

LASEROWA MODYFIKACJA WARSTWY WIERZCHNIEJ ZABYTKOWEJ CEGLY WĘGLIKAMI TYTANU I WOLFRAMU

Katarzyna KLEMM^{*}, Piotr KLEMM^{**}, Kazimierz ROŻNIAKOWSKI^{***}

**Politechnika Łódzka, Instytut Architektury i Urbanistyki*

Al. Politechniki 6,90-924 Łódź, e-mail: katarzyna.klemm@p.lodz.pl

*** Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych*

Al. Politechniki 6,90-924 Łódź

****Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki ul. Wólczańska 219, 90-924 Łódź*

Streszczenie: W pracy przedstawiono charakterystyczne wyniki badań modyfikacji warstwy wierzchniej cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Ten proces przeprowadzono za pomocą światła lasera rubinowego pracującego w układzie generacji swobodnej. Jako substancji modyfikujących użyto węglików tytanu i wolframu w postaci drobno ziarnistych proszków. Zaobserwowano, że w obszarze laserowego oddziaływania węgliki te zostały wtopione w warstwę wierzchnią (kompozyt) a także obszary, w których występuje zjawisko laserowego platerowania.

Słowa kluczowe: Laser rubinowy, cegła, węgiel tytanu, węgiel wolframu, modyfikacja warstwy wierzchniej.

1. WPROWADZENIE

Rewitalizacja, konserwacja i restauracja zabytkowych obiektów stały się w okresie ostatnich lat niezwykle istotnymi problemami w fizyce materiałów stosowanych w budownictwie. W tych procesach niezwykle ważne jest zastosowanie odpowiednich materiałów i metod do zabezpieczenia przed dalszą degradacją warstwy wierzchniej tych obiektów [1].

Wykorzystywanie promieniowania laserowego w inżynierii powierzchni i warstwy wierzchniej [2,3] zależy od bardzo wielu czynników, z których najważniejszymi są różne właściwości materiałów podlegających obróbce laserowej oraz różne właściwości wiązki laserowej. Kombinacja różnych właściwości materiałów i wiązki pozwala na zastosowanie obróbki laserowej w wielu różnorodnych obszarach. Dzięki możliwości koncentracji ogromnych gęstości mocy świetlnej na wybranych fragmentach obrabianych przedmiotów w bardzo krótkim czasie, obróbka laserowa powierzchni w większości przypadków umożliwia uzyski-

wanie struktur odmiennych od równowagowych i w konsekwencji pozwala na poprawę właściwości wytrzymałościowych. Należy jednak zawsze pamiętać o tym, iż zmiany właściwości warstwy wierzchniej dotyczą tylko miejsc oddziaływania wiązki laserowej na obrabiany materiał.

W laserowej inżynierii powierzchni bardzo ważnym jest proces wtapiania, polegający na wprowadzeniu w obszar działania wiązki laserowej i w obszar przetopionego materiału (podłoża), materiału stopującego w postaci cząstek stałych, na przykład proszków trudno topliwych węglików metali, całkowicie lub częściowo rozpuszczalnych w podłożu. Wtapianie może być realizowane za pomocą laserów o pracy ciągłej lub impulsowej (impuls milisekundowy quasistacjonarny), gdyż materiał stopujący może być podawany do strefy przetopionej, tylko w momencie nagrzewania laserowego. Celem wtapiania jest uzyskanie warstwy wierzchniej o lepszych niż materiał stopowany i stopujący właściwościach, tzn. wytworzenie warstwy kompozytowej. Cząstki stałe materiału stopującego nagrzewają się i nie muszą ulegać stopieniu już przy ich wprowadzeniu w wiązkę laserową, i nie całkowicie roztopione wpadają w obszar jednocześnie topionego materiału stopowanego. Stopowanie wtopieniowe proszkowe jest realizowane przy użyciu proszków o małej granulacji ziarna (rzędu nanometrów i mikrometrów) i o dużej jednorodności wymiarowej.

Drugim istotnym procesem w tej dziedzinie jest laserowe platerowanie realizowane przy parametrach laserowej wiązki zbliżonych do stopowania, polega na stopieniu grubej warstwy materiału natapianego (platerującego) i na podtopieniu bardzo cienkiej warstwy materiału podłoża (platerowanego). Celem platerowania nie jest wymieszanie materiału nakładanego z materiałem podłoża, lecz przetopienie naniesionego lub naniesienie i przetopienie materiału po-

włokowego dla uzyskania powłoki odporniejszej niż materiał podłoża na erozję, korozję, ścieranie i inne narażenia eksploatacyjne. Przy tym materiał powłokowy może być rozpuszczalny lub nie rozpuszczalny w materiale podłoża [2].

