

## **Ceramika w elektronice — przegląd zastosowań i wybranych zagadnień technologicznych**

### **I. WSTĘP - PRZEGLĄD ZASTOSOWAŃ**

Technologia ceramiczna jest jedną z ważniejszych technologii stosowanych do wytwarzania materiałów dla elektroniki i elektrotechniki. Ogromna większość podstawowych materiałów funkcjonalnych jak dielektryki, materiały wysokoizolacyjne, piezo-, pyro- i ferroelektryki, miękkie i twarde magnetyki, przewodniki superjonowe i inne wytwarzane są, z niewielkimi wyjątkami, przy zastosowaniu konwencjonalnej technologii ceramicznej.

Naturalnie, konwencjonalność współczesnej technologii ceramicznej jest czymś innym niż była 30 lat temu a wynika to z rozwoju wiedzy o materiałach. Obok rozwoju wiedzy rosnące potrzeby cywilizacji przemysłowej sprawiają, że i materiały ceramiczne podlegają burzliwemu rozwojowi.

Klasyczna ceramika oparta o surowce naturalne nie była w stanie sprostać wymaganiom powstających dziedzin przemysłowych i została wyparta przez drugą generację tworzyw ceramicznych opartą wyłącznie o surowce syntetyczne. Koncepcje technologiczne, które stoją za nową ceramiką starają się niejako odzyskać wszystkie własności materiału wynikające z natury jego wiązania chemicznego. W tradycyjnym wielofazowym materiale ceramicznym, wytrzymałość mechaniczna n.p. jest określona jest przez najsłabszą pod tym względem fazę bezpostaciową spajającą ziarna krystaliczne znacznie od niej mocniejsze.

W nowych tworzywach dąży się do tego aby wytrzymałość mechaniczna, jeżeli jest parametrem funkcjonalnym, była bliska wartości określonej przez głębokość potencjału wiązania.



wiele nowych tworzyw ceramicznych, które można zakwalifikować do rozważanej tutaj kategorii. Systematykę obszarów zastosowań nowej generacji tworzyw ceramicznych przedstawili JOHNSON i SCHULZ [1]. Obejmuje ona również szkła specjalne i szkłoceramy.

Ceramikę stosowaną w elektronice znajdujemy nie tylko w obszarze funkcjonalnym "elektryczność i magnetyzm" ale również "optyka", "mechanika" i "ciepło". Wiąże się to z faktem, że w znacznej liczbie przypadków elementy izolacyjne np. obok wysokiej rezystywności muszą posiadać dobre przewodnictwo cieplne i dobrą odporność na nagłe zmiany temperatury co wiąże się z kolei z dobrą wytrzymałością na rozciąganie.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wybrane zagadnienia technologii materiałów ceramicznych wytwarzanych z tlenku glinu, ze szczególnym uwzględnieniem ich własności jako tworzyw konstrukcyjnych. Pojęcie ceramiki konstrukcyjnej dotyczy tworzyw pracujących jako elementy przenoszące obciążenia zarówno mechaniczne jak i termomechaniczne. Jest to pojęcie bardzo szerokie ponieważ w ogromnej większości zastosowań, ceramika funkcjonując jako element izolacji elektrycznej narażona jest na naprężenia mechaniczne wynikające np. ze złącza z metalem. Z tego też względu rezystywność jest ważnym, ale nie jedynym parametrem, który należy brać pod uwagę przy wytwarzaniu materiału ceramicznego. Również ważnymi parametrami mogą być wytrzymałość na rozciąganie, rozszerzalność cieplną, przewodnictwo cieplne i moduł sprężystości. W tabeli 1 przedstawiono sporządzony przez YANAGIDĘ [2], przegląd nowych materiałów ceramicznych stosowanych aktualnie w elektronice i różnych urządzeniach technicznych.

Tabela 1

Wybrane przykłady współczesnej ceramiki funkcjonalnej w elektronice

Lp.	Funkcja	Rodzaj materiału i postać	Rola w elementach układów lub w układach	Urządzenia, w których jest stosowana
1	2	3	4	5
1	Izolacja elektryczna	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /bezprowadząca ceramika wysokiej czystości, cienkie warstwy monokrystaliczne/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +tlenki barwiące oraz obniżające temperaturę spiekania /ceramika nie przepuszczająca światła/	Podłoża mikrofalowych układów scalonych, podłoża układów hybrydowych Obudowy ceramiczno-metalowe wielowarstwowe, wielowyprowadzeniowe DIL, CCC, PGA	Układy scalone, układy hybrydowe  Układy scalone VLSI, ULSI

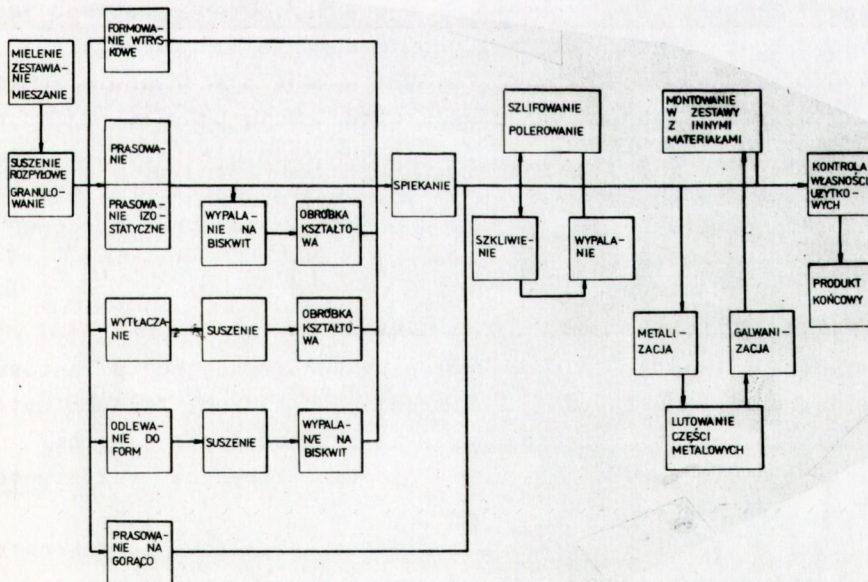
1	2	3	4	5
		AlN /bezpоровата ceramika/ SiC /bezpоровата ceramika/	Podłoża rozpra- szające ciepło jw.	Mikrofalowe układy mocy jw.
2	Wysoka stała dielektrycz- na	BaTiO <sub>3</sub> /bezporo- wata ceramika, monokryształ/ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SnO <sub>2</sub> /bezpоровата ce- ramika wysokiej czystości/ Pb/Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> /O <sub>3</sub> /spolaryzowana ceramika bezpo- rowata/	Kondensatory wysokiej pojemności jw. Oscylatory, za- palarki, filtry radiowe, prze- tworniki piezo- elektryczne	Obwody jw. Generatory i de- tektory ultra- dźwiękowe
3	Piezo- elektrycz- ność	PZT /proszek jako wypełniacz w tworzywie sztucznym np. PCV ZnO /cienkie warstwy oriento- wane/ SiO <sub>2</sub> /cienkie warstwy mono- krystaliczne/	Giętkie elemen- ty piezoelek- tryczne Urządzenie opóźniające z akustyczną falą powierzch- niową Oscylatory	Klawiatury Obwody Zegarki
4	Pyro- elektrycz- ność	PZT /ceramika bezpоровата spolaryzowana/	Detektory pod- czerwieni	
5	Ferroelek- tryczność	/1-y/Pb/Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> / /O <sub>3</sub> +yLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ceramika prze- świecalna/	Elementy pamię- ci obrazu, optoelektronicz- ne elementy polaryzujące	

1	2	3	4	5
6	Magnetyki miękkie	$Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ /ceramika bezporowata z kontrolowanymi granicami ziaren/  $\gamma - Fe_2O_3$ /mikroproszek z igłowymi kryształitami/	Elementy pamięci, rdzenie magnesów  Taśmy magnetyczne	Komputery, przetworniki  Urządzenia zapisujące - magnetofony
7	Magnetyki twarde	$SrO \cdot GFe_2O_3$ /ceramika bezporowata, orientowana, proszek jako wypełniacz do gumy/	Magnesy, magnesy giętkie	Kineskopy, uszczelki drzwiowe w lodówkach
8	Półprzewodnictwo	$La_{1-x}Ca_xCrO_3$ /ceramika/, $SiC$ /ceramika/ $SnO_2$ /porowata ceramika/  Tlenki metali przejściowych /ceramika bezporowata/  $ZnO \cdot Bi_2O_3$ /ceramika o kontrolowanej mikrostrukturze granic ziaren/  $BaTiO_3$ /półprzewodząca ceramika o kontrolowanej mikrostrukturze/  $MgCr_2O_4 - TiO_2$ /kompozyt ceramiczny/  $Zn - Cr_2O_3 - V_2O_3 - LiO_2$ /kompozyt ceramiczny/	Grzejniki opornościowe, elektrody  Czujniki gazów  Termistory  Warystory  Pozystory  Czujniki temperatury  Czujniki temperatury	Piece wysokotemperaturowe, generatory MHD  Detektory nieuszczelnosci  Regulatory temperatury  Zabezpieczenia obwodów  Żelazka, suszarki  Zabezpieczenia pomieszczeń  Urządzenia klimatyzacyjne

1	2	3	4	5
9	Przewodność jonowa	Beta - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /ceramika bezporowata/ Stabilizowany $\text{ZrO}_2$ /ceramika bezporowata/	Ogniwa Na-S  Ogniwa stężeniowe	Nowe źródła energii  Czujniki tlenu w gazach spalinowych i ciekłych metalach /wielkie piece, kotłownie, piece stalownicze/ regulatory stosunku paliwo powietrze w silnikach spalinowych
10	Emisja elektronowa	$\text{LaB}_6$	Gorące katody dział elektro- nowych	Urządzenia z wiązką elektronową
11	Fluorescencja	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Ev}$ /proszek/, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ /proszek/, $\text{ThO}_2:\text{Nd}$ /ceramika przeświecalna/	Materiał fluorescencyjny Radary	Kineskop TVC
12	Przeświecalność	$\text{Al}_2\text{O}_3$ /bezporowata ceramika przeświecalna/	Rurka jarznika lampy sodowej	Lampy sodowe
13	Polaryzacja	PLZT /ceramika przeświecalna/	Przełączniki optyczne	
14	Multiplikacja częstotliwości	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	Detektory podczerwieni	
15	Zdolność refleksyjna na podczerwień	$\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , ferryt /jako powłoki/	Powłoki przeświecalne dla zakresu widzialnego, odbijające dla podczerwieni	Szyby okienne w budynkach energooszczędnych

1	2	3	4	5
16	Prowadzenie fali świetlnej	SiO <sub>2</sub> /włókna wysokiej czystości/ SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> /włókna ze zmiennym współczynnikiem refrakcji/	Światłowody Światłowody, soczewki obrazowodów	Kable światłowodowe dla telekomunikacji, endoskopy dla chirurgii i diagnostyki, elementy przetworników obrazu
17	Powielanie elektronowe	Rurki i kapilary ze szkła dotowanego Bi	Powielacze monokanałowe, płytki mikrokanalikowe	Aparaty rentgenowskie, noktowizja, mikroskopia
18	Nadprzewodnictwo	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-x</sub> /ceramika bezpowrowata/	Elementy nadprzewodzące z T <sub>c</sub> ≥ 90 K	Detektory pola magnetycznego, elektromagnesy

II. PRZEGLĄD WYBRANYCH PROBLEMÓW TECHNOLOGICZNYCH



Rys. 2. Schemat technologii wytwarzania ceramiki konstrukcyjnej z uwzględnieniem różnych technik formowania

Zasadnicze etapy technologii ceramiki konstrukcyjnej z uwzględnieniem różnych technik formowania przedstawiono na rys. 2.

