

- 5.12. – obróbka i przetwarzanie materiałów
- 5.12.9. – inne techniki
- 6.12. – ośrodki porowate

Z. Librant, J. Ranachowski,
F. Rejmund

CERAMIKA KONSTRUKCYJNA
ELEMENTY TECHNOLOGII
I WYBRANE WŁASNOŚCI

5/1993

P. 269^a



WARSZAWA 1993

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 5 lutego 1993 r.



56685



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 100 egz. Ark.wyd.5,50 Ark.druk. 6,80
Oddano do drukarni w lutym 1993 r.

Wydawnictwo Spółdzielcze sp. z o.o.
Warszawa, ul.Jasna 1

Zdzisław Librant
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
Jerzy Ranachowski, Feliks Rejmund
Instytut Podstawowych Problemów Techniki - PAN

CERAMIKA KONSTRUKCYJNA
Elementy Technologii
i Wybrane Własności

STRESZCZENIE

Opracowanie niniejsze zawiera podstawowe informacje dotyczące wytwarzania i własności ceramiki konstrukcyjnej. W pierwszej części omówiono aspekty mineralogiczne najbardziej popularnych surowców (tlenku glinu, tlenku cyrkonu, azotku krzemu, azotku boru i węgla krzemu) oraz elementy technologii wytwarzania. Podkreślono znaczenie mikrostruktury proszku surowca dla uzyskania optymalnych własności ceramiki. Ze względu na zakres zastosowań, własności ceramiki ograniczono do mechanicznych, termomechanicznych i elektrycznych.

Praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego KBN Nr. 70761 91 01/P1

1. WSTĘP

Technologia ceramiki jest jedną z najstarszych technologii rozwijanych przez człowieka jednakże jej zakres rozszerzył się na tak wiele materiałów i metod, przy pomocy których są one wytwarzane, że stwarza to trudności w jednoznacznym sprecyzowaniu czym jest ceramika w końcu XX wieku.

W ciągu ostatnich trzydziestu lat materiały ceramiczne przeszły znaczną ewolucję i stały się podstawowymi tworzywami stosowanymi w ekstremalnych warunkach stwarzanych przez współczesną technikę. Wspomniana ewolucja polegała na odchodzeniu od surowców naturalnych w kierunku wysokoprzetworzonych surowców syntetycznych. Źródłem tej ewolucji był intensywny rozwój nowej, interdyscyplinarnej dziedziny wiedzy - nauki o materiałach - której aspektem aplikacyjnym stała się inżynieria materiałowa.

Inżynieria materiałowa pozwoliła technologom na kompleksowe ujęcie własności materiałów. Tak więc z jednej strony dąży się aby własności funkcjonalne tworzyw wynikające z natury wiązania chemicznego, nie były osłabiane przez zanieczyszczenia czy niewłaściwe warunki eksploatacji, z drugiej zaś poprzez świadomą modyfikację mikrostruktury tworzywa uzyskuje się nowe pożądane własności. Przykładem tych działań mogą więc być własności elektryczne i dielektryczne wynikające z wysokiej czystości materiału oraz specjalne własności mechaniczne, jak na przykład nadplastyczność wynikająca z modyfikacji mikrostruktury. Podobnym przykładem jest również ceramika nadprzewodząca.

Tworzywa ceramiczne charakteryzują się kowalencyjnymi i jonowymi wiązaniami chemicznymi, z których wynika niekorzystna własność jaka jest kruchość. Zjawisko kruchych pęknięć występuje wówczas, gdy tworzywo ma wyższą wytrzymałość na ścinanie od wytrzymałości na rozciąganie. Charakter zniszczenia określają takie czynniki jak temperatura i szybkość odkształcenia. Ich wpływ na wytrzymałość na ścinanie jest większy niż na wytrzymałość na rozciąganie przy uwzględnieniu kształtu i wielkości badanego przedmiotu. Wpływ na wytrzymałość mechaniczną materiałów ceramicznych ma sposób wykształcenia mikrostruktury to jest wielkości ziaren, składu fazowego oraz porowatości. Zwłaszcza porowatość o porach w kształcie wydłużanych elipsoid, zbliżających się do mikropeknięć o ostrych wierzchołkach obniża w dużym stopniu wytrzymałość mechaniczną. Ogólnie można powiedzieć, że wyższe wytrzymałości obserwuje się w tworzywach

drobno krystalicznych o fazie bezpostaciowej równomiernie rozmieszczonej wzdłuż granic ziarn. W ciałach krystalicznych mikropeknienia te rozlokowane są zarówno wewnątrz, jak i na powierzchni, natomiast w szklach i tworzywach o dużej zawartości szkieł skupiają się one na powierzchni. Cechą mikropeknień powierzchniowych jest ich wzrost pod działaniem pary wodnej lub innych składników atmosferycznych. Jest to szczególnie intensywne w warunkach naprężenia mechanicznego. Korozja naprężeniowa w stosunkowo krótkim czasie prowadzi do znacznego obniżenia pierwotnej wytrzymałości mechanicznej, na przykład dla kryształu korundu o około 50%, a w przypadku szkieł nawet 80%. Wytwarzanie materiałów o ekstremalnych parametrach mechanicznych, chemicznych, temperaturowych i elektrycznych, stosowanych w technice raketowej, jądrowej, lotniczej, czy nowych źródeł energii wymaga więc znajomości mechanizmów powstawania i rozwoju mikropeknień oraz nowych metod ich badania.

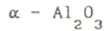
2. PODSTAWOWE CERAMICZNE TWORZYWA KONSTRUKCYJNE - SUROWCE, TECHNOLOGIA, WŁASNOŚCI.

2.1. Surowce.

2.1.1. Tlenek glinu.

Podstawowym surowcem w produkcji konstrukcyjnej ceramiki jest tlenek glinu, Al_2O_3 . Związek ten ma kilka odmian polimorficznych jednakże znaczenie technologiczne ma tylko odmiana alfa (korund) krystalizująca się w układzie heksagonalnym. Podsieć anionowa określona jest przez sekwencje ABABA... płaszczyzn gęstego heksagonalnego upakowania. Kationy zajmują luki oktaedryczne między płaszczyznami podsieci anionowej wypełniając, ze względu na zachowanie równowagi ładunku elektrycznego, tylko $\frac{2}{3}$ dostępnych miejsc. Tworzą one również podsieć heksagonalną z sekwencją ABCA... tak, że sumaryczna sekwencja płaszczyzn heksagonalnych ma postać

Tablica 2.1. Parametry strukturalne i niektóre własności fizyczne



Własności		Literatura
Struktura	$a_o = 0.475 \text{ nm}$ $C_o = 1.299 \text{ nm}$	trzy miejsca po przecinku powtarzają się u kilku autorów [2]
Gęstość teoretyczna	3.98 Mg m^{-3}	dwa miejsca po przecinku powtarzają się u kilku autorów [2]
Temperatura topnienia	$2324 \pm 9.7 \text{ K}$	[3]
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	$6.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	293 -637 K [2, 3]
Moduł sprężystości	max.461 GPa dla [0001] min.335 GPa dla [1011]	metody ultradźwiękowe - rezonan- sowa i metoda predkości impulsu [4]

AA'BB'AC'BA'AB'BC'A...[1, 2]. Parametry strukturalne i fizyczne zestawiono w Tablicy 2.1.

Na skalę techniczną tlenek glinu otrzymuje się z różnych surowców glinonośnych poczynając od boksytu a na pyłach dymnicowych kończąc.

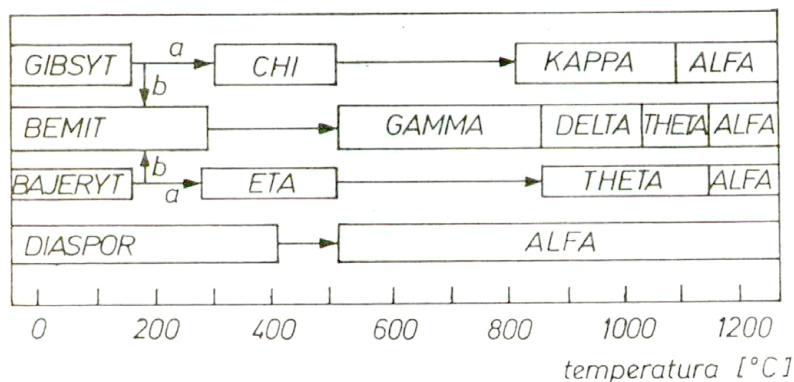
Gros światowej produkcji tlenku glinu dla celów ceramiki funkcjonalnej pochodzi z zasadowego procesu Bayera, w którym otrzymuje się wodorotlenki glinu przez roztwarzanie boksytów mocną zasadą, NaOH, w autoklawie przy ciśnieniu kilku atmosfer. Znane są również procesy kwaśne. W produkcji tlenku glinu z nieboksytowych surowców glinonośnych wyróżniają się oryginalne polskie metody : metoda Bretsznajdera i metoda Grzymka.

Metoda kwaśna Bretsznajdera polega na :

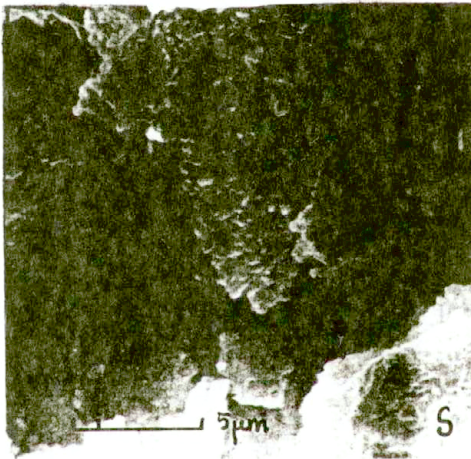
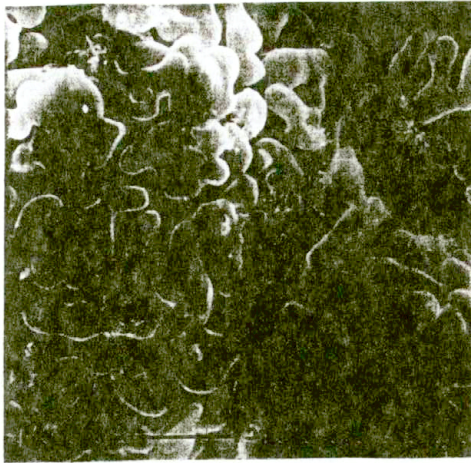
- wylugowaniu z surowca składników rozpuszczalnych w kwasie siarkowym,
- krystalizacji z uzyskanego roztworu czystej soli glinu w postaci alunu,
- dwuetapowym rozkładzie alunu przez hydrolizę i dekompozycję do wodorotlenku,
- kalcynację wodorotlenków do γ lub α - tlenku glinu.

W zależności od pozadanej czystości a ściślej mówiąc od stopnia usunięcia określonych zanieczyszczeń, metody te są przez krajowych producentów odpowiednio modyfikowane.

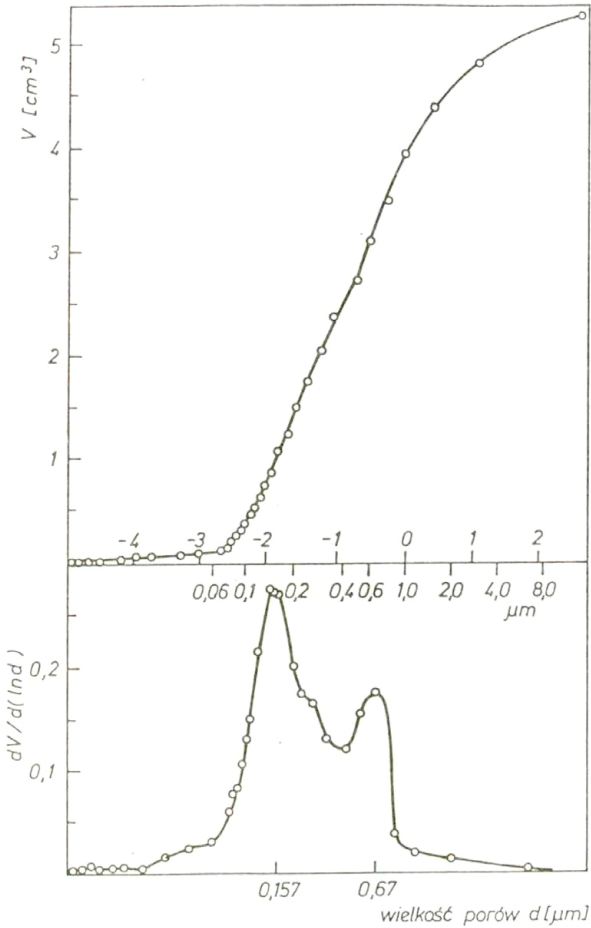
Dla celów specjalnych tak zwane monodispersyjne mikroproszki α - Al_2O_3 otrzymuje się via alkoholany lub metoda zol - zel.



Rys.2.1. Etapy rozkładu termicznego wodorotlenków glinu do α - tlenku glinu [3].



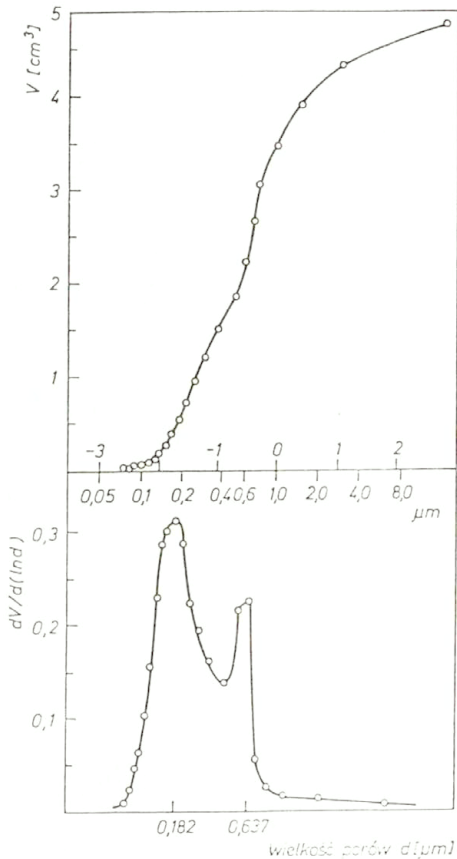
Rys.2.2. Mikrostruktura pseudomorfoz po rozkładzie termicznym wodorotlenku glinu (J) i siarczanu amonowo-glinowego(S) (patrz Tablica 2.2). Elektronowy mikroskop skaningowy JEOL/JSM-35. Powiększenia odpowiednio 3000× i 500× [7].



Rys.2.3. a- Krzywa całkowita i różniczkowa rozkładu wielkości porów d .
 Proszek A-25 (Tablica 2.2). Porozymetr rtęciowy CARLO
 ELBA 2000. Wykorzystano zależność Washburna $p=(-4\gamma\cos\theta)/d$
 gdzie: γ - napięcie powierzchniowe rtęci,
 θ - kąt zwilżania tlenku glinu przez rtęć.

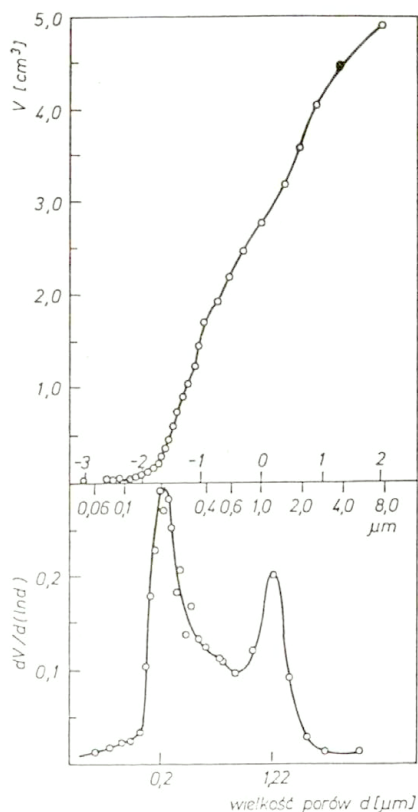
W obliczeniach przyjęto $\gamma = 4.85 \cdot 10^{-5} \text{Nm}^{-5}$ oraz $\theta \approx 140^\circ$ [6]

Etap przejściowy od czystych wodorotlenków otrzymywanych różnymi metodami do α - Al_2O_3 jest zarówno z mineralogicznego jak i technologicznego punktu widzenia bardzo złożony. Zarówno wodorotlenki trójwodne (gibbsyt, bajeryt) o niskiej symetrii (jednoskośna) jak i jednowodne (bemit, disapor) o wyższej symetrii (rombowa) przechodzą w procesie rozkładu termicznego w α - Al_2O_3 jednakże to przejście odbywa się przez cały szereg bezwodnych faz pośrednich mających symetrie od jednoskośnej (odmiana theta) do regularnej (odmiany χ i η).



Rys.2.3. b- Proszek A-15.

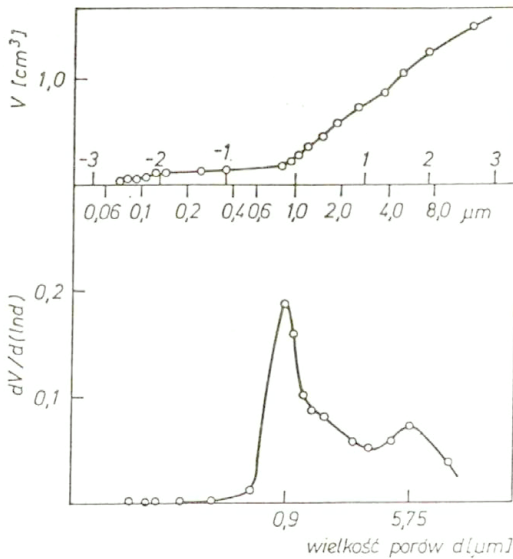
Podsumowania prac na ten temat do roku 1968 dokonał Gitzen [3] i Rys.2.1. przedstawia etapy rozkładu termicznego trójwodnych i jednowodnych wodorotlenków glinu do $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Wybór właściwej drogi dochodzenia do $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ zależy od jego przeznaczenia aplikacyjnego. Droga ta ma zasadniczy wpływ na mikrostrukturę proszku $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ po rozkładzie termicznym prekursora. W większości przypadków tlenek glinu po rozkładzie termicznym tworzy polikrystaliczne pseudomorfozy kryształów fazy macierzystej.



Rys.2.3. c- Proszek S.

Na Rys.2.2. widać pseudomorfozy w rozkładzie wodorotlenku i siarczanu amonowo glinowego i taka pseudomorfoza może być, w zależności od stopnia połączenia krystalitów, ich aglomeratem a lokalnie agregatem. Zarówno wielkość krystalitów, stopień ich zagregowania zależą od temperatury rozkładu termicznego, czasu rozkładu a i dodatków wprowadzonych do materiału poddawanego kalcynacji. Dodatki te "wyprowadzają" zanieczyszczenia nie usunięte w poprzednich etapach, mogą również istotnie wpływać na agregację (stan spiecenia) proszku po rozkładzie termicznym. Dodatki takie jak kwas borny, fluorki czy chlorki glinu i amonu są powszechnie stosowane [5] chociaż z reguły ich ilość i rodzaj stanowi tajemnicę producenta.

Ciekawe informacje o naturze zglomerowanych proszków wniosły badania Haberki [6] nad porowatością mikroproszków ZrO_2 . Wykazał on, że w większości preparowanych proszków rozkład statystyczny mikroporów ma charakter dwumodalny. Mniejsze pory związane są z wnętrzem aglomeratu, większe charakteryzują porowatość międzyaglomeratową. Podobny rozkład porowatości zaobserwowano dla proszków tlenku glinu pochodzących od różnych producentów. Ponieważ w postaci aglomeratów wszystkich badanych



Rys.2.3. d- Proszek J.

Tablica 2.2. Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych proszków tlenku glinu [7. 8].

Oznaczenie proszku	A 25	A 15	S	J
Prekursor	siarczan amonowo-glinowy			wodorotlenek glinowy
Rentgenowska wielkość μm krystalitów,	0.055	0.060	0.070	0.150
Średnia wielkość μm aglomeratów,	6.3	7.0	5.9	7.1
Powierzchnia właściwa BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	25.6	16.1	3.6	0.94
Współczynnik agregacji, AGF^{x}	1.07	1.65	5.97	10.08
Położenie maksimum rozkładu μm porowatości,	0.157; 0.67	0.182; 0.637	0.2; 1.22	0.9; 5.75

* Współczynnik agregacji AGF przyjęto jako stosunek powierzchni właściwej wyliczonej z rentgenowskiej wielkości krystalitów S^{XRD} , do powierzchni właściwej zmierzonej metoda BET, S^{BET} ; $\text{AGF} = S^{\text{XRD}} / S^{\text{BET}}$.

proszków można było stosunkowo łatwo odnaleźć pseudomorfozy po rozkładzie termicznym wodorotlenkowej lub alunowej fazy macierzystej prekursora, należy przypuszczać, że dwumodalny rozkład porowatości proszków jest regułą przy ich preparatyce termicznej.

