasyfikacja pierwiastków stopowych w nadstopach niklu²⁸

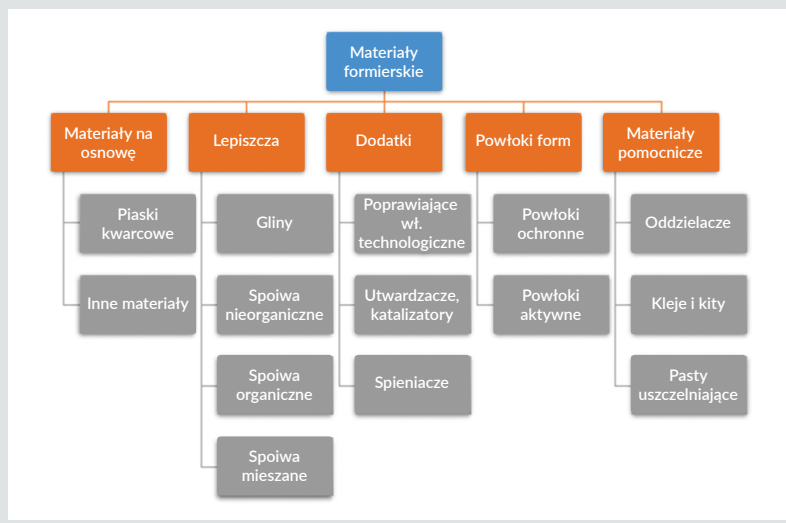
Pierwiastki dodawane do stopów niklu stosowanych w lotnictwie zostały zaprezentowane na rys. 2.

Nadstopy niklu są to wieloskładnikowe stopy o różnej zawartości pierwiastków:

- chromu – 10–20% masowych,
- aluminium – do 8% mas.,
- tytanu – 5–10% mas.,
- kobaltu – do 20% mas.,
- niewielka ilość boru, cyrkonu oraz węgla.

Składnikami mikrostruktury nadstopów są²⁹⁻³⁷:

- faza γ – Ni (Co, Cr, Mo, W), ma wysoką zawartością kobaltu, chromu, molibdenu i wolframu, stanowi osnowę stopu, krystalizuje w sieci RSC w strukturze A1,
- faza γ' – Ni₃(Al, Ti);
- stanowi główną fazę umacniającą w nadstopach niklu,
- krystalizuje w sieci RSC w strukturze L1₂,
- ma największy wpływ na właściwości mechaniczne nadstopów niklu,
- powstaje w procesie nieuporządkowanego wydzielenia z roztworu stałego γ ,
- charakteryzuje się wysoką stabilnością w podwyższonej temperaturze w długim czasie,
- osłabia niepożądane działanie faz kruchych,
- faza γ'' – Ni₃Nb, Ni₃Ta; stanowi metastabilną fazę w nadstopach niklu, krystalizuje w sieci tetragonalnej przestrzennie centrowanej w strukturze D0₂₂,
- węgliki – występują w dwóch postaciach: pierwotne MC, oraz wtórne M₂₃C₆ i/lub M₆C, krystalizują w sieci RSC,
- borki – wydzielane na granicach ziaren, w postaci M₃B₂,
- azotki – występujące w postaci MN,
- fazy σ , μ oraz Laves'a – cechuje je występowanie w różnych postaciach, np. płytek, igieł oraz wydzieleni.

Rys. 3. Podział materiałów formierskich⁴⁸

Rys. 4. Przykładowy model woskowy

Odlewy z nadstopów Ni mogą mieć strukturę ziarna równosiowego, ziarna kolumnowego lub monokryształu.

Odlewy poddawane są złożonej obróbce, której zadaniem jest uzyskanie pożądaných właściwości mechanicznych poprzez ujednorodnienie mikrostruktury oraz uzyskanie odpowiedniego kształtu i rozmieszczenia fazy umacniającej γ ³⁸⁻⁴⁴.

4. Odlewanie precyzyjne

Proces odlewania metodą wytapianych modeli (metodą traconego wosku) jest znany już od ponad 7000 lat⁴⁵⁻⁴⁶. Początkowo służył do odlewania ozdobnych przedmiotów, biżuterii, a z czasem również do produkcji narzędzi i broni. Modele woskowe wykonywano początkowo z wosku pszczelego, który następnie był oblepiany gliną. Kolejnym etapem było wytopienie wosku połączone z wypaleniem gliny, co odbywało się w piecu lub ognisku. To właśnie od tego etapu przyjęła się nazwa odlewania metodą wosku traconego. Przygotowaną formę zalewano roztopioną miedzią, stopem miedzi z arsenem, srebrem lub złotem. Po zastygnięciu metalu rozbijano glinę, rozdzieleno odlewane przedmioty, a na końcu, jeśli wszystko się udało, polerowano lub ostrzono, w zależności od przeznaczenia produktu.

Przełomowym dla metody wytapianych modeli był rok 1928, w którym wykorzystano spoiwo z ciekłego krzemianu etylu, dzięki czemu można było uruchomić produkcję seryjną form ceramicznych do odlewania drobnych elementów ze staliw i innych stopów⁴⁷. Formy wytwarzano poprzez zanurzenie modelu woskowego w mieszance na bazie ciekłego krzemianu etylu, a następnie obsypanie ceramicznym proszkiem modelu wyciągniętego z mieszanki. Tak przygotowaną warstwę (mieszanka formierska z osypką ceramiczną) zostawiało się do wyschnięcia. Następnie proces powtarzano do otrzymania następných warstw. Kolejnym etapem było umieszczenie modelu z osadzoną na nim kilkuwarstwową formą ceramiczną do skrzyni, którą następnie zalewano ciekłą masą ceramiczną lub sypkim materiałem ceramicznym. Są to formy blokowe, z których do dziś korzysta się w odlewnictwie.

W 1948 r. opracowano formy samonośne, które umożliwiły dalszy postęp w liczbie wytwarzanych odlewów, jak i używanych na nie tworzyw odlewniczych. Było to impulsem do powstawania wielu odlewni, w tym zmechanizowanych czy w niewielkim stopniu zautomatyzowanych. Znacznie obniżyło to koszty produkcji oraz pozwoliło na zwiększenie liczby wytwarzanych elementów, również o bardziej skomplikowanych kształtach. Metoda ta jest nadal wykorzystywana w przemyśle.