W etapie pierwszym podstawowe surowce, które na początku procesu technologicznego mają postać proszków, są mielone zestawiane z różnymi dodatkami, mieszane, ujednorodniane, bądź to w zawiesinie wodnej, bądź też w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Jednorodna zawiesina wszystkich składników jest suszona i granulowana na sicie bądź też w przypadku zawiesiny wodnej granulowana w procesie suszenia rozpyłowego. Proces ten polega na rozpyleniu zawiesiny na mikrokropelki sferoidyzowane napięciem powierzchniowym wody, która następnie odparowuje w strumieniu gorącego powietrza. W wyniku procesu suszenia rozpyłowego powstają dobrze zagęszczone sferyczne aglomeraty /granule/ krystalitów materiału podstawowego zawierające dodatki oddziałujące w dalszych etapach procesu technologicznego. Ten rodzaj granulacji powoduje, że materiał uzyskuje cechy reologiczne ważne w operacjach jego transportu do urządzeń formujących, w wypełnianiu form i w miarę "hydrostatycznym" przenoszeniu ciśnienia przy prasowaniu. Drugi etap obejmuje techniki wstępnego zagęszczania i nadawania kształtu.

W zależności od rodzaju materiału podstawowego, pożądanej mikrostruktury ceramiki i stopnia złożoności kształtu stosuje się techniki od prostego odlewania gęstwy w formach gipsowych aż po izostatyczne prasowanie na gorąco. Materiał po wstępnym zagęszczeniu poddaje się z reguły wypalaniu wstępnemu /tzw. wypalanie na biskwit/ i ewentualnej obróbce kształtowej /toczenie, frezowanie/. Etap trzeci obejmuje procesy wypalania a więc ostatecznego formowania mikrostruktury ceramiki, a etap czwarty procesy obróbki wykończającej powierzchni i obróbki wymiarowej oraz ewentualnie wytwarzania połączeń z innymi materiałami. Etap ostatni to oczywiście kontrola własności użytkowych wytwarzanej ceramiki. Poniżej przedstawiono ważniejsze problemy badawcze i technologiczne występujące w omawianych etapach procesu technologicznego ceramiki konstrukcyjnej.

### II.1. Przygotowanie materiału do formowania

Podstawowe parametry użytkowe ceramiki konstrukcyjnej w zastosowaniach elektronicznych to dobre własności mechaniczne, /wysoka wytrzymałość na rozciąganie/, cieplne /wysokie przewodnictwo cieplne/ i elektroizolacyjne /wysoka wytrzymałość dielektryczna, rezystywność oraz niska stratność/.

Własności te osiąga się poprzez odpowiednie kształtowanie mikrostruktury ceramiki a mianowicie:

- zmniejszenie zawartości lub likwidację fazy międzyziarnowej,
- minimalizację porowatości,
- niedopuszczanie do nieciągłego rozrostu ziaren,
- zachowanie jednorodnej mikrostruktury z małymi ziarnami w końcowej fazie spiekania.



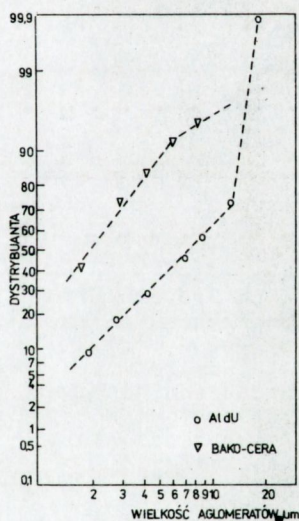
Osiągnięcie tych efektów zależy w znacznym stopniu od mikrostruktury proszku wyjściowego, którego stopień agregacji lub aglomeracji powinien być minimalny, tzn. optymalny surowiec powinien się składać z indywidualnych krystalitów nie powiązanych w agregaty czy też aglomeraty. Ponieważ taki proszek jest zazwyczaj bardzo drogi, tańsze zaglomerowane proszki poddaje się mieleniu w celu rozbicia aglomeratów. Operację tę wykonuje się również dla wymieszania podstawowego składnika z dodatkami.

Dla tlenku glinu, którego średnia wielkość krystalitów nie przekracza  $0,5 \mu\text{m}$  kilka godzin mielenia w młynie wibracyjnym wystarcza dla osiągnięcia 60% frakcji poniżej  $2 \mu\text{m}$ , a całość poniżej  $6 \mu\text{m}$ . W tabeli 2 przedstawiono przykłady typowych składów granulometrycznych proszków tlenku glinu stosowanych w przemyśle elektronicznym, a rys. 3 przedstawia rozkłady statystyczne aglomeratów, które jak widać mają charakter logarytmiczno-normalny.

Tabela 2

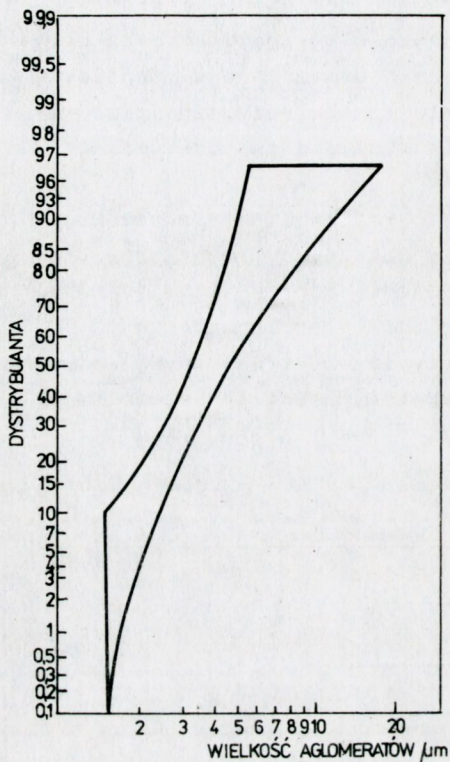
Składy granulometryczne proszków tlenku glinu surowych i mielonych w młynie wibracyjnym KAWASAKI o poj. 50 l

Zakres wielkości aglomeratów, $\mu\text{m}$	Zawartość frakcji [%]				
	BAKO-CERA import			Aldu - ZD Skawina	
	surowy	mielony 5 godz.	mielony 7 godz.	surowy	mielony 3 godz.
25	-	-	-	-	-
25-20	-	-	-	-	-
20-15	28,7	-	-	3,2	-
15-10	18,6	-	-	3,5	-
10-8	11,1	-	-	3,7	-
8-6	14,3	-	-	5,3	-
6-4	10,7	-	-	11,7	-
4-2	8,5	40,4	29,2	32,3	20,9
2	8,0	59,6	70,8	40,3	79,1



Rys. 3. Logarytmiczno-normalne rozkłady wielkości aglomeratów proszków tlenku glinu /tabela 2/

Producenci ceramiki z czystego tlenku glinu z reguły stawiają bardzo ostre wymagania na powtarzalność parametrów mikrostrukturalnych proszku stanowiącego surowiec dla produkcji. Np. proszek tlenku glinu dla izolatorów świec zapłonowych musi mieć wielkość aglomeratów  $D_{50}$  w przedziale  $3,5-4,0 \mu\text{m}$ , frakcji poniżej  $1,5 \mu\text{m}$  mniej niż 2% i frakcji powyżej  $11,5 \mu\text{m}$  mniej niż 4%.



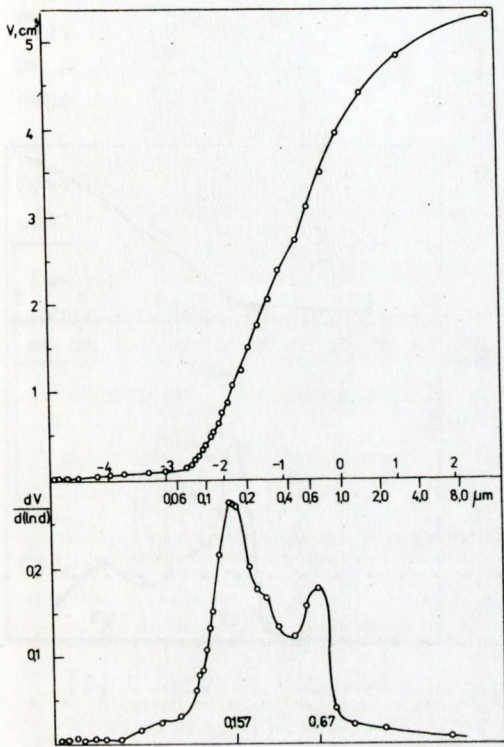
Rys. 4. Obszar rozkładów ziarnowych proszku tlenku glinu przeznaczanego na izolatory świec zapłonowych. Wielkość obszaru wyznaczona przez zdolność rozdzielczą aparatury pomiarowej  $R = 1,5 \mu\text{m}$  /mikroskop świetlny, licznik Coultera/

Badania  $\text{ZrO}_2$  wykazały, że w przypadku dwumodalnego rozkładu mikroporowatości takiego jak przedstawiony na rys. 5 ciśnienie prasowania kilkakrotnie mniejsza pory międzyaglomeratowe i nieznacznie tylko pory wewnątrzaglomeratowe, przy czym udział objętościowy tych ostatnich praktycznie nie ulega zmianie.

Podobne badania CIFTCIOGLU i tow. [3, 4] nad proszkami tlenku itru wykazały, że dla proszków o słabej aglomeracji ciśnienie prasowania może nawet likwidować porowatość międzyaglomeratową, pozostawiając jednakże bez zmian porowatość wewnątrzaglomeratową. Korelacje z powyższymi obserwacjami można znaleźć dla przedstawionych w tabeli 3 proszków tlenku glinu. Proszki o niewielkich współczynnikach agre-

Na rys. 4 przedstawiono te wymagania w postaci obszaru na wykresie zakładającym logarytmiczno-normalny rozkład wielkości aglomeratów, z uwzględnieniem zdolności rozdzielczej urządzenia pomiarowego, którym może być mikroskop świetlny lub licznik Coultera. Dla większości zastosowań np. obudowy diod mocy i tyrystorów kilkugodzinne mielenie wystarcza aby proszek tlenku glinu nadawał się do przygotowania gęstwy bądź to do suszenia rozpyłowego bądź do odlewania. Dobrze przygotowany granulak lub gęstwa oraz temperatura wypalania powyżej 1970 K zapewniają uzyskanie 96-99% gęstości teoretycznej nawet przy zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powyżej 97%. Dla zastosowań jednakże, gdzie wymagana jest bardzo wysoka wytrzymałość bądź gęstość bliska teoretycznej, bądź też wysoka gładkość powierzchni, nawet długotrwałe mielenie nie da oczekiwanych efektów. Agregaty i aglomeraty są tworam, których mikroporowatości nie da się usunąć ani ciśnieniem prasowania a czasem nawet długotrwałym wypalaniem.

Badania HABERKI [2] nad prosz-



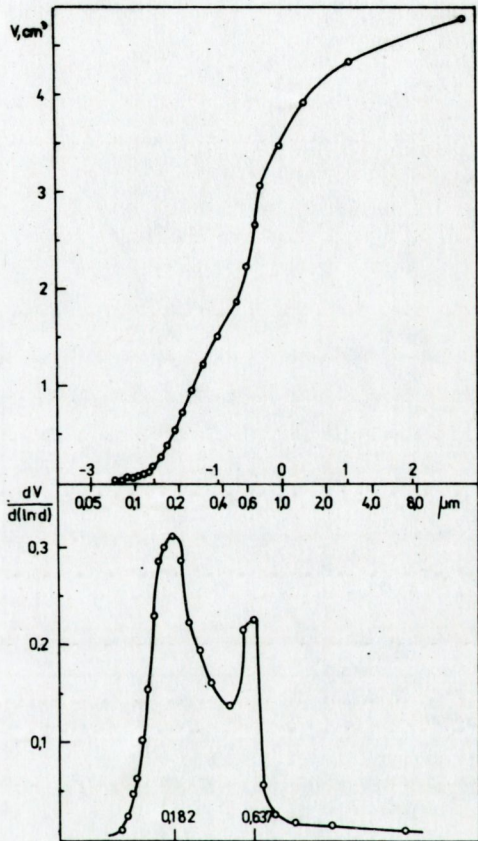
Rys. 5a/ Krzywa całkowita i różniczkowa rozkładu wielkości porów d[6]. Proszek A-25 / tabela 3/. Porozymetr rtęciowy CARLO ERBA 2000. Wykorzystano zależność WASHBURNA:

$p = -4 \gamma \cos \theta / d$   
 gdzie:  $\gamma$  - napięcie powierzchniowe rtęci,  
 $\theta$  - kąt zwilżania tlenku glinu przez rtęć.