Celem badań z tego obszaru, przedstawionych w tej pracy, jest zjawisko laserowej modyfikacji węglnikami tytanu i wolfranu cegły pochodzącej z obiektów zabytkowej Łodzi przemysłowej. Oczekuje się, że wprowadzone w warstwę wierzchnią tego materiału węgliki tytanu i wolframu w postaci drobnoziarnistego proszku wytworzą w podłożu kompozyt a na powierzchni warstwę platerowaną. Z badań literaturowych [4] wynika również, że temu zagadnieniu nie poświęcono praktycznie żadnych publikacji. Dlatego też należy sądzić, że badanie tego problemu jest całkowicie unikalne i może przynieść interesujące rezultaty poznawcze i praktyczne.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

W omawianych w tej pracy badaniach stosowano laser rubinowy pracujący w układzie generacji swobodnej, a więc emitujący ciąg impulsów (spike's), których czas trwania wynosił około 3 μs, a całkowity czas trwania laserowego impulsu około 1 ms. Zwykle przyjmuje się, że obwódka tego ciągu impulsów ma kształt prostokątny lub trójkątny w czasie. Wtedy przyrost temperatury ΔT(x,t) w półnieskończonej próbce, który może być źródłem informacji o temperaturze T i jej gradiencie w powierzchniowej warstwie próbki, można obliczyć odpowiednio ze wzorów (impuls o obwódki prostokątnej) [3]:

$$P(t) = \begin{cases} P_0 & \text{dla } 0 < t < \tau, \\ 0 & \text{dla } t > \tau, \end{cases}$$

$$\Delta T(x,t) = \begin{cases} 2P_0(1-R)\sqrt{at}K^{-1}\text{ierfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{at}}\right] & \text{dla } 0 < t < \tau \\ 2P_0(1-R)K^{-1}\left[\sqrt{at}\cdot\text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) - \sqrt{a(t-\tau)}\cdot\text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a(t-\tau)}}\right)\right] & \text{dla } t > \tau \end{cases}$$

gdzie P_0 – gęstość mocy impulsu laserowego, kierowanego na powierzchnię próbki, τ – czas trwania impulsu, R – współczynnik odbicia światła materiału, α – dyfuzyjność cieplna, K – przewodność cieplna, t – czas, oraz $\text{ierfc}(z) = \pi^{-1/2}\exp(-z^2) - z \text{erfc}(z)$.

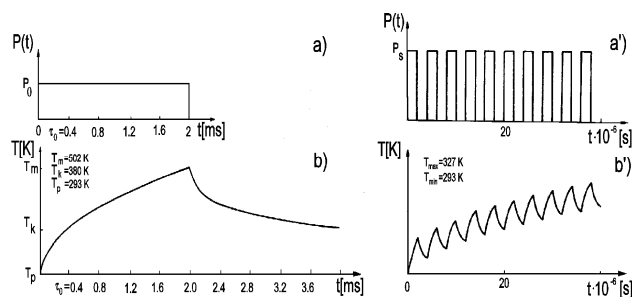
Podobnie, dla impulsu o obwódki trójkątnej [3] mamy:

$$P(t) = \begin{cases} 2P_0t/\tau_0 & \text{dla } t \leq \tau_0 \\ 2P_0(\tau-t)/\tau_0 & \text{dla } \tau \geq t \geq \tau_0 \end{cases}$$

$$\Delta T(x,\tau) = \frac{4P_0(1-R)\sqrt{a\tau}}{K} \left\{ \frac{\sqrt{\pi\tau\tau_0}}{\tau-\tau_0} \left[1 + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{x\sqrt{a\tau_0}}{2} \right)^2 \right] \text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau_0}}\right) - \sqrt{\pi}\tau(\tau-\tau_0) \cdot \left[\frac{\tau_0}{\tau} + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{x\sqrt{a\tau}}{2} \right)^2 \right] \cdot \text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau_0}}\right) + \frac{\tau}{3(\tau-\tau_0)} \cdot \left[\exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau}\right) - \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau_0}\right) \right] \right\}$$