Obecnie głównymi odbiorcami produktów wytwarzanych metodą odlewania precyzyjnego jest przemysł zbrojeniowy, energetyczny, motoryzacyjny oraz lotniczy⁴⁸. Ponadto do dziś używany jest, w niektórych przypadkach zgodnie ze swym pierwotnym przeznaczeniem, do produkcji biżuterii⁴⁹.

Zasadniczymi zaletami tej metody są:

- dokładność wymiarowa na poziomie 0,005–0,009 wymiaru nominalnego,
 - chropowatość powierzchni odlewu dla R_a wynosząca 1,0–5,0 μm ⁴⁷,
 - wysoki stopień skomplikowania kształtów odlewów, w tym wytwarzanie wewnętrznych kanałów w odlewach dzięki zastosowaniu rdzeni ceramicznych,
 - brak lub niewielka obróbka skrawaniem odlewów,
 - możliwość odlewania prawie każdego stopu metali.
- Metoda ma również kilka istotnych wad⁵⁰, do których należy zaliczyć:
- pracochłonność,
 - skomplikowany i wieloetapowy proces,
 - czasochłonność mogąca sięgać nawet kilku dni na jedną formę,
 - wysoką cenę sięgającą dziesiątek tysięcy USD, w zależności od materiałów, stopnia skomplikowania i przeznaczenia⁴⁷.

Pomimo swojej długiej historii metoda wytapianych modeli jest obecnie jedną z najnowocześniejszych metod odlewniczych na świecie. Najlepszym przykładem możliwości metody odlewania precyzyjnego w formach ceramicznych są łopatki turbiny silnika odrzutowego. Łopatki to najbardziej charakterystyczna i najbardziej obciążona (narażona na zniszczenie) część silnika turbinowego. Silnik odrzutowy może mieć 2000–3500 łopatek, więc muszą się one odznaczać niezawodnością i trwałością. Podczas eksploatacji silnika łopatka poddawana jest obciążeniom mechanicznym i termicznym. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na kondycję łopatek są:

- erozja pyłowa, wodna i gazowa,
- korozja wysokotemperaturowa elektrochemiczna i gazowa,
- zużycie korozyjne w miejscach połączeń.

Łopatki silników klasyfikuje się w zależności od przeznaczenia, cech konstrukcyjnych oraz metody wykonywania. Do pierwszej grupy należą: robocze łopatki wirnikowe turbin, łopatki wirnikowe sprężarek, łopatki kierujące sprężarek oraz turbin dyszowych. Druga grupa zawiera łopatki pełne, wydrążone, z kanałami,

spajane z połówek, chłodzone transpiracyjnie, polikrystaliczne i monokrystaliczne. Do trzeciej grupy zalicza się łopatki kute, walcowane, prasowane, odlewane, spawane oraz spiekane³⁻⁸.

5. Materiały formierskie

Materiały, które wykorzystuje się do budowy formy ceramicznej to spoiwa, proszki ceramiczne, proszki posypek oraz materiały pomocnicze, tj. środki antypienne i zwilżające (przedstawiono je na rys. 3). W zależności od zakładu i opracowanej technologii wykorzystuje się wybrane rodzaje materiałów formierskich. Piaski kwarcowe to najbardziej popularny i najtańszy proszek formierski. W bardziej zaawansowanych technologiach prowadzących do uzyskiwania skomplikowanych i cennych odlewów stosowane są innego rodzaju materiały formierskie, np. ZrO_2 , glinokrzemiany oraz spoiwa zawierające krzemionkę koloidalną.

5.1. Modele woskowe

Ze względu na potrzeby przemysłu, jakimi jest między innymi duża liczba precyzyjnych odlewów, należało uruchomić seryjną produkcję modeli woskowych. W takim celu wytwarza się matryce wykonywane obróbką-skrawaniem. Dla mniejszych partii odlewów można zastosować inne materiały, które jednak nie będą miały tak dobrej chropowatości czy dokładności wymiarowej jak matryce wykonane obróbką-skrawaniem. Do tych materiałów należą stopy łatwo topliwe, stopy cynku, tworzywa sztuczne, elastyczne gumy czy gips. Ze względu na dużą różnicę w masie i stopniu skomplikowania dzisiejszych modeli nie ma uniwersalnej mieszanki modelowej, dlatego każdorazowo wybiera się konkretną pod wybrany projekt, gdzie bierze się pod uwagę oczekiwaną jakość powierzchni czy dokładność wymiarową. Mieszanki modelowe powinny charakteryzować się:

- temperaturą topnienia z zakresu 60–100°C,
- szybkim czasem stygnięcia,
- małą kurczliwość,
- dobrą jakością powierzchni,
- wytrzymałością umożliwiającą utrzymanie masy modelu oraz formy,
- łatwym wytwarzaniem modeli w matrycach,
- brakiem reaktywności chemicznej z mieszanką formierską oraz materiałem matrycy,
- łatwością otrzymania mieszanki,
- zachowaniem swoich właściwości po wielokrotnym użyciu.

Ważne jest, aby uzyskać model bez wad skurczowych, dlatego leśność mieszanki modelowej ma mniejsze znaczenie. Obecnie wykorzystywanymi mieszankami modelowymi są mieszaniny składające się z wosków takich jak: wosk pszczeły, wosk Montana, parafina, stearyna, cerezyna. Często dodaje się również dodatki: polietylen, kalafonię, karbamid, etylocelulozę.

Warto zauważyć, że od kilku lat używa się polistyrenu i polistyrenu spienionego, a także prowadzi się prace nad wytwarzaniem modeli przy pomocy technik przyrostowych, np. druku 3D⁴⁹.

Na rys. 4 przedstawiono przykładowy model woskowy.

5.2 Spoiwa formierskie

Spoiwo jest środkiem wiążącym formę odlewniczą. Spaja ono formę z modelem woskowym oraz poszczególne warstwy formy ze sobą. Dodatkowo zapewnia gotowej formie żaroodporność, dobrą stabilizację wymiarów, wysoką gładkość powierzchni przy modelowej mającej kontakt z ciekłym metalem oraz odpowiada za niezbędną wytrzymałość mechaniczną⁵⁰. Obecnie najczęściej stosowanymi spoiwami jest zhydrolizowany krzemian etylu (ZKE), żół kwasu krzemowego oraz mieszanina tych dwóch spoiw z dodatkami. Używane są również inne spoiwa, np. spoiwa na bazie nano Al_2O_3 oraz powszechnie stosowane spoiwa zawierające nano SiO_2 (np. z typoszeregu LUDOX).