Na Rys.2.3. a-d przedstawiono rozkłady porowatości dla czterech proszków

tlenku glinu, których bliższa charakterystykę przedstawiono w Tabelcy 2.2. Z przytoczonych danych wynika, że dla proszków o niskim współczynniku agregacji (A 15 i A 25) a więc o minimalnym stopniu spojenia krystalitów, pory wewnątrzaglomeratowe są tego samego rzędu. Przy wzroście współczynnika agregacji, a więc przy wzroście wewnętrznego spojenia krystalitów (w aglomeracie przez spiekanie) maksima porowatości oddalają się od siebie (proszki S i J). Obserwacje te są bardzo istotne dla przewidywania zachowania się proszku w omówionych poniżej operacjach technologicznych jak zagęszczanie ciśnieniowe (prasowanie) i spiekanie.

2.1.2. Tlenek cyrkonu.

Tlenek cyrkonu jest obok tlenku glinu, drugim podstawowym surowcem przy wytwarzaniu ceramiki funkcjonalnej. Podobnie jak tlenek glinu jest on minerałem polimorficznym i odmiany dotychczas ustalone mają symetrię jednoskośną, tetragonalną i regularną.

Tabela 2.3. Parametry strukturalne i niektóre własności fizyczne tlenku cyrkonu [10].

Własności	Odmiana jednoskośna	Odmiana tetragonalna	Odmiana regularna
Struktura	$a_o = 0.5156 \text{ nm}$ $b_o = 0.5191 \text{ nm}$ $c_o = 0.5304 \text{ nm}$ $\beta = 98.9^\circ$	$a_o = 0.5094 \text{ nm}$ $b_o = 0.5177 \text{ nm}$	$a_o = 0.5124 \text{ nm}$
Gęstość teoretyczna	5.56 Mg m^{-3}	6.10 Mg m^{-3}	6.09 Mg m^{-3}
Temperatura przemiany	1440 K	2643 K	2953 K
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	$\alpha_a = 1.03 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_b = 0.135 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 1.47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	—	$7.5-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Moduł sprężystości	200 GPa	140-200 GPa	

W 1982 roku Heuer i Lenz [9] odkryli rombowa odmianę wysokociśnieniową. W Tabelicy 2.3. przedstawiono podstawowe dane strukturalne i niektóre fizyczne dla tego materiału. Przejścia fazowe w tlenku cyrkonu mają charakter odwracalny z tym, że ze względu na naturę tych procesów, o czym ponizej, wykazują zjawisko histerezy termicznej przy grzaniu i chłodzeniu. Polimorfizm tlenku cyrkonu powoduje z jednej strony szereg komplikacji technologicznych przy wytwarzaniu ceramiki z tego materiału, z drugiej strony jednakże dają niezwykle możliwości modyfikacji własności mechanicznych ceramiki cyrkonowej. Trudności technologiczne związane są z faktem znacznej zmiany objętości (3-5%) przy przejściu od odmiany jednoskośnej do tetragonalnej i odwrotnie, co powoduje pękanie wyrobów tak, że nie jesteśmy w stanie wytworzyć ceramiki z czystego tlenku cyrkonu. Ta kłopotliwa przemiana fazowa przyciągała uwagę badaczy co spowodowało z kolei, że jest to jedno z lepiej przebadanych zjawisk w zakresie polimorfizmu tlenków.

Bailey [11], a później Bansal i Heuer [12] wykazali, że przemiana ta ma charakter martenzytyczny a więc odbywa się bezdyfuzyjnie poprzez naprężenie scinające charakterystyczne dla przemian zachodzących w stali z następującymi relacjami krystalograficznymi :

$$\text{dla } T > 1270 \text{ K } (100)^M \parallel (100)^T ; [110]^M \parallel [001]^T$$

a

$$\text{dla } T < 1270 \text{ K } (100)^M \parallel (100)^T ; [101]^M \parallel [001]^T$$

Wspomniana wyżej histereza termiczna przemiany zależy od wielkości ziaren. Dla ziaren małych histereza jest nieznaczna dla dużych może dochodzić do 200 deg. Z małymi ziarnami, ale nie tylko, związane jest również istnienie nietrwałych odmian regularnej i tetragonalnej w temperaturze pokojowej. Można je uzyskać drogą rozkładu termicznego soli cyrkonowych np. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [13]. Cypres et al [15] oraz Whitney [13] przypisywali to zjawisko stabilizującemu działaniu jonu hydroksylowego lub chlorowego bowiem w podwyższonej temperaturze, około 600 K, odmiany metatrwałe przechodziły w stabilną odmianę jednoskośną. Bailey et al [14] stosując efektywne mielenie w wibracyjnym młynku kulowym, przeprowadzili odmianę jednoskośną w odmianę tetragonalną i regularną dowodząc istotnego wpływu powierzchniowej energii swobodnej na tworzenie się odmian metatrwałych. Na podstawie dostępnych danych termodynamicznych wykazali, że metatrwała odmiana tetragonalna powinna się pojawiać przy wielkości krystalitów około

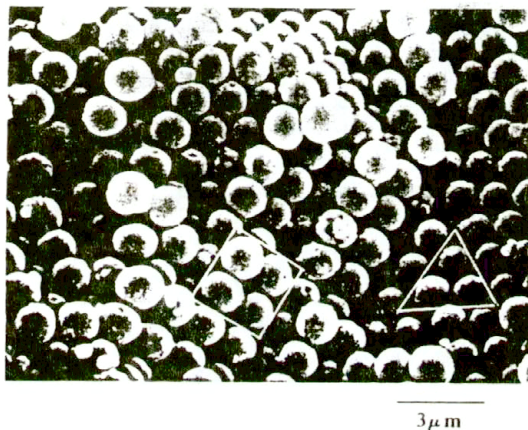
10 nm. Wynik ten był zgodny z mierzona rentgenowska wielkością krystalitów. Dalsze badania [16, 17] wykazały, że za zjawisko tworzenia się odmian metatrwałych odpowiedzialna jest również energia odkształceń sieciowych.

Bardzo wcześnie stwierdzono, że roztwory stałe ZrO_2 z tlenkami takimi jak MgO , CaO i Y_2O_3 krystalizują w strukturze fluorytu i przechładzają się do temperatury pokojowej dając szanse wykorzystania tlenku cyrkonu jako materiału konstrukcyjnego. Jest to tak zwany stabilizowany tlenek cyrkonu o bardzo szerokim zakresie zastosowań począwszy od materiałów ogniotrwałych poprzez przemysł szklarski, emalie, farby ceramiczne, elementy grzewcze, aż do niewielkich masowo, ale nadzwyczaj ważnych zastosowań w generatorach MHD, ogniwach steżeniowych do pomiaru aktywności tlenu w ciekłych metalach i gazach, do produkcji wodoru w procesie termolizy wody jako półprzepuszczalna membrana tlenowa. Na tlenku cyrkonu oparte są całe działy elektroniki (ceramika PZT i PLZT) a ostatnio nowe rodzaje ceramiki o niezwyklej odporności na pęknięcie, stosowane jako narzędzia skrawające, oczka do ciągników drutu i jako elementy silnika adiabatyicznego.

W skali światowej źródłem tlenku cyrkonu są australijskie złoża krzemianu cyrkonu (minerał cyrkon, $ZrSiO_4$) oraz brazylijskie i południowoafrykańskie złoża baddeleitu (jednoskośny ZrO_2 z dodatkiem izostrukuralnego z ZrO_2 , tlenku hafnu). W mniejszych ilościach minerał cyrkon jest rozproszony na całym świecie; spotyka się go również w piaskach polskiego wybrzeża. W zależności od zastosowań wykorzystuje się minerały bezpośrednio (hutnictwo stali, przemysł szklarski, odlewnictwo) bądź przerabia chemicznie na sole, z których uzyskuje się ZrO_2 o wysokiej czystości bądź stabilizuje się w/w dodatkami MgO , CaO i Y_2O_3 , których poziom zawartości zależy również od zastosowań. Dla celów ceramiki funkcjonalnej szczególnie ważne jest przygotowanie tak zwanego częściowo stabilizowanego ZrO_2 , powszechnie oznaczanego jako PSZ (partially stabilized zirconia) w czym zasadniczym problemem jest jednorodne rozprowadzenie dodatków w skali atomowej. Osiąga się to zwykle przez współstracanie wodorotlenków i soli. W tym zakresie ważny wkład wniosły prace Haberki podsumowane w monografii wydanej w 1983 [6]. Stosowana, w oparciu o te prace, preparatyka mikroproszku ZrO_2 polega na rozpuszczaniu soli cyrkonowej na przykład chlorku cyrkonu w wodzie, z mianowaniem roztworu 0.2 M wersenianem dwusodowym, wobec oranżu metylowego ($pH < 2$). Tak przygotowany roztwór dodaje się stopniowo do wody amoniakalnej o steżeniu

nie przekraczającym 10%, a następnie otrzymany żel wodorotlenku cyrkonu odsącza się i suszy aż do całkowitego odparowania wody. W następnym etapie żel poddaje się autoklawizacji przy 2.5 MPa i temperaturze 493 K w czasie 6 godzin.

Obok proszku PSZ równie duże znaczenie ma preparatyka metatrwałej odmiany tetragonalnej FTZ (fully tetragonal zirconia). Jedną z prac na ten temat [18] wykorzystuje hydrolizę rozcieńczonego alkoholowego roztworu $Zr(OC_4H_9)_4$. Powstały proszek bezpostaciowego ZrO_2 składa się ze sferycznych granul o średniej wielkości $1.07 \mu m$ i dyspersji $0.08 \mu m$. Wypraska z takiego proszku wykazuje efekt gęstego heksagonalnego upakowania przestrzennego otrzymanych granul (Rys.2.4.).



Rys.2.4. Uporządkowanie przestrzenne sferoidalnych cząstek proszku ZrO_2 otrzymywanych drogą hydrolizy alkoholu [32]

2.1.3. Azotek krzemu.

Azotek krzemu Si_3N_4 istnieje w heksagonalnych odmianach

polimorficznych α i β . Każdy atom krzemu ma koordynację tetraedyczną ze względu na atomy azotu, a każdy atom azotu jest otoczony trzema atomami krzemu (koordynacja trygonalna, płaska). Wzdłuż kierunku [0001] sekwencje wyraźnie rozdzielonych płaszczyzn krzemowych i azotowych, można przedstawić jako ABCDA... dla odmiany alfa i ABABA... dla odmiany beta.

Tablica 2.4. Dane krystalograficzne, termodynamiczne i wybrane własności fizyczne niektórych węglików i azotków [19]

Rodzaj własności	B ₄ C	SiC	BN	Si ₃ N ₄	AlN
Zawartość pierwiastka, % masowe	78,30-B 21,70-C	29,95-C 70,05-Si	43,6-N 56,4-B	39,8-N 60,2-Si	34,19-N 65,8-Al
Gęstość	2,52	3,21	2,29 (G) 3,50 (W) 3,51 (S)	3,19	3,12
Symetria	Romboedryczna	Regularna(β) Heksagonalna(α)	Heksagonalna typu grafitu (G) Heksagonalna typu wurzycytu (W) Regularna typu stalerytu (S)		
Parametry komórki elementarnej, nm					
a_0	0,550-0,561	0,436 (β) 0,308 (α)	0,2504 (G) 0,255 (W) 0,361 (S)	0,767 (α) 0,759 (β)	0,311
c_0	1,210-1,212	0,505 (α 2H)	0,666 (G) 0,423 (W)	0,564 (α) 0,292 (β)	0,498
c/a	2,165	1,647 (α 2H)	2,66 (G) 1,65 (W)	0,0735(α) 0,0385(β)	1,600
Temperatura topnienia, K	2,623 2743	2880-3100 sublimacja	3200 pod ciśnieniem azotu	2550 pod ciśnieniem azotu	2500
Entalpia tworzenia, KJ/mol	-62,0	75,4 (α) 54,4 (β)	254,1	751,05	319,2
Entropia S_{298}^0 , J/mol K	27,11	16,63	13,7	107,2	20,1
Temperatura Debye'a, K	—	1200 (α) 1430 (β)	1400 (G) 1460 (W) 1700 (S)	1140	950-1000
Mikrotwardość, GPa	49,5	20,9-28,9	— (G) 57,8 (W) 88,2 (S)	34,8-45,3	12,3

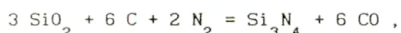
Odmiana beta ma strukturę typu fenakitu, Be_2SiO_3 , gdzie atomy berylu są zamienione na krzem, a atomy tlenu przez azot. Dane krystalograficzne i wybrane dane fizyczne przedstawiono w Tabelicy 2.4.

W chwili obecnej nie ma jednoznacznych poglądów na naturę odmiany alfa.

W literaturze są trzy możliwości według których odmiana alfa może być :

- niskotemperaturową odmianą polimorficzną,
- tlenoazotkiem o zawartości tlenu 0,9 - 1,48 % wagowych,
- odmianę metatrwała Si_3N_4 .

Trudności w ustaleniu temperatury przemiany alfa w beta oraz jej nieodwracalność wykazują, że mamy do czynienia z odmianą metatrwała. Istnieją również sugestie aby przemianę alfa w beta uznać jako przemianę fazową z przebudową, dotyczącą drugiej strefy koordynacyjnej. Przemiany tego rodzaju są powolne i wymagają pośrednictwa fazy gazowej lub ciekłej. Przy azotowaniu krzemu pozostają obydwie odmiany z tym, że odmiana alfa powstaje powyżej 1200°C podczas gdy beta powyżej 1450°C . Azotowanie jest podstawową metodą otrzymywania azotku krzemu przy czym proces przemysłowy odbywa się zwykle dwuetapowo w przedziale $1300 - 1350^\circ\text{C}$ oraz $1500 - 1550^\circ\text{C}$. Czystość produktu zależy od czystości substratów, rozdrobnienia krzemu i oczywiście od wykładziny ogniotrwałej pieca. Przy zastosowaniu węglowych pieców oporowych materiał może być zanieczyszczony węglem i węglikiem krzemu. Obecność tlenu w azocie może prowadzić do zanieczyszczenia zarówno krzemionką SiO_2 jak i tlenoazotkiem Si_2ON_2 . Obok bezpośredniego azotowania krzemu, metodą przemysłową jest również redukcja krzemionki węglem i azotem według reakcji :



zachodząca jednakże w obecności katalizatora. Katalizatorem tym jest tlenek żelaza wprowadzony do wsadu w znacznej ilości (do 10%), co przy temperaturze procesu $1250 - 1300^\circ\text{C}$ powoduje konieczność usuwania związków żelaza kwasem solnym. Metoda ta jednakże daje produkt mocno zanieczyszczony.

Proszki azotku krzemu o wysokiej czystości otrzymuje się nowymi metodami rozwiniętymi w ostatnich latach, synteza w niskotemperaturowej płazmie, samorozprzestrzeniająca się reakcja i generalnie reakcjami w fazie gazowej z wykorzystaniem halogenków krzemu i amoniaku [20 - 25]. Zalety i wady różnych metod otrzymywania związków nietlenkowych przedstawiono w Tabelicy 2.5.

Tablica 2.5. Charakterystyka metod otrzymywania proszków materiałów nietlenkowych [19].

Charakterystyka procesu			Charakterystyka produktu		
Średni czas syntezy	Zalety	Wady	Zawartość fazy podstawowej %	Średnia wielkość ziarn μm	Średnia powierzchnia właściwa m^2/g
Metoda syntezy: PIECOWA					
dziesiątki godzin	Stabilność procesu możliwość sterowania i automatyzacji, prostota, wysoka wydajność	Zanieczyszczenie produktu materiałem ogniotrwałym z wymurówki pieca, duże zużycie energii	98	Zależnie od sposobu przemiału 5	1.1 - 1.5
Metoda syntezy: PLAZMOWA					
$10^2 - 10\text{ s}$	Wysoka wydajność, rozdrobnienie i aktywność produktu	Duża energochłonność procesu, łatwość utleniania	95	1	25 - 33
Metoda syntezy: SAMOROZPRZESTRZENIAJĄCA SIĘ REAKCJA					
$10 - 10^3\text{ s}$	Mala energochłonność prostota, duża wydajność	Obecność nieprzereagowanych substratów	97	Zależnie od sposobu przemiału 5	1.0 - 1.2
Metoda syntezy: POPRZEZ FAZĘ GAZOWĄ					
$10^2 - 10^3\text{ s}$	Wysoka czystość i rozdrobnienie produktu	Niska wydajność	99.9	1	18 - 25

2.1.4. Węgiel krzemu [26, 27].

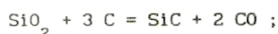
Węgiel krzemu krystalizuje się w dwóch podstawowych odmianach polimorficznych, regularnej i heksagonalnej (Tablica 4.4). Odmiana β jest fazą nietrwałą tworząca się w całym przedziale temperatur krystalizacji i przechodzi w temperaturach powyżej 2000°C w fazę α . W odmianie alfa, SiC tworzy szereg politypów oznaczonych literą H (sieci heksagonalne) i literą R (sieci romboedryczne). Atomy rozmieszczone są w koordynacji tetraedrycznej; są to więc dwie struktury tetraedryczne wzajemnie się przenikające. Tetraedry te tworzą sieci heksagonalne lub romboedryczne w odmianie alfa dając wiele odmian politypowych. Rozmiary komórki elementarnej w α - SiC można przedstawić następująco :

$$a = b = 3.078 \text{ \AA} ; c = n \cdot 2.518 \text{ \AA} ;$$

gdzie 2.518 \AA jest odległością pomiędzy najbliższymi warstwami zbudowanymi z atomów jednego rodzaju, zaś n jest periodem identyczności, czyli ilością warstw po ułożeniu których uzyskuje się strukturę pierwszej warstwy. Na przykład dla politypu 6 H wynosi ona $c = 6 \cdot 2.518 \text{ \AA}$. Dla poszczególnych politypów warstwy te mają następującą sekwencję :

2 H - ABABAB...
 4 H - ABCBABCBA...
 3 C - ABCABCA...
 6 H - ABCACBABCA...
 15 R - ABCACBCABACBACBA...

Węgiel krzemu na skalę przemysłową uzyskuje się w wysokotemperaturowym procesie redukcji krzemionki według równania :



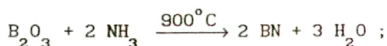
Reakcja ta zachodzi w tak zwanym piecu Achesona gdzie maksymalna temperatura nagrzewu dochodzi do 2700°C . Tworzenie się SiC (odmiana beta) zachodzi powyżej 1500°C i stopniowo, powyżej 2200°C , odmiana beta przechodzi w alfa. Ze względu jednakże na nierównomierny wzrost temperatury, cały wsad jest mieszaniną obydwu faz. Dla celów specjalnej ceramiki konstrukcyjnej ultradyspersyjne proszki SiC uzyskuje się metodami wspomnianymi przy azotku krzemu.

2.1.5. Azotek boru.

Azotek boru [19, 28] krystalizuje w trzech odmianach polimorficznych (Tablica 2.4). Odmiana alfa, heksagonalna o strukturze grafitu, jest najczęściej wykorzystywana zarówno do wytwarzania ceramiki jak i w postaci proszku (smar stały). W ostatnich latach wykorzystanie heksagonalnego BN wzrosło niepomniernie głównie dzięki stosunkowej łatwości wytwarzania i znakomitej odporności chemicznej i termomechanicznej (bardzo wysoka odporność na szok cieplny). Trzy sposoby otrzymywania znalazły zastosowanie w skali przemysłowej :

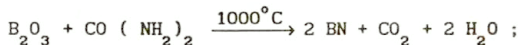
- reakcje tlenku boru z amoniakiem w obecności nośnika (n.p. ortofosforan

trójwapniowy)

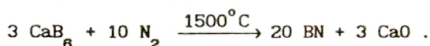


oczyszczenie i krystalizacja wymagają ponownej operacji cieplnej w temperaturze powyżej 1500°C i w atmosferze azotu,

- reakcja tlenku boru (lub boraksu) z organicznymi "nośnikami" azotu (n.p. mocznikiem, melanina itp.)

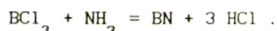


- azotowanie sześcioborku wapniowego w obecności B_2O_3



Metody pierwsza i trzecia, pozwalają na uzyskanie krystalicznego BN zwykle w postaci heksagonalnych płytek o grubości 0,1-0,5 μm i średnicy 1-10 μm . Metoda ze związkami organicznymi daje BN w postaci "sadzy" bez uporządkowania trójwymiarowego.

Oprócz metod produkcji proszków, które do sporządzenia ceramiki wymagają dalszych zabiegów (głównie prasowania na gorąco, w tym izostaticznego) stosuje się metodę pirolitycznego (CVD) osadzania BN na podłożu grafitowym co pozwala uzyskać, gęstą, bezporowatą warstwę, nieprzenikalną dla helu. Kształtując podłoże grafitowe uzyskuje się zadany kształt wyrobu z BN. Proces ten odbywa się według reakcji :



Ze względu na podłoże uzyskuje się wysoki stopień anizotropii BN ponieważ płaszczyny heksagonalnego upakowania układają się równolegle na podłożu.

2.2. Technologie.

Zasadnicze etapy technologii ceramiki konstrukcyjnej z uwzględnieniem różnych technik formowania przedstawiono na Rys.2.5.