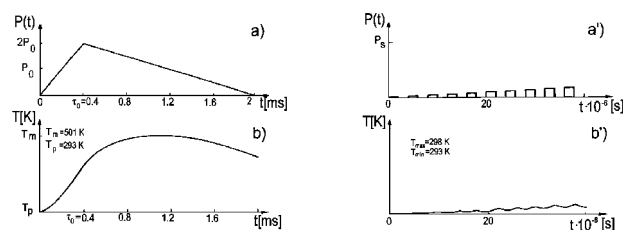
gdzie podobnie jak w poprzednim wzorze P_0 – gęstość mocy impulsu laserowego, kierowanego na powierzchnię próbki, τ – czas jego trwania, τ_0 – czas narastania impulsu o obwódki trójkątnej, R – współczynnik odbicia materiału (układu węglík-cegła), α – dyfuzyjność cieplna, K – przewodnictwo cieplne, t – czas, $\text{ierfc}(z) = \pi^{-1/2}\exp(-z^2) - z \text{erfc}(z)$.

Modelowe rozkłady gęstości mocy oraz odpowiadające im historie temperatury (opisane powyższymi wzorami) przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Modelowe gęstości mocy a), a') oraz historie temperatury b), b').

Fig.1. Models of density power and history of temperature.



Rys. 2. Modelowe gęstości mocy a), a') oraz historie temperatury b), b').

Fig. 2. Models of density power and history of temperature.

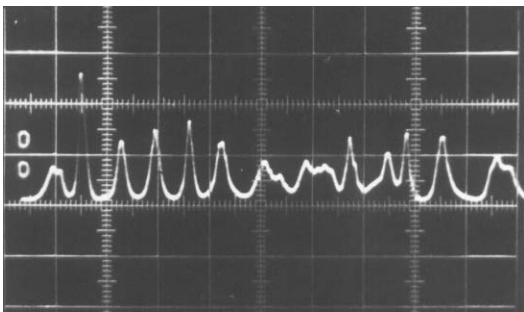
Z przedstawionych na rysunku 1 wykresów wynika, że dla prostokątnego rozkładu gęstości mocy temperatura na powierzchni materiału rośnie monotonicznie, osiągając maximum w chwili kiedy impuls laserowej energii jest wyłączony, rysunki a i b. Analogicznie, także monotonicznie temperatura warstwy wierzchniej maleje po wyłączeniu laserowego impulsu, osiągając minimum po czasie znacznie dłuższym niż czas trwania laserowego impulsu.

Tymczasem z wykresów a' i b', gdzie przedstawiono modelową zmianę gęstości mocy emitowanej przez laser rubinowy (szereg mikrosekundowych impulsów) wynika, że w czasie działania tych impulsów obserwuje się monotoniczny wzrost temperatury (analogiczny jak dla pojedynczego prostokątnego impulsu), ale także okresowe fluktuacje temperatury, nazywane w literaturze problemu "ripples" [3].

Podobnie, z przedstawionych na rysunku 2 wykresów wynika, że dla trójkątnego rozkładu gęstości mocy temperatura na powierzchni materiału rośnie monotonicznie osiągając maksimum później niż w chwili τ_0 , tzn. po czasie narastania impulsu obwiedni trójkątnej (wykresy a i b). Tymczasem z wykresów przedstawionych na rysunkach a' i b' wynika również obecność "ripples" [3] na monotonicznym wzroście temperatury powierzchni.

3. APARATURA, OBIEKT I METODYKA BADAŃ

W tej pracy źródłem impulsowej energii świetlnej był laser rubinowy, pracujący w układzie generacji swobodnej. Energia impulsu wynosiła $E_i = 1,0J$, całkowity czas trwania impulsu $\tau = 1,0$ ms, a długości fali $\lambda = 694$ nm. Do nagrzewania warstwy wierzchniej stosowano zbieżną wiązkę światła, $\Delta f = 20$ mm. W ten sposób średnica obszaru oddziaływania na powierzchni próbki wynosiła około 3 mm. W powierzchnię warstwy wierzchniej oddano około kilkadziesiąt "strzałów", tak by obszary oddziaływania zachodziły na siebie (powierzchnia przekrycia wynosiła około 20%). Struktura czasowa laserowego impulsu jest przedstawiona na rysunku 3.