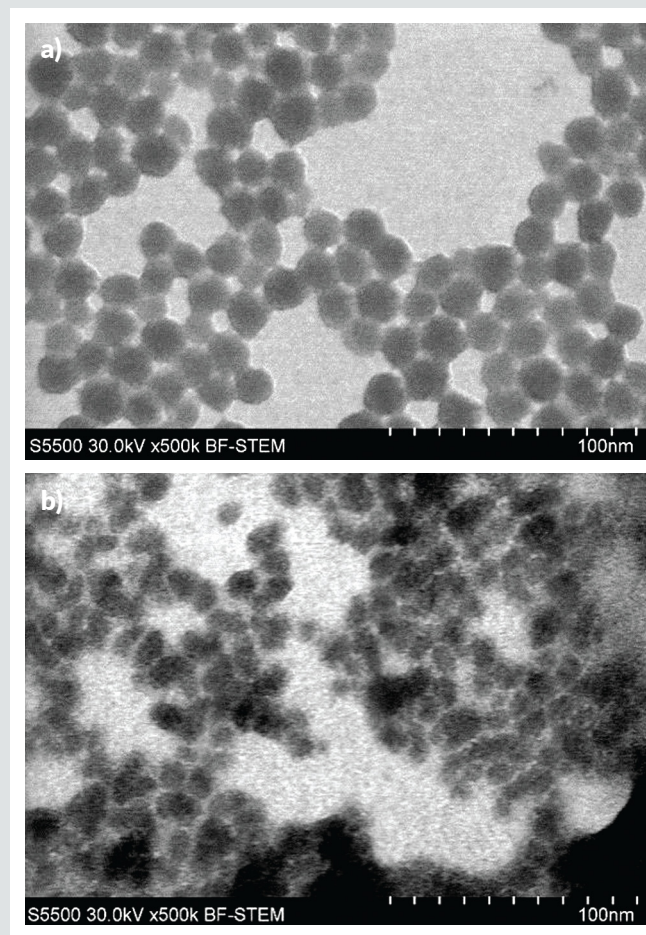
Do niedawna najpopularniejszym spoiwem był krzemian etylu, który po zhydrolizowaniu stawał się twardą, szklaną krzemionką SiO_2 . W takim stanie charakteryzuje się wytrzymałością na wysokie temperatury, obojętnością chemiczną oraz zdolnością wiązania sypkich materiałów ceramicznych. Poważną wadą tego spoiwa jest negatywny wpływ na zdrowie i warunki pracy ludzi ze względu na obecność w nim alkoholu etylowego. Dlatego jest on wycyfowany i zastępowany przez inne spoiwa, w których rozcieńczalnikiem jest woda.

Krzemionka koloidalna jest to wodna zawiesina krzemionki, dzięki czemu jest ona pozbawiona szkodliwego alkoholu i przez to neutralna dla środowiska i pracowników. Czynnikiem wiążącym proszek ze spoiwem jest żel krzemianowy, powstały w wyniku odparowania wody z zolu. Wadą tych spoiw jest stosunkowo długi czas schnięcia warstw oraz starzenie z upływem czasu, które skutkuje żelowaniem.

Spoiwo w znaczącym stopniu determinuje właściwości masy formierskiej, dlatego powinno się charakteryzować⁵¹:

- odpowiednią lepkością względną i dynamiczną,
- obojętnością chemiczną w stosunku do modelu woskowego i proszków ceramicznych,
- przyczepnością (adhezją) osypki,
- zapewnieniem spójności surowej formy,
- wytrzymałością na wysokie temperatury.

Na rys. 5 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikrostruktur spoiw odlewniczych uzyskanych w mikroskopie skaningowym. Widoczne są nanocząstki SiO_2 rozproszone w fazie ciekłej spoiwa.



Rys. 5. Zdjęcia SEM ceramicznych spoiw formierskich, a) spoiwo LUDOX SK, b) spoiwo Remasol

5.3 Ceramiczne proszki formierskie

Jednym z istotniejszych problemów przy wytwarzaniu form ceramicznych jest dobór proszku ceramicznego, z którego ma ona zostać wykonana. Proszek powinien charakteryzować się:

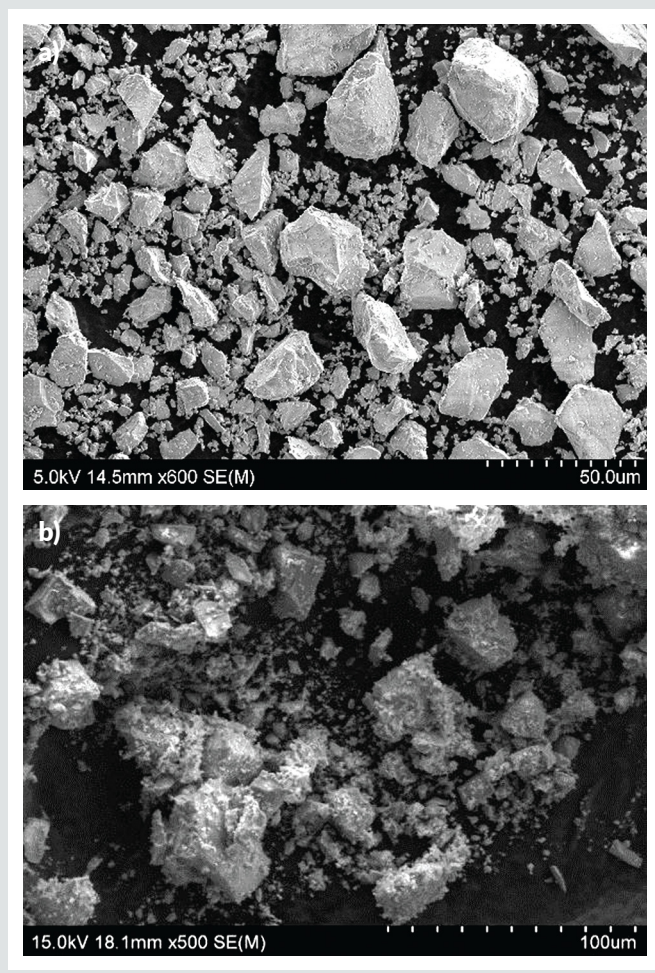
- wysokim przewodnictwem cieplnym,
- brakiem reaktywności z woskiem, odlewany metalom oraz ze spoiwem,
- niskim współczynnikiem rozszerzalności liniowej,
- odpowiednim kształtem i wielkością cząstek,
- wysoką wytrzymałością.