W etapie pierwszym podstawowe surowce, które na początku procesu technologicznego mają postać proszków, są mielone, zestawiane z różnymi dodatkami, mieszane, ujednorodniane, bądź to w zawieszynie wodnej, bądź też w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Jednorodna zawieszyna wszystkich składników jest suszona i granulowana na sicie bądź też w przypadku zawiesziny wodnej granulowana w procesie suszenia rozpyłowego. Proces ten polega na rozpyleniu zawiesziny na mikrokropelki sferoidyzowane napięciem powierzchniowym wody, która następnie odparowuje w strumieniu gorącego powietrza. W wyniku procesu suszenia rozpyłowego powstają dobrze zagęszczone sferycznie 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 wypełnieniu 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 (tak zwane 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 wykańczające (gładkość powierzchni) i obróbki wymiarowej oraz ewentualnie wytwarzania połączeń z innymi materiałami. Etap ostatni to kontrola własności użytkowych wytwarzanej ceramiki. Poniżej przedstawiono ważniejsze problemy badawcze i technologiczne występujące w omawianych etapach.

2.2.1. Przygotowanie materiału do formowania.

Podstawowe parametry użytkowe ceramiki konstrukcyjnej to dobre własności mechaniczne (wysoka wytrzymałość na rozciąganie), ciepłe (wysokie przewodnictwo ciepłe) i elektroizolacyjne (wysoka wytrzymałość dielektryczna, rezystywność oraz niska stratność). Własności te osiąga się poprzez odpowiednie kształtowanie mikrostruktury ceramiki a mianowicie :

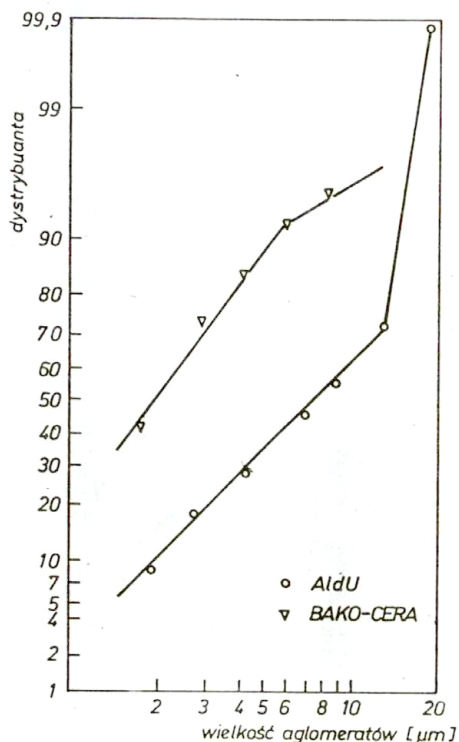
- zmniejszenie zawartości lub likwidację fazy międzyziarnowej,
- minimalizację porowatości,

- niedopuszczanie do ciągłego 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, to znaczy 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 rozbitcia 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 do osiągnięcia 60 % frakcji poniżej $2 \mu\text{m}$, a całość poniżej $6 \mu\text{m}$. W Tabelicy 2.6 przedstawiono przykłady typowych składów granulometrycznych proszków tlenku glinu stosowanych w przemyśle elektronicznym, a Rys 2.6. przedstawia rozkłady statystyczne aglomeratów, które jak widać mają charakter logarytmiczno - normalny.

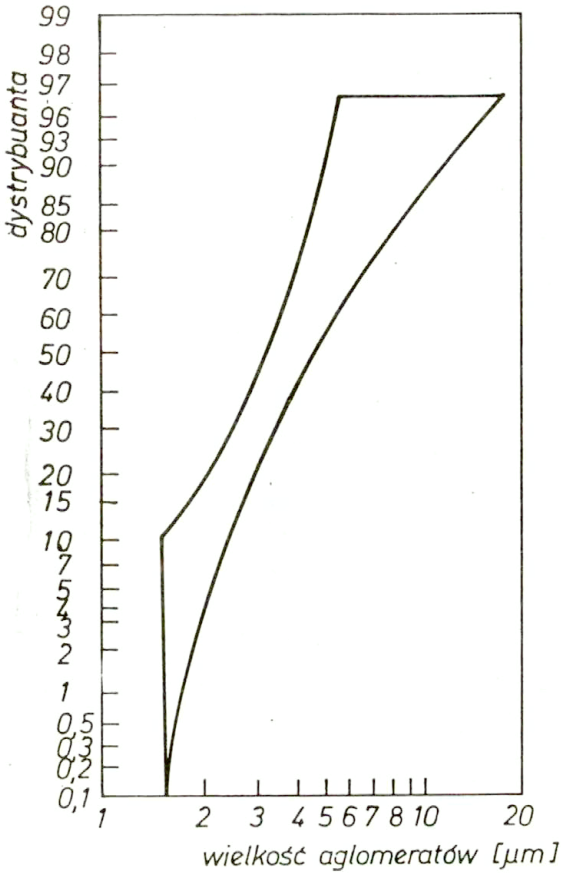
Tabelica 2.6. Składy granulometryczne proszków tlenku glinu surowych i mielonych w młynie wibracyjnym Kawasaki o pojemności 50 l

Zakres wielkości aglomeratów μm	Zawartość frakcji				
	BAKO - CERA			AldU - ZD Skawina	
	surowy	mielony 5 godzin	mielony 7 godzin	surowy	mielony 3 godziny
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	56,6	70,8	40,3	79,1



Rys 2.6. Logarytmiczno - normalne rozkłady wielkości aglomeratów proszków tlenku glinu (Tablica 2.6).

Producenci ceramiki z czystego tlenku glinu z reguły stawiają bardzo ostre wymagania na powtarzalność parametrów mikrostrukturalnych proszku stanowiącego surowiec dla produkcji. Na przykład proszek tlenku glinu dla izolatorów świec zapłonowych musi mieć wielkość aglomeratów D_{50} w przedziale 3,5 - 4,0 μm , frakcji poniżej 1,5 μm mniej niż 2 % i frakcji powyżej 11,5 μm mniej niż 4 %. Na Rys 2.7 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.



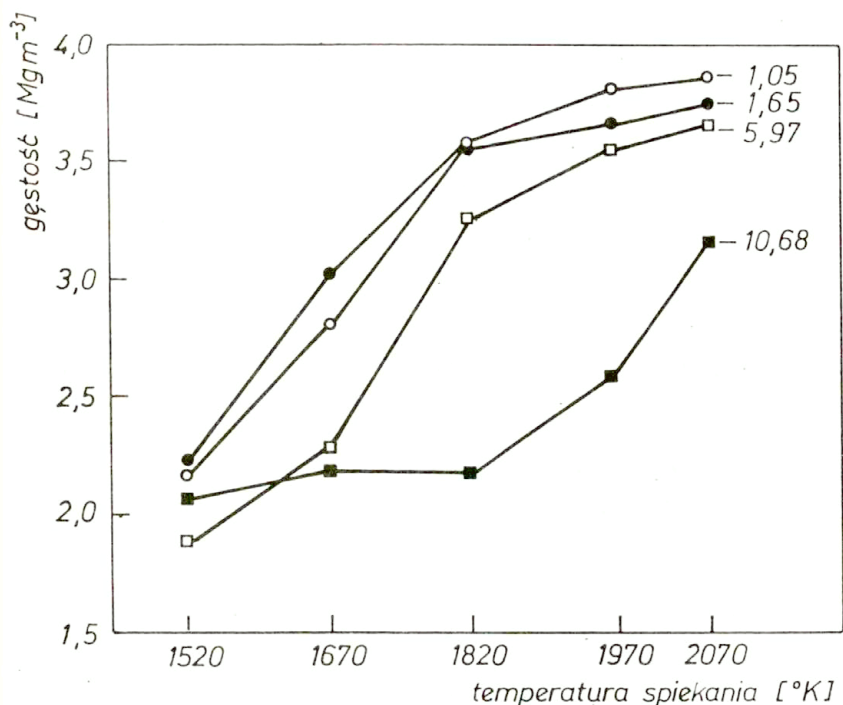
Rys 2.7. Obszar rozkładów ziarnowych proszku tlenku glinu przeznaczzonego na izolatory świec zapłonowych. Wielkość obszaru wyznaczona przez zdolność rozdzielczą aparatury pomiarowej $R=1,5\mu\text{m}$ (mikroskop świetlny, licznik Coultera).

Dla większości zastosowań na przykład obudowy diod mocy i tyrystorów, kilkugodzinne mielenie wystarczy aby proszek tlenku glinu nadawał się do przygotowania gestwy bądź to do suszenia rozpyłowego bądź do odlewania.

Dobrze przygotowany granulaty lub gestwa przy temperaturze wypalania powyzej 1970 K, pozwalaja na uzyskanie 96 - 99 % gestosci teoretycznej nawet przy zawartosci Al_2O_3 powyzej 97 %. Przekroczenia granicy tej gestosci nie da sie uzyskac przez dlugotrwałe mielenie i wypalanie. Rowniez zastosowanie wysokich cisnien prasowania nie usuwa mikroporowatosci agregatow i aglomeratow. Badania Haberki [6] nad proszkami ZrO_2 wykazaly, ze w przypadku dwumodalnego rozkladu mikroporowatosci, takiego jak przedstawiony na Rys 2.3, cisnienie prasowania kilkakrotnie zmniejsza pory miedzyaglomeratowe i nieznacznie tylko pory wewnatrzaglomeratowe, przy czym udzial objetosciowy tych ostatnich praktycznie nie ulega zmianie. Podobne badania Ciftcioglu et al. [29,30] nad proszkami tlenku itru wykazaly, ze dla proszkow o slabej aglomeracji cisnienie prasowania moze nawet likwidowac porowatosc miedzyaglomeratowa, pozostawiajac jednakze bez zmian porowatosc wewnatrzaglomeratowa. Korelacje z powyzzszymi obserwacjami mozna znalezc w Tablicy 2.7 dla proszkow tlenku glinu. Proszki o niewielkich wspolczynnikach agregacji, gdzie roznicze w wielkosci porow wewnatrz i miedzyaglomeratowych sa niewielkie (Rys 2.3 a i b) latwo sie odkształcaja w trakcie prasowania (patrz nastepny rozdzial) i lepiej zagęszczaja przy spiekaniu. Z kolei proszki o wiecejszym stopniu agregacji, wykazujace wiecejsza roznicze pomiedzy wielkosciami porow obydwuch rodzajow porowatosci (Rys 2.3 c i d), spiekaja sie znacznie gorzej. Dla uwydatnienia wylicznego wplywu czynnikow mikrostrukturalnych, w Tablicy 2.7 przedstawiono gestosci proszkow po prasowaniu i spiekaniu bez dodatkow. Rys 2.8 przedstawia przebieg spiekania tych tlenkow.

Tablica 2.7. Gestosci proszkow tlenku glinu poddawanych kolejnym zabiegom technologicznym [7].

Rodzaj proszku	Wspolczynnik agregacji AGF^x	Gestosci, $Mg\ m^{-3}$		
		nasypowa	po prasowaniu 300 MPa	po spiekaniu 2 godziny 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



Rys.2.8. Zmiany gęstości przy spiekanii wyprasek proszków tlenku glinu (Tablica 2.7).

Wpływ aglomeratowej struktury proszku na spiekanie ZrO_2 (6,5% mol. Y_2O_3) demonstrował Rhodes [31] usuwając aglomeraty przez ultrawirowanie w silnie zakwaszonej zawieszynie wodnej. Wyszuszony po odwirowaniu proszek miał względną gęstość 0,74 co odpowiada teoretycznej względnej gęstości 0,7405 przy wypełnieniu przestrzeni jednakowymi kulami. Proszek ten spiekał się do gęstości teoretycznej już w 1570 K podczas gdy zwykły proszek, prasowany pod 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 deglomerację, a co najważniejsze na korzystny rozwój mikrostruktury, znalazł również potwierdzenie w pracy

Kimury et al. [32], który badał spiekanie czystego tlenku glinu. Autorzy ci odlewali kształtki do spiekania z gestw wodnych o wartościach pH od 2 do 9. Zasadowa gestwa pH = 9 dawała aglomeraty 3,6 razy większe od gestwy o pH 2. Również pory wewnątrzaglomeratowe dla kwaśnej gestwy były dwukrotnie większe niż w przypadku gestwy zasadowej. Ceramika odlewana z kwaśnej gestwy spiekała się szybciej osiagając 98 % gestości w 1780 K po 10 min, w porównaniu do 180 minut, w przypadku gestwy zasadowej. Mikrostruktura tej ceramiki określona była przez ziarna o wielkości około 2 μm ze sporadycznym występowaniem kolumnowych ziaren o długości do 10 μm . Ceramika odlewana z gestwy zasadowej wykazywała mniej korzystną mikrostrukturę z uwagi na większe ziarna. Inny rodzaj negatywnych efektów wynikających z obecności aglomeratów w prasowanych i spiekanych proszkach przedstawił Lange et al. [33, 35] dla proszków Al_2O_3 - ZrO_2 . Stwierdzono, że aglomeraty o niższej gestości pozornej niż osnowa, powodują powstawanie obwodowych mikroszczelin na granicy rozdziału aglomerat - osnowa. W sytuacji odwrotnej to znaczy kiedy gestość pozorna aglomeratu jest wyższa od gestości osnowy, spiekająca się osnowa może przemieszczać aglomerat, co również powoduje powstawanie mikropeknięć osłabiających, podobnie jak mikroszczeliny obwodowe, wytrzymałość materiału.

Przytoczone obserwacje potwierdzają niekorzystny wpływ agregacji i aglomeracji krystalitów proszku na mikrostrukturę ceramiki. 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 2.5. 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 zestawienie i mieszanie surowców wyjściowych odbywa się w procesie mielenia na mokro w wodzie lub cieczach 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 przez fazę ciekłą, ale nie pogarszających istotnie własności mechanicznych i dielektrycznych (serpentyinit, 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 drobnych proszków o wielkości krystalitów w aglomeratach poniżej 0,1 μm , ważnym zagadnieniem jest wprowadzenie odpowiednich deflokulantów dla zachowania stabilności zawiesiny to znaczy przeciwdziałania ponownej aglomeracji proszku i sedymentacji. Dla zawiesin wodnych powszechnie stosowanym deflokulantem jest poliakrylan amonowy o nazwie handlowej - Dispex. Do zawiesiny wprowadza się spoiwo i plastyfikator. Spoiwa mają na celu ponowne związanie krystalitów i agregatów w granule o kształcie sferycznym a następnie ułatwienie sklejania granul w procesie prasowania. Wypraska musi być dostatecznie wytrzymała aby było możliwe wykonywanie następnych operacji, takich jak obróbka kształtowa czy też transport do pieca do wypalania biskwitowego lub 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 toulenie optymalne jest stosowanie polibutyralu winylowego itd. W operacjach granulowania proszku proces suszenia doprowadza do utwardzenia mostków spoiwowych pomiędzy krystalitami 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 są na ogół tajemnicą producenta.

2.2.2. Formowanie ciśnieniowe i odlewanie.

W technologii ceramiki formowanie ciśnieniowe przez prasowanie jednoosiowe jest najbardziej wydajna metoda zageszczania i nadawania kształtu. Przez prasowanie można formować kształtki o objętości od ułamka milimetra sześciennego do ułamka metra sześciennego. Druga pod względem wydajności metoda formowania, mianowicie odlewanie wtryskowe, posiada ograniczenia co do objętości formowanego obiektu ze względu na trudności w odprowadzeniu znacznej ilości spoiwa bez szkody dla zawartości wyrobu. Inne metody formowania ciśnieniowego mianowicie prasowanie izostatyczne na

zimno i na goraco, ze względu na trudności techniczne są stosowane do produkcji ceramiki z trudnospiekalnych proszków. Formowanie ciśnieniowe nie doczekało się do dzisiaj dostatecznie ogólnej teorii dla przewidywania gęstości końcowej wypraski przy założonych warunkach prasowania i rodzaju proszku. Problem 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, granulaty czy ziarno. Poza krystalitem, który jest mikromonokrystalitem, każdy z powyższych tworów ma złożoną budowę wewnętrzną. Przy prasowaniu 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 trudny do określenia. Trudności w konstruowaniu ogólniejszej teorii z jednej strony, a z drugiej technologiczne znaczenie omawianego procesu, spowodowały konieczność podejścia empirycznego, opisującego gęstość proszku w funkcji ciśnienia. W modelach mechaniki prasowania, analizujących ważne dla praktyki technologicznej czynniki, takie jak tarcie, geometria formy i sposób przykładania sił, stan proszku wyjściowego uwzględniony jest w postaci stałych doświadczalnych jako współczynnik płynności przy prasowalności [36 - 39]. Współczynnik "podatności na sprasowanie" wprowadził Gasiorek [37] badając procesy jednoosiowego prasowania proszków ferrytowych. Współczynnik ten jest określony równaniem :

$$\bar{\rho}_w = \rho_{wn} \left(\frac{1}{p_z} \right)^\alpha ; \quad (2.1)$$

gdzie: $\bar{\rho}_w$ jest średnia gęstość względna wypraski,

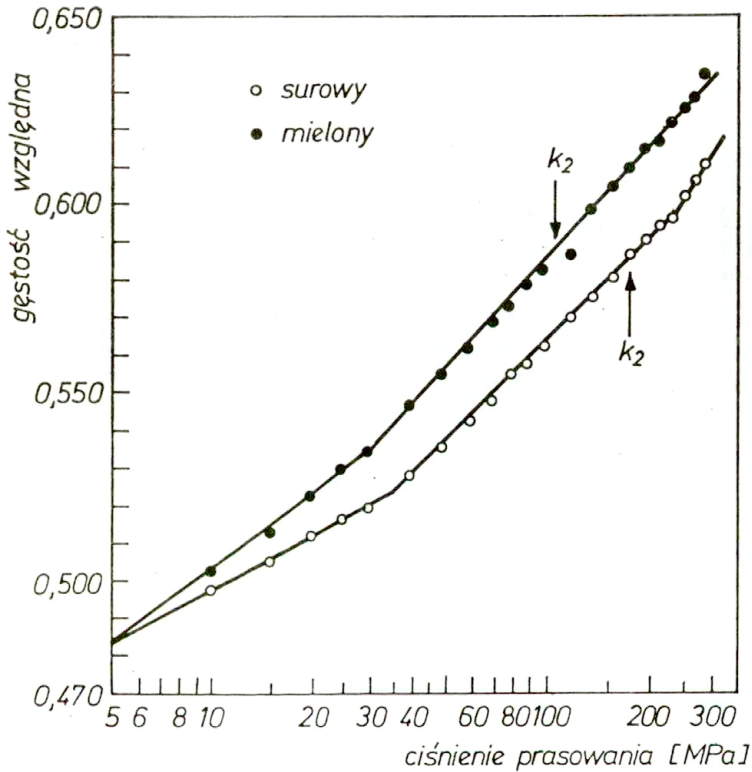
ρ_{wn} względna gęstość nasypowa,

p_z ciśnieniem panującym w połowie wysokości H, wypraski o

średnicy D i wyraża się wzorem:

$$p_z = p_c \eta \frac{H}{2D} ; \quad (2.2)$$

gdzie: p_c jest ciśnieniem przykładanym do górnego stempla formy,
 η jest współczynnikiem poślizgu proszku względem matrycy.



Rys.2.9. Zależność gęstości wypraski od ciśnienia prasowania dla zaglomerowanego proszku tlenku glinu [45].

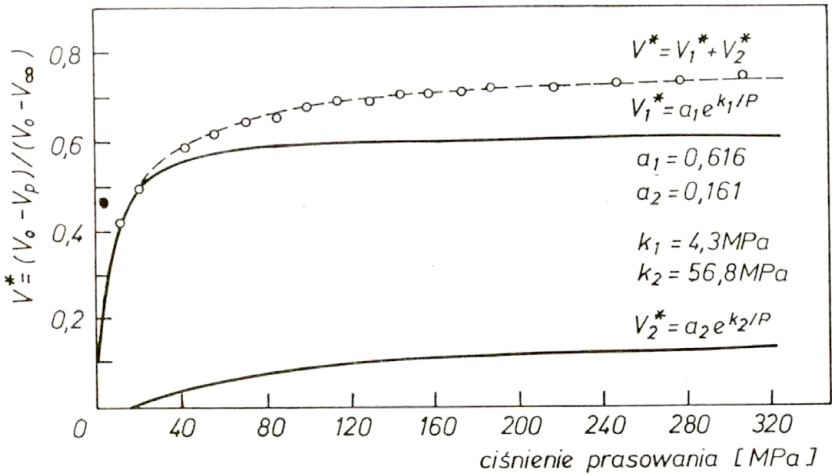
Współczynnik α można wyznaczyć dokonując dwóch pomiarów gęstości względnej ρ_{w1} i ρ_{w2} odpowiednio przy dwóch ciśnieniach prasowania p_{c1} i p_{c2} . Po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się zależność :

$$\alpha = \frac{|\lg |\lg \rho_{w1}|| - |\lg |\lg \rho_{w2}||}{|\lg p_{c1} - \lg p_{c2}|} \quad (2.3)$$

Podobnie wyznaczyć można współczynnik η z zależności :

$$\eta = \frac{|\lg p_{c2} - \lg p_{c1}|}{\frac{H_1 - H_2}{2D}} \quad (2.4)$$

Określanie tych współczynników ma sens w przypadku ważności równania (2.1) w całym zakresie ciśnień p_z przy założeniu, że natura proszku nie ulega zmianie pod działaniem ciśnienia zewnętrznego. W znacznej ilości przypadków warunek nie jest spełniony ze względu na agregatowo - aglomeratową mikrostrukturę proszków. Niesz, Bennet i Snyder [40] oraz wielu innych [41 - 45] stwierdzili załamanie się prostej przedstawiającej zależność pomiędzy gęstością wypraski a logarytmem ciśnienia prasowania (Rys.2.9). 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 aglomeratów i ich fragmentacja. Cooper i Eaton [46] 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 czastek, których wielkości są porównywalne z wielkością tych porów drogą poślizgu po sobie. Drugi i dalsze etapy wymagają zapelnienia pustek znacznie mniejszych od czastek proszku, a więc muszą uwzględniać fragmentację i odkształcenie plastyczne czastek. Model zakłada dowolną ilość niezależnych etapów, jednakże z dopasowania danych doświadczalnych do krzywej modelowej łączącej objętość względną V^* z ciśnieniem prasowania p wynika, że zgodność osiąga się już dla procesu dwuetapowego Rys.2.10.