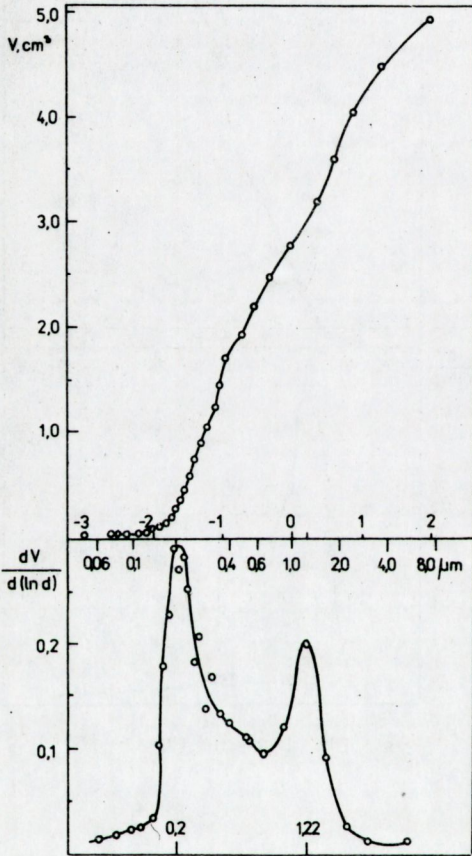
W obliczeniach przyjęto:

$-\gamma = 4,85 \times 10^{-5} \text{ N} \times \text{m}^{-1}$

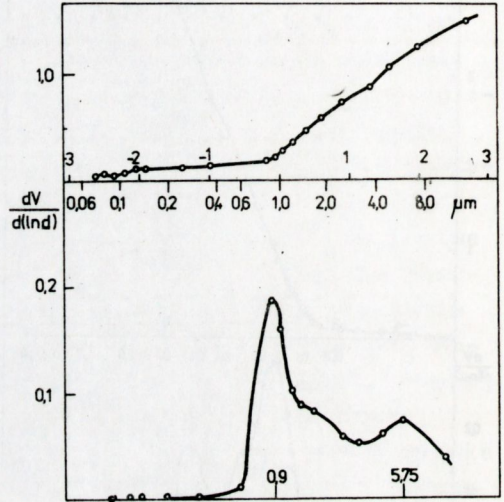
$-\theta = 140^\circ [2]$



Rys. 5b/ Proszek A-15 [6]



Rys. 5c/ Proszek S [6]



Rys. 5d/ Proszek J [6]

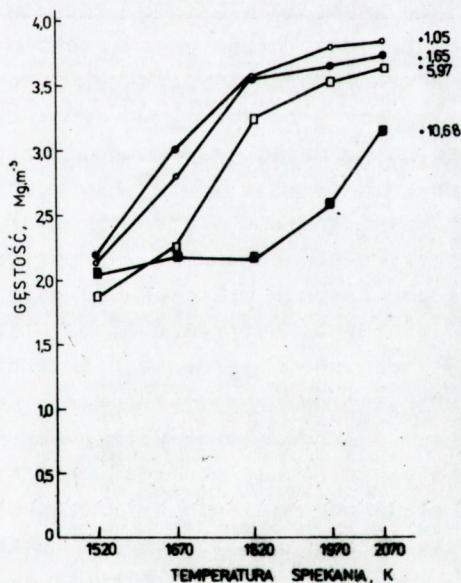
gacji<sup>x/</sup>, gdzie różnice w wielkości porów wewnątrz- i międzyaglomeratowych są niewielkie /rys. 5a i b/ łatwo się odkształcają w trakcie prasowania /patrz następny rozdział/ i lepiej zagęszczają przy spiekaniu. Z kolei proszki o większym stopniu agregacji, wykazujące większą odległość pomiędzy omawianymi rodzajami porowatości /rys. 5c i d/, spiekają się znacznie gorzej. W tabeli 3 przedstawiono gęstości proszków po prasowaniu i spiekaniu bez żadnych dodatków, dla uchwycenia wyłącznego wpływu czynników mikrostrukturalnych.

Tabela 3

Gęstości proszków tlenku glinu poddawanych kolejnym zabiegom technologicznym [5]

Rodzaj proszku	Współczynnik agregacji AGF	Gęstości, Mg · m <sup>-3</sup>		
		nasypowa	po prasowaniu 300 MPa	po spieczeniu 2 godz. w 2070 K
A 25	1,07	0,306	1,970	3,86
A 15	1,65	0,304	1,923	3,73
S	5,97	6,408	1,966	3,67
J	10,68	0,920	2,222	3,15

Dodatkowo na rys. 6 przedstawiono przebieg spiekania tych tlenków.



Rys. 6. Zmiany gęstości przy spiekaniu wyprasek proszków tlenku glinu /tabela 3/. Przy krzywych podano wartości współczynników agregacji dla proszków wyjściowych

<sup>x/</sup> Współczynnik agregacji określono jako stosunek powierzchni właściwej wyliczonej z rentgenowskiej wielkości krystalitów  $S^{XRD}$ , do powierzchni właściwej wyznaczonej metodą BET,  $S^{BET}$ .

$$\text{Stąd } AGF = S^{XRD} / S^{BET}.$$

Wpływ aglomeratowej mikrostruktury proszku na spiekanie  $ZrO_2$  /6,5% mol  $\cdot Y_2O_3$ / demonstrował RHODES [7] usuwając aglomeraty przez ultrawierowanie w silnie zakwaszonej zawieszynie wodnej. Wysuszony po odwirowaniu proszek miał gęstość 74% co odpowiada teoretycznej gęstości 74,05% przy wypełnieniu przestrzeni jednakowymi kulami. Proszek ten spiekał się do gęstości teoretycznej już w 1570 K podczas gdy zwykły proszek, prasowany ciśnieniem 483 MPa osiągał w tej temperaturze tylko 90% gęstości. Autor ten stwierdził również, że przy przygotowaniu gęstwy  $ZrO_2/Y_2O_3/ - H_2O-HCl$  maksimum deflokulacji występuje przy wartości pH równej 1,2. Wpływ niskiej wartości pH na deaglomerację, a co najważniejsze na korzystny rozwój mikrostruktury, znalazł również potwierdzenie w pracy KIMURY i tow. [8], którzy badali z kolei spiekanie bardzo czystego tlenku glinu. Autorzy ci odlewali kształtki do spiekania z gęstw wodnych o wartościach pH od 2 do 9. Zasadowa gęstwa /pH = 9/ dawała aglomeraty 3,6 razy większe od gęstwy o pH = 2. Również pory wewnątrzaglomeratowe dla kwaśnej gęstwy były dwukrotnie mniejsze niż w przypadku gęstwy zasadowej. Ceramika odlewana z kwaśnej gęstwy spiekała się szybciej /98% gęstości w 1780 K po 10 min./, w porównaniu do 180 minut, w przypadku gęstwy zasadowej i miała mikrostrukturę określoną przez ziarna o wielkościach ok. 2  $\mu m$  ze sporadycznym występowaniem kolumnowych ziaren o długości do 10  $\mu m$ . Ceramika odlewana z gęstwy zasadowej wykazywała znacznie mniej korzystną mikrostrukturę ze znacznie większymi ziarnami.

Inny rodzaj negatywnych efektów wynikających z obecności aglomeratów w prasowanych i spiekanych proszkach przedstawił LANGE i tow. [9-11], dla proszków  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Stwierdzono, że aglomeraty o niższej gęstości pozornej niż osnowa, powodują powstawanie obwodowych mikroszczelin na granic; rozdziału aglomerat-osnowa. W sytuacji odwrotnej tzn. kiedy gęstość pozorna aglomeratu jest wyższa od gęstości osnowy, spiekająca się osnowa może przemieszczać aglomerat, co również powoduje powstawanie mikropęknięć osłabiających, podobnie jak mikroszczeliny obwodowe, wytrzymałość materiału.

Przytoczone obserwacje potwierdzają generalnie niekorzystny wpływ agregacji i aglomeracji krystalitów proszku na mikrostrukturę ceramiki, która określa praktycznie wszystkie parametry użytkowe. Stąd też wytwarzanie niezaglomerowanych proszków metodami chemicznymi, czy też efektywne mielenie na początku procesu technologicznego są niezwykle istotne dla powodzenia zabiegów technologicznych mających na celu uzyskanie zwartej mikrostruktury z małymi ziarnami o wąskim przedziale ich wielkości.

Z przedstawionego na rys. 2 schematu produkcji ceramiki wynika, że podstawową operacją przed formowaniem jest suszenie rozpyłowe, które jak wspomniano wyżej ujednorodnia materiał i ułatwia jego transport w różnego rodzaju urządzeniach podających i dozujących.

Niezależnie od rodzaju wytwarzanej ceramiki zestawianie i mieszanie surowców wyjściowych odbywa się w procesie mielenia na mokro w wodzie lub upłynniaczach organicznych takich jak alkohol etylowy, trójchloroetylen, toluen, aceton i inne.

W przypadku ceramiki elektronicznej o zawartości tlenku glinu powyżej 96%, dodaje się bądź to wyłącznie inhibitory wzrostu ziaren /0,2 - 0,4% MgO/ bądź też niewielkie ilości dodatków ułatwiających spiekanie poprzez fazę ciekłą, ale nie pogarszających istotnie własności mechanicznych i dielektrycznych /serpentyt, kaolinit, talk, fluorki/. Naturalnie, wprowadzając dodatki w postaci rozpuszczalnych związków, znacznie zwiększamy szanse ich jednorodnego rozprowadzenia w masie ceramicznej.

Nie zawsze jest to możliwe i wtedy wprowadza się dodatki w postaci proszków. Przy mieleniu bardzo drobnych proszków /wielkość kryształitów w aglomeratach  $< 0,1 \mu\text{m}$ / niezwykle ważnym zagadnieniem jest wprowadzenie odpowiednich deflokulantów dla zachowania stabilności zawiesiny tzn. przeciwdziałania ponownej aglomeracji proszku i sedymentacji. Dla zawiesin wodnych powszechnie stosowanym deflokulantem jest poliakrylan amonowy /nazwa handlowa Dispex/. Dalej, do zawiesiny wprowadza się spoiwo i plastyfikator. Spoiwa mają na celu ponowne związanie kryształitów i agregatów w granulę o kształcie sferycznym a następnie ułatwić sklejanie granul w procesie prasowania tak, aby wypraska była dostatecznie silna mechanicznie dla wytrzymania bez uszkodzeń następnych operacji, takich jak obróbka kształtowa /jeżeli jest stosowana jak np. w produkcji izolatorów świec zapłonowych/ czy też transportu do pieca do wypalania biskwitowego bądź końcowego. Praktyka technologii ceramicznej wprowadziła wielką liczbę związków, które są stosowane jako spoiwa. Obecnie jednym z najbardziej popularnych spoiw jest polialkohol winylowy przy zawiesinach zarówno wodnych jak i niewodnych. Przy toluenie optymalne jest stosowanie polibutyralu winylowego itd. W operacjach granulowania proszku proces suszenia doprowadza do utwardzenia mostków spoiwowych pomiędzy kryształitami czy agregatami. Jest to zjawisko niekorzystne bo granule powinny być na tyle plastyczne, aby pod ciśnieniem odkształcać się i dobrze wypełniać przestrzeń. Niewielki dodatek substancji uplastyczniających /plastyfikatorów/ takich jak gliceryna, glikol polietylenowy, ftalan dwuoktylu i innych zachowuje plastyczność spoiwa po wysuszeniu i ułatwia dalsze operacje technologiczne.

Ilości i rodzaje mineralizatorów oraz spoiw, deflokulantów i plastyfikatorów dla danego rodzaju ceramiki stanowią własność przemysłową. Dla ceramiki z tlenku o zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 96\%$  gęstwa wodna przygotowana do suszenia rozpyłowego zawiera masy suchej ok. 66% wag., spoiwa /np. polialkoholu winylowego/ 2,3% co powoduje, że jej gęstość wynosi ok.  $2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Lejność takiej masy oznaczona przez wpływ z kubka Forda

wynosi 17,5s a pH 8,7. Suszenie rozpyłowe /np. suszarka NIRO-ATOMIZER, średnica dyszy 3 mm/ przeprowadza się przy temperaturach: na wejściu 548-563K, na wyjściu 388-418K, przy ciśnieniu podawania masy 0,15-0,24 MPa i ciśnieniu powietrza do 0,13 MPa. Tak otrzymany granulát ma gęstość nasypową  $0,98 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  przy wilgotności 0,3-0,7%. Skład granulometryczny przedstawia się następująco /w procentach/:

> 400 $\mu\text{m}$	3
400 - 300	12,5
300 - 200	10,4
200 - 100	27,6
100 - 63	44
< 63 $\mu\text{m}$	2,5

Optymalny do prasowania jest przedział wielkości granul 100-200  $\mu\text{m}$ .