W odlewnictwie precyzyjnym najczęściej wykorzystywanym proszkiem ceramicznym jest krzemionka (piasek kwarcowy), która pomimo niskiej ceny ma wady w postaci braku odpowiedniej dokładności wymiarowej odlewów. Dlatego stosuje się także inne materiały, do których należą:

- korund (Al_2O_3), tlenek cyrkonu (ZrO_2), tlenek magnezu (MgO) i tlenek itru (Y_2O_3),
- węglík krzemu (SiC),
- silimanit,
- krzemian cyrkonu (ZrSiO_4),
- glinokrzemiany (mullit)⁵²⁻⁵³.

Na rys. 6 przedstawiono przykładowe zdjęcia proszków ceramicznych stosowanych do otrzymywania mas formierskich i form odlewniczych uzyskane w mikroskopie skaningowym.

Widoczne cząstki proszków mają nieregularny kształt i ostre krawędzie. Jest to typowe dla rzeczywistych i używanych w przemyśle proszków formierskich.



Rys. 6. Zdjęcia SEM ceramicznych proszków formierskich: a) Al_2O_3 , b) ZrSiO_4

5.4. Węglík krzemu

Węglík krzemu ma wiele cennych właściwości, dlatego jest interesującym materiałem do otrzymania form do odlewania precyzyjnego⁵⁴. Należą do nich:

- wysokie przewodnictwo cieplne,
- odporność na wysokie temperatury,
- stabilność chemiczna,
- wysokie właściwości mechaniczne.

Pomimo tego, że materiał ten znany jest już blisko 200 lat, jego cena wciąż pozostaje stosunkowo wysoka w porównaniu z innymi proszkami formierskimi, co jest związane z kosztami otrzymywania. Do 1996 r. opisano ponad 100 różnych odmian politypowych węglika krzemu⁵⁵, a do 2011 aż 180⁵⁶.

Jedną z najważniejszych zalet węglika krzemu jest duże przewodnictwo cieplne, które wynosi 45-270 W/mK w warunkach normalnych⁵⁵. Wyższą wartość ma tylko diament i regularny azotek boru. Jest to istotna i korzystna właściwość, która wpływa na uzyskanie drobniejszych ziaren w odlewie z nadstopów Ni. Z kolei tlenek glinu charakteryzuje się przewodnictwem termicznym wynoszącym ok. 50 W/mK⁵⁶. Wartość przewodnictwa cieplnego uzależniona jest od rodzaju i liczby domieszek aktywujących chłodziwo.

Ze względu na wysokie naprężenia występujące w formie podczas wytapiania modelu woskowego, materiał, z którego jest ona wykonana, powinien charakteryzować się wysoką wytrzymałością mechaniczną. Węglík krzemu jest jednym z najtwardszych materiałów, znów ustępując tylko diamentowi, azotkowi boru oraz węglíkowi boru. W skali Mohsa wartość twardości SiC wynosi 9,5. Twardość wyznaczana na podstawie metody Vickersa uzależniona jest od używanego obciążenia, płaszczyzny kryształu oraz od stanu powierzchni. W zależności od przyjętych powyżej warunków wartość ta mieści się w przedziale 20-42 GPa. Wytrzymałość na zginanie wynosi 500-900 MPa, co jest o co najmniej 25% większą wartością niż tlenku glinu (400 MPa). Dodatkowo jednofazowe polikryształy z węglika krzemu odznaczają się większą wytrzymałością mechaniczną wraz ze wzrostem temperatury aż do 1800°C. Dla porównania, wytrzymałość na zginanie Al_2O_3 w 1000°C spada do 350 MPa⁵⁵⁻⁵⁶.

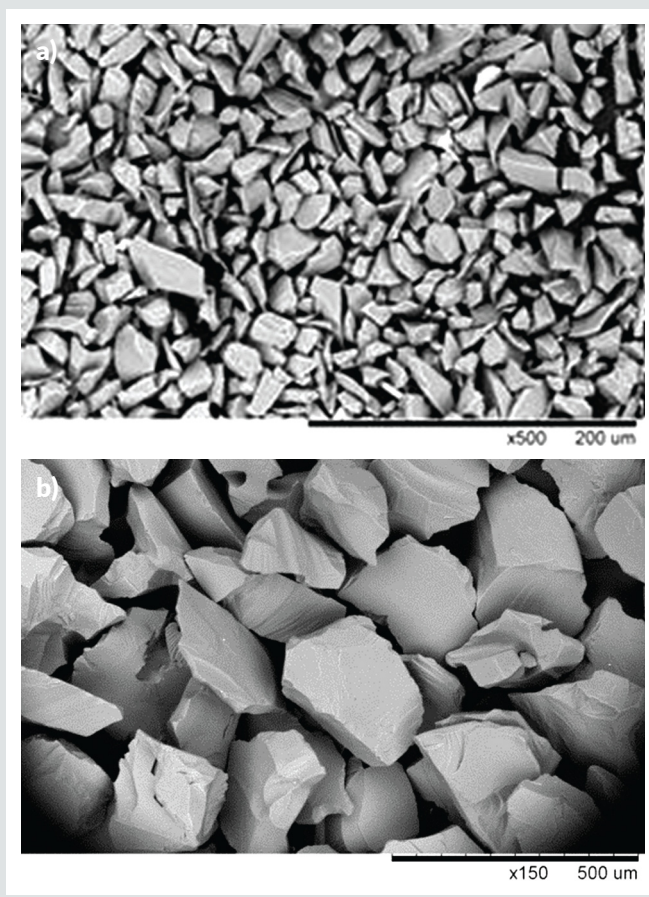
Węglík krzemu jest powszechnie uważany za związek o wysokiej odporności na działanie na wysokie temperatury. Rozkład (utlenianie) SiC zaczyna się w zależności od warunków w zakresie temperatur 1050-1500°C w atmosferze powietrza, ale proces ten zachodzi w znaczących szybkościach dopiero w 2200°C⁵⁵⁻⁵⁶. Oznacza to, że podczas procesu wytwarzania form odlewniczych, jak i podczas samego procesu odlewania, węglík krzemu powinien zachować stabilność temperaturową.