Rys.2.10. Przykład weryfikacji równania 2.5 dla tlenku glinu [7].

$$V^* = \frac{V_0 - V_p}{V_0 - V_\infty} = \sum_{i=1}^n a_i \exp\left[-\frac{k_i}{p}\right]; \quad i = 1 \dots n \quad (2.5)$$

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

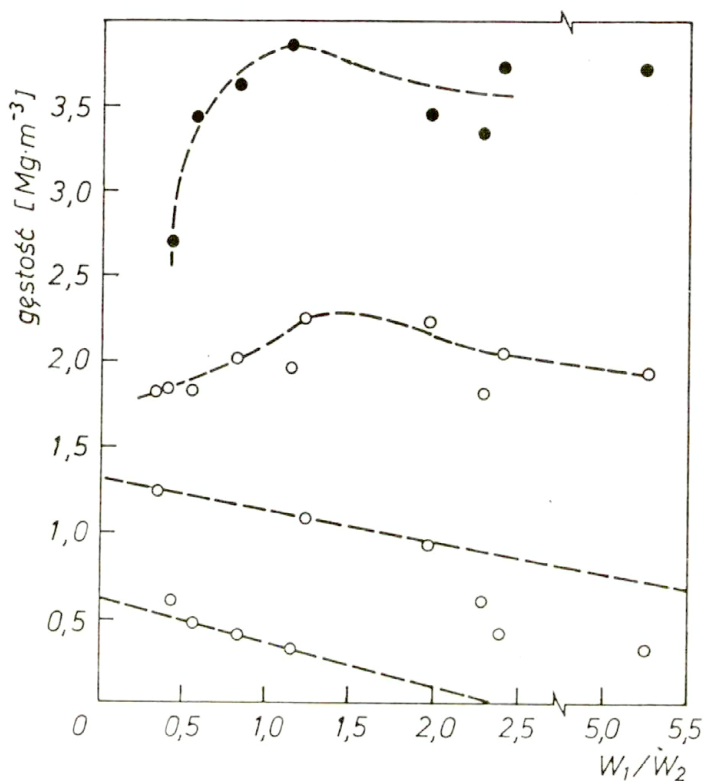
V_p objętość przy ciśnieniu p ,

$V_\infty = \lim_{p \rightarrow \infty} V_p$; a_i, k_i - stałe.

W pracy [7] 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.2.10) pozwolił jednakże na wyliczenie pracy zagęszczania związanej z tymi etapami przy czym 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 (nasypowa, przy prasowaniu i przy spiekaniu) od stosunku prac zagęszczania $W_1(a_1, k_1)/W_2(a_2, k_2)$ (Rys.2.11), można stwierdzić, że wysokie gęstości przy spiekaniu uzyskuje się dla proszków, dla których $W_1 > W_2$.



Rys.2.11. Zależność gęstości nasypowej, przy prasowaniu i spiekaniu dla różnych proszków tlenku glinu [7] od stosunku prac zagęszczania W_1/W_2 .

Tak więc proszki, dla których większość efektu zagęszczenia przy

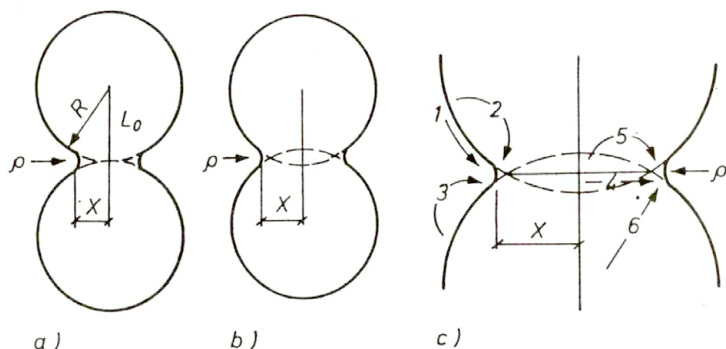
prasowaniu osiąga się poprzez mechanizm niskociśnieniowy (przemieszczenie aglomeratów o niskim współczynniku agregacji), spiekają się łatwo, do wysokich gęstości. Interpretację wyników prasowania tlnków glinu w kategoriach modelu Coopera - Eatona prowadzili również Guha i Chaklader [47] stwierdzając zależność sumy ($a_1 + a_2$) od wielkości krystalitów - agregatów oznaczonych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, w zakresie ich wielkości powyżej 1 μm . Korelacji parametrów k_1 z mikrostruktura proszków nie znaleziono. Tak więc dostatecznie ogólny model procesu prasowania ciśnieniowego proszków ceramicznych jest nadal sprawą otwartą.

2.2.3. Spiekanie.

Spiekanie jest ostatecznym testem potwierdzającym prawidłowość lub zaniedbania wcześniejszych etapów technologicznych produkcji ceramiki. W procesie spiekania, zbiór ziarn proszku (krystalitów i agregatów) zagęszczony wstępnie ciśnieniem zewnętrznym lub siłami kapilarnymi dodatków ciekłych wiąże się, w temperaturze niższej od temperatury topnienia całego układu, w zwarty polikryształ, poprzez eliminację pustych przestrzeni międzyziarnowych.

Poza ceramiką 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 procesów 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, skutkiem przenoszenia masy przy pomocy różnych mechanizmów zbliżają się do siebie, w wyniku czego obserwujemy skurcz spiekanej próbki. Obok tego modelu, konstruowano modele oparte o prawa reologii, wiążące istniejące w układzie naprężenia z szybkością deformacji. Siła napędowa 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. Rozwój teorii

doprowadził do powiązań mikroskopowych współczynników lepkości z modeli reologicznych, z parametrami strukturalnymi występującymi w dyfuzyjnych modelach geometrycznych. Na Rys.2.12. przedstawiono podstawowe parametry modelu geometrycznego z zaznaczeniem różnych mechanizmów transportu masy.



Rys.2.12. Geometryczny model procesu spiekania z ilustracją podstawowych mechanizmów transportu masy: a) bez zmiany odległości pomiędzy środkami kul $\rho = 0.5x^2/R$, b) ze zmniejszeniem się odległości pomiędzy środkami kul $\rho = 0.25x^2/R$, c) drogi przenoszenia masy: 1 - dyfuzja powierzchniowa, 2 - dyfuzja objętościowa z powierzchni ziarn do powierzchni szyjki, 3 - odparowanie i kondensacja, 4 - dyfuzja wzdłuż granicy ziarn do szyjki, 5 - dyfuzja objętościowa od granicy ziarn do szyjki, 6 - dyfuzja od dyslokacji i innych defektów wewnętrznych

Dla tego modelu podstawowym równaniem jest zależność względnego promienia szyjki x/R od czasu t , spiekania izotermicznego [48]:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{A D \gamma a^3 t}{R^m k T} ; \quad (2.6)$$

gdzie: n, m, A - stałe charakterystyczne dla danego mechanizmu transportu masy,

γ - napięcie powierzchniowe,

- D - współczynnik dyfuzji,
 a - odległość międzycząsteczkowa,
 k - stała Boltzmana,
 T - temperatura.

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

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

Dla weryfikacji zależności (2.6) łatwiej posługiwać się makroskopowym skurczem spiekanej wypraski. Na przykład dla mechanizmu dyfuzji objętościowej (Rys.2.12 b) i założeniu, że :

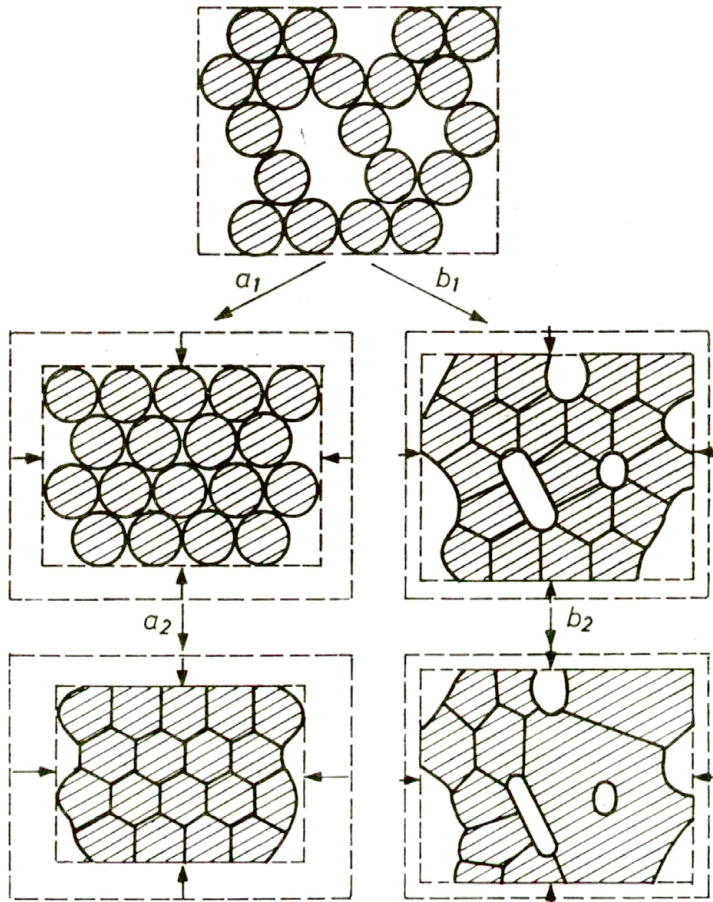
$$\frac{dL}{dt} = \frac{d\rho}{dt} = \frac{x}{2R} \frac{dx}{dt}$$

otrzymujemy zależność :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left[\frac{20 \gamma a^3 D}{\sqrt{2} R^3 k T} \right]^{2/5} t^{2/5}; \quad (2.7)$$

wielokrotnie potwierdzona w eksperymentach, szczególnie dotyczących spiekania tlenku glinu [49]. Dyfuzyjne modele geometryczne nie brały pod uwagę wielu zjawisk zachodzących w spiekaniu układów rzeczywistych, takich na przykład jak przegrupowanie ziarn [50] i generowanie naprężeń w procesie spiekania proszków o wysokim stopniu dyspersji [51]. Znaczenie tego problemu w ostatnich latach gwałtownie wzrasta ze względu na spiekanie proszków o niewielkiej dyfuzyjności (SiC, Si₃N₄, AlN, BN itd). Lis i Pampuch [52] wykazali dominującą rolę dyfuzji powierzchniowej prowadzącej do koalescencji ziarn i rozrostu porów w początkowym etapie spiekania proszków Al₂O₃, MgO i UO₂ o wielkościach ziarn poniżej 1 μm. 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 μm spieka się poprzez dyfuzję objętościową i po granicach ziarn, dając mikrostrukturę bardziej korzystną dla dalszych etapów

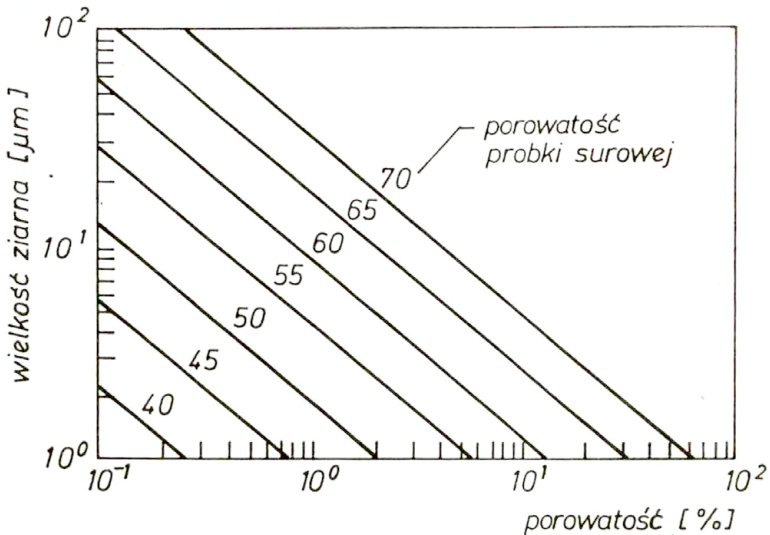
spiekania. Drugi, pośredni pomiędzy początkowym a końcowym etap spiekania, zaczyna się ze wzrostem ziarn.



Rys.2.13. Zmiany konfiguracji granic ziarn w ostatnim stadium spiekania: a) korzystny i b) niekorzystny rozwój mikrostruktury [67].

Puste przestrzenie między ziarnami zmieniają się w sieć prawie cylindrycznych kanałów połączonych ze sobą. Transport masy odbywa się

głównie poprzez dyfuzję objętościową i po granicach ziarn i do osiągnięcia około 95 % gęstości teoretycznej spieku rozpoczyna się przerywanie ciągłości kanałów, które są zaciskane rosnącymi powierzchniami kontaktu ziarn, stając się izolowanymi porami (Rys.2.13). Rozpoczyna się wówczas 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 nieregularnej 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 wprowadzanie dodatków. Dla ceramiki z czystego tlenku glinu takim dodatkiem jest tlenek magnezu, który nie tylko hamuje rozrost ziarn ale ułatwia uzyskanie gęstości spieku zbliżonej do teoretycznej. 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 kosztem rozrostu ziarn. Krzemionka, jeden z najczęściej obecnych przy Al_2O_3 dodatków (zwykle jako zanieczyszczenie), hamuje zagęszczenie i przyspiesza rozrost ziarn. Na Rys.2.13. przedstawiono korzystną i niekorzystną dla rozwoju mikrostruktury spieku ewolucję porów i granic międzyziarnowych. Badając kinetykę spiekania tlenku glinu z 0,25 % dodatkiem MgO Bruch [53] 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 początkową a osiąganymi w procesie spiekania porowatością końcową i wielkością ziarn, która przedstawia Rys.2.14.



Rys.2.14. Empiryczny diagram spiekania dla tlenku glinu z dodatkiem 0,25 % wagowych MgO. Na osiach odłożono parametry mikro - strukturalne spieku; linie wyznaczają ich relacje przy początkowej porowatości próbki wyjściowej dla dowolnej kombinacji czasu i temperatury [53].

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 μm , niezależnie od czasu i temperatury spiekania. Dla praktyki technologicznej zależności te mają ogromne znaczenie, zwłaszcza dla osiągnięcia bezporowatej ceramiki z małymi ziarnami. Należy dążyć do minimalnej porowatości w próbce surowej co osiąga się stosując bezaglomeratowy proszek oraz wysokie ciśnienie prasowania.

Spiekanie z użyciem fazy ciekłej było poprzez wieki podstawowym procesem wytwarzania ceramiki. Źródłem fazy ciekłej były zanieczyszczenia surowca podstawowego lub specjalnie wprowadzone dodatki, głównie dla obniżenia temperatury spiekania. Dla efektywnego oddziaływania fazy

cieklej na proces zagęszczania przy spiekaniu muszą być spełnione przynajmniej trzy warunki : dostateczna ilość fazy ciekłej, dostateczna rozpuszczalność ziarna stałego w cieczy i całkowita zwilżalność ziarna przez ciecz. Według modelu przedstawionego na Rys.2.12. a, zamiast szyjki spiekania występuje ciecz, której ujemny promień krzywizny wytwarza ciśnienie przyciskając kule do siebie. Pomiedzy kulami pozostaje mikrowarstwa cieczy w której rozpuszcza się materiał, co również powoduje zbliżanie się środków ziarn do siebie, a więc zagęszczania układu. Obecność dobrze zwilżającej cieczy pomiedzy ziarnami i związane z tą obecnością siły kapilarne powodują, że w pierwszym stadium spiekania następuje przegrupowanie ziarn zwiększając gęstość układu. Jeżeli ilość cieczy jest dostatecznie duża może dostatecznie wypełnić puste przestrzenie. W dalszym ciągu procesu, gęstość układu wzrasta ze względu na lokalne rozpuszczanie ziarn w miejscach styku i wytrącanie w obszarach międzyziarnowych. 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 uzależniony od temperatury niż proces spiekania w fazie stałej. Ułatwia to w oczywisty sposób technologii spiekania, z drugiej strony jednak zmusza do dokładniejszej kontroli jednorodności składu fazowego, gdyż tworzące się lokalnie zbyt duże ilości cieczy mogą doprowadzić do deformacji wyrobu.

Technika prasowania na gorąco, a więc spiekania w obecności ciśnienia zewnętrznego, pojawiła się w sposób naturalny wywołana zarówno ograniczeniami 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 z laboratoriów do przemysłu jednakże ze względu na wysoki koszt wytwarzania stosowana jest do 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 ogrzewaniu jej bezpośrednio lub pośrednio (indukcyjnie lub oporowo) przy przyłożonym z zewnątrz ciśnieniu.

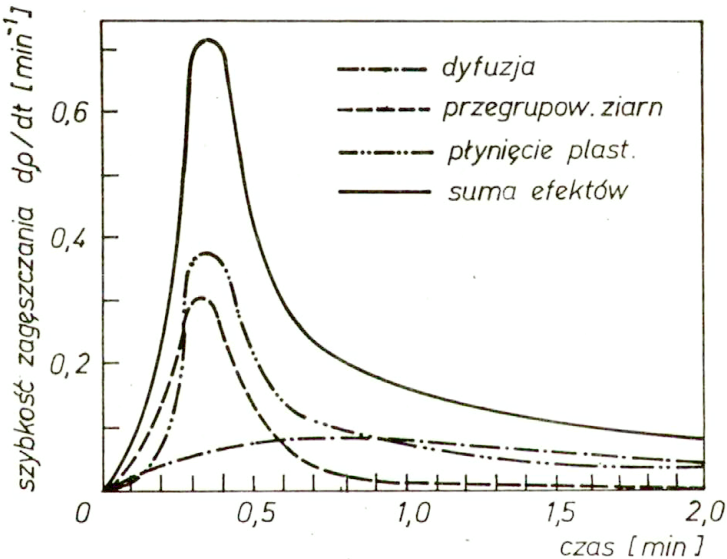
W warunkach izotermiczno - izobarycznych, obserwowanym parametrem procesu może być zmiana objętości w funkcji czasu, co pozwala na stosowanie analogii z procesem pełzania dyfuzyjnego materiałów ceramicznych. Dla tego procesu, szybkość odkształcenia $\frac{dc}{dt} = \dot{\epsilon}$ w stanie

ustalonym, jest proporcjonalna do naprężenia σ 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 :

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\sigma^n D}{d^m} \quad (2.8)$$

Spriggs i Dutta [54] przedstawili hipotetyczny udział mechanizmów przenoszenia masy, w szybkości zagęszczania materiału przy spiekaniu ciśnieniowym (Rys.2.15) oraz wartości wykładników n i m dla poszczególnych mechanizmów pełzania dyfuzyjnego, jak również rodzaje operujących współczynników dyfuzji. I tak na przykład :

- 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 : $m = 0, n = 3.$



Rys.2.15. Hipotetyczny udział kilku mechanizmów przenoszenia masy w krzywej prędkości zagęszczania materiału przy spiekaniu ciśnieniowym [54].

W warunkach spiekania ciśnieniowego mechanizmy te działają znacznie

szybciej niż dyfuzja powierzchniowa czy przesuwanie się granic międzyziarnowych związane ze wzrostem ziarn. Stąd też w ceramice spiekanej ciśnieniowo nie obserwuje się nieciągłego rozrostu ziarn czy też porów wewnątrzziarnowych.

Jak wspomniano wyżej, ograniczeniami tej metody są zarówno niewielka wydajność procesu jak i koszt narzędzi, matrycy i stempli, które muszą zachowywać dobre własności mechaniczne w wysokich temperaturach, nawet do 2500°C. 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 lub oporowego. Zależnie od jakości grafitu jako materiału matrycowego oraz temperatury, proces spiekania ciśnieniowego można prowadzić w powietrzu bądź w atmosferze ochronnej (przepływ azotu).

Tablica 2.8. Współczynniki dyfuzji atomów krzemu, azotu i węgla w azotkach i węglkach krzemu [19].