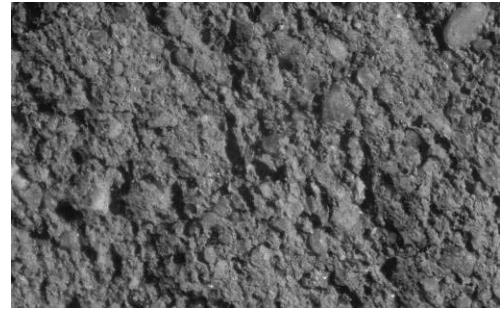


Rys. 3. Struktura czasowa (oscylogram) impulsu energii lasera rubinowego w swobodnej generacji.

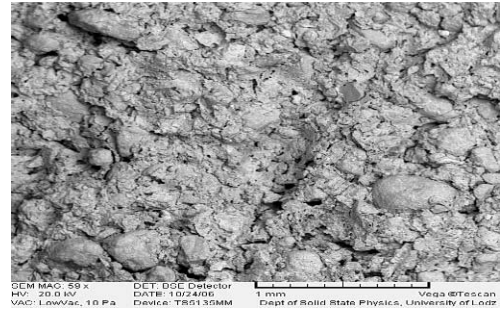
Fig. 3. Oscillogram of laser ruby radiation in the free generation regime.

Obiektem badań był szereg próbek cegły, (pochodzących z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi) o wymiarach 30x30x5 mm. W środkowej części te próbki pokrywano, bardzo delikatnie wcierając, cienką warstwą węgliku tytanu (TiC) i węgliku wolframu (WC) w postaci proszków o rozmiarach ziaren rzędu kilkuset nanometrów.

a)



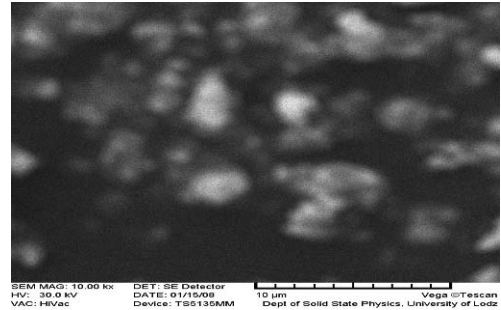
b)



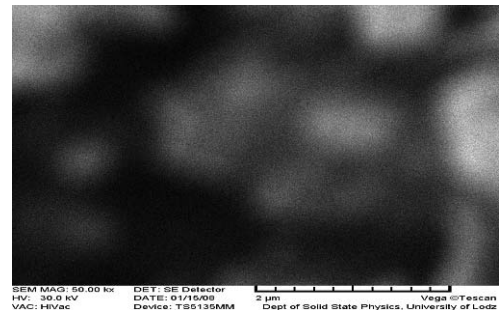
Rys. 4. Fotografie powierzchni cegły wykonane metodą optyczną oraz SEM.

Fig. 4. Optical and SEM photographs of surface brick.

a)

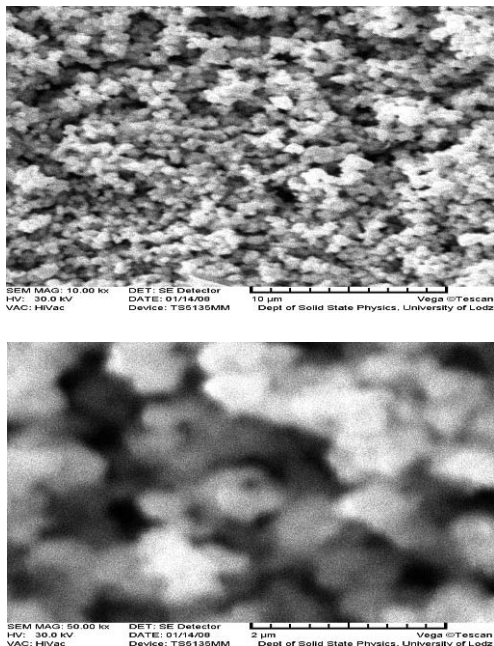


b)



Rys. 5. Fotografie SEM węgliku tytanu w postaci proszku (TiC).

Fig. 5. SEM photographs of powder of TiC.



Rys. 6. Fotografie SEM węgliku wolframu w postaci proszku (WC).

Fig. 6. SEM photographs of powder of WC.