## II.2. Formowanie ciśnieniowe i odlewanie

### II.2.1. Prasowanie pod ciśnieniem.

W technologii ceramiki szeroko pojętej, formowanie ciśnieniowe /prasowanie jednoosiowe/ jest najbardziej wydajną i pod względem tonażu pierwszą przed innymi metodą zagęszczania i nadawania kształtu. Przez prasowanie można formować kształtki o objętości od ułamka milimetra sześciennego do ułamka metra sześciennego. Druga pod względem masowości produktu metoda formowania, mianowicie odlewanie wtryskowe, posiada znaczne ograniczenia co do objętości formowanego kształtu ze względu na trudności w odprowadzeniu znacznej ilości spoiwa bez szkody dla zwartości mikrostruktury wyrobu. Inne metody formowania ciśnieniowego mianowicie prasowanie izostatyczne na zimno i na gorąco, ze względu na stopień komplikacji technicznych, przynajmniej przy obecnym stanie techniki, mogą być stosowane jedynie do produkcji wyrobów specjalnych. Jest rzeczą zastanawiającą, że ta ważna operacja technologiczna nie doczekała się do dzisiaj teorii dostatecznie ogólnej dla przewidywania gęstości końcowej wypraski przy założonych warunkach prasowania i rodzaju proszku. Problem ten jest trudny z wielu powodów, a przede wszystkim, ze względu na omówioną wyżej naturę proszku podlegającego zagęszczaniu ciśnieniowemu. Jest ona charakteryzowana takimi pojęciami jak krystalit, agregat, aglomerat, granula czy ziarno. Poza krystalitem, który jest mikromonokrystalitem, każdy z powyższych tworów ma złożoną budowę wewnętrzną.

Przy pasowaniu proszku, oddziaływanie tych tworów na siebie jest określone przez powierzchniowy ładunek elektrostatyczny, siły Van der Waalsa, siły kapilarne związane z obecnością cieczy, czy też generalnie substancji uplastyczniającej. Wewnątrz aglomeratu, krystality mogą być połączone mostkami stałymi tworząc agregaty co jest spowodowane zwykle obróbką termiczną prekursora /rozkładem termicznym/



i postępującym spiekaniem przy kalcynacji. Mielenie proszku przed granulacją rozбивa aglomeraty, ale praktycznie pozostawia nienaruszone agregaty, które w czasie prasowania zachowują się jak sztywna konstrukcja przestrzenna, przemieszczająca się w obszarze zagęszczanym bez istotnych uszkodzeń. Z tego też względu rozkład naprężeń pomiędzy krystalitami, jak również rozkład wytrzymałości aglomeratów, jest niezwykle trudny do określenia. Trudności w konstruowaniu ogólniejszej teorii z jednej strony, a z drugiej technologiczne znaczenie omawianego procesu, spowodowały konieczność podejścia empirycznego, dającego użyteczne, w ściśle określonych warunkach prasowania i dla danego rodzaju proszku, równania opisujące gęstość proszku w funkcji ciśnienia. Równań tych istnieje kilkanaście, nie zawierają one jednak żadnego odniesienia do stanu wyjściowego proszku, lub innymi słowy do tych własności, które określają mikrostrukturę proszku. Podobnie w modelach mechaniki prasowania, analizujących ważne dla praktyki technologicznej czynniki, takie jak tarcie, geometria formy i sposób przykładania się, stan proszku wyjściowego uwzględniany jest w postaci stałych doświadczalnych jak współczynnik płynności czy prasowalności [12-15] nie interpretowanych w kategoriach mikrostruktury proszku. Współczynnik "podatności na sprasowanie" wprowadził GAŚSIÓREK [13] badając procesy jednoosiowego prasowania proszków ferrytowych. Współczynnik ten jest określony równaniem:

$$\bar{\rho}_w = \rho_{wn} \left( \frac{1}{P_z} \right)^\alpha \quad /1/$$

gdzie:  $\bar{\rho}_w$  - jest średnią gęstością względną wypraski,  
 $\rho_{wn}$  - względną gęstością nasypową,  
 $P_z$  - ciśnieniem panującym w połowie wysokości H wypraski o średnicy D.

$$P_z = P_c \frac{H}{2D} \quad /2/$$

gdzie z kolei  $P_c$  jest ciśnieniem przykładowym do górnego stempla formy,  $\eta$  jest współczynnikiem poślizgu proszku względem ścian matrycy.

Współczynnik  $\alpha$  można wyznaczyć dokonując dwóch pomiarów gęstości względnej  $\rho_{w1}$  i  $\rho_{w2}$  odpowiednio przy dwóch ciśnieniach prasowania  $P_{c1}$  i  $P_{c2}$ . Po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się zależność:

$$\alpha = \frac{|\lg \rho_{w1}| - |\lg \rho_{w2}|}{\lg P_{c1} - \lg P_{c2}} \quad /3/$$

Podobnie wyznaczyć można współczynnik  $\eta$  z zależności

$$\eta = \frac{19P_{c2} - 19P_{c1}}{\frac{H_1 - H_2}{2D}} \quad /4/$$

Naturalnie, określanie tych współczynników ma sens jedynie w przypadku słuszności równania /1/ w całym zakresie ciśnień  $p_z$  lub innymi słowy przy założeniu, że natura proszku nie ulega zmianie pod działaniem ciśnienia zewnętrznego. W znacznej ilości przypadków warunek ten nie jest jednak spełniony ze względu na agregatowo-aglomeratową mikrostrukturę proszków. NIESZ, BENNET i SNYDER [16] oraz wielu innych [17-21,2] stwierdzili charakterystyczne załamanie się prostoliniowej, w przybliżeniu, zależności pomiędzy gęstością wypraski a logarytmem ciśnienia prasowania /rys. 7/. Generalnie, załamanie to jest związane ze zmianą mechanizmów wypełniania przestrzeni. W zakresie niskich ciśnień mamy do czynienia z przegrupowaniem agregatów i aglomeratów bez niszczenia ich spójności wewnętrznej przy wyższych ciśnieniach następuje łamanie mostków spoiwowych pomiędzy krystalitami /agregatami, deformacja kształtów aglomeratów i ich fragmentacja. COOPER i EATON [22] sformułowali statystyczny model zagęszczania proszku przy prasowaniu, uwzględniający różne, niezależne mechanizmy wypełniania przestrzeni. Założyli oni, że w pierwszym etapie wypełnianie dużych porów odbywa się przez przemieszczanie cząstek, których wielkości są porównywalne z wielkością porów drogą poślizgu po sobie. Drugi i dalsze etapy wymagają zapełnienia pustek znacznie mniejszych od cząstek proszku, a więc muszą uwzględniać fragmentację i odkształcenie plastyczne cząstek. Model zakłada dowolną ilość niezależnych etapów, jednakże z dopasowania danych doświadczalnych do krzywej modelowej łączącej objętość względną  $V^*$  =  $(V_0 - V_p)/(V_0 - V_\infty)$  z ciśnieniem prasowania  $p$ :

$$V^* = \sum_{i=1}^n a_i \exp [-k_i/p]; \quad i = 1 \dots n \quad /5/$$

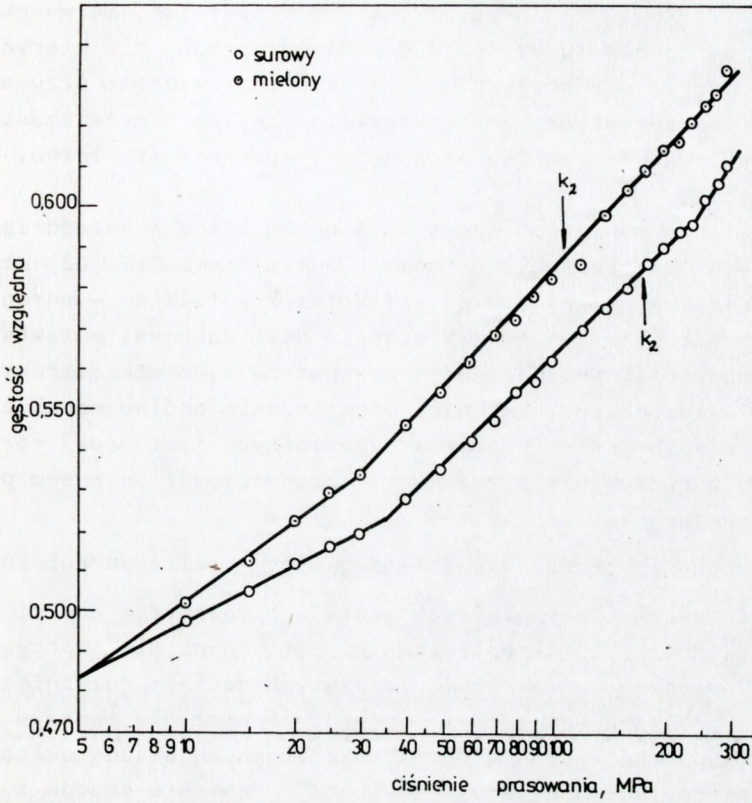
gdzie:  $V_0$  - objętość przy ciśnieniu  $p = 0$ ,  $V_p$  objętość przy ciśnieniu  $p$ ,

$V_\infty$  -  $\lim V_p$ ,  $a_i$ ,  $k_i$  - stałe, wynika, że zgodność  $p \rightarrow \infty$  osiąga się już dla procesu dwuetapowego /rys. 8/.

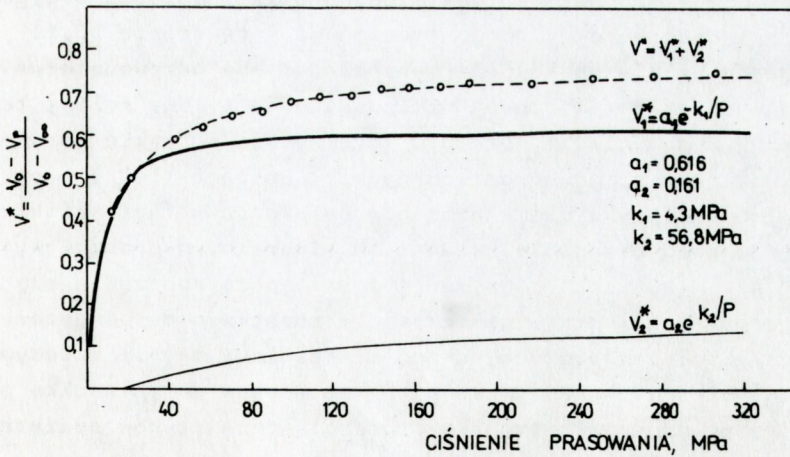
W pracy [5] usiłowano powiązać parametry powyższego równania zagęszczania ( $a_i$ ,  $k_i$ ) z parametrami mikrostruktury proszku, jednakże nie znaleziono przekonujących korelacji. Fakt rozdzielenia, w modelu COOPERA-EATONA, procesu zagęszczania na część nisko- i wysokociśnieniową /rys. 8/ pozwolił jednakże na wyliczenie prac zagęszczania związanych z tymi etapami

$$\text{/Praca } W = - \int_{V_0}^{V_p} p dV = \int_0^{p_{\max}} V_p dp).$$

Praca niskociśnieniowa  $W_1$  wyznaczona jest przez parametry  $a_1$ ,  $k_1$ , praca wysokociśnieniowa  $W_2$  wyznaczona jest przez parametry  $a_2$  i  $k_2$ . Badając zależność różnych gęstości proszków tlenku glinu /nasypową, przy prasowaniu i przy spiekaniu/ od stosunku prac zagęszczania



Rys. 7. Zależność gęstości wypraski od ciśnienia prasowania dla zaglomerowanego proszku tlenku glinu [21]



Rys. 8. Przykład weryfikacji równania /5/ dla tlenku glinu [5]

$W_1/a_1, k_1/W_2/a_2, k_2/$ , /rys. 9/, można stwierdzić, że wysokie gęstości przy spiekaniu uzyskuje się dla proszków, dla których  $W_1 > W_2$ . Tak więc proszki, dla których gros efektu zagęszczenia przy prasowaniu osiąga się poprzez mechanizm niskociśnieniowy /przemieszczanie aglomeratów o niskim współczynniku agregacji/, spiekają się łatwo, do wysokich gęstości.