Rodzaj materiału	Rodzaj dyfuzji	Temperatura K	Współczynniki dyfuzji, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$		
			D_N	D_C	D_{Si}
$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$	objętościowa	2070	10^{-17}	—	—
$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$	objętościowa	1970	10^{-12}	—	—
$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$	po granicach ziarn	2070	$5 \cdot 10^{-12}$	—	—
$\alpha - \text{SiC}$	objętościowa w monokryształach	2370	—	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\beta - \text{SiC}$	objętościowa w polikryształach	2370	—	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-13}$
$\beta - \text{SiC}$	po granicach ziarn	2370	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—

Stosowanie próżni powoduje dalszy wzrost kosztów procesu. Jako modyfikację omawianej metody można rozważać technikę izostatycznego 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). Jest ona jednak bardzo droga i stosowana przede wszystkim do wytwarzania jednostkowych elementów konstrukcyjnych z ceramiki specjalnej.

Omawiana powyżej technika prasowania na gorąco dotyczy tworzyw ceramicznych o małej dyfuzyjności, wynikającej z natury ich wiązania chemicznego. w Tabelcy 2.8 przedstawiono współczynniki dyfuzji krzemu, azotu i węgla w α i β - Si_3N_4 i SiC, z których wynika mała ruchliwość tych atomów warunkująca spiekanie. Stąd uzyskanie gęstych spieków tej substancji może być osiągnięte bądź to przez zastosowanie, obok wysokiej temperatury, ciśnienia zewnętrznego, bądź to wykorzystania procesów aktywujących transport masy (reakcje chemiczne z udziałem fazy ciekłej lub gazowej, skrajne rozdrobnienie proszku wyjściowego). Znaczne rozdrobnienie proszku, mimo że jest warunkiem koniecznym, nie jest warunkiem wystarczającym dla uzyskania zadowalającej gęstości końcowej spieku, co prowadziło do wniosku, że związki kowalencyjne o wysokiej czystości są praktycznie niespiekalne. Spiekanie to utrudnia wysoka wartość stosunku energii powierzchniowej powierzchni ziarnowej γ_{GB} do energii powierzchni ciała stałego - para γ_{SV} [55]. Dla usunięcia poru utworzonego przez ściany trzech ziarn, równowagowy kąt dwuścienny θ musi mieć wartość powyżej 60° , albo stosunek

$$\frac{\gamma_{\text{GB}}}{\gamma_{\text{SV}}} < \sqrt{3} .$$

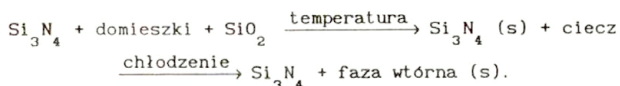
Równanie, które łączy te wielkości ma postać :

$$\gamma_{\text{GB}} = 2 \gamma_{\text{SV}} \cos \frac{\theta}{2} .$$

Zmniejszenie wielkości cosinusa kąta dwuściennego (albo stosunku $\frac{\gamma_{\text{GB}}}{\gamma_{\text{SV}}}$) można osiągnąć przez wprowadzenie domieszek. Na przykład dla przypadku spiekania β - SiC wprowadza się niewielkie ilości boru i węgla (odpowiednio 0,4 i 0,5 % wagowych). Bor prawdopodobnie wydziela się na granicach ziarn zmniejszając ich energię. Niezależnie od wspomnianych wyżej sposobów spiekania związków kowalencyjnych (wysokie ciśnienie zewnętrzne i dodatki aktywne) stosuje się powszechnie spiekanie z udziałem fazy ciekłej oraz pirolityczne osadzanie cienkich warstw. Zwykle stosuje się kombinacje tych sposobów a więc prasowanie na gorąco z dodatkami

aktywnymi itd.

Znaczny wzrost zastosowań zarówno Si_3N_4 jak i SiC spowodował, że materiałom tym poświęcono obszerną literaturę dotyczącą konwencjonalnego bezciśnieniowego spiekania [56]. Przykładowo, rolę dodatków przy bezciśnieniowym spiekaniu Si_3N_4 można przedstawić zależnością :



Tablica 2.9. Własności ceramiki alfa - BN przy zróżnicowanym poziomie dodatków i różnych sposobach spiekania [28].

Własności	Temperatura testu C°	Prasowanie na gorąco		Izostatyczne prasowanie na gorąco		
		6,0% B ₂ O ₃	1,7% B ₂ O ₃	0,1% B ₂ O ₃		
Gęstość spieku Mg m ⁻³		2,1		2,0		2,2
Wytrzymałość na rozciąganie (test 4-punktowy) MPa	25 1000	115 20	50 10	95 35	70 20	60 45
Moduł Younga GPa	25	68	44	72	35	32
Przewodnictwo cieplne Wm ⁻¹ K ⁻¹	25 1000	55 28	40 24	48 28	43 24	50 20
Współczynnik rozszerzalności cieplnej K ⁻¹	20-1000	1,1 · 10 ⁻⁶ 8,8 · 10 ⁻⁶		1 · 10 ⁻⁶ 8,4 · 10 ⁻⁶		4,4 · 10 ⁻⁶
Rezystywność Ω cm	25 1000	9,3 · 10 ¹⁰ —		4,9 · 10 ¹² 10 ⁷		6,3 · 10 ¹³ 10 ⁸
Stała dielektryczna ε	25	4,6		4,0		5,4
tg σ (100 kHz, 1V)	25	3 · 10 ⁻⁴		3 · 10 ⁻⁴		3 · 10 ⁻⁴

Powszechnie stosowanym dodatkiem do spiekania Si_3N_4 jest tlenek magnezu i tlenek itru. Stwierdzono, że MgO znajduje się w fazie bezpostaciowej, rozłożonej równomiernie w mikrostrukturze ceramiki. W przypadku zastosowania tlenku itru obserwuje się powstawanie fazy $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$, która powoduje pogorszenie własności mechanicznych ceramiki azotkowej. Dodatek, obok tlenku itru, tlenku glinu powoduje powstanie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ który niweluje ten efekt.

Ceramiki z azotku boru nie można spiekać konwencjonalnie. Stosuje się więc spiekanie ciśnieniowe. W Tablicy 2.9 przedstawiono własności spieków α - BN zawierających różne ilości dodatków tlenku boru. Na Rys.2.16. przedstawiono typowe mikrostruktury ceramiki BN z dodatkiem 6% B_2O_3 , prasowanego na gorąco w 1650°C , pod ciśnieniem 15 MPa przez $\frac{1}{2}$ godziny.



Rys.2.16. Mikrostruktura ceramiki BN z 6% B_2O_3 prasowanej na gorąco przy 1650°C , 15 MPa i $\frac{1}{2}$ godziny. Elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM - 35.

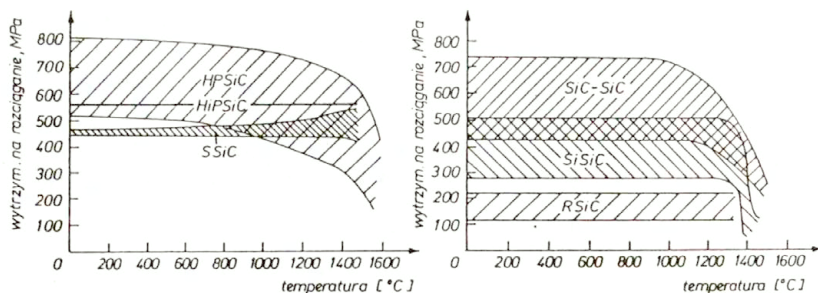
Spiekanie węgla krzemu jest zadaniem trudnym, ale podobnie jak w przypadku azotku krzemu, wielka ilość potencjalnych zastosowań przyciągała uwagę badaczy, stąd duża ilość prac poświęconych temu zagadnieniu.

Dostępne na rynku światowym materiały ceramiczne z węgla krzemu są bardzo zróżnicowane w zależności od zastosowanej technologii i jako podstawowy wskaźnik ich jakości można uznać wytrzymałość na rozciąganie. W Tabelicy 2.10 przedstawiono rodzaje ceramiki węglkowej i uzyskiwane wytrzymałości a na Rys.2.17. zależności tej wytrzymałości od temperatury.

Tabelica 2.10 Rodzaje ceramiki SiC ze względu na zastosowane technologie wytwarzania i jej własności mechaniczne [27]

Rodzaje ceramiki	Rodzaj dodatków, mikrostruktura	Gęstość Mg m ⁻³	Wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze pokojowej MPa
Prasowana na gorąco	1% wagowy B, C lub Al	3,2	750
Prasowana na gorąco izostatycznie	mikroilości dodatków	3,2	550
Spiekana bezciśnieniowo	B + C albo Al + C	3,2	500
Wiązana reakcyjnie z krzemem	10% wagowych Si	3,0-3,1	430
Rekrytalizowany SiC spiekany bezciśnieniowo	bez dodatków	2,6	120
SiC pochodzący z impregnowanego krzemem grafitu	kompozyt : grafit - SiC	3,2	220
SiC umacniany włóknem węglowym	włókno węglowe- - włókno SiC	3,2	400 - 700
SiC z procesu CVD	bardzo czysty SiC	3,21	1400

Zależności te są decydujące dla zastosowania ceramiki SiC w silniku adiabaticznym (elementy układu wydechowego, wirnik turbosprezarki) tym najbardziej spektakularnym zastosowaniu materiałów ceramicznych od czasów ulepienia pierwszego garnka.



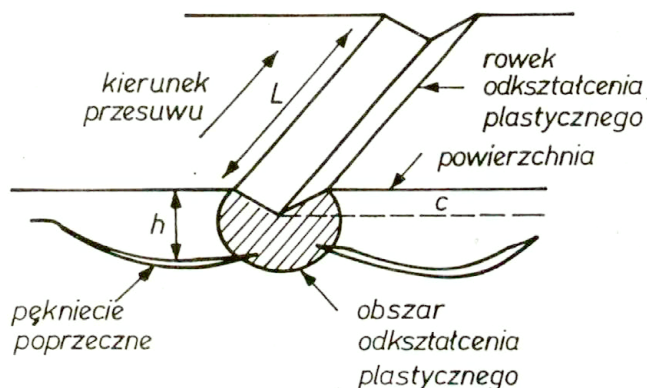
Rys.2.17. Temperaturowa wytrzymałość na rozciąganie różnych ceramiek SiC

- a) ceramika bezporowata; HPSiC - prasowana na gorąco,
HIP SiC - prasowana na gorąco izostatycznie,
Si SiC - impregnowana krzemem, spiekana bezciśnieniowo
- b) ceramika porowata i kompozytowa; SiC-SiC - umacniana włóknem SiC,
Si SiC - wiązana reakcyjnie krzemem z pozostałością Si,
R SiC - pozostała, rekrytalizowana.

2.2.4. Obróbka mechaniczna.

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 stosuje się w przypadku gdy normalny proces wytórczy nie jest w stanie zapewnić pożądanego 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 (na przykład izolatory świec zapłonowych) bądź po wypalaniu wstępnym na tak zwany biskwit, gdzie powstanie szyjek 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 wykształczonej 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.2.18. przedstawiono schemat powstawania uszkodzeń na powierzchni i pod powierzchnią ceramiki skutkiem przesuwania ziarna ściernego.

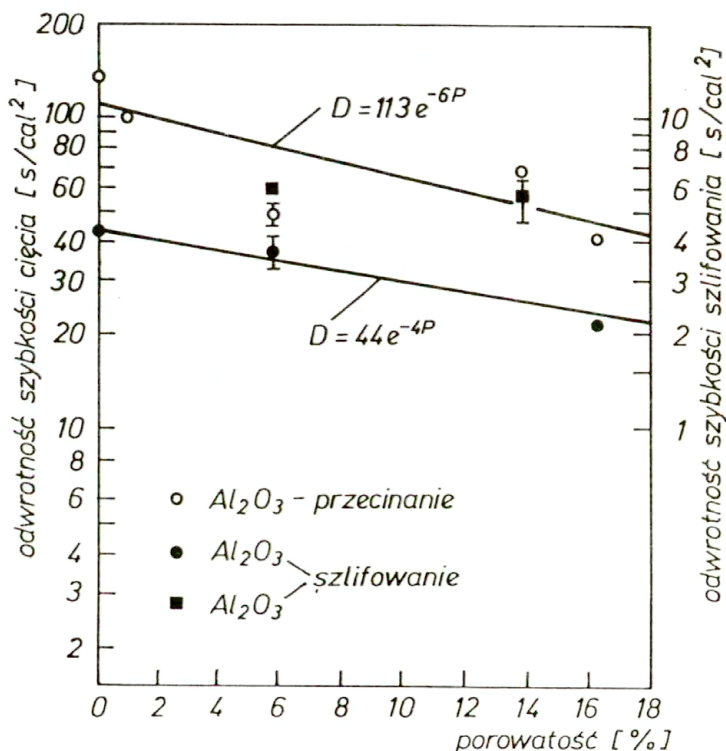


Rys. 2.18. Schemat powstawania uszkodzeń przypowierzchniowych ceramiki, skutkiem przesuwania ziarna ściernego [57].

Dno rowka wytworzonego przez przesuwające się ziarno związane jest ze sferą odkształcenia plastycznego, od której odchodzą mikropełnięcia powierzchniowe. Zakrzywiają się one w kierunku powierzchni powodując odłupywanie cienkich warstewek ceramiki. Jak wykazał Swain [57] pęknięciom podpowierzchniowym towarzyszą pęknięcia zarówno w dnie rowka jak i poprzeczne do niego. Wpływają one istotnie na wytrzymałość ceramiki. Becher [58] badając proces obróbki ścierniej monokryształu korundu wykazał, że szlifowanie wytwarza warstwę powierzchniową silnie odkształconą plastycznie i że głębokość warstwy z pasmami poślizgu wynosiła 30 μm . W

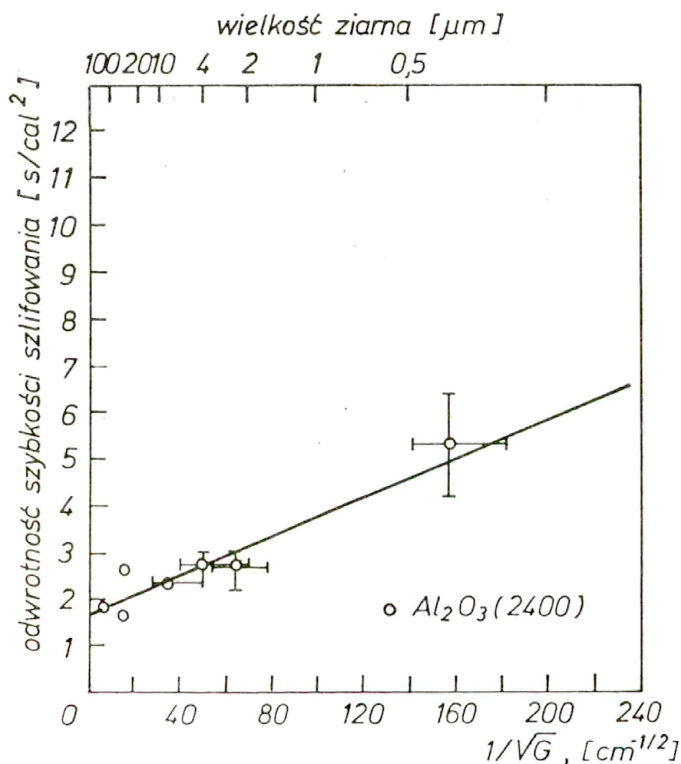
materiale polikrystalicznym badania (przeprowadzone przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego) obszarów przyległych do rowka wykazały obecność pasm poślizgu, które przy przecinaniu się z granicami ziarnowymi generowały pęknięcia [57].

Generalnie zauważono, że procesy obróbki ścienej wytwarzają warstwe odkształcenia plastycznego, której głębokość maleje ze wzrostem twardości materiału, jak można zreszta oczekiwać. Istotnych spostrzeżeń dla technologii obróbki ścienej ceramiki dokonali Rice i Speronello [59]. Wprowadzając parametr trudności obróbki który określono jako odwrotność prędkości powierzchniowego znoszenia materiału, badali jego zależność od

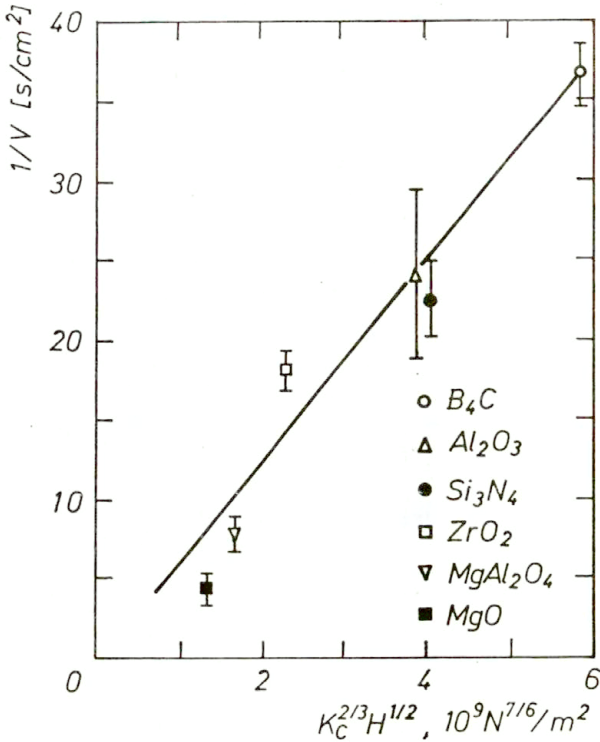


Rys.2.19. Zależność pomiędzy trudnością obróbki (szlifowanie, przecinanie) a porowatością ceramiki z tlenku glinu [59].

podstawowych parametrów mikrostrukturalnych takich jak porowatość i wielkość ziarn. Dla porowatości P uzyskano zależność typu $\exp(-b P)$ (Rys.2.19), identyczna 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. Podobna korelacja z wytrzymałością materiału uzyskano dla zależności trudności obróbki od rozmiaru ziarna. Jak to przedstawiono na Rys.2.20 trudność obróbki szlifierskiej (odwrotność szybkości szlifowania) jest proporcjonalna do odwrotności pierwiastka rozmiaru ziarna.

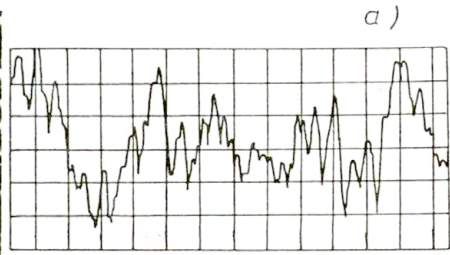
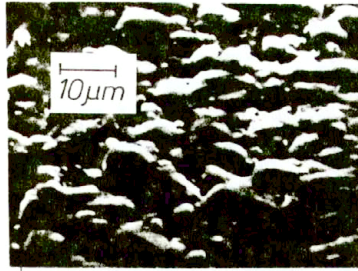


Rys.2.20. Zależność pomiędzy trudnością obróbki przy szlifowaniu a wielkością ziarna dla ceramiki z tlenku glinu [59].

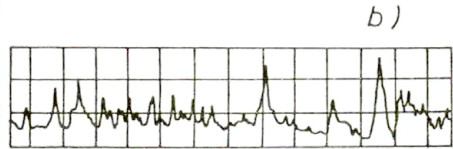
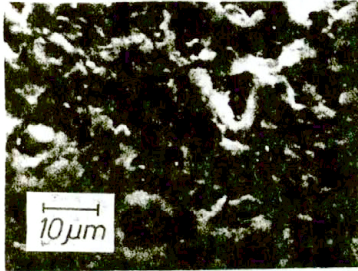


Rys.2.21. Oporność na obróbkę ścierną różnych ceramik konstrukcyjnych w funkcji parametrów materiałowych, twardości i odporności na pęknięcie [62].

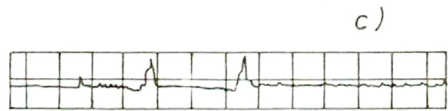
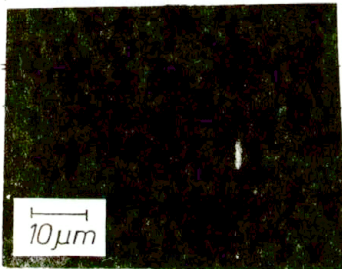
Dla procesów obróbki ściernej bardzo istotną sprawą jest wpływ środowiska, co stwierdzili Westwood i tow. [60] badając wpływ wody i wyższych alkoholi na obrabialność ceramiki z tlenku glinu. Na przykład w środowisku alkoholu pentylowego obróbka przebiega kilkakrotnie szybciej niż w wodzie. Podobne obserwacje przedstawili Gruver i Kirchner [61], którzy dodatkowo usiłowali w sposób ilościowy określić wielkość uszkodzeń powierzchni ceramiki przy szlifowaniu modelując to poprzez rysowanie powierzchni piramida twardościomierza. Autorzy stwierdzili przy tym, że głębokość pęknięcia środkowego była co najmniej o rząd wielkości większa od głębokości rowka



$$R_a = 1,4 \mu\text{m}$$



$$R_a = 0,64 \mu\text{m}$$



$$R_a = 0,16 \mu\text{m}$$

Rys.2.22. Mikrostruktura i gładkość powierzchni ceramiki z tlenku glinu po różnych rodzajach obróbki : a) wypalaniu, b) szlifowaniu, c) po polerowaniu.

odkształcenia plastycznego. Zależność pomiędzy głębokością pęknięcia środkowego "c" a obciążeniem normalnym P_n piramidy podał Swain [57] w postaci :

$$\frac{P_n}{\text{tg } \psi \pi^{3/2}} \approx K_c c^{3/2}, \quad (2.9)$$

gdzie: K_c jest współczynnikiem intensywności naprężenia,

ψ połowa kąta piramidy.