Dodatkowo węglík krzemu charakteryzuje się niską reaktywnością chemiczną, co jest pożądane ze względu na kontakt ze składnikami masy formierskiej. SiC jest całkowicie odporny na działanie wszystkich reduktorów, zaś odporność na działanie utleniaczy zależy od cech fizycznych produktów utleniania.

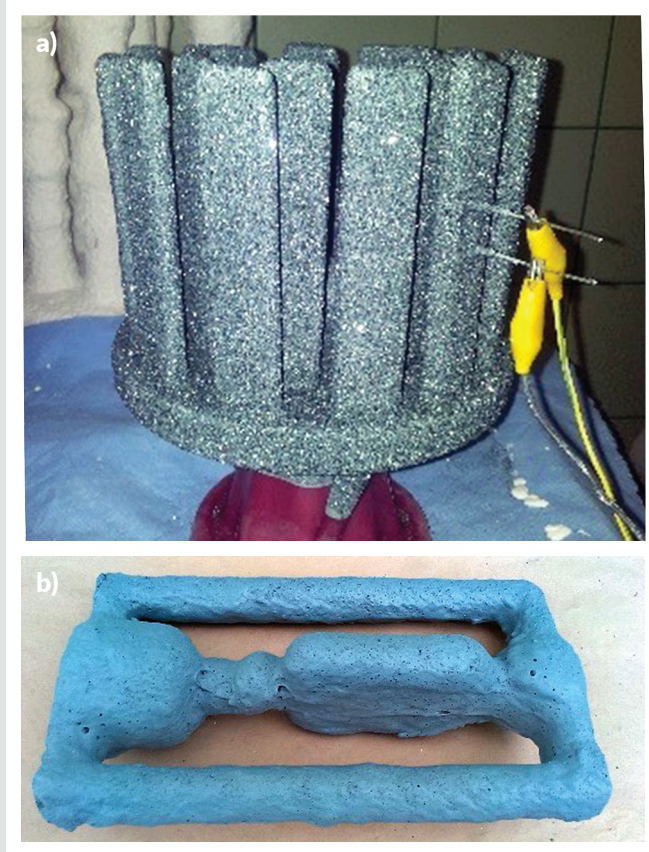
Na rys. 7 pokazano morfologię wybranych proszków SiC o różnych średnicach wielkości cząstek, a na rys. 8 przykładowe formy odlewnicze wykonane z węglika krzemu.

5.5 Dodatki pomocnicze

Do materiałów pomocniczych można zaliczyć środki zwilżające, antypienne, stabilizatory pH oraz upłyniacze. Mają one na celu zapewnienie odpowiedniego pokrycia modelu woskowego przez masę formierską; zapobiegają sedymentacji ciężkiego proszku w mieszance formierskiej i powstawaniu pęcherzy, które mogłyby doprowadzić do powstania krytycznych wad formy.



Rys. 7. Morfologia wybranych proszków SiC: a) SiC F400, b) SiC F80



Rys. 8. Przykładowe formy z SiC: a) forma przed obróbką termiczną, b) forma po wypaleniu

W celu poprawy właściwości reologicznych pracuje się nad stosowaniem dodatkowych spoiw polimerowych do używanych spoiw wodorozcieńczalnych. Dodatkami takimi mogą być: metyloceluloza, karboksymetyloceluloza, hydroksymetyloceluloza, dekstryna, poli(alkohol winylowy), poli(glikol etylenowy)⁵⁰.

Tego typu polimery należy traktować jako dodatki pomocnicze, które wspomagają działanie spoiw formierskich zawierających nanocząstki.

5.6. Ceramiczne masy formierskie

Masy ceramiczne pod względem składu chemicznego mogą być roztworami wodnymi lub niewodnymi zawierającymi proszki ceramiczne. Dodatkowo w celu polepszenia lepkości stosuje się różnego rodzaju dodatki. W zależności od udziału fazy stałej (proszku) wyróżnia się trzy rodzaje mas: sypkie, plastyczne oraz lejne. Podstawową różnicą jest udział proszku ceramicznego, a tym samym zawartość spoiwa, co znacznie wpływa na zmianę w charakterystyce oddziaływań składników każdej z mas⁶¹⁻⁶³.

Ponieważ odlewanie precyzyjne wymaga łatwości kształtowania, w produkcji używane są ceramiczne masy lejne. Masy formierskie muszą spełniać podstawowe warunki, czyli mieć największą zawartość fazy stałej, niewielką skłonność do sedymentacji, odznaczać się optymalną lepkością i lejnością, mieć wysoką zdolność do upłynnienia przy ewentualnej niewielkiej zawartości upynnacza (lub jego braku), mieć zdolność do tworzenia warstw formy oraz tworzyć zwarte i wytrzymałe warstwy, które jednocześnie umożliwiają wybijanie formy z odlewu⁶⁴⁻⁶⁵.

Celem podstawowym wytwarzania ceramicznej masy lejnej jest uzyskanie stabilnej gęstwy przy możliwie krótkim czasie mieszania. Proces mieszania powoduje, że masa po pewnym czasie uzyskuje stałą lepkość, a szybkość ustalania stanu równowagi związana jest m.in. ze składnikami masy, czasem mieszania oraz temperaturą otoczenia. Odpowiednią lepkość masy zapewnia całkowita dyspersja proszku oraz uzyskanie homogennej zawiesiny⁶⁶.

5.7 Ceramiczne formy odlewnicze

Proces odlewania precyzyjnego realizowany jest z wykorzystaniem ceramicznych form odlewniczych. Składa się z wielu etapów. Po zaprojektowaniu modelu wytwarza się matrycę służącą do otrzymywania modeli woskowych, następnie modele woskowe oczyszcza się środkami chemicznymi, ponieważ zazwyczaj pokryte są substancjami ułatwiającymi wydobywanie ich z matrycy. Brak oczyszczenia skutkuje gorszą adhezją masy formierskiej.

Gotowe modele łączy się ze wspólnym woskowym układem wlewowym, tworząc zestaw modelowy.

Model woskowy zanurza się w masie formierskiej, a następnie obsypuje posypką z proszku ceramicznego. Kolejnym etapem jest suszenie tak powstałej warstwy, które może trwać od kilku do kilkunastu godzin. Po wyschnięciu proces nakładania kolejnej warstwy powtarza się aż do uzyskania zamierzonej liczby warstw, których zwykle jest od pięciu do ponad dziesięciu.