Interpretację wyników prasowania tlenków glinu w kategoriach modelu COOPERA-EATONA prowadzili również GUHA i CHAKLADER [23] stwierdzając zależność sumy  $/a_1 + a_2/$  od wielkości krystalitów - agregatów oznaczanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, w zakresie ich wielkości powyżej 1  $\mu\text{m}$ . Korelacji parametrów  $k_1$  z mikrostrukturą proszków nie znaleziono. Tak więc dostatecznie ogólny model procesu prasowania ciśnieniowego proszków ceramicznych jest nadal sprawą otwartą, co w niczym nie przeszkadza technologom z sukcesem przeprowadzać tę operację.

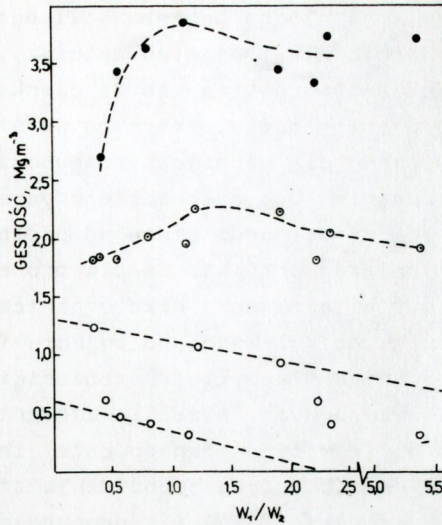
#### II.2.2. Formowanie przez odlewanie z gęstwy - folie ceramiczne.

Technologia folii ceramicznych została wprowadzona pod ciśnieniem potrzeb elektroniki i mikroelektroniki. Stosowana dla tworzyw kondensatorowych od początku lat sześćdziesiątych została rozwinięta na wielką skalę w latach siedemdziesiątych, również dla tworzyw na bazie tlenku glinu, w zastosowaniu do wielowarstwowych obudów układów scalonych najpierw typu DIL /dual-in-line/, a obecnie obudów typu CC /chip carrier/.

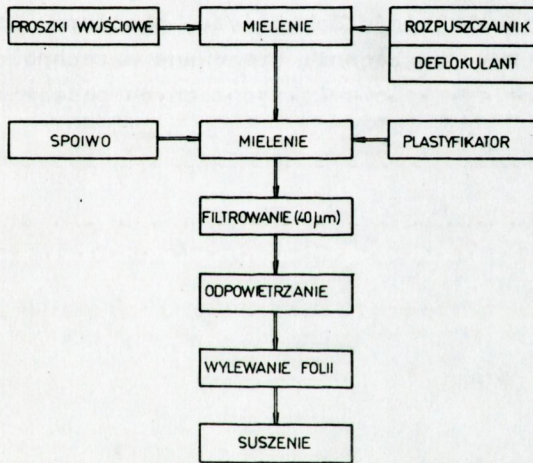
Nie ulega wątpliwości, że technologia folii ceramicznych, a szczególnie folii opartych na rozpuszczalnikach organicznych, jest technicznie najtrudniejsza ze wszystkich przedstawionych na rys. 2 /ze względu na swoją specyfikę nie została tam przedstawiona/.

Schemat technologii folii ceramicznej na bazie tlenku glinu przedstawia rys. 10 i schemat ten jest ideowo bliski opisowi przygotowania proszku do suszenia rozpyłowego omówionego w rozdziale II.1.

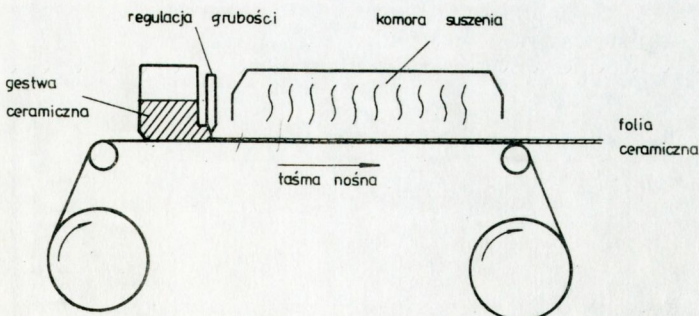
Ze względu na konieczność utrzymania dobrej przewodności elektrycznej ścieżek metalicznych nakładanych na surową folię, temperatura wypalania ceramiki nie może być zbyt wysoka i zwykle wprowadza się do proszku tlenku glinu sproszkowane szkliwo bądź tlenki tworzące niskotopliwe eutektyki dla ułatwienia spiekania w fazie ciekłej. Dla jednorodnego rozprowadzenia składników mineralnych proszki wyjściowe granuluje się w suszarce rozpyłowej a następnie sporządza się gęstwę na bazie rozpuszczalnika organicznego z dodatkiem dyspergatora /deflokulanta/ i plastyfikatora, drogą mieszania w młynie kulowym. Gęstwa z młyna przechodzi przez sito wibracyjne do zbiornika próżniowego z mieszadłem śmigłowym, dla usunięcia pęcherzyków powietrza i par rozpuszczalnika, a dalej jest przelewana do zbiornika z regulowaną szczeliną wpływową /system doctor blade/ skąd jest podawana na ruchomą taśmę jak to przedstawiono na rys. 11.



Rys. 9. Zależność gęstości nasypowej, przy prasowaniu i spiekaniu dla różnych proszków tlenku glinu [5], od stosunku prac zagęszczania  $W_1/W_2$



Rys. 10. Schemat technologii folii ceramicznej z tlenku glinu



Rys. 11. Schemat działania pasa do odlewania folii

Taśma jest wykonana ze specjalnego papieru silikonowego - starsze wersje technologiczne stosowały trójoctan celulozy.

Wypływająca przez szczelinę gęstwa tworzy cienką /0,2-0,8 mm/ warstwę na przesuwającej się taśmie, która to warstwa poddawana jest łagodniejszej obróbce termicznej dla usunięcia rozpuszczalnika. Na końcu taśmy rozpuszczalnik powinien być całkowicie odparowany; elastyczna i mocna mechanicznie folia jest oddzielana od podłoża, zwijana na bębny i przechodzi do dalszej obróbki. Całość procesu wytwarzania folii ceramicznej na bazie rozpuszczalnika organicznego, począwszy od zasypania granulatu do młyna kulowego, do zdjęcia folii z pasa, musi być prowadzona z zachowaniem niezwyklej ostrożności, w warunkach przeciwwybuchowych i przeciwzapalnych. Wszelkie zabezpieczenia tego rodzaju wymagają wysokiego poziomu technicznego całej instalacji a więc, jak wspomniano wyżej, jest to proces technicznie trudny do realizacji. Również w tym przypadku rodzaje, ilości i proporcje składników mineralnych, spoiw dyspergatorów, plastyfikatorów i rozpuszczalników stanowią własność przemysłową. W klasycznej już dzisiaj pracy na temat wytwarzania folii ceramicznej z tlenku glinu [24], podano szczegółowe proporcje dla zilustrowania omówionych wyżej problemów /tabela 4/. Substancje organiczne powszechnie stosowane w technologii folii ceramicznej wytwarzanej dla celów elektronicznych zestawiono w tabeli 5.

Materiały, ich proporcje, własności i funkcje w technologii folii ceramicznej z tlenku glinu przeznaczanej na płytki podłożowe 24, 25

Etap procesu	Materiał	Własności	Funkcje	Części wagowe
Pierwszy etap mielenia, 24 godz.	Proszek tlenku glinu	Zanieczyszczenia /w ppm/: Si300, Ca100, Na600, Mg300, Ba50, Ti50 Maksimum rozkładu ziarnowego: 0,1-0,6 µm Powierzchnia właściwa 3,91 m <sup>2</sup> /g wg analizy geometrycznej ziaren obserwowanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym oraz 12,4 m <sup>2</sup> /g metodą BET	Materiał podstawowy	100,0
Tlenek magnezu	Tlenek magnezu		Inhibitor wzrostu ziarn	0,25
Olej ryby Brevooortia Tyranus	Olej ryby Brevooortia Tyranus	Zawiera estry glicerynowe kwasów tłuszczowych, 76% grup kwasowych stanowią oleiniany, linoleiniany itp.	Deflokulant - dyspergator /adsorpcja na powierzchni agregatów Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cząsteczek nie-nasyconych poli-estrow - od-pychanie się ładunku powierzchniowego	1,7
Trójchloroetylen	Trójchloroetylen		Rozpuszczal.	39,0
Alkohol etylowy	Alkohol etylowy		Rozpuszczal.	15,0
Drugi etap mielenia, 24 godz. wprowadzenie dalszych dodatków	Butyral poliwinylowy Glikol polietylenowy Etan oktylu	Ciężar cząsteczkowy 32000.	Spoiwo Plastyfikator Plastyfikator	4,0 3,6

## Rodzaj i funkcja substancji organicznych stosowanych w technologii folii ceramicznych dla elektroniki [26]

Rozpuszczalniki	Dyspergatory - deflokulanty	Spoiwa	Plastyfikatory
Trójchloroetylen	Olej rybi	Acetal celulozy	Glikol polietylenowy
Spirytus etylowy	Oktadecylamina	Sole kwasu poliakrylowego	Ftalan dwubutylowy
Acetal etylowy	Monooleimian glicerynowy	Polialkohol winylowy	Ftalan dwuoktylowy
Toluen	Trójoleinian glicerynowy	Polibutyral winylowy	Izobutyran sacharozo-acetalowy
Aceton	-	Poliacetal winylowy	Gliceryna

II.3. Spiekanie konwencjonalne i ciśnieniowe

## II.3.1. Spiekanie w fazie stałej

Spiekanie jest ostatecznym testem potwierdzającym prawidłowość lub zaniedbania wcześniejszych etapów technologicznych produkcji ceramiki.

W procesie spiekania, zbiór ziarn proszku /kryształitów i agregatów/ zagęszczony wstępnie ciśnieniem zewnętrznym lub siłami kapilarnymi dodatków ciekłych wiąże się, w temperaturze niższej od temperatury topienia całego układu, w zwarty polikryształ, poprzez eliminację pustych przestrzeni między ziarnowych.

Poza ceramikę wytwarzaną dla celów izolacji cieplnej i filtracji mediów ciekłych, a więc o dużej porowatości i specyficznych rozkładach rodzaju i wielkości porów, w większości zastosowań potrzebna jest zwarta, bezporowata ceramika o wąskim rozkładzie wielkości ziarn. Osiągnięcie tego stanu jest jednym z najważniejszych zadań technologii ceramiki i jednocześnie zadaniem najtrudniejszym ponieważ eliminacja pustych przestrzeni międzyziarnowych odbywa się poprzez kilka złożonych mechanizmów transportu masy, przy czym siłą napędową jest, zmniejszenie energii swobodnej układu.

Identyfikacja tych mechanizmów ma długą historię i jest związana z prostym geometrycznym modelem spiekania dwóch kulistych ziarn, których środki, w wyniku przenoszenia masy różnymi drogami /mechanizmami/ zbliżają się do siebie, w wyniku czego obserwujemy łatwo mieszalny, makroskopowy skurcz. Kinetyka tego skurczu, wyrażona przez parametry mikroskopowe układu i potwierdzona przez doświadczenie, stanowi o sukcesie modelu zakładającego różne mechanizmy na różnych etapach spiekania. Obok tego modelu, czy raczej tych modeli, konstruowano modele



oparte o prawa reologii, wiążące istniejące w układzie naprężenia z szybkością deformacji. Siłą napędową procesu są naprężenia wynikające z pojawienia się w wysokiej temperaturze sił kapilarnych na styku ziarn. Modele te, rozwijane w Związku Radzieckim i w Anglii, nie poddawały analizie zjawisk zachodzących w mikroskali stąd też musiały operować, trudnym w interpretacji, efektywnym współczynnikiem lepkości dla ciała stałego. Oczywiście, rozwój teorii doprowadził w końcu do powiązań makroskopowych współczynników lepkości z modeli reologicznych, z parametrami strukturalnymi występującymi w dyfuzyjnych modelach geometrycznych.