Evans [62] podał ilościowy model zużycia ściernego materiału zakładając, że zużycie to odbywa się poprzez odłupywanie materiału, droga generowania pęknięć powierzchniowych odchodzących od obszaru odkształcenia plastycznego po przejściu ziarna ściernego (Rys.2.18). Jeżeli pęknięcie podpowierzchniowe ma długość "c" i znajduje się na głębokości "h" to szybkość znoszenia materiału V będzie proporcjonalna do iloczynu c h, a ostatecznie do :

$$V \approx c h \approx \frac{p_n^{7/6}}{K_c^{2/3} H^{1/2}}, \quad (2.10)$$

gdzie: H jest twardością materiału.

Zależność tę przedstawiono na Rys.2.21. dla kilku podstawowych ceramicznych materiałów konstrukcyjnych począwszy od tlenku magnezu do węgla boru. Wracając do praktycznych aspektów obróbki ścierniej należy stwierdzić, że wysoka gładkość powierzchni można uzyskać na materiale jednofazowym o niewielkich ziarnach. Rys.2.22 przedstawia mikrostrukturę powierzchni ceramiki z tlenku glinu po różnych rodzajach obróbki gładkościowej.

2.3. Elektryczne i termomechaniczne własności ceramiki.

W poniższym rozdziale omówiono własności elektryczne i termomechaniczne natomiast własności mechaniczne jako najbardziej istotne dla ceramiki konstrukcyjnej zostaną omówione szerzej w dalszych rozdziałach.

Własności materiałów ceramicznych można podzielić na dwie grupy, które umownie nazwiemy własnościami funkcjonalnymi lub użytkowymi i własnościami eksploatacyjnymi. Na przykład w elektrotechnice i elektronice własności funkcjonalne (rezystywność, przenikalność, stratność) są związane z rolą materiału ceramicznego jako obwodu elektrycznego czy układu elektronicznego natomiast własności eksploatacyjne umożliwiają spełnianie tych funkcji w dłuższym lub chociażby tylko krytycznym okresie czasu. I tak na przykład ceramika funkcjonująca jako kondensator, rezystor czy obudowa układu scalonego musi mieć określoną wytrzymałość mechaniczną czy termomechaniczną aby znieść operacje łączenia z częściami metalowymi.

Musi być odporna na działanie wilgotności, działanie udarów, wibracje itp. Ceramika pracująca jak przewodnik jonowy w ogniwie stężeniowym do pomiaru zawartości tlenu w ciekłej stali musi mieć znaczną wytrzymałość na szok cieplny tak, aby przez kilkanaście sekund zachować integralność mikrostrukturalną i kontakt z elektrodami dla uzyskania stanu ustalonego przepływu prądu jonowego i wiarygodnego odczytu.

Własności funkcjonalne są określone głównie przez dominujący rodzaj wiązania chemicznego i wtórnie przez cechy mikrostrukturalne tworzywa ceramicznego, natomiast własności eksploatacyjne są nadane głównie przez mikrostrukturę ceramiki. Należy podkreślić fakt, że przynależność danej własności do grupy funkcjonalnej czy eksploatacyjnej jest czysto umowna i własność eksploatacyjna w jednym zastosowaniu staje się własnością funkcjonalną w innym. Poniżej przedstawiono elementarne rozważania na temat własności ceramiki istotnych dla omawianego zakresu zastosowań.

2.3.1. Własności elektryczne.

W materiałach ceramicznych nośnikami ładunku elektrycznego mogą być elektrony lub jony sieci przy czym ilość i rodzaj nośników określona jest w znacznym stopniu przez domieszki, które wpływają zasadniczo na mierzona wartość przewodnictwa elektrycznego materiału. Całkowite przewodnictwo elektryczne σ jest sumą przewodnictwa elektronowego σ_e i jonowego σ_1 . Względne udziały tych mechanizmów $\sigma_e/\sigma = t_e$ i $\sigma_1/\sigma = t_1$ nazywają się liczbami przenoszenia.

Jżeli w tworzywie ceramicznym mamy "n" nośników ładunku o wartościowości "z" w jednostce objętości, przy czym ich składowa prędkości w kierunku wektora pola zewnętrznego $K = \text{constant}$ wynosi v, to gęstość prądu :

$$j = nzev ,$$

gdzie: e jest ładunkiem elektronu.

Przewodnictwo σ , zgodnie z prawem Ohma to stosunek $\frac{j}{K}$, stad :

$$\sigma = \frac{nzev}{K} .$$

Stosunek z kolei $\frac{v}{K}$ a więc prędkość przypadająca na jednostkę pola, nazywa się ruchliwością μ nośnika ładunku, co modyfikuje równanie

przewodnictwa do postaci :

$$\sigma = nze\mu , \quad (2.11)$$

która ma charakter ogólny i niezależny od rodzaju ładunków. Zwykle jednak w mechanizmie przewodzenia bierze udział N rodzajów nośników i wtedy przewodność całkowita jest sumą kilku składowych, co można przedstawić zależnością :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N n_i z_i e \mu_i . \quad (2.12)$$

W rozważanych w niniejszym opracowaniu materiałach i ich zastosowaniach przewodnictwo elektronowe nie odgrywa istotnej roli dlatego omówiono tylko przewodnictwo jonowe.

Dla przewodnictwa jonowego istnieje związek pomiędzy przewodnictwem σ_i danego rodzaju nośnika a jego współczynnikiem dyfuzji D_i .

Jest to zależność Nernsta - Einsteina :

$$\sigma_i = \frac{n_i z_i^2 e^2 D_i}{kT} , \quad (2.13)$$

ważna dla metody wyznaczania wartości współczynników dyfuzji z pomiarów elektrycznych.

Dla ceramicznych materiałów tlenkowych, jonową liczbę przenoszenia t wyznacza się z pomiaru siły elektromotorycznej emf tlenowego ogniwa stężeniowego Nernsta

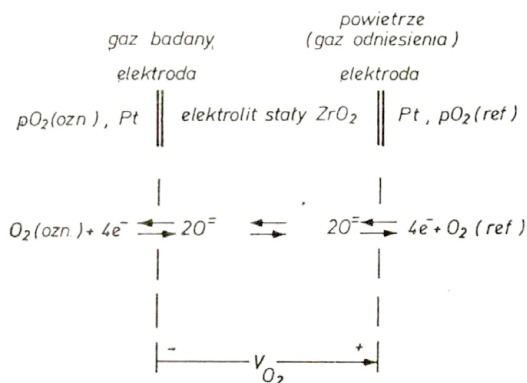
$$\text{emf} = \frac{RT}{4F} \int_{P_1}^{P_2} t_1 d \left[\ln P(O_2) \right] = \frac{RT}{4F} t_1 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) , \quad (2.14)$$

gdzie: R jest stałą gazową,

F - stała Faradaya,

dolna i górna granica całkowania $P_1(O_2)$ i $P_2(O_2)$ są parcjalnymi ciśnieniami tlenu po obydwóch stronach elektrolitu stałego.

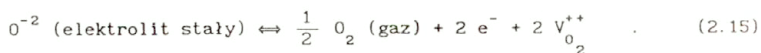
Ustalając $P_1(O_2)$ i zmieniając $P_2(O_2)$ można wyznaczyć t_1 . Z kolei znajomość



Rys.2.23. Schemat działania ogniwa stezeniowego w aktywometrze tlenowym [63, 64].

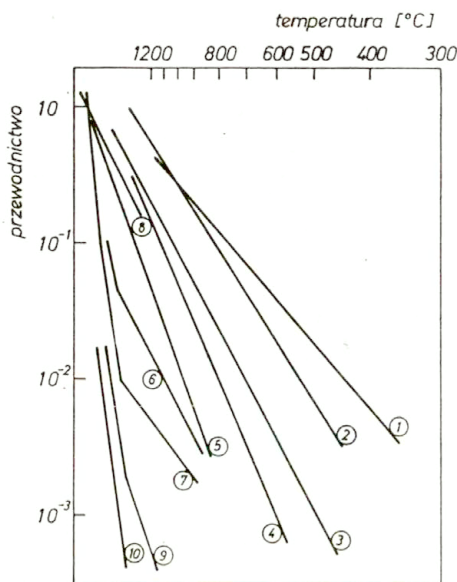
t_1 i przyjęcie jako ciśnienia odniesienia ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze, pozwala traktować ogniwo stezeniowe jako urządzenie do pomiaru stężenia tlenu a ściślej aktywności w dowolnych mediach ciekłych i gazowych. Oczywiście, możliwości pomiarowe zależą bardzo istotnie od temperatury (równanie (2.13) i (2.14)) ponieważ przewodnictwo jonowe jest procesem kontrolowanym przez dyfuzję a dyfuzja jako proces aktywowany termicznie zależy od temperatury jak $\exp\left[-\frac{\Delta Q}{kT}\right]$, gdzie ΔQ jest energia aktywacji właściwego procesu jednostkowego zmiany położenia w sieci. Przewodnictwo jonowe może być typu anionowego lub kationowego. W ostatnich dwudziestu latach przewodniki anionowe znalazły zastosowanie w produkcji wszelkiego rodzaju aktywometrów tlenowych natomiast przewodniki kationowe, zwane ze względu na wysokie wartości przewodnictwa superjonowymi, w nowych źródłach energii na przykład ogniwa sól - siarka.

Anionowe przewodniki jonowe, obecnie stosowane w aktywometrach tlenowych, to związki o strukturze fluorytu z wakancjami tlenowymi na powierzchni kryształu. Podstawowym materiałem dla tych zastosowań jest regularny roztwór stały ZrO_2 z takimi tlenkami jak CaO , MgO , Y_2O_3 , La_2O_3 i Gd_2O_3 i inne, w których zmiana przewodnictwa związana jest z tworzeniem i anihilacją wakancji według reakcji :



Reakcja ta zachodzi przy i na powierzchni elektrolitu stałego w temperaturze umożliwiającej powstanie mierzalnej wartości siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego, składającego się oprócz elektrolitu stałego, z dwóch porowatych elektrod platynowych i przewodów pomiarowych. Schemat takiego ogniwa z reakcjami na elektrodach przedstawia Rys. 2.23.

Przegląd zakresów przewodnictwa jonowego różnych związków w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 2.24.



Rys. 2.24. Przewodnictwo jonowe niektórych układów tlenkowych w funkcji temperatury [64, 65].

Zwraca uwagę wysoka wartość przewodnictwa układu $CaO_{0,80}Gd_2O_3_{0,20}$ w zakresie bardzo niskich temperatur. W temperaturze 648 K ($375^{\circ}C$) przewodnictwo to wynosi $3,5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$.

Przewodniki jonowe typu kationowego to między innymi związki na bazie

tak zwanego β - Al_2O_3 , który nie jest odmianą polimorficzną tlenku glinu a związkami o formie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ (tak zwany β - Al_2O_3). Wysokie przewodnictwo jonowe tych związków wynika z ich struktury, w której gęsto upakowane bloki typu spinelowego przedzielone są luźno upakowanymi płaszczyznami zawierającymi tlen i sód. W płaszczyznach tych, położenia jonów sodu tworzą siatkę sześciokątów typu plastra miodu, a krawędzie sześciokątów stanowią ścieżki szybkiego przewodzenia. Struktura powyższa umożliwia również łatwą wymianę jonową tak, że kation sodowy może być łatwo podstawiany przez Li^+ , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ i inne. Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych zainwestowano znaczne nakłady w badania nad ogniwem Na - S z ceramiką β/β'' - Al_2O_3 jako elektrolitem stałym (miedzy innymi Ford w USA do napędu samochodu). Niestety do chwili obecnej nie udało się opanować zjawisk degradacji mikrostruktury tej ceramiki w procesie przewodzenia prądu i ogniwo Na - S z elektrolitem β/β'' - Al_2O_3 nie wyszło na szerszą skalę z laboratoriów. Inną grupę kationowych przewodników jonowych stanowią NASICONY, które są roztworami tlenków o wzorze ogólnym $\text{Na}_{1+x} \text{Zr}_2 \text{Si}_x \text{P}_{3-x} \text{O}_{12}$ gdzie $0 < x < 3$. W stosunku do β/β'' - Al_2O_3 mają one przestrzenną sieć przewodzenia i nie ulegają degradacji pod wpływem wilgoci [69].

W zastosowaniach elektronicznych i elektrotechnicznych ceramika konstrukcyjna wykorzystywana jest przede wszystkim jako doskonały izolator elektryczny a więc materiał o wysokiej rezystywności i wytrzymałości dielektrycznej. Dotyczy to również zakresu wysokich częstotliwości, stąd ważne są jej własności dielektryczne: przenikalność ϵ_r i stratność, wyrażona zwykle jako tangens kąta stratności, $\text{tg } \delta$.

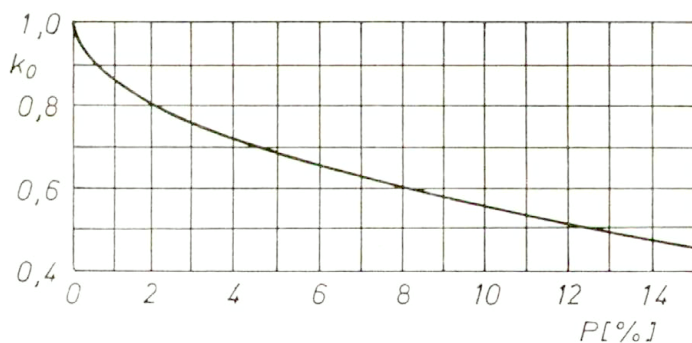
Własności te są określone przez wiązanie chemiczne i mikrostrukturę (porowatość, wielkość ziarn, rodzaj i ilość fazy międzyziarnowej), ale również przez temperaturę pracy. Ze względu na złożoność zjawisk nie ma jednakże ilościowych zależności pomiędzy własnościami funkcjonalnymi elektroceramiki a szeroko rozumianymi parametrami mikrostrukturalnymi nad którymi może panować technolog w procesie produkcyjnym. Chcąc wytworzyć wspomnianą wyżej ceramikę o wysokiej rezystywności i wytrzymałości dielektrycznej, można wykorzystać tlenek glinu jednakże o osiągniętych własnościach funkcjonalnych zadecydują nie tylko własności fizyczne tego materiału, ale i koszty wytwarzania, które przy pewnej skali produkcji zmusza technologa do wprowadzenia dodatków dla obniżenia chociażby temperatury wypalania, lub zmniejszenia porowatości.

Porowatość jest cechą mikrostrukturalną tworzywa, która szczególnie

niekorzystnie odbija się na takich własnościach funkcjonalnych jak wytrzymałość dielektryczna ponieważ obecność poru zwiększa wartość natężenia lokalnego pola elektrycznego w porównaniu do pola zewnętrznego. Na przykład dla sferycznego poru wypełnionego gazem o przenikalności dielektrycznej ϵ_{rg} , znajdującego się w materiale o przenikalności ϵ_{rm} , umieszczonym w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu K , wartość natężenia pola lokalnego wynosi :

$$K_{lok} = \frac{3 \epsilon_{rm}}{\epsilon_{rg} + 2 \epsilon_{rm}} K . \quad (2.16)$$

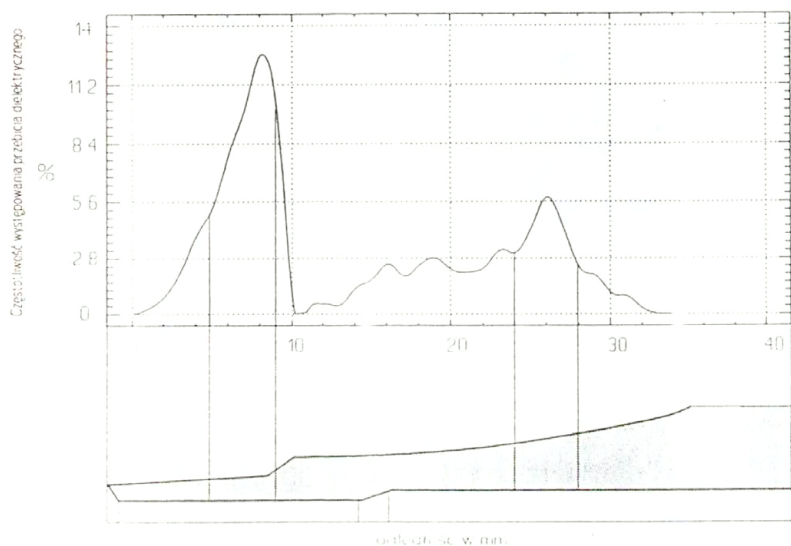
Ponieważ $\epsilon_{rm} > \epsilon_{rg}$ to $K_{lok} > K$. Dla ceramiki z tlenku glinu ($\epsilon_{rm} = 9$) zawierającej kuliste pory powietrzne ($\epsilon_{rg} \approx 1$) $K_{lok} \approx 1,4 K$, a dla porów dyskowych zorientowanych prostopadle do linii sił pola $K_{lok} = 6K$ [70, 71]. Tak więc wewnątrz materiału porowatego mogą wystąpić przebicia przy natężeniu pola kilkakrotnie niższym od wytrzymałości dielektrycznej materiału bezporowatego. Efekt ten może doprowadzić do przebicia całej warstwy materiału przy niekorzystnym ułożeniu porów wzdłuż linii sił pola zewnętrznego. Na Rys.2.25 przedstawiono zależność uzyskaną w modelu teoretycznym, analizującym wytrzymałość dielektryczną ośrodka w funkcji porowatości.



Rys.2.25. Spadek wytrzymałości dielektrycznej materiału w funkcji porowatości, dla modelu zakładającego istnienie jednakowych porów sferycznych o średnicy 10 μm [68].

Z modelu tego wynika, że przy porowatości wynoszącej 13% wytrzymałość dielektryczna materiału spada o połowę. Obok kilku opracowanych teoretycznie mechanizmów przebiecia (jonizacyjne, ciepłe i inne) szczególnie ważnym dla ceramiki konstrukcyjnej jest mechanizm przebiecia wspomaganego wadą mechaniczną typu mikropeknienia. Zakłada się, że przebiecie następuje w gazie obecnym w mikropeknieniu. Jony gazu absorbowane na powierzchniach mikropeknienia działają jak odpychające się elektrody, dostarczając dodatkowej energii propagującej mikropeknienie.

Na Rys.2.26. przedstawiono obszary występowania przebiecia dielektrycznego w izolatorach świec zapłonowych spowodowane mikropeknieniami na powierzchni izolatora świecy.



Rys.2.26. Charakterystyczna częstotliwość występowania przebiecia dielektrycznego wzdłuż korpusu izolatora świecy zapłonowej [69].

Mikropeknienia te spowodowane są różnicami w prędkości obwodowej punktów na powierzchni izolatora w stosunku do skrawającego noża profilowego. Obróbce profilowej poddaje się surowa wypraske po wyjściu z prasy izostaticznej. Rys.2.27 przedstawia kraterzy przebiecia dielektrycznego w

izolatorze świecy zapłonowej występujące wzdłuż mikropeknięcia.



Rys.2.27. Kratery przebicia dielektrycznego w izolatorze świecy zapłonowej występujące wzdłuż mikropeknięcia na powierzchni izolatora. Elektronowy mikroskop skaningowy JEOL/JSM - 35, powiększenie 500 x [69].