Następnie odbywa się wytapianie modelu woskowego, które przeprowadza się w autoklawie w środowisku pary przegranej o temperaturze ok. 170°C. Jest to moment krytyczny całego procesu, gdyż różnice w rozszerzalności temperaturowej wosku i ceramiki mogą prowadzić do pęknięcia formy⁶⁷.

W celu usunięcia resztek wosku, związków organicznych i wody, a także aby przeprowadzić wstępne spiekanie, formy wygrzewa się w temperaturze 700–900°C.

Końcową obróbką cieplną jest wyżarzanie w temperaturze 1000–1500°C, co prowadzi do reakcji żol-żel spoiwa formy (w przypadku krzemionki koloidalnej). Przed zalaniem formy ciekłym metalem nagrzewa się ją, a dopiero następnie odbywa się zalewanie ciekłym metalem. Po ostygnięciu formę rozbija się,

a odlew poddaje piaskowaniu w celu oczyszczenia z resztek ceramicznych. Następnie tak przygotowany element trafia do dalszej obróbki i kontroli technicznej.

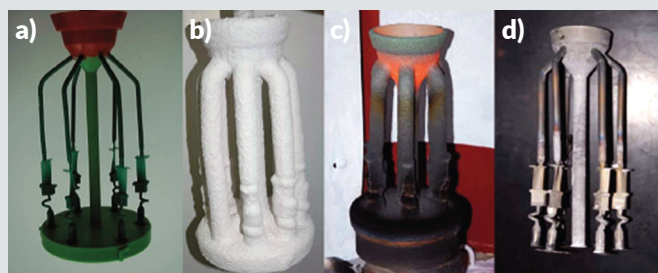
Jednorazowe formy ceramiczne wykonane są, w zależności od zastosowania i wymagań, z kilku do kilkunastu warstw. Zazwyczaj pierwsza warstwa, nakładana bezpośrednio na model woskowy, ma odmienny skład mieszanki formierskiej niż pozostałe warstwy. Pierwsza warstwa, tzw. przymodelowa, powinna charakteryzować się obojętnością chemiczną wobec odlewane go stopu, jak i wobec wosku modelowego oraz odpowiednio dokładnym odwzorowaniem powierzchni modelu.

Kolejne warstwy, zwane konstrukcyjnymi, odpowiadają za właściwości mechaniczne formy. Formę ceramiczną powinna cechować:

- duża wytrzymałość w stanie surowym i po wyżarzaniu,
- odporność na szoki termiczne,
- dobra stabilność chemiczna,
- odpowiednio duża gazoprzepuszczalność,
- wysoka przewodność cieplna,
- mały współczynnik rozszerzalności liniowej⁶⁸⁻⁷¹.

Na rys. 9 przedstawiono kolejne etapy otrzymywania odlewu.

Gotowy odlew o wysokiej jakości jest potwierdzeniem dobrze przeprowadzonego procesu odlewniczego. Przed zastosowaniem odlanych łopatek wykonanych np. z nadstopu Ni, każda bez wyjątku musi zostać dokładnie sprawdzona i przebadana.



Rys. 9. Kolejne etapy otrzymywania odlewu: a) woskowy zestaw modelowy, b) surowa forma ceramiczna, c) forma po procesie odlewania w komorze próżniowej, d) gotowe odlewy po wybicciu z formy ceramicznej

6. Podsumowanie

W artykule przedstawiono jedynie generalne informacje związane z odlewnictwem precyzyjnym i jego historią. Technika ta w połączeniu z technologią ceramiki i procesami metalurgicznymi jest częścią współczesnej inżynierii materiałowej, której rola w dzisiejszych czasach jest bardzo istotna dla współczesnego człowieka, nawet wtedy gdy nie każdy zdaje sobie z tego sprawę. Największym paradoksem przedstawionego stanu rzeczy jest fakt, iż ta młoda dziedzina, powstała w latach 70. XX w., wchłonęła znacznie starsze od siebie technologie. Fakt ten może wynikać z dążenia naukowców do stosowania wygodnych podziałów, bądź chęci zagospodarowania tych dwóch szacowanych i historycznych obszarów.

Podziękowanie

Artykuł powstał w ramach subwencji realizowanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (Nr 504/04449/1090/44.000000). ■

¹ J. Chodorowski, A. Ciszewski, T. Radomski, *Materiałoznawstwo lotnicze*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1977.

² F. Wojkun, J.P. Sołncew, *Materiały specjalnego przeznaczenia*, Zakład Poligraficzny Politechniki Radomskiej, Radom 2001.

³ R. Haratym, R. Biernacki, D. Mysza, *Ekologiczne wytwarzanie dokładnych odlewów w formach ceramicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.

⁴ J. Sieniawski, *Rozwój metod projektowania oraz oceny mikrostruktury i właściwości materiałów konstrukcyjnych dla techniki lotniczej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Katowice 2002.

⁵ J. Sienawski, *Kryteria i sposoby oceny materiałów na elementy lotniczych silników turbinowych*, Wydawnictwa Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.

⁶ J. S. Elisiew, A.G. Bojcow, V. V. Krymow, L. A. Chworostuchin, *Technologija proizvodstwa awiacyonych dwigatielej*, Maszynostrojenije, Moskwa 2003.

⁷ J. Łunarski, *Technologia silników lotniczych*, Redakcja Wydawnictwa Uczelnianych Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1986.

⁸ H. Grzegorzczak, *Technologia produkcji i napraw silników lotniczych cz. II*, Wydział Wydawniczy Wat, Warszawa 1967.

⁹ W. Borkowski, S. Konopka, I. Prochowski, *Dynamika maszyn roboczych*, WNT, Warszawa 1996.

¹⁰ P. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, *Centrifugal casting of Al₂O₃ - 15 wt. % ZrO₂ ceramic composites*, Ceram Int 2003, 29, pp. 209-212.

¹¹ C. Frueh, D. R. Poirier, M. C. Maguire, *The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction*, Metall Mater Trans B 1997, 28, pp. 919-26, doi:10.1007/s 11663-997-0019-1.

¹² J. Ferenc, J. Michalski, H. Matysiak, K. Sikorski, K. J. Kurzydłowski, *The influence of alumina powder on the rheological properties of zircon/silica slurries for investment casting of moulds*, Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf 2009, 223, pp. 1417-1421.