Na rys. 12 przedstawiono podstawowe parametry modelu geometrycznego z zaznaczeniem różnych mechanizmów transportu masy. Dla tego modelu podstawowym równaniem jest zależność względnego promienia szyjki  $x/R$  od czasu  $t$ , spiekania izotermicznego [26]:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{AD \gamma a^3 t}{R^m kT} \quad /6/$$

Gdzie  $n$ ,  $m$ ,  $A$  - stałe charakterystyczne dla danego mechanizmu transportu masy,  $\gamma$  - napięcie powierzchniowe,  $D$  - współczynnik dyfuzji,  $a$  - odległość międzycząsteczkowa,  $k$  - stała Boltzmann,  $T$  - temperatura.

Wielkość wykładników potęgowych  $n$  i  $m$  lub potęga w jakiej występuje czas, informują jaki mechanizm transportu przeważa na danym etapie procesu spiekania. I tak dla mechanizmu:

- dyfuzji powierzchniowej (1)  $n = 7$ ,  $m = 3$ ,  $x \approx t^{1/7}$
- dyfuzji objętościowej (2)  $n = 5$ ,  $m = 2$ ,  $x \approx t^{1/5}$
- odparowania i kondensacji (3)  $n = 3$ ,  $m = 2$ ,  $x \approx t^{1/3}$
- dyfuzji wzdłuż granic ziarn (4)  $n = 6$ ,  $m = 2$ ,  $x \approx t^{1/6}$

Dla weryfikacji zależności (6) łatwiej posługiwać się makroskopowym skurczem spiekanej wypraski.

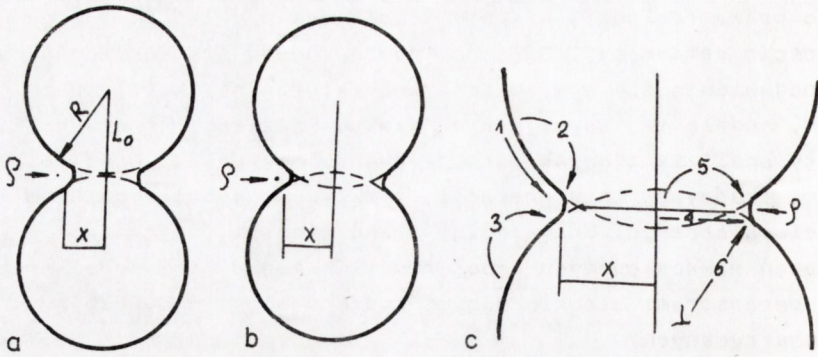
Na przykład, dla mechanizmu dyfuzji objętościowej /rys. 12b/ i założeniu, że:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{x}{2R} \frac{dx}{dt}, \text{ otrzymujemy zależność:}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left[ \frac{20 \gamma a^3 D}{\sqrt{2} R^3 \cdot kT} \right]^{2/5} t^{2/5} \quad /7/$$

wielokrotnie potwierdzoną w eksperymentach, szczególnie dotyczących spiekania tlenku glinu [27].

Naturalnie, dyfuzyjne modele geometryczne /bardzo poglądowe zresztą/ nie brały pod uwagę wielu zjawisk zachodzących w spiekaniu układów rzeczywistych, takich np. jak przegrupowanie ziarn [28] i generowanie naprężeń w procesie spiekania proszków o wysokim stopniu dyspersji [29]. Znaczenie tego problemu w ostatnich latach gwałtownie wzrasta ze względu na spiekanie proszków o niewielkiej dyfuzyjności /SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN itd/.

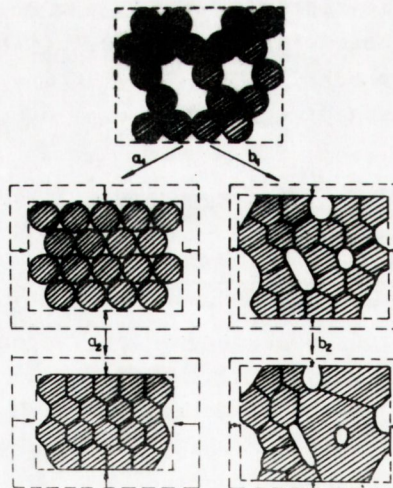


Rys. 12. Geometryczny model procesu spiekania z ilustracją podstawowych mechanizmów transportu masy:

a/ bez zmiany odległości pomiędzy środkami kul  $\varphi = 0,5x^2/R$ ,  
 b/ ze zmniejszeniem się odległości pomiędzy środkami kul:  
 $\varphi = 0,25x^2/R$ ,

c/ drogi przenoszenia masy:

- 1 - dyfuzja powierzchniowa
- 2 - dyfuzja objętościowa z powierzchni ziaren do powierzchni szyjki
- 3 - odparowanie i kondensacja
- 4 - dyfuzja wzdłuż granicy ziaren do szyjki
- 5 - dyfuzja objętościowa od granicy ziaren do szyjki
- 6 - dyfuzja do dyslokacji i innych defektów wewnętrznych do szyjki



Rys. 13. Zmiany konfiguracji granic ziaren w ostatnim stadium spiekania:

a/ korzystny rozwój mikrostruktury  
 b/ niekorzystny rozwój mikrostruktury

Ostatnio LIC i PAMPUCH [30] wykazali dominującą rolę dyfuzji powierzchniowej prowadzącej do koalescencji ziarn i rozrostu porów w początkowym etapie spiekania proszków  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  i  $UO_2$  o wielkościach ziarn poniżej  $1 \mu m$ .

Dyfuzja powierzchniowa, jeżeli występuje jako przeważający mechanizm zagęszczania, daje niekorzystną mikrostrukturę spieku ze wzrostem ziarn i rozwojem porów przy ograniczonym skurczu układu. Proszek o wielkości ziarn powyżej  $1 \mu m$  spieka się poprzez dyfuzję objętościową i po granicach ziarn, dając mikrostrukturę bardziej korzystną dla dalszych etapów spiekania.

Drugi, pośredni pomiędzy początkowym a końcowym, etap spiekania, zaczyna się ze wzrostem ziarn. Puste przestrzenie między ziarnami zamieniają się w sieć prawie cylindrycznych kanałów połączonych ze sobą. Transport masy odbywa się głównie poprzez dyfuzję objętościową i po granicach ziarn i do osiągnięcia ok. 95% gęstości teoretycznej spieku rozpoczyna się przerywanie ciągłości kanałów, które są zaciskane rosnącymi powierzchniami kontaktu ziarn, stając się izolowanymi porami /rys. 13/. Rozpoczyna się ostatni etap spiekania, decydujący o uformowaniu ostatecznej mikrostruktury spieku. Warunkiem jednakże usunięcia porów w ostatnim etapie jest ich ciągły kontakt z granicami międzyziarnowymi, przez które łatwo odpływają wakancje.

Napędzany spadkiem energii swobodnej układu rozrost ziarn, powinien się więc odbywać w sposób dostatecznie powolny aby nie gubić porów nanizanych na przestrzenną sieć granic ziarnowych. Oderwanie się poru od granicy międzyziarnowej powoduje jego trwałe zamknięcie wewnątrz ziarna i eliminacja takiego poru przez dyfuzję wakancji, wymaga bardzo długich czasów spiekania.

Innym niekorzystnym dla mikrostruktury spieku zjawiskiem występującym w ostatnim etapie spiekania to nieciągły rozrost ziarn polegający na tym, że niektóre ziarna rosną do gigantycznych, w porównaniu z otoczeniem, rozmiarów. Jest to efekt bardzo niekorzystny z wielu względów, a w kryształach o symetrii nie regularnej stanowi zagrożenie dla wytrzymałości mechanicznej spieku ze względu na zwykle występującą anizotropię rozszerzalności cieplnej. Podstawowym zabiegiem zapobiegającym w znacznym stopniu zjawiskom odrywania się porów od granic ziarn i nieciągłemu rozrostowi jest wprowadzenie dodatków. Dla ceramiki z czystego tlenku glinu takim dodatkiem jest tlenek magnezu, który nie tylko hamuje rozrost ziarn ale ułatwia uzyskanie prawie teoretycznej gęstości spieku. Ze znacznej ilości wypróbowanych w spiekaniu tlenku glinu dodatków można wyróżnić jeszcze  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  i  $Ni_2O_3$ .

Tlenek niklu, podobnie jak tlenek magnezu hamuje rozrost ziarn, ale pogarsza możliwość uzyskania wysokiej gęstości końcowej. Tę gęstość łatwo uzyskać przy pomocy dodatku  $TiO_2$  niestety kosztem rozrostu

ziarn. Wreszcie krzemionka, jeden z najczęściej naturalnie niejako obecnych przy  $Al_2O_3$  dodatków /zwykle jako zanieczyszczenie/, hamuje zagęszczenie i przyspiesza rozrost ziarn,

Na rys. 13 przedstawiono korzystną i niekorzystną dla rozwoju mikrostruktury spieku ewolucję porów i granic międzymiarnowych.

Badając kinetykę spiekania tlenku glinu z 0,25% dodatkiem  $MgO$ , BRUCH [31] zauważył, że pozorne energie aktywacji dla procesów wzrostu gęstości, zmniejszenia porowatości i procesu wzrostu wielkości ziarn, są jednakowe. To spostrzeżenie, pozwoliło mu na skonstruowanie empirycznej zależności pomiędzy porowatością wyjściową a osiąganymi w procesie spiekania porowatością końcową i wielkością ziarn, którą przedstawia rys. 14. Z przedstawionych zależności wynika, że zmniejszenie porowatości odbywa się kosztem wzrostu ziarn i przy porowatości początkowej 65%, osiągnięcie porowatości 1% jest możliwe przy wzroście wielkości ziarn do 20  $\mu m$ , niezależnie od zastosowanej kombinacji czasu i temperatury. Dla praktyki technologicznej zależności te mają ogromne znaczenie, zwłaszcza gdy chcemy osiągnąć bezporowatą ceramikę z małymi ziarnami. Należy również dążyć do minimalnej porowatości w próbce surowej, co osiąga się stosując bezaglomeratowy proszek oraz wysokie ciśnienie prasowania.

### II.3.2. Spiekanie z udziałem fazy ciekłej.

Spiekanie z udziałem fazy ciekłej było poprzez wieki podstawowym procesem w wytwarzaniu ceramiki. Źródłem fazy ciekłej były zanieczyszczenia surowca podstawowego lub specjalnie wprowadzone dodatki, głównie dla obniżenia temperatury spiekania. Dla efektywnego oddziaływania fazy ciekłej na proces zagęszczania przy spiekaniu muszą być spełnione przynajmniej trzy warunki: dostateczna ilość fazy ciekłej, dostateczna rozpuszczalność ziarna stałego w cieczy i całkowita zwilżalność ciała stałego przez ciecz. W kategoriach modelu przedstawionego na rys. 12a, zamiast szyjki spiekania mamy ciecz, której ujemny promień krzywizny wytwarza ciśnienie przyciskające kule do siebie. Pomiędzy kulami pozostaje mikrowarstwa cieczy, w której przy panującym ciśnieniu rozpuszcza się materiał, co z kolei powoduje zbliżanie się środków ziarn do siebie, a więc zagęszczeniu układu. Obecność dobrze zwilżającej cieczy pomiędzy ziarnami i związane z tą obecnością siły kapilarne powodują, że w pierwszym stadium spiekania występuje przegrupowanie ziarn zwiększające gęstość układu. Jeżeli ilość cieczy jest dostatecznie duża może kompletnie wypełnić puste przestrzenie. W dalszym ciągu procesu, gęstość układu wzrasta ze względu na lokalne rozpuszczanie się ziarn w miejscach styku i wytrącenie w obszarach międzymiarnowych. Ze względu na fakt, że współczynnik dyfuzji cieczy o niskiej lepkości nie zmienia się istotnie z temperaturą, proces spiekania z udziałem

fazy ciekłej jest mniej wrażliwy na temperaturę niż proces spiekania w fazie stałej. Ułatwia to w oczywisty sposób technologię spiekania, a z drugiej strony jednak zmusza do dokładnej kontroli jednorodności składu fazowego, ponieważ w przypadku zaniedbania, tworzące się lokalnie zbyt duże ilości cieczy mogą doprowadzić do deformacji wyrobu.