Podobnie jak dla wytrzymałości dielektrycznej, również dla przewodnictwa i przenikalności dielektrycznej nie ma prostych zależności od parametrów mikrostrukturalnych ceramiki. Istnieją jedynie modele geometryczne wiążące własności elektryczne faz składowych z własnościami wypadkowymi. Modele te traktują materiał jako tworzywo warstwowe, z ułożeniem warstw w kierunku zgodnym lub prostopadłym do kierunku przewodzenia. Model ten pozwala składać te warstwy jak rezystory czy kondensatory. I tak na przykład w modelu szeregowym składającym się z N warstw, każda o przewodności σ_1 , przy czym ułamek objętościowy i - tej warstwy wynosi V_1 , przewodnictwo elektryczne wypadkowe σ wynosi [70] :

$$\frac{1}{\sigma} = \sum_1^N \frac{V_1}{\sigma_1} , \quad (2.17)$$

a w modelu równoległym, odpowiednio :

$$\sigma = \sum_1^N V_1 \sigma_1 .$$

Połączenie obydwóch modeli daje zależność empiryczna :

$$\sigma^n = \sum_1^N V_1 \sigma_1^n \quad \text{gdzie } -1 \leq n \leq 1 , \quad (2.18)$$

a dla $n \rightarrow \infty$:

$$\log \sigma = \sum_1^N V_1 \log \sigma_1 . \quad (2.19)$$

Inne modele zakładają obecność wtrąceń o kształcie eliptycznym lub sferycznym o innym przewodnictwie niż osnowa. Dobrą zgodność z doświadczeniem uzyskał Landauer [71] dla modelu przedstawiającego efektywne przewodnictwo σ_{eff} mieszaniny dwóch faz, każda o przewodnictwie σ_1 i σ_2 :

$$V_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_{eff}}{\sigma_1 - 2\sigma_{eff}} + (1 - V_1) \frac{\sigma_2 - \sigma_{eff}}{\sigma_2 - 2\sigma_{eff}} = 0 , \quad (2.20)$$

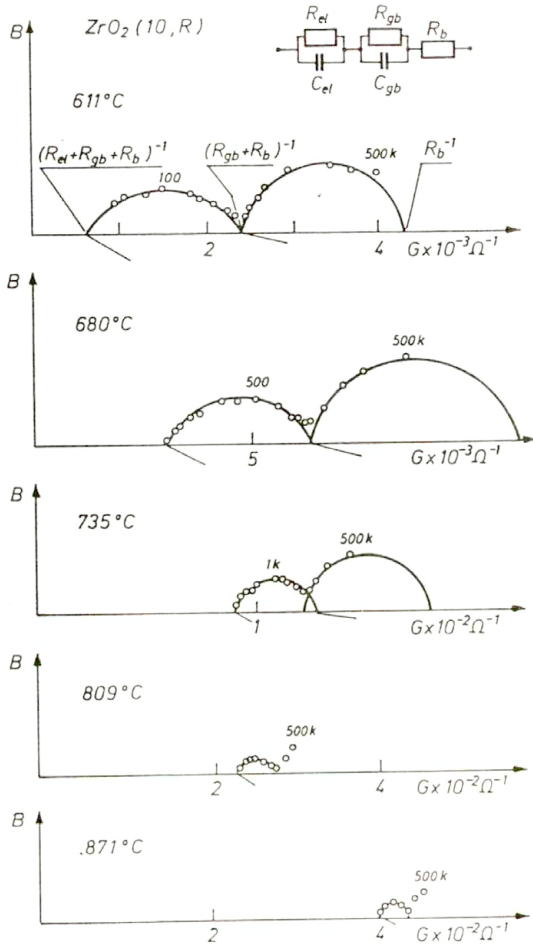
gdzie: V_1 - jest ułamkiem objętościowym fazy pierwszej.

Jezeli jedna z faz jest izolatorem na przykład $\sigma_1 = 0$, to z równania (2.20) otrzymuje się postać :

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{2} (3 V_1 - 2) \sigma_2 , \quad (2.21)$$

z której wynika z kolei, że cały układ stanie się izolatorem przy

zawartości $V_1 \geq 0,666\dots$



Rys.2.28. Figury admitacyjne i obwód zastępczy dla ogniwa przedstawionego na Rys.2.23 [64, 65].

Własności elektryczne związane z mikrostrukturą pozwala uchwycić spektroskopia admitancji gdzie mierzy się admitancje (impedancje) zespoloną przewodnika jonowego w funkcji częstotliwości. Rys.2.28

przedstawia taki wykres admitancyjny dla układu zastępczego związanego z ogniwem steżeniowym (Rys.2.23) gdzie identyfikuje się oporność wewnątrzziarnowa R_B , oporność granic ziarn R_{GB} , oporność warstwy przyelektrodowej R_{EL} oraz odpowiadające im pojemności C_{GB} i C_{EL} .

2.3.2. Własności termomechaniczne.

Odporność na naprężenia termomechaniczne powodowane przez nagłe zmiany temperatury (szok termiczny) jest właściwością złożoną będącą sumą szeregu cech fizycznych materiału. Naprężenia prowadzące do zniszczenia zależą głównie od szybkości zmian temperatury, kształtu próby i struktury materiału. Pierwsze próby ilościowego opisu odporności na nagłe zmiany temperatury przeprowadzono w latach pięćdziesiątych [72, 73]. Wprowadzono dwa współczynniki odpornościowe R i R' określone przez takie parametry materiałowe, jak wytrzymałość na rozciąganie S , moduł sprężystości E , współczynnik rozszerzalności cieplnej α i współczynnik przewodnictwa cieplnego k . Mają one postać :

$$R = \frac{S (1 - \nu)}{E \alpha} , \quad (2.22)$$

$$R' = R k . \quad (2.23)$$

Przy pomocy tych współczynników można było, przy uwzględnieniu geometrii próbki i warunków wymiany ciepła z otoczeniem, przewidywać na przykład wielkość dopuszczalnej różnicy temperatur pomiędzy próbką a otoczeniem. Dalszy postęp w ilościowej analizie zjawisk występujących w warunkach nagłych zmian temperatury uzyskano, rozważając równowagę mikropeknięć w polu naprężeń termicznych. Pozwoliło to na wprowadzenie nowych współczynników odpornościowych charakteryzujących odporność i na ich interpretację w kategoriach mechaniki pęknięcia [74, 75]. W przyjętym modelu, materiał traktowany jest jak płyta poddawana naprężeniu jednoosiowemu i zawierający N pęknięć Griffitha o długości początkowej l_0 . Po uproszczeniach, krytyczna różnica temperatur ΔT_c powodująca rozwój pęknięcia do długości końcowej l_f , przedstawiona jest zależnością [76] :

$$\Delta T_c = \left[\frac{2 \gamma_F}{\pi \alpha^2 E_0 l_0} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + 2 \pi N l_0^2 \right] ; \quad (2.24)$$

gdzie: γ_F - powierzchniowa energia pęknięcia,

E_0 - moduł sprężystości materiału dla $N = 0$.

Z zależności (2.24) wynika, że wysokie wartości ΔT_c osiąga się przy wysokiej wartości wyrażenia

$$\left(\frac{\gamma_F}{\alpha^2 E} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Wyrażenie to można przyjąć za kolejny współczynnik odpornościowy :

$$R_{St} = \left[\frac{\gamma_F}{\alpha^2 E} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

charakteryzujący stabilność mikropeknięć w polu naprężeń termicznych - ich odporność na propagację. Funkcja określona równaniem (2.24) osiąga minimum

$$\frac{\partial \Delta T_c}{\partial l_0} = 0$$

dla długości pęknięć :

$$l_m = \left[6 \pi N \right]^{-1/2} \quad (2.26)$$

W stosunku do tej wartości, możliwe są dwa przypadki początkowej długości pęknięć : $l_0 < l_m$ i $l_0 > l_m$.

Dla pierwszego przypadku, a więc w przybliżeniu dla $2 \pi N l_0^2 \ll 1$, pęknięcie zachodzi w sposób katastrofalny ponieważ szybkość uwalniania energii odkształcenia sprężystego przewyższa wartość powierzchniowej energii pęknięcia. Pęknięcie rozwija się aż do momentu gdy ustali się równowaga pomiędzy obydwojma formami energii i wtedy długość końcowa pęknięcia wynosi l_f . Z warunku równowagi energetycznej można wykazać, że :

$$l_f \approx \frac{S_t^2}{\gamma_F E_0 N}, \quad (2.27)$$

gdzie: S_t jest wytrzymałością materiału na rozciąganie przed szokiem

cieplnym.

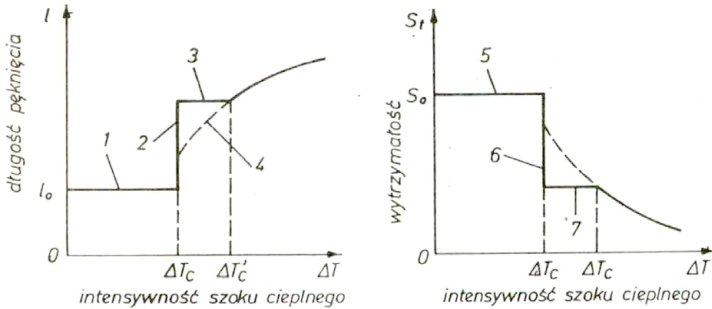
Ponieważ na ogół jesteśmy zainteresowani aby po szoku cieplnym materiał zachowywał dobre właściwości mechaniczne, należy dążyć do tego, aby zasięg rozwiniętych szokiem pęknięć był minimalny. Stąd też, długości l_f będą małe jeżeli wyrażenie :

$$\frac{S_t^2}{\gamma_F E_0}$$

będzie minimalne i dlatego wprowadza się następujący współczynnik odpornościowy

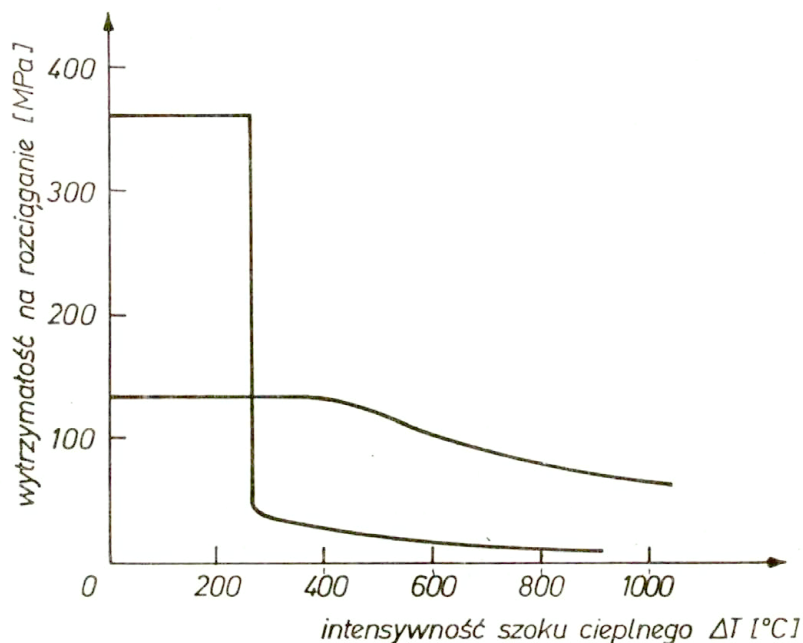
$$R^{IV} = \frac{\gamma_F E}{S_t^2}, \quad (2.28)$$

charakteryzujący odporność materiału na katastrofalną propagację pęknięć i takież spadek wytrzymałości. Dla pęknięć o długości $l_0 > l_m$ nie obserwuje się katastrofalnej zmiany ich długości w warunkach krytycznych, ale powolny rozwój opisany równaniem (2.24) (Rys.2.29).



Rys.2.29. Zmiany długości pęknięć w materiale i wytrzymałość materiału w funkcji intensywności szoku cieplnego [74].

- 1,5 - pęknięcia w równowadze, wytrzymałość bez zmian,
- 2,6 - katastrofalna propagacja pęknięć, degradacja wytrzymałości,
- 3,7 - stan równowagi,
- 4 - quasi - statyczna propagacja pęknięć.



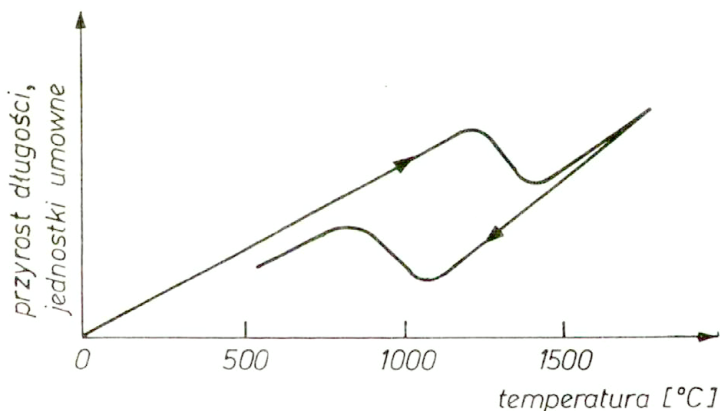
Rys.2.30. Skrajne przypadki zachowania się materiału w warunkach szoku cieplnego [77].

W doborze materiałów pracujących w warunkach szoku cieplnego mamy dwie drogi postępowania. Dla przypadku kiedy nie możemy dopuścić do degradacji wytrzymałości materiału posługujemy się współczynnikami opornościowymi R , R' a więc materiał musi mieć bardzo wysoką wytrzymałość lub wysoką wartość $\frac{S}{E}$ i minimalną rozszerzalność cieplną. Nie powinien więc zawierać mikropeknięć, mieć minimalną wielkość ziarn i nie zawierać porów. Należy sobie jednak zdawać sprawę, że w takim materiale skoro dojdzie do zainicjowania pęknięcia, jego rozwój ma charakter katastrofalny, niszczący materiał. Dotyczy to więc ceramiki pracującej jako element przenoszący obciążenie lub stanowiący próznioszczelną obudowę; w takich zastosowaniach nie możemy się zgodzić na pojawienie się pęknięć.

W przypadku kiedy mikropekania nie zagrażają funkcji ceramiki, ale musi wytrzymać ona duża ilość zmian temperatury możemy się zgodzić na rozwój mikropekań i pilnować tylko aby nie pogorszyły one istotnie wytrzymałości.

W tej sytuacji staramy się aby materiał spełniał równanie (2.28) a więc posiadał wysoką wartość powierzchniowej energii pęknięcia. Dla ceramiki z tlenku glinu osiąga się to przez dopuszczanie do rozrostu ziarn i zachowaniu pewnej porowatości czego konsekwencją jest spadek wytrzymałości i wzrost powierzchniowej energii pęknięcia jak przedstawiono w poprzednim rozdziale. Tak przygotowany materiał może długo pracować w charakterze na przykład osłony termicznej. Na Rys.2.30 przedstawiono, w kategoriach pojęć opisanych na Rys.2.29 zachowanie się dwóch materiałów przeznaczonych do zastosowań omawianych powyżej.

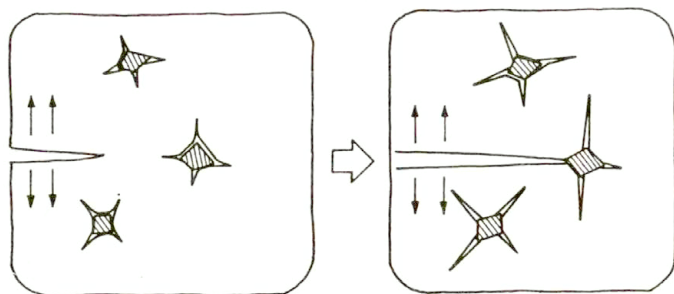
Jak wiadomo polimorfizm tlenku cyrkonu daje niezwykle możliwości poprawy własności mechanicznych nie tylko ceramiki cyrkonowej, ale każdej innej ceramicznej osnowy, z którą ZrO_2 nie tworzy związków w wysokich temperaturach. Generalnie jest to związane ze zmianą objętości ZrO_2 przy przechodzeniu odmiany jednoskośnej w odmianę tetragonalną i odwrotnie, co może być zilustrowane krzywą dylatometryczną (Rys.2.31).



Rys.2.31. Krzywa dylatometryczna dla tlenku cyrkonu.

Poprawa własności mechanicznych może być dwójakiego rodzaju. Może nastąpić

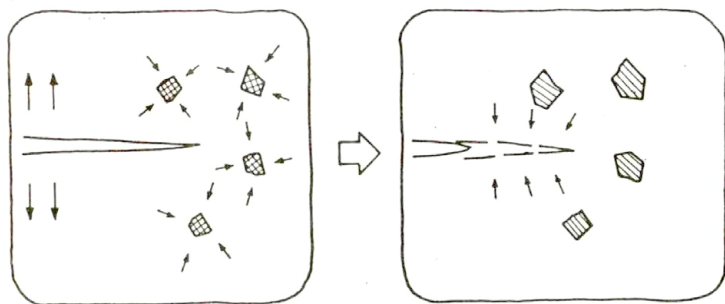
zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie lub też zwiększenie odporności na pękanie. W kategoriach mechaniki pękania można to przedstawić jako wzrost odporności na inicjację lub propagację pęknięcia. Ten drugi przypadek może być zilustrowany zachowaniem się pojedynczego krystalitu (ziarna) jednoskośnego ZrO_2 zamkniętego w osnowie z dowolnej ceramiki, co przedstawiono na Rys. 2.32 w nawiązaniu do Rys. 2.31.



Rys. 2.32. Mechanizm wzrostu odporności na pękanie osnowy ceramicznej zawierającej jednoskośny ZrO_2 .

W przypadku spiekania osnowy powyżej temperatury przemiany T_1 , ziarno tetragonalnego ZrO_2 zostaje zamknięte w tej osnowie (Rys. 2.32.a). Przy ochłodzeniu spieku poniżej temperatury przemiany T_2 , wokół ziarna pojawiają się napreżenia ściskające, wynikające z dążenia ziarna tetragonalnego do przemiany w odmianę jednoskośną. W zależności od wielkości ziarna ZrO_2 i wytrzymałości osnowy, napreżenia te mogą być zrelaksowane przez mikropeknięcie osnowy wokół ziarna i zwiększenie przez to dostępnej objętości - ziarno przechodzi w odmianę jednoskośną. Jeżeli jednak ziarno jest dostatecznie małe a osnowa ma dużą wytrzymałość, może nastąpić przechłodzenie ziarna tetragonalnego do temperatury pokojowej, to znaczy osiągnięcie stanu metatrwałego. Zwiększenie odporności na pękanie ceramiki zawierającej rozproszone ziarna ZrO_2 odbywa się przez wykorzystanie obydwóch omówionych wyżej zjawisk. W przypadku osnowy z mikropeknięciami wokół ziarn ZrO_2 rozwijające się w osnowie pęknięcie krytyczne zostaje rozgałęzione (Rys. 2.32.b.c) i dalsza jego propagacja wymaga dodatkowej energii. W drugim przypadku mamy do czynienia z rozwojem pęknięcia krytycznego w osnowie zawierającej ziarna metatrwałej odmiany

tetragonalnej. Napreżenie rozciągające odpowiedzialne za propagację tego pęknięcia, skoncentrowane w obszarze przyległym do wierzchołka pęknięcia, rozciągają osnowę na tyle, aby doprowadzić do przemiany ziarn tetragonalnych w jednoskośne. Pojawienie się jednoskośnych ziarn w obszarze przyległym do wierzchołka powoduje - ze względu na wzrost ich objętości - zaciskanie wierzchołka pęknięcia (Rys.2.33).



Rys.2.33. Mechanizm wzrostu odporności na pęknięcie osnowy ceramicznej zawierającej tetragonalny ZrO_2 .

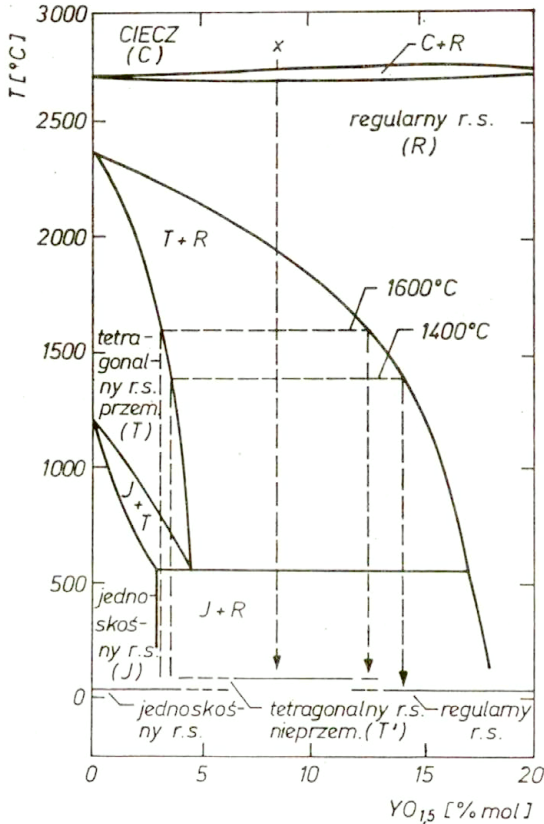
Podobnie jak w poprzednim przypadku, dalsza propagacja pęknięcia krytycznego wymaga wprowadzenia dodatkowej energii.

Niezależnie od wzrostu odporności na pęknięcie, wymuszona przemiana ziarna z odmiany tetragonalnej w jednoskośną, w warstwie powierzchniowej osnowy, doprowadza do znacznego wzrostu wytrzymałości. Efekt ten można osiągnąć poprzez obróbkę mechaniczną powierzchni (na przykład szlifowanie), bądź też przez kontrolowany szok cieplny. Jeżeli grubość przetworzonej warstwy powierzchniowej będzie większa od wady krytycznej, wytrzymałość mechaniczna może wzrosnąć nawet o 100%.

Przy pomocy omawianych wyżej mechanizmów zwiększono znacznie odporność na pęknięcie takich ceramiek, jak ceramika korundowa, spinelowa, mulitowa (generalnie glinokrzemianowa), azotkowa (Si_3N_4) i węglikowa (SiC).

Szczególnym przypadkiem osnow ceramicznych umacnianych przemianą fazową powyższego typu są ceramiki cyrkonowe o strukturze regularnej, będące roztworami stałymi, z tak zwanymi tlenkami stabilizującymi, z których najbardziej popularne to : MgO , CaO , Y_2O_3 oraz CeO_2 i inne pierwiastki ziem rzadkich.