Na rysunkach 4,5 i 6 przedstawiono fotografie powierzchni próbki użytej do badań (za pomocą aparatu fotograficznego, kolorowa fotografia - pięciokrotne powiększenie) oraz za pomocą SEM (fotografie czarno-białe, powiększenia oznaczono odpowiednimi markerami na fotografiach).

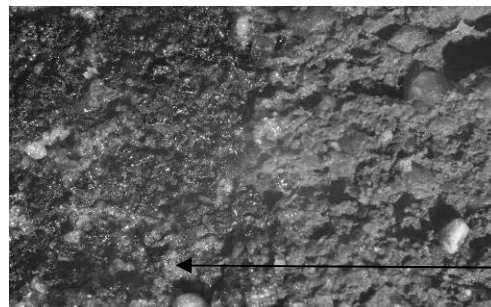
Z tych fotografii wynika, że rozmiary szczelin, nierówności na powierzchni cegły są około 1000 razy większe od średniego rozmiaru ziaren węglików tytanu i wolfranu nanoszonych na powierzchnie cegły.

Obszary laserowego oddziaływania oraz ich najbliższe otoczenia poddano badaniom optycznym (makrofotografia, kilkukrotne powiększenie), mikroskopii elektronowej SEM (powiększenia 100 i 1000 razy) oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDX. Rejestrowano średni skład chemiczny w określonym obszarze oraz rozkład powierzchniowy wybranych pierwiastków w obszarach przed i po laserowym oddziaływaniu.

4. WYNIKI BADAŃ

Dwa z charakterystycznych wyników badań laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej cegły przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Są to barwne fotografie powierzchni wykonane cyfrowym aparatem fotograficznym. Lewa strona fotografii przedstawia obszar laserowego oddziaływania z powierzchnią próbki pokrytej warstwą węgliku tytanu (rysunek 7), natomiast prawa strona fotografii jest „czysta” (nie pokryta węglikiem metalu i nie poddana działaniu laserowej energii). Analogicznie, rysunek 8 dotyczy węgliku

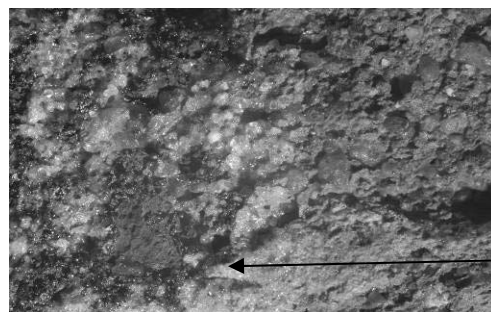
wolframu. Na lewej stronie obydwu rysunków wyraźnie widoczne są dwa rodzaje obszarów, w których warstwa węgliku metalu jest w dużej części usunięta z powierzchni próbki oraz zmieniona jest jej barwa. Za pomocą poziomej strzałki zaznaczono obszary, które zostały poddane badaniom SEM oraz EDX. W obszarze laserowego oddziaływania widoczne są także ciemniejsze obszary, gruba warstwa węgliku tytanu bądź wolframu (platerowanie).



TiC

Rys. 7. Fotografia powierzchni cegły poddanej działaniu wiązki światła lasera rubinowego (lewa strona).

Fig. 7. Coloured photograph of surface brick after interaction of laser ruby radiation working in free generation regime (left side).

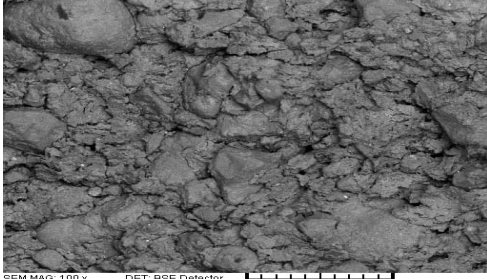


WC

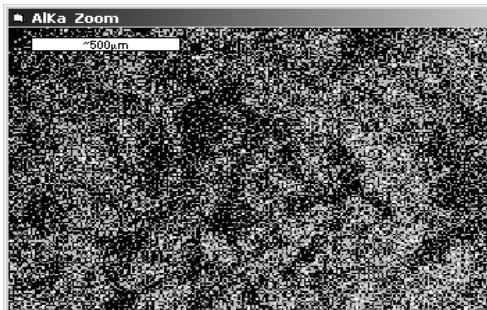
Rys. 8. Fotografia powierzchni cegły poddanej działaniu wiązki światła lasera rubinowego (lewa strona).