### II.3.3. Spiekanie ciśnieniowe.

Technika prasowania na gorąco, a więc spiekaniu w obecności ciśnienia zewnętrznego, pojawiła się niejako w sposób naturalny wywołana zarówno bezradnością techniki spiekania konwencjonalnego wobec związków o małej dyfuzyjności jak również potrzebą uzyskiwania bardzo czystych, bezporowatych spieków o niewielkich ziarnach. W ostatnich latach technika ta przeszła już na dobre z laboratoriów do przemysłu jednakże ze względu na wciąż wysoki koszt wytwarzania stosowana jest do wytwarzania ceramiki specjalnej z węglików, borków i azotków oraz tlenków o specyficznej mikrostrukturze. Wysokie koszty wytwarzania związane są z materiałami pomocniczymi i techniką prowadzenia procesu, który zawsze wydaje pojedynczy wyrób. Stosowanie techniki spiekania ciśnieniowego polega na napełnieniu formy proszkiem i ogrzewanie jej, pośrednio /indukcyjnie lub oporowo/, przy przyłożonym z zewnątrz ciśnieniu.

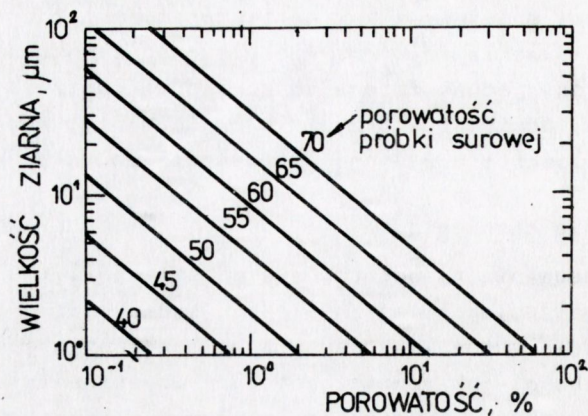
W warunkach izotermiczno-izobarycznych, obserwowanym parametrem procesu może być zmiana objętości /wysokości wypraski/ w funkcji czasu, co pozwala na stosowanie analogii z procesem pełzania dyfuzyjnego materiałów ceramicznych. Dla tego procesu, szybkość odkształcenia  $d\varepsilon/dt = \dot{\varepsilon}$  w stanie ustalonym, jest proporcjonalna do naprężenia w  $n$ -tej potęgze i współczynnika dyfuzji /której rodzaj jest istotny dla procesu/ oraz odwrotnie proporcjonalna do wielkości ziarna  $d$  spieku w  $m$ -tej potęgze:

$$\dot{\varepsilon} \approx \frac{\partial^n \sigma}{d^m} \quad /8/$$

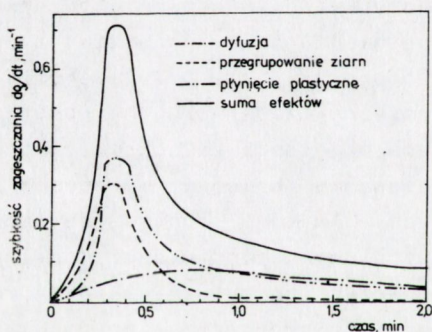
SPRIGGS i DUTTA [32] przedstawili hipotetyczny udział mechanizmów przenoszenia masy, w szybkości zagęszczania materiału przy spiekaniu ciśnieniowym /rys. 15/ oraz wartości wykładników  $n$  i  $m$  dla poszczególnych mechanizmów pełzania dyfuzyjnego, jak również rodzaje operujących współczynników dyfuzji. I tak np.:

- dla dyfuzji wakancji poprzez sieć:  $m = 2, n = 1$
- dla dyfuzji wakancji po granicach ziarn:  $m = 3, n = 1$
- dla poślizgu i wspinania dyslokacji z przewagą wspinania:  $m = 0, n = 4,5$
- dla poślizgu i wspinania dyslokacji z przewagą poślizgu:  $m = 0, n = 3$ .

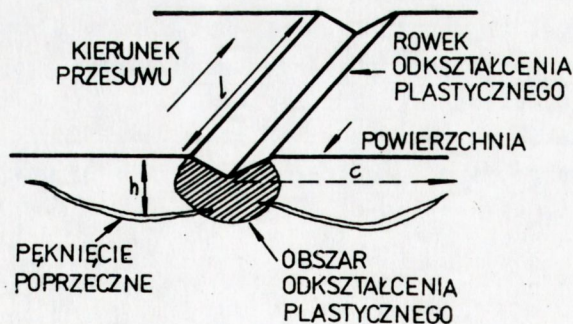
W warunkach spiekania ciśnieniowego mechanizmy te operują znacznie szybciej niż dyfuzja powierzchniowa czy przesuwanie się granic międzyziarnowych związane ze wzrostem ziarn. Stąd też w ceramice spiekanej



Rys. 14. Empiryczny diagram spiekania dla tlenku glinu z dodatkiem 0,25% wag. MgO. Na osiach odłożono parametry mikrostrukturalne spieku; linie wyznaczają ich relacje przy początkowej porowatości próbki wyjściowej, dla dowolnej kombinacji czasu i temperatury [31]



Rys. 15. Hipotetyczny udział kilku mechanizmów przenoszenia masy w krzywej prędkości zagęszczania materiału przy spiekaniu ciśnieniowym [32]



Rys. 16. Schemat powstawania uszkodzeń przypowierzchniowych ceramiki skutkiem przesuwania ziarna ściernego [33]

ciśnieniowo nie obserwuje się nieciągłego rozrostu ziarn czy też porów wewnątrzziarnowych.

Jak wspomniano wyżej, głównymi ograniczeniami tej metody są zarówno niewielka wydajność procesu jak i koszt narzędzi /głównie matrycy i stempli/, które muszą zachowywać dobre własności mechaniczne w wysokich temperaturach, czasem do 2270 K. Podstawowym materiałem do tych zastosowań jest pyrolityczny grafit, którego wytrzymałość na rozciąganie pozwala na stosowanie ciśnień do 50 MPa, a wysokie przewodnictwo elektryczne pozwala na stosowanie grzania indukcyjnego bądź oporowego. Zależnie od jakości grafitu jako materiału matrycowego oraz temperatury, proces spiekania ciśnieniowego można prowadzić w powietrzu bądź atmosferze ochronnej /przepływ azotu/. Stosowanie próżni powoduje dalszy wzrost kosztów procesu.

Jako modyfikację omawianej metody można rozważać technikę izostaticznego prasowania na gorąco, gdzie medium przenoszącym ciśnienie do próbki jest gaz. Metoda ta wymaga z kolei zamykania próbki w odpompowanym pojemniku, którego ściany stają się plastyczne w temperaturze prowadzenia procesu i oczywiście zachowują dostateczną szczelność /szkło, folie metaliczne/.

Metoda ta jest jednak bardzo droga i stosowana przede wszystkim do wytwarzania jednostkowych elementów konstrukcyjnych z ceramiki specjalnej.

#### II.4. Obróbka mechaniczna ceramiki

Obróbka mechaniczna ceramiki odbywa się zwykle w dwóch etapach, z których pierwszy związany jest z obróbką kształtową a drugi z obróbką wymiarową i gładkościową. Obróbkę kształtową stosuje się w przypadku, gdy normalny proces wytwórczy nie jest w stanie zapewnić požądane-go kształtu. Ze względu na to, że nadanie kształtu wymaga czasem usunięcia znacznej ilości materiału, obróbkę kształtową, która jest zwykle obróbką tokarską /skrawaniem/ stosuje się do materiału bądź bezpośrednio po prasowaniu /np. izolatory świec zapłonowych/ bądź po wypalaniu wstępnym na tzw. biskwit, gdzie powstanie szybek spiekania pomiędzy ziarnami, ale bez skurczu, nadaje materiałowi wytrzymałość dostateczną dla znoszenia operacji zarówno mocowania w obrabiarce jak i skrawania. Obróbka skrawaniem nadaje kształtce ceramicznej również wymiary, które po spiekaniu końcowym i kilkunastoprocentowym skurczu powinny dać wymiary w założonych tolerancjach.

Jest to zadanie bardzo trudne i z reguły wymiary biskwitu wykonuje się z pewnym nadmiarem pozostawiając osiągnięcie odpowiedniej precyzji wymiarowej obróbce szlifierskiej w drugim etapie.

Obróbka szlifierska odbywa się na materiale wypalonym o w pełni wykształconej mikrostrukturze, a więc twardym i kruchym. Oddziaływanie

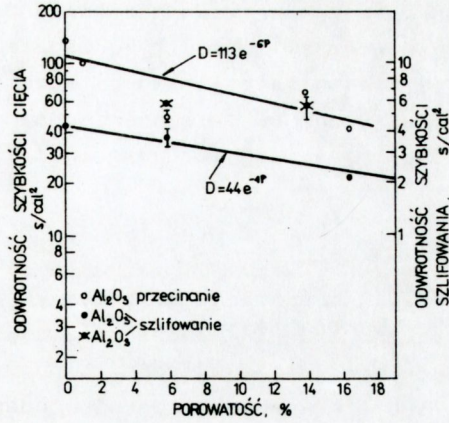
narzędzia /z reguły diamentowego/ z powierzchnią ceramiki jest bardzo złożone, chociaż ogólnie można go sprowadzić do zjawisk występujących przy przesuwaniu twardego ziarna po polikrystalicznej powierzchni. Ziarno takie pozostawia za sobą rysę pochodzącą z mikroodkształcenia plastycznego materiału obrabianego.

Na rys. 16 przedstawiono schemat powstawania uszkodzeń na powierzchni i pod powierzchnią ceramiki .kutkiem przesuwania ziarna ściernego. Dno rowka wytworzonego przez przesuwające się ziarno związane jest ze sferą odkształcenia plastycznego, od której odchodzą mikropęknięcia podpowierzchniowe. Zakrzywiają się one w kierunku powierzchni powodując odłupywanie cienkich warstewek ceramiki. Jak wykazał SWAIN [33] pęknięciom podpowierzchniowym towarzyszą pęknięcia zarówno w dnie rowka jak i poprzeczne do niego. Wpływają one istotnie na wytrzymałość ceramiki.

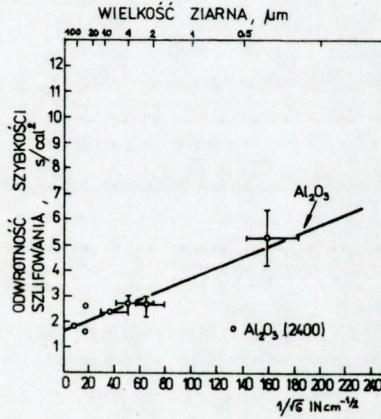
BECHER [34] badając proces obróbki ścierniej monokryształu korundu wykazał, że szlifowanie wytwarza warstwę powierzchniową silnie odkształconą plastycznie i że głębokość warstwy z pasmami poślizgu wynosiła 30  $\mu\text{m}$ . W materiale polikrystalicznym badania /przeprowadzone przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego/ obszarów przyległych do rowka wykazały obecność pasm poślizgu, które przy przecinaniu się z granicami ziarnowymi generowały pęknięcia [33]. Generalnie zauważono, że procesy obróbki ścierniej wytwarzają warstwę odkształcenia plastycznego, której głębokość maleje ze wzrostem twardości materiału, jak można zresztą oczekiwać. Istotnych spostrzeżeń dla technologii obróbki ścierniej ceramiki dokonali RICE i SPERONELLO [35]. Wprowadzając parametr trudności obróbki, który określono jako odwrotność prędkości powierzchniowego znoszenia materiału, badali jego zależność od podstawowych parametrów niskostrukturalnych takich jak porowatość i wielkość ziarn. Dla porowatości  $P$  uzyskano zależność typu  $\exp(-bp)$  /rys. 17/, identyczną jak dla zależności wytrzymałości od porowatości. Co ciekawsze, współczynniki  $b$  były bardzo bliskie wartościom uzyskiwanym w równaniu wytrzymałość-porowatość.