¹³ M.F. Ashby, D. R. H. Johnes, *Kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów 2*, [w:] Materiały inżynierskie, WNT, Warszawa 1996.

¹⁴ T. Niezgodą, J. Małachowski, W. Szymczyk, *Modelowanie numeryczne mikrostruktury ceramiki*, WNT, Warszawa 2005.

¹⁵ S. Olhero, J. M. Ferreira, *Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions*, Powder Technol 2004, 139, pp. 69-75, doi:10.1016/j.powtec.2003.10.004.

¹⁶ D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang, *De-stabilization mechanism and in situ solidification of alumina slurry dispersed in silica sol*, J Mater Process Technol 2007, 182, pp. 489-497, doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.008.

¹⁷ D. Li, J. Campbell, Y. Li, *Filling system for investment cast Ni-base turbine blades*, J Mater Process Technol 2004, 148, pp. 310-316, doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.02.032.

¹⁸ Y. Fukada, P. S. Nicholson, *The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders*, J. Eur. Ceram. Soc. 2004, 24, pp. 17-23, doi:10.1016/S0955-2219(03)00124-9.

¹⁹ W. D. Kingery, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Inc, New York 1960.

²⁰ I. Naboru, *Introduction to Fine Ceramics*, Applications in Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York 1987.

²¹ J. Huber, J. Heinrich, *Materiały ceramiczne w silnikach spalinowych*, Auto Tech. Moto., 7, n.d.

²² I. Ganesh, G. Sundararajan, S. M. Olhero, P. M. C. Torres, J. M. F. Ferreira, *A novel colloidal processing route to alumina ceramics*, Ceram Int 2010, 36, pp. 1357-1364, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.01.022.

²³ S. Mei S, J. Yang, X. Xu, S. Quaresma, S. Agathopoulos, J. M. F. Ferreira, *Aqueous tape casting processing of low dielectric constant cordierite-based glass-ceramics - Selection of binder*, J Eur Ceram Soc 2006, 26, pp. 67-71, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.020.

²⁴ X. Xu, M. Oliveira, R. Fu, J. M. F. Ferreira, *Effect of dispersant on the rheological properties and slip casting of concentrated sialon precursor suspensions*, J Eur Ceram Soc 2003, 23, pp. 1525-1530.

²⁵ M. J. Donachie, S. J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*, ASM International 2002.

²⁶ M. Durand-Charre, *The Microstructure of Superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997.

²⁷ C. T. Sims, *Superalloys: Genesis and Character*, John Wiley&Sons 1987.

²⁸ R. T. Holt, W. Wallace, *Impurities and Trace Elements in Nickel- Base Superalloys*, Int Met Rev 1976, 21, pp. 11-14.

²⁹ K. A. Heck, J. S. Smith, R. Smith R, *Inconel 783: An Oxidation- Resistant, Low Expansion Superalloy for Gas Turbine Applications*, J Eng Gas Turbines Power 1998, 120, pp. 363-369.