Fig. 8. Coloured photograph of surface brick after interaction of laser ruby radiation working in free generation regime (left side).

Ten rozdział zawiera także wyniki badań SEM oraz mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą sondy EDX. Przeprowadzono badania średniego składu chemicznego podłoża (a zwłaszcza poszukiwano tytanu i wolframu, metali wchodzących w skład odpowiedniego węgliku). Następnie przeprowadzono analogiczne badania z obszarów pokrytych tymi węglkami i poddanych działaniu wiązki laserowej. Reasumując, te badania przeprowadzono zarówno dla powierzchni czystej - nie poddanej działaniu wiązki laserowej jak i z obszarów w których występowała warstwa węgliku na podłożu cegły, poddanego działaniu laserowej energii. Wyniki tak przeprowadzonych badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach od 9 do 19 oraz w Tabelach 1 do 4.

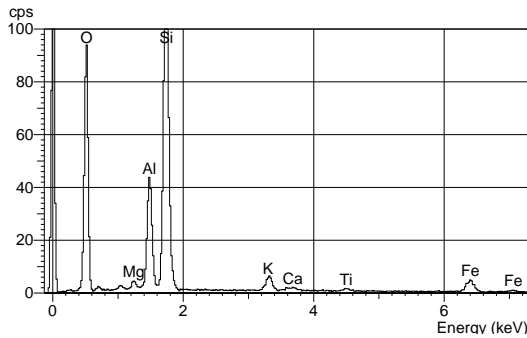


Rys. 9. Fotografia SEM cegły.
Fig. 9. SEM photography of surface brick.



Ti- red Al - green Si - blue

Rys. 10. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły.
Fig. 10. Surface concentration of elements in the surface layer of brick.

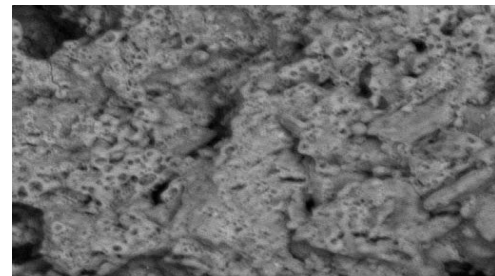


Rys. 11. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.
Fig. 11. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

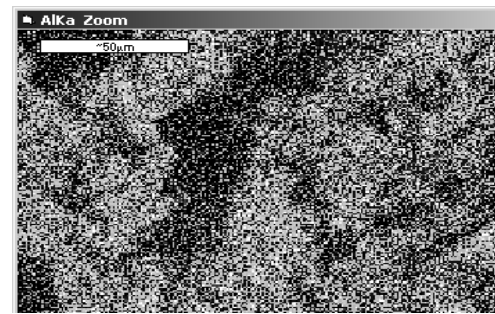
Tabela 1. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.
Table 1. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	56.36	70.60
MgK	ED	0.52	0.43
AlK	ED	8.26	6.13

SiK	ED	28.14	20.08
KK	ED	1.83	0.94
CaK	ED	0.32	0.16
TiK	ED	0.46	0.19
FeK	ED	4.11	1.48
TOTAL		100.00	100.00

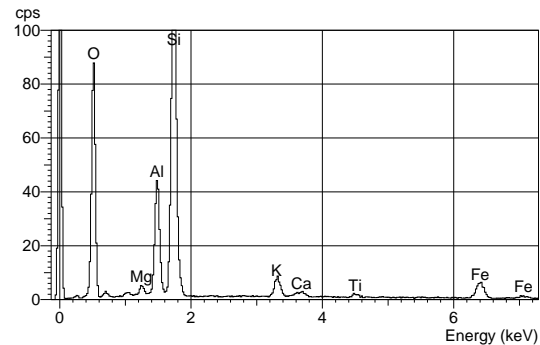


Rys. 12. Fotografia SEM cegły.
Fig. 12. SEM photography of surface brick.