Jak można oczekiwać opór materiału na obróbkę /cięcie i szlifowanie/ maleje ze wzrostem porowatości. Podobną korelację z wytrzymałością materiału uzyskano dla zależności trudności obróbki od wielkości ziarna. Jak to przedstawiono na rys. 18, trudność obróbki szlifierskiej /odwrotność szybkości szlifowania/ jest proporcjonalna do odwrotności pierwiastka wielkości ziarna. Dla procesów obróbki ścierniej bardzo istotną sprawą jest wpływ środowiska, co stwierdzili WESTWOOD i tow. [36] badając wpływ wody i wyższych alkoholi na obrabialność ceramiki z tlenku glinu. Np. w środowisku alkoholu pentylowego obróbka przebiega kilkakrotnie szybciej niż w wodzie. Podobne obserwacje przedstawili GRUVER i KIRCHNER [37], którzy dodatkowo usiłowali w sposób ilościowy określić wielkość uszkodzeń powierzchni ceramiki przy



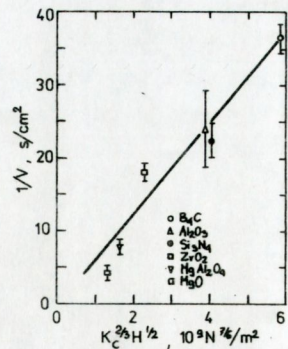


Rys. 17. Zależności pomiędzy trudnością obróbki /szlifowanie, przecinanie/ a porowatością ceramiki z tlenku glinu [35]



Rys. 18. Zależność pomiędzy trudnością obróbki przy szlifowaniu a wielkością ziarna dla ceramiki z tlenku glinu [35]

Rys. 19. Oporność na obróbkę ścierną różnych ceramik konstrukcyjnych w funkcji parametrów materiałowych twardości i odporności na pękanie [38]



szlifowaniu modelując to poprzez rysowanie powierzchni piramidą twardościomierza. Autorzy stwierdzili przy tym, że głębokość pęknięcia środkowego była co najmniej o rząd wielkości większa od głębokości rowka odkształcenia plastycznego. Zależność pomiędzy głębokością pęknięcia środkowego "c" a obciążeniem normalnym  $P_n$  piramidy podał SWAIN [33]:

$$\frac{P_n}{\operatorname{tg} \psi \cdot \pi^{3/2}} \approx K_c \cdot c^{3/2} \quad /9/$$

gdzie  $K_c$  jest krytycznym współczynnikiem intensywności naprężenia,  $\psi$  połową kąta piramidy. EVANS [38] podał ilościowy model zużycia ściernego materiału zakładając, że zużycie to odbywa się poprzez odłupywanie materiału, drogą generowania pęknięć podpowierzchniowych odchodzących od obszaru odkształcenia plastycznego po przejściu ziarna ściernego /rys. 16/. Jeżeli pęknięcie podpowierzchniowe ma długość "c" i znajduje się na głębokości "h" to szybkość znoszenia materiału V będzie proporcjonalna do iloczynu  $c \cdot h$ , a ostatecznie do:

$$V \approx c \cdot h \approx \frac{P_n^{7/6}}{K_c^{2/3} H^{1/2}} \quad /10/$$

gdzie H jest twardością materiału. Zależność tę przedstawiono na rys. 19 dla kilku podstawowych ceramicznych materiałów konstrukcyjnych począwszy od tlenku magnezu do węgla boru.

Wracając do praktycznych aspektów obróbki ścierniej należy stwierdzić, że wysoką gładkość powierzchni można uzyskać na materiale jednofazowym o niewielkich ziarnach.

### III. PODSUMOWANIE

Przedstawione powyżej zagadnienia współczesnej technologii ceramicznej dotyczą głównie ceramiki konstrukcyjnej z tlenku glinu w jej zastosowaniach elektronicznych. Zagadnienia te obejmują przede wszystkim rolę mikrostruktury proszków wyjściowych i jak widać, rola ta jest istotna zarówno we wstępnych operacjach przygotowania gęstwy do suszenia rozpyłowego czy też do odlewania folii, jak również w operacjach zagęszczania ciśnieniowego /prasowania/ i spiekania. Można więc z całą pewnością stwierdzić, że mikrostruktura proszku wyjściowego określa w znacznym stopniu mikrostrukturę spieku ceramicznego a tym samym wszystkie jego właściwości z nią związane. Dotyczy to głównie własności mechanicznych takich jak wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odporności na pęknięcie. Tak więc nie jest możliwe uzyskanie tych wszystkich właściwości tworzywa ceramicznego z materiału posiadającego wysoką czystość, a jednocześnie mikrostrukturę charakteryzowaną przez duże krystality z wysokim współczynnikiem agregacji.

Zagadnienia te dotyczą również innych materiałów ceramicznych, a w szczególności materiałów o małej dyfuzyjności takich jak węgliki

czy azotki. Nie ulega wątpliwości, że w najbliższych latach rozwiną się na wielką skalę nowe gałęzie przemysłu nieorganicznego produkującego proszki pod określone rodzaje tworzyw ceramicznych. Sytuację taką można od kilku lat zaobserwować jeżeli chodzi o proszki  $Si_3N_4$ ,  $SeN$ ,  $BN$  i  $SiC$ , których sprzedaż do naszego obszaru objęta jest ciągle jeszcze embargiem.

Wracając do ceramiki konstrukcyjnej z czystego tlenku glinu należy stwierdzić, że w kilku ośrodkach krajowych ceramika ta produkowana jest na dobrym europejskim poziomie. W tabeli 6 zestawiono własności takiej ceramiki wytwarzanej w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Tabela 6

Własności ceramiki konstrukcyjnej z tlenku glinu  
produkcji UNITRA-CEMAT

Rodzaje własności	Jednostki mnożnik	Rodzaje tworzywa		
		"Al 19" 97,5% $Al_2O_3$ bezpostaciowa faza krzemianowa	"Al 19" 99,5% $Al_2O_3$ 0,4% MgO 0,1% $Y_2O_3$	Al 92 F 92,4% $Al_2O_3$ 5,7% $SiO_2$ 1,9% MgO
1	2	3	4	5
<b>1. Mikrostruktura</b>				
Gęstość	$Mg \cdot m^{-3}$	3,7	3,8	3,67
porowatość otwarta	%			
porowatość zamknięta	%			
Średnia wielkość ziarn	$\mu m$	15	10	15
Próżnioszczelność, naciek helowy	$Pa \cdot m^3 \cdot s^{-1}$			$1,33 \cdot 10^{-}$
<b>2. Własności elektryczne</b>				
Rezystywność objętościowa	$\Omega \cdot cm$	$10^{12}$	$10^{14}$	$1,76 \cdot 10^{15}$
Wytrzymałość dielektryczna	kV/mm	10	30	10
Stała dielektryczna pasmo S	-	9,5	$10 \pm 0,4$	8,92
Tangens kąta stratności przy 1 MHz	$10^{-4}$	-	-	-
pasmo S	$10^{-4}$	10	3	18,3
pasmo L	$10^{-4}$	-	-	15,7
<b>3. Własności mechaniczne</b>				
Wytrzymałość na zginanie	MPa	280	240	
Moduł Weibulla	-	16	20	-
Moduł sprężystości	GPa	320	340	
Liczba Poissona	-	0,22	0,22	-

1	2	3	4	5
Krytyczny współczynnik intensywności naprężenia, $K_{Ic}$	MPa $\sqrt{m}$	4,6	3,9	-
Powierzchniowa energia pęknięcia, WOF	J $\cdot m^{-2}$	-	15-25	-
<b>4. Własności cieplne</b>				
Rozszerzalność cieplna	$10^{-6} K^{-1}$	5,7 - 7,0	5,0 - 7,0	8,28
Przewodnictwo cieplne	$Wm^{-1} K^{-1}$	25	32	10,1
Odporność na szok cieplny $R, \Delta T$	K	160	200	-

## LITERATURA

1. Johnson D.R., Schuld R.B.: Ceram. Bull., 1985, 64, 376.
2. Yanagida H., J.E.E.: 1984, No 9, str. 78-84.
3. Haberko K.: Preparatyka i własności mikroproszków dwutlenku cyrkonu, Zeszyty Nauk. AGH, Ceramika Z. 47, Kraków 1983.
4. Cifteoglu M., Akinc M., Burkhart L.: J. Amer. Ceram. Soc., 1987, 70, C-329.
5. idem, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1986, 65.
6. Gładki A., Librant Z.M., Pawłowska M., Tomaszewski H., Włosiński W.: Materiały z V-go Sympozjum Ceramiki, Serock 1984, str. 16-36.
7. Rhodes W.H.: J. Amer. Ceram. Soc., 1981, 64, 19.

8. Kimura T., Matsuda Y., Oda M., Yamaguchi T.: *Ceramics Int.* 1987, 13, 27.
9. Lange F.F.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1983, 66, 396.
10. Lange F.F.: M. Metcalf, *ibidem*, 1983, 66, 398.
11. Lange F.F.: B.Y. Davis, I.A. Aksay, *ibidem*, 1983, 66, 407.
12. Thompson R.T.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1981, 60, str. 237-251.
13. Gąsiorek S.: Makroskopowe przejawy procesu zagęszczania i scalania proszków ferrytowych przez prasowanie i spiekanie, *Ceramika Z.40*, Zeszyty Naukowe AGH nr 737, Kraków 1979.
14. Whittemore Jr. D.J.: *Particle Compaction w Ceramic Processing Before Firing* pod red. G.Y. Onoda i L.L. Hench, wyd. J.Wiley and Sons, 1978, str. 343-355.
15. Popilskij R.J., Piwinskiej J.E.: *Prasowanie porozzkowych kieramiczeskich mass*, wyd. *Mietałurgia*, Moskwa 1983.
16. Niesz D.E., Bennet R.B., Snyder M.J.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1972, 51, 677.
17. Łukasiewicz S.J., Reed J.S.: *ibidem*, 1978, 57, 798.
18. Youskaw R.A., Halloran J.W.: *ibidem*, 1982, 61, 227.
19. Messing G.L., Markhoff G.J., Mc Coy L.G.: *ibidem*, 1982, 61, 857.
20. Dynysz F.W., Halloran J.W.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1983, 66, 655.
21. Librant Z., Tomaszewski H.: *Sprawozdanie ITME 13/820064/83 - Etap 1984 - nie publikowane.*
22. Cooper A.R., Eaton L.E.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, 45, 97.
23. Guha S.K., Chaklader A.C.D.: *ibidem*, 1975, 58, 214.
24. Shanefield D.J., Mistler R.E.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1974, 53, 416.
25. Mistler R.E., Shanefield D.J., Runk R.B.: *Tape casting of Ceramics*, str. 411-448, *vide poz. 14.*
26. "Tonkaja Techniczeskaja Kieramika" pod red. H. Yanagidy, wyd. *Mietałurgia*, Moskwa 1986 /tłumaczenie z japońskiego/.
27. Coble H.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1958, 41, 55.
28. Petzow G.: H.E.Exner, *Ztschr. Fur Metallkunde*, 1976, 67, 611.
29. Lange F.F.: "Formation of crack-like voids and agglomerate mobility due to differential sintering" w *Ceramics Powder* pod red. P. Vicenzini, Elsevier 1983, str. 635.
30. Lis R., Pampuch R.: *Prace Kom. Nauk Ceram. PAN, Oddz. w Krakowie, Ceramika* 36, 1988, str. 7-53.
31. Bruch G.A.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1962, 41, 799.
32. Spriggs R.M., Dutta S.K.: "Mechanisms of sintering during hot pressing and recent technological advances" w *Sintering and Related Phenomena* w *Matls Sci. Res. vol. 6* pod red. G.C. Kuczyńskiego, Plenum Press 1973, str. 369-394.
33. Swain H.W.: "Microcracking associated with the scratching of brittle solids" w *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 3, pod red. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman i F.F. Lange, Plenum Press 1973, str. 257-272.
34. Becher P.F.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1976, 59, 143.
35. Rice R.W., Speronello B.K.: *ibidem*, 1976, 59, 330.
36. Westwood A.R.C.: H.N.Mac. Millan, R.S. Kalyoncu, *ibidem*, 1973, 56, 258.
37. Gruver R.M.: H.P.Kirchner, *ibidem*, 1974, 54, 220.
38. Evens A.G.: "Abrasive wear in ceramics: An Assesment" w *NBS Special Publication Nr 562*, 1976, str. 1-14.