- ³⁰ K. A. Heck, D. F. Smith, M. A. Holderby, J. S. Smith, *Three-Phase Controlled Expansion Superalloys with Oxidation Resistance*, TMS.
- ³¹ F. T. Furillo, J. Davidson, J. Tien, *The Effects of Grain Boundary Carbides on the Creep and Back Stress of a Nickel-Base Superalloy*, Mater Sci Eng 1979, 39, pp. 267–273.
- ³² H. S. Ko, K. W. Paik, L. J. Park, Y. G. Kim, J. H. Tundermann, *Influence of Rhenium on the Microstructures and Mechanical Properties of a Mechanically Alloyed Oxide Dispersion-Strengthened Nickel-Base Superalloy*, J Mater Sci 1998, 39, pp. 3361–3370.
- ³³ P. Kumar, *The Role of Niobium and Tantalum in Superalloys*, *Advances in High Temperature Structural Materials and Protective Coatings*, K. Koul, Ed., Natl. Res. Council, Canada, 1994, pp. 34–53.
- ³⁴ W. T. Loomis, J. W. Freeman, D. L. Sponseller, *The Influence of Molybdenum on the γ' Phase in Experimental Nickel-Base Superalloys*, Met Trans 1972, 3, pp. 989–1000.
- ³⁵ L. J. Park, H. J. Ryu, S. H. Hong, Y. G. Kim, *Microstructure and Mechanical Behavior of Mechanically Alloyed ODS Ni-Base Superalloy for Aerospace Gas Turbine Application*, Adv Perform Mater 1998, 5, pp. 279–290.
- ³⁶ L. Liu, T. Huang, *Grain Refinement of Superalloy K4169 by Addition of Refiners: Cast Structure and Refinement Mechanisms*, Mater Sci Eng A 2005, 394, pp. 1–8.
- ³⁷ K. L. Dahm, K. Short, G. Collins, *Characterization of Nitrogen-Bearing Surface Layers on Ni-Base Superalloys*, Wear 2007, 263, pp. 625–628.
- ³⁸ C. R. Reed, *The superalloys Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge 2006.
- ³⁹ P. Pinke, M. Martinkovic, *Directional solidification of CMSX Nickel based superalloy*, Bratislava 2007.
- ⁴⁰ I. G. Wright, T. B. Gibbons, *Recent Developments in Gas Turbine Materials and Technology and Their Implications for Syngas Firing*, Int J Hydrog Energy 2007, 32, pp. 3610–3621.
- ⁴¹ N. S. Stoloff, *Superalloys II - Fundamentals of Strengthening*, John Wiley & Sons Inc., 1987.
- ⁴² J. M. Poole, J. J. Fisher, G. A. J. Hack, G. M. McColvin, *The Development, Performance and Future of the Mechanical Alloying Process and Oxide Dispersion Strengthened Alloys*, Adv High Temp Struct Mater Prot Coatings 1994, pp. 34–53.
- ⁴³ A. M. Beltran, *Superalloys II- Cobalt-Base Alloys*, John Wiley & Sons Inc., 1987.
- ⁴⁴ J. A. Manriquez, P. L. Bretz, L. Rabenberg, J. K. Tien, *The High Temperature Stability of IN718 Derivative Alloys*, TMS 1992.
- ⁴⁵ J. J. Sobczak, *Odlewnictwo w rozwoju cywilizacji*, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2011.
- ⁴⁶ S. Shalev, J. P. Northover, *The Metallurgy of the Nahal Mishmar Hoard Reconsidered*, Archaeometry, vol. 35, n. 1, 1993, pp. 35–47.
- ⁴⁷ R. Haratym, *Procesy odlewania precyzyjnego formy ceramiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- ⁴⁸ http://www.hansatreuhand.de/uploads/media/Engine_Alliance_Triebwerke.pdf n.d.
- ⁴⁹ M. S. Łobaczewski, *Badanie procesu wytwarzania odlewniczych form ceramicznych za pomocą kamery termowizyjnej*, praca inżynierska, Warszawa 2017.
- ⁵⁰ P. Wiśniewski, R. Sitek, M. K. Korolnik, W. L. Spychalski, D. Moszczyńska, J. Mizera, *Badania procesu studzenia próbek ceramicznych form odlewniczych z zastosowaniem kamery termowizyjnej*, Materiały Ceramiczne, 69, 2, 2017, ss. 146–153.
- ⁵¹ M. Małek, M. Zagórska, P. Wiśniewski, H. Matysiak, J. Michalski, K. J. Kurzydłowski, *Analiza porównawcza spoiw formierskich na bazie krzemionki koloidalnej stosowanych do budowy form ceramicznych do odlewania precyzyjnego części turbin lotniczych*, XL Szkoła Inżynierii Materiałowej Kraków 24-27, IX 2012, ss. 331–334.
- ⁵² P. Wiśniewski, R. Sitek, A. Towarek, E. Chońska, D. Moszczyńska, J. Mizera, *Molding Binder Influence on the Porosity and Gas Permeability of Ceramic Casting Molds*, Materials 2020, 13, 2735, doi:10.3390/ma13122735.
- ⁵³ P. Wiśniewski, *Evaluating silicon carbide-based slurries and molds for the manufacture of aircraft turbine components*, Crystals 2020, 10, p. 433.
- ⁵⁴ L. Stobierski, *Węgiel krzemu - budowa, właściwości i otrzymywanie*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1996.
- ⁵⁵ A. Olszyna, *Ceramika supertwarda*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- ⁵⁶ S. Rządkosz, M. Kranc, A. Garbacz-Klempka, J. Kozana, M. Piękoś, *Technologia wytapianych modeli w zastosowaniu dla stopów miedzi*, Archives of Foundry Engineering, vol. 13, 2013, ss. 143–148.
- ⁵⁷ S. Kumar Gupta, J. Akhtar, *Thermal Oxidation of Silicon Carbide (SiC) - Experimentally Observed Facts*, In book: Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices, Silicon Carbide, 2011, Doi:10.5772/20465.
- ⁵⁸ J. Li, P. Eveno, A. M. Huntz, *Oxidation of SiC*, *Materials and Corrosion*, Volume 41, Issue 12 pp. 716–725.
- ⁵⁹ R. F. Adamsky, *Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 to 1500°C*, J. Phys. Chem. 1959, 63, 2, pp. 305–307.
- ⁶⁰ D. J. Park, Y. I. Jung, H. G. Kim, J. Y. Park, Y. H. Koo, *Oxidation behavior of silicon carbide at 1200 °C in both air and water-vapor-rich environments*, Corrosion Science, vol. 88, November 2014, pp. 416–422.
- ⁶¹ M. Małek, P. Wiśniewski, H. Matysiak, M. Zagórska, K. J. Kurzydłowski, *Technological properties of SiC-based ceramic slurries for manufacturing investment casting shell moulds*, Arch. Met. Mater., 2014, 59, pp. 1059–1062.
- ⁶² J. Tomasik, R. Haratym, R. Biernacki, *Investment casting or powder metallurgy – The ecological aspect*, Arch. Foundry Eng. 2009, 9, pp. 165–168.
- ⁶³ M. Małek, P. Wiśniewski, J. Szymańska, J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, *Technological Properties of Ceramic Slurries Based on Silicon Carbide with Poly (vinyl alcohol) Addition for Shell Moulds Fabrication in Precision Casting Process*, Acta Phys. Pol. A 2016, 129, pp. 528–530.
- ⁶⁴ S. Jones, C. Yuan, *Advances in shell moulding for investment casting*, J. Mater. Process. Technol., 2003, 135, pp. 258–265.
- ⁶⁵ P. Wiśniewski, M. Małek, J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, *Effect of adding water-based binders on the technological properties of ceramic slurries based on silicon carbide*, Mater. Technol. 2017, 51, pp. 225–227.
- ⁶⁶ S. Amira, D. Dube, R. Treambly, *Method to determine hot permeability and strength of ceramic shell moulds*, J. Mater. Process. Technol. 2011, 211, pp. 1336–1340.
- ⁶⁷ K. Lee, S. Blackburn i S. T. Welch, *Adhesion tension force between mould and pattern wax in investment casting*, Journal of Materials Processing Tech, vol. 225, 2015, pp. 369–374.
- ⁶⁸ J. Ferenc, H. Matysiak, K. J. Kurzydłowski, *Organic Viscosity Modifiers for Controlling Rheology of Ceramic Slurries Used in the Investment Casting*, Adv. Sci. Technol. 70, 2010, pp. 102–107.
- ⁶⁹ S. Pattnaik, D. B. Karunakar, P. K. Jha, *Developments in investment casting process – A review*, J. Mater. Process. Technol. 2012, 212, pp. 2332–2348.
- ⁷⁰ J. Nowicki, *Badanie właściwości mas lejnych oraz form ceramicznych na bazie SiC*, praca magisterska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2018.
- ⁷¹ K. Kwapiszewska, *Właściwości technologiczne ceramicznych mas formierskich oraz form ceramicznych na osnowie korundowej i wodnego spoiwa na bazie nano tlenku glinu*, praca magisterska, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2012.

Dr Inż. Paweł Wiśniewski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej



Zdjęcie: archiwum autora

Pracownik Zakładu Projektowania Materiałów Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Swoją aktywność zawodową koncentruje na zagadnieniach związanych z: różnymi technikami formowania materiałów w tym na odlewnictwie precyzyjnym, zastosowaniem dodatków polimerowych do materiałów ceramicznych, projektowaniem, otrzymywaniem i charakteryzacją ceramicznych materiałów gęstych, porowatych oraz kompozytowych do różnych zastosowań technicznych, nanotechnologią oraz eksploatacją złóż gazu łupkowego.

pawel.wisniewski@pw.edu.pl