Ti- red Al - green Si - blue

Rys. 13. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły.
Fig. 13. Surface concentration of elements in the surface layer of brick

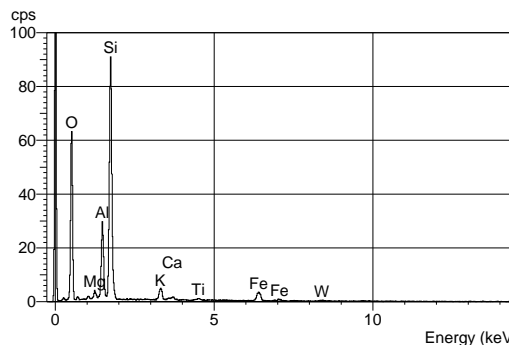


Rys. 14. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.
Fig. 14. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

Tabela 2. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły zmodyfikowanej węglkiem tytanu.

Table 2. Concentration of elements in the surface layer of brick modified by TiC.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	54.43	69.43
MgK	ED	0.68	0.57
AlK	ED	8.44	6.39
SiK	ED	27.10	19.69
KK	ED	2.41	1.26
CaK	ED	0.59	0.30
TiK	ED	0.64	0.27
FeK	ED	5.71	2.09
TOTAL		100.00	100.00



Rys. 17. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej WC.

Fig. 17 Concentration of elements in the surface layer of brick doped WC.

Tabela 3. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej czystej cegły.

Table 3. Concentration of elements in the surface layer of clean brick.

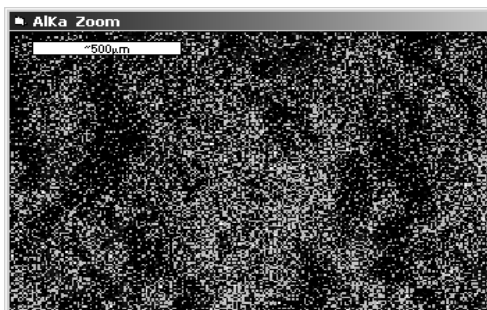
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	56.08	71.39
MgK	ED	0.75	0.63
AlK	ED	7.49	5.65
SiK	ED	26.23	10.02
KK	ED	2.09	1.09
CaK	ED	0.43	0.22
TiK	ED	0.35	0.15
FeK	ED	4.42	1.61
W L	ED	2.16	0.24
TOTAL		100.00	100.00



SEM MAG: 100 x HV: 20.0 kV VAC: LowVac, 10 Pa DET: BSE Detector DATE: 08/26/08 Device: TS5135MM Vega@Tescan Dept of Solid State Physics, University of Lodz

Rys. 15. Fotografia SEM cegły.

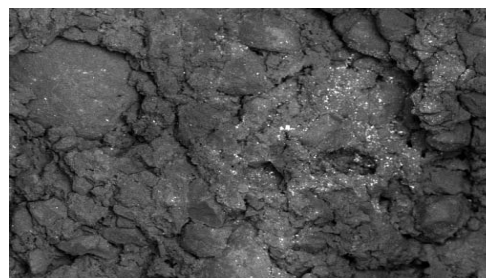
Fig. 15. SEM photography of surface brick.



W- red Al - green Si - blue

Rys. 16. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły po laserowym oddziaływaniu.

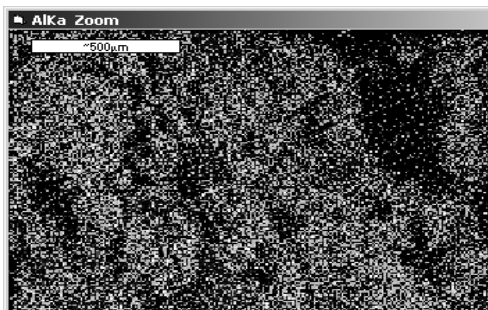
Fig.16. Surface concentration of elements in the surface layer of brick after interaction of laser ruby radiation.



SEM MAG: 100 x HV: 20.0 kV VAC: LowVac, 10 Pa DET: BSE Detector DATE: 08/26/08 Device: TS5135MM Vega@Tescan Dept of Solid State Physics, University of Lodz

Rys. 18. Fotografia SEM cegły.

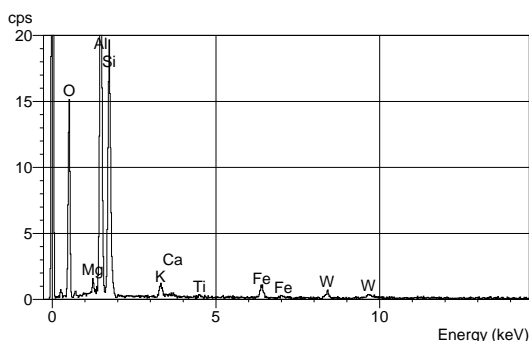
Fig. 18. SEM photography of surface brick.



W - red Al - green Si - blue

Rys. 19. Powierzchniowa koncentracja elementów w warstwie wierzchniej cegły po laserowym oddziaływaniu.

Fig. 19. Surface concentration of elements in the surface layer of brick after interaction of laser ruby radiation.



Rys. 20. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej WC.

Fig. 20 Concentration of elements in the surface layer of brick doped WC.

Tabela 4. Koncentracja składników w warstwie wierzchniej cegły domieszkowanej WC.

Table 4. Concentration of elements in the surface layer of brick doped WC.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	44.27	63.62
Mg K	ED	0.53	0.50
AlK	ED	20.89	17.80
SiK	ED	17.29	14.16
KK	ED	1.31	0.77
CaK	ED	0.20	0.12
TiK	ED	0.28	0.14
FeK	ED	3.45	1.42
W L	ED	11.76	1.47
TOTAL		100.00	100.00

5. WNIOSKI

W tej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące oddziaływania impulsów energii świetlnej z układem cienka warstwa trudnotopliwego węgla metalu na podłożu wykonanym z cegły. Użyty w badaniach laser rubinowy pracował w układzie generacji swobodnej, a więc badany materiał poddawano impulsowemu podgrzewaniu warstwy wierzchniej w ten sposób, że warstwa ta była podgrzewana szeregiem mikrosekundowych impulsów. Jak już powiedziano w części teoretycznej pracy, warstwa wierzchnia była nagrzewana w sposób monotoniczny, ale z jednoczesnym występowaniem fluktuacji temperatury. Ten sposób podgrzewania warstwy wierzchniej (modyfikacji) jest w literaturze tego problemu zagadnieniem unikalnym.

Z analizy składu chemicznego zmodyfikowanej warstwy wierzchniej wynika, że w obszarze poddanym działaniu laserowej wiązki występują miejsca o dużej koncentracji węglików tytanu i wolframu (blisko 100%, gruba warstwa) oraz prawie 12 % koncentracja węgla wolframu i 0,5% tytanu. W przypadku grubej warstwy można uważać, że otrzymuje się tutaj warstwę platerowaną węgla metalu na powierzchni cegły, natomiast w drugim przypadku w obszarze stopionym występuje węgiel metalu w postaci małych ziaren, rozpuszczonych w podłożu. Zatem, możemy tutaj mówić o warstwie kompozytowej.

Obecnie na rynku istnieją w sprzedaży lasery, generujące ciąg impulsów o regulowanym czasie trwania. Mogą one z powodzeniem zastąpić chaotyczne w czasie impulsy energii emitowane przez laser rubinowy, którego zastosowanie dla celów praktycznych nie jest zbyt wygodne. Zastosowanie w tej dziedzinie współczesnych laserów impulsowych może być bardzo przydatne w celu wytworzenia określonej warstwy wierzchniej (kompozyt, platerowanie) mającej zastosowanie w inżynierii warstwy wierzchniej materiałów kapilarno-porowatych z których wykonane są cenne obiekty zabytkowe wymagające odpowiedniej restauracji.

LASER RUBY MODIFICATION OF THE SURFACE LAYER OF ANCIENT BRICK WITH THE TIC AND WC

Summary: The work presents the results of experimental examinations of the chemical composition of the brick samples (covered of titanium carbide or tungsten carbide) before laser beam interaction. The samples are genesis from Łódź old age buildings, placed Wólczajska 215 street. The scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX) methods were used. Large differences between chemical composition of the surface layer modified by laser beam and before laser exposition were observed.

Literatura

- [1] Fizyka budowli – ochrona zabytków: Metoda wskaźnikowa oceny oddziaływania klimatu na obiekty zabytkowe, pod redakcją Piotra Klemma, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009.
- [2] Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995
- [3] Roźniakowski K., Zastosowanie promieniowania laserowego w badaniach i modyfikacji właściwości materiałów budowlanych, PAN, Nr 50, Warszawa- Łódź 2001.
- [4] Klemm K., Klemm P., Roźniakowski K., *Laserowo stymulowane domieszkowanie warstwy wierzchniej wybranych materiałów kapilarno-porowatych nanocząstkami trudnooplwanych węglików metali*. Fizyka Budowli – Ochrona Zabytków. Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych, Łódź 2009.