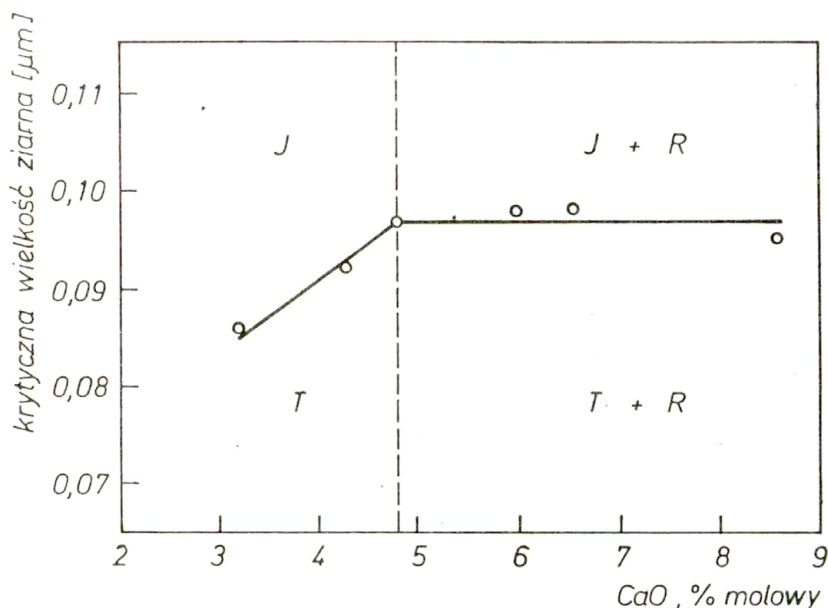
Te niezwykle interesujące układy podwójne pozwalają w pewnym, dość wąskim przedziale zawartości tlenku stabilizującego oraz przy odpowiedniej obróbce cieplnej doprowadzić do koherentnego wydzielenia fazy tetragonalnej jednorodnie w całej osnowie tak, że radykalnie poprawia ona własności mechaniczne ceramiki w sposób opisany powyżej. Efekt ten osiąga się przez wytworzenie regularnego roztworu stałego $ZrO_2 - Me_xO_y$, zwykle w zakresie temperatur 1923 - 2123 K, a następnie przechłodzenie i wygrzewanie w temperaturach odpowiadających obszarowi współistnienia faz regularnej i tetragonalnej (zwykle 1370 - 1620 K, Rys. 2.34).



Rys. 2.34. Uproszczony diagram fazowy $ZrO_2 - Y_2O_3$.

Ta obróbka cieplna powoduje wytracenie się wewnątrz dużych (50 - 100 μm)

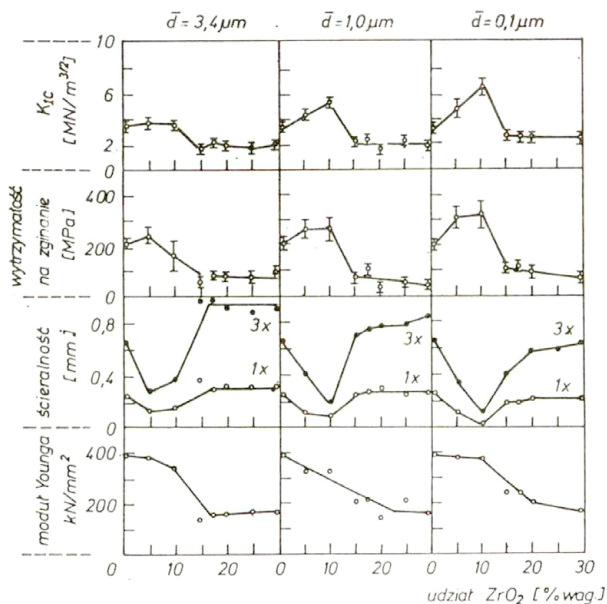
ziarn regularnego rozwoju stałego ZrO_2 submikronowych koherentnych domen



Rys. 2.35. Zależność krytycznej wielkości ziarna tetragonalnego ZrO_2 od zawartości tlenku stabilizującego w ceramice Ca - TZP [80].

fazy tetragonalnej, która może być przechłodzona do temperatury pokojowej. Tak otrzymane ceramiczne tworzywa cyrkonowe noszą nazwę częściowo stabilizowanych lub Me - PSZ, co jest akronimem partially stabilized zirconia, a Me oznacza kation tlenku stabilizującego. Obróbka cieplna prowadzona w obszarze jednofazowego pola tetragonalnego prowadzi do uzyskania całkowicie tetragonalnego roztworu stałego, tak zwanej ceramiki TZP (tetragonal zirconia polycrystal), o niezwykle wysokiej wytrzymałości i odporności na pękanie. Naturalnie, istnienie metatrwałej odmiany tetragonalnej w omówionych wyżej ceramikach PSZ i TZP nie wynika z diagramu fazowego, ale ze stanu energetycznego ziarna tetragonalnego w oświ, związanego z jego rozmiarem krytycznym i stanem napreżeń na

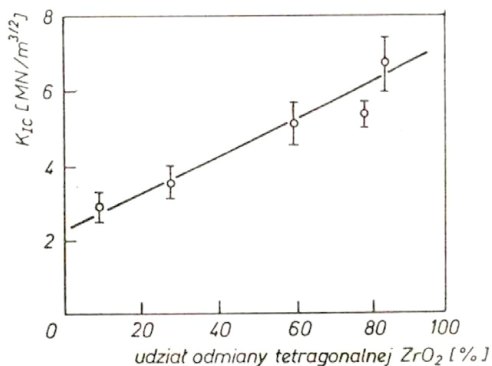
granicy faz. Na przykład tetragonalne wtracenia w Mg - PSZ w kształcie soczewek o grubości 50 - 100 nm i wydłużeniu 5 : 1 są w stanie dużych odkształceń ściskających [78], natomiast w ceramice Ca - PSZ (wielkość krytyczna około 90 nm) w stanie odkształceń rozciągających [79]. Wielkość krytyczna wtrąceń tetragonalnych oznacza ich dopuszczalną wielkość w tej odmianie; po jej przekroczeniu przechodzą one samorzutnie w odmianę jednoskośną, a więc nie dają efektu umocnienia osnowy. W ceramice Ca - TZP wytworzonej przez Pyde, Pampucha i Haberke [80 - 82] krytyczna wielkość ziarn tetragonalnych jest funkcją zawartości CaO w polikryształe (Rys.2.35). Jako podsumowanie powyższych rozważań, na Rys.2.36 i 2.37 przedstawiono efekt poprawy kilku własności ceramiki korundowej przez wprowadzenie jednoskośnego i tetragonalnego ZrO_2 , a w Tabelicy 2.11 zestawienie własności mechanicznych i cieplnych tych materiałów na tle omawianych wcześniej materiałów węglkowych i azotkowych.



Rys.2.36. Wybrane własności ceramiki korundowej w funkcji zawartości ZrO_2 . Liczby podają udział fazy tetragonalnej we wprowadzonym dodatku [86].

Tablica 2.11. Zestawienie podstawowych własności mechanicznych i cieplnych, kilku rodzajów materiałów ceramicznych stosowanych w konstrukcjach pomp, zbiorników i silników.

Własność Jednostka	SiC	Si ₃ N ₄	SIALON	Al ₂ O ₃ /TiC	TZP	ZTA	Al ₂ O ₃ (99)	Al ₂ O ₃ (96)
Gęstość, Mg m ⁻³	3,10	3,20	3,26	4,3	6,04	4,20	3,90	3,72
Twardość Knoop (Vickers kG/mm ²)	2800 —	2000 —	1422 —	— 2250	— 1300	— 1635	— 1690	1135 —
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa 4 - punktowe 3 - punktowe	460 (550)	1000 —	655 (772)	— 600	— 1030	— 700	— 345	— 358
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	3900	3000	—	—	—	3000	1800	2068
Moduł sprężystości, GPa	410	310	288	400	207	340	331	303
K _{Ic} , MPa m ^{1/2}	4,6	5,4	9,8	5,2	8,5	6,0	4,3	—
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, 10 ⁻⁶ /K 20 - 700°C 20 - 1000°C	— 4,02	— 3,5	— 3,04	— 7,0	— 11,0	— 7,8-8,7	— 8,3	— 8,2
Maksymalna temperatura pracy, °C	1650	1300	1000	—	500	1710	2000	1750
Przewodnictwo cieplne W/m K	125,6	32	21,3	35	2,7	22	35,4	24,7
Liczba Poissona	0,19	0,26	—	0,21	—	—	—	—



Rys.2.37. Zależność odporności na pękanie ceramiki korundowej od zawartości fazy tetragonalnej w dodawanym ZrO₂ [83].

Literatura do rozdziału 2:

1. H. L. Kronenberg, Acta Met. 1957. 5. 507 - 524
2. E. Dörre, H. Hübner "Alumina Processing Properties and Applications" wyd. Springer Verlag 1984
3. W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material wyd. American Ceramic Society 1970
4. J. B. Wachtman Jr., W. E. Teft, D. G. Lem Jr., R. P. Stinchfield J. Res. Nat. Bur. Stds., 1960, 64 A, 213 - 228
5. Patent Fr. 1 385 327 "Aluminium oxide with low zinc oxide and sodium oxide content", Gluliini Bros., G. m. b. H., 1965
6. K. Haberkro, Preparatyka i własności mikroproszków dwutlenku cyrkonu, Zeszyty Nauk. AGH, Ceramika Z.47 Kraków 1983
7. A. Gładki, Z. M. Librant, M. Pawłowska, H. Tomaszewski, W. Włosiński, Materiały z V - go Sympozjum Ceramiki, Serock 1984, str 16 - 36
8. Z. M. Librant, H. Tomaszewski, Sprawozdanie ITME Nr. 13/820064/83-84 nie publikowane
9. A. H. Heuer, L. K. Lenz, J. Amer. Ceram. Soc., 1982, p. 192
10. R. Stevens, An Introduction to Zirconia, wyd. Magnesium Elektron Ltd.

1983

11. J. E. Bailey, Proc. Roy. Soc., 1964 279A 395
12. G. K. Bansal, A. H. Heuer, Acta Met. 1972 20 1281
13. E. D. Whitney, Trans. Faraday Soc., 1965 61 1991
14. J. E. Bailey, D. E. Levis, Z. M. Librant, L. J. Porter, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1972 71 25
15. R. Cypres, R. Wollast, J. Raucq, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1963 40 527
16. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, J. Amer. Ceram. Soc., 1974 57 97
17. D. L. Porter, A. G. Evans, A. H. Heuer, Acta Met., 1979 27 1649
18. T. Ogiwara, N. Mizutani, M. Kato, Ceramics International, 1987, 13, 35
19. G. G. Gniesin "Biezkisłorodnyje Kieramczeskiye materialy" wyd. Tiechnika, Kijów 1987
20. T. Horai, K. Nichikara, T. Goto, J. Mat. Sci., 1987, 11, 2385
21. U. E. Kunz, Pat. USA nr. 3 226 194 (1965)
22. P. Forsyth, Pat. USA nr. 3 211 527 (1965)
23. A. G. Mierzanow, Vestnik AN SSSR, 1976, 10, 78
24. T. Ja. Kosolapowa, G. N. Makarenko, D. P. Zjatkiewicz, Żurnal VChO im. D. J. Mendelejewa, 1979, 3, 228
25. M. Raczka, R. Pampuch, Prace Kom. Ceram. Oddz. PAN w Krakowie, Ceramika nr. 36, 1988, 55
26. I. Świdorski, Badania procesów krystalizacji węglika krzemu, Wyd. Przem. Masz. WEMA, W-wa, 1977
27. F. Porz, G. Grathwohl, F. Thümler, Mat. Sci. Eng., 1985, 71, 273
28. A. Lipp, K. A. Schwetz, K. Hubold, J. Europ. Ceram. Soc., 1989, 5, 3
29. M. Ciftcioglu, M. Akinc, L. Burkhart, J. Amer. Ceram. Soc., 1987 70 C - 329
30. Idem, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1986 65, 1591-1596 (1986)
31. W. H. Rhodes, J. Amer. Ceram. Soc., 1981 64 19
32. T. Kimura, Y. Matsuda, M. Oda, T. Yamaguchi, Ceramics Int., 1987, 13 27
33. F. F. Lange, J. Amer. Ceram. Soc., 1983 66 396
34. F. F. Lange, M. Metcalf, ibidem, 1983 66 398
35. F. F. Lange, B. I. Davis, I. A. Aksay, ibidem, 1983 66 407
36. R. T. Thompson, ibidem, 1981 60 237 - 251
37. S. Gasiorek, Makroskopowe przejawy procesu zageszczania i scalania proszków ferrytowych przez prasowanie i spiekanie, Ceramika z. 40,

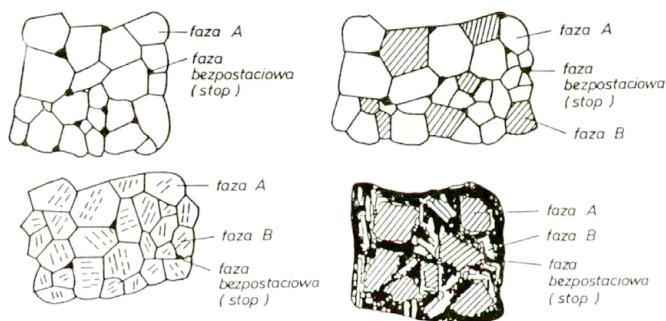
Zeszyty Naukowe AGH, nr. 737, Kraków 1979

38. D. J. Whittemore Jr., Particle Compaction in Ceramic Processing Before Firing pod red. G. Y. Onoda i L. L. Hench, wyd. J. Wiley and Sons, 1978, str. 343 - 355
39. R. J. Popilskij, J. E. Piwinskij, Pressowanie porzszkowych kieramiczeskich mass, wyd. Metalurgija, Moskwa 1983
40. D. E. Niesz, R. B. Bennett, M. J. Snyder, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1972 51 677
41. S. J. Lukasiewicz, J. S. Reed, ibidem, 1978 57 798
42. R. A. Yovskaw, J. W. Halloran, ibidem, 1982 61 227
43. G. L. Messing, G. J. Markhoff, L. G. McCoy, ibidem, 1982 61 857
44. F. W. Dynys, J. W. Halloran, J. Amer. Ceram. Soc., 1983 66 655
45. Z. Librant, H. Tomaszewski, Sprawozdanie ITME 13/820064/83 - Etap 1984 (nie publikowane)
46. A. R. Cooper, L. E. Eaton, J. Amer. Ceram. Soc., 1962 45 97
47. S. K. Guha, A. C. D. Chaklader, ibidem, 1975 58 214
48. H. Yanagida, Tonkaja Techniczeskaja Kieramika, wyd. Metalurgija, Moskwa 1986
49. R. Coble, J. Amer. Ceram. Soc., 1958 41 55
50. G. Petzow, H. E. Exner, Ztschr. Für Metallkunde, 1976 67 611
51. F. F. Lange, Formation of crack-like voids and agglomerate mobility due to differential sintering, w Ceramic Powder, pod red. P. Vicenzini, Elsevier 1983, str. 635
52. R. Lis, R. Pampuch, Prace Kom. Nauk Ceram. PAN, Oddz. w Krakowie, Ceramika 36, 1988, str. 7 - 53
53. C. A. Bruch, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1962 41 799
54. R. M. Spriggs, S. K. Dutta, Mechanisms of sintering during hot pressing and recent technological advances, w Sintering and Related Phenomena Materials Sci. Res., vol. 6, pod red. G. C. Kuczyńskiego, Plenum Press 1973, str. 369 - 394
55. G. Greskovich, J. H. Rosolowski, J. Amer. Ceram. Soc., 1976 59 336
56. F. F. Lange, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1983 62 1369
57. H. W. Swain, Microcracking associated with the scratching of brittle solids, we Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 3, pod red. R. C. Brandt, D. P. H. Hasselman i F. F. Lange, Plenum Press 1978, str. 257 - 272
58. P. F. Becher, J. Amer. Ceram. Soc., 1976 59 143
59. R. W. Rice, B. K. Speronello, ibidem, 1976 59 330

60. A. R. C. Westwood, N. N. MacMillan. R. S. Kalyoncu, *ibidem*, 1973 56 258
61. R. M. Gruver, H. P. Kirchner, *ibidem*, 1974 54 220
62. A. G. Evans, Abrasive wear in ceramics : An Assesment w NBS Special Publication Nr. 562, 1979, str. 1 - 14
63. G. Fischer, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1986 65 622
64. A. Kulczycki, M. Wasiucioneck, *Ceramics International*, 1986 12 181
65. R. Collongues, Alumina, patrz poz. 3, str. 193 - 213
66. W. Bogusz, Otrzymywanie i badania właściwości fizycznych wybranych przewodników supergonowych typu aluminy i NASICONu - autoreferat pracy habilitacyjnej, Warszawa 1981
67. R. Pampuch, *Zarys nauki o materiałach - materiały ceramiczne*, Warszawa , PWN 1977
68. J. Ranachowski, Wytrzymałość dielektryczna tworzyw ceramicznych, w *Elektroceramika*, t. 1 pod red. J. Ranachowskiego, PWN, 1980, str. 133 - 155
69. Z. Librant, M. Pawłowska, Sprawozdanie ITME Nr. 13/82001/81 (nie publikowane)
70. J. Ranachowski, F. Rejmund, Przewodnictwo elektryczne, patrz poz. 68, str. 157 - 190
71. R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, 1952 23 779
72. Symposium on thermal facture, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955 38 1 - 54
73. W. R. Buessem, Thermal Shock w High temperature technology, pod red. J. E. Campell, wyd. J. Wiley, 1957, 460 - 476
74. D. P. H. Hasselman, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1969 52 600
75. Idem, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1970 48 1033
76. Idem, Thermal stress crack stability and propagation in severe thermal euvironments, w *Material Science Research*, vol. 5 - Ceramics in severe environments, pod red. wyd. Plenum Press, 1971, str. 89-103
77. H. Tomaszewski, *Inżynieria Materiałowa*, 1987 8 25
78. D. L. Porter, A. H. Heuer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1979 82 298
79. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 1978 82 218
80. W. Pyda, Badania nad otrzymywaniem ZrO_2 częściowo stabilizowanego CaO - rozprawa doktorska, AGH, Kraków 1988
81. W. Pyda, K. Haberko, *Ceram. Intern.*, 1987 13 113
82. R. Pampuch, W. Pyda, K. Haberko, *Acta Ceramica (Szkło i Ceramika)*, 1987 5-6 113
83. H. Tomaszewski, Z. Librant, A. Kowal, Z. Richter, *ibidem*, 1986 4 97

3. WPŁYW CZYNNIKÓW TECHNOLOGICZNYCH NA KSZTAŁTOWANIE DEFECTÓW MIKROSTRUKTURY TWORZYWA CERAMICZNEGO.

Tworzywa ceramiczne powstają w wyniku procesu technologicznego, który w tradycyjnej postaci przedstawić można następująco : przygotowanie surowców, wytwarzanie mas, formowanie, suszenie, wypalanie, obróbka końcowa (vide rozdział 2.2). Najważniejszym etapem technologicznym jest proces spiekania prowadzący do powstania spoiwego osrodka z konglomeratu luźnych ziarn surowca. Siłą napędową tego procesu jest dążenie konglomeratu ziarn do osiągnięcia stanu o najmniejszej energii swobodnej. Proces ten zachodzi głównie na drodze dyfuzyjnego transportu masy. Ostatnim procesem prowadzącym do zmniejszenia energii swobodnej układu ziarn jest proces rekrytalizacji. Polega on na przesunięciu granic ziarn i dalszym zmniejszeniu porowatości pozostałej po procesie spiekania. Własności ceramiki wynikają z budowy mikrostrukturalnej, która warunkuje podstawowe własności mechaniczne. Natomiast obecność wad sieci krystalicznej takich jak luki sieciowe, dziury elektronowe, niewłaściwe położenie atomów, wpływa głównie na własności elektryczne i cieplne.



Rys.3.1. Przykładowe mikrostruktury materiałów wielofazowych kształtujące się w wyniku obróbki cieplnej układów wielofazowych [1].

Najwyższe wytrzymałości mechaniczne, zbliżone do teoretycznej wytrzymałości kohezyjnej, wykazują monokryształy pozbawione wad strukturalnych tak zwanych whiskery. Wysoką wytrzymałość wykazują również materiały polikrystaliczne, o małych ziarnach i o gęstości pozornej zbliżonej do teoretycznej. Na ogół materiały ceramiczne posiadają jedną lub kilka faz krystalicznych oraz fazę bezpostaciową otaczającą zwykle ziarna. Poniżej (Rys.3.1) przedstawiono przykłady takich mikrostruktur. lub kilka faz krystalicznych oraz fazę bezpostaciową otaczającą zwykle ziarna. Poniżej (Rys.3.1) przedstawiono przykłady takich mikrostruktur. Materiały ceramiczne zawierają również fazę gazową w postaci porów. Wyjątek stanowią tworzywa produkowane specjalnymi technologiami na przykład spiekaniem ciśnieniowym. Zawartość fazy gazowej w postaci porów jest jednym z podstawowych czynników wpływających na własności mechaniczne i elektryczne. Potwierdza to między innymi zależność [2] :

$$E = E_0 e^{-kp}, \quad (3.1)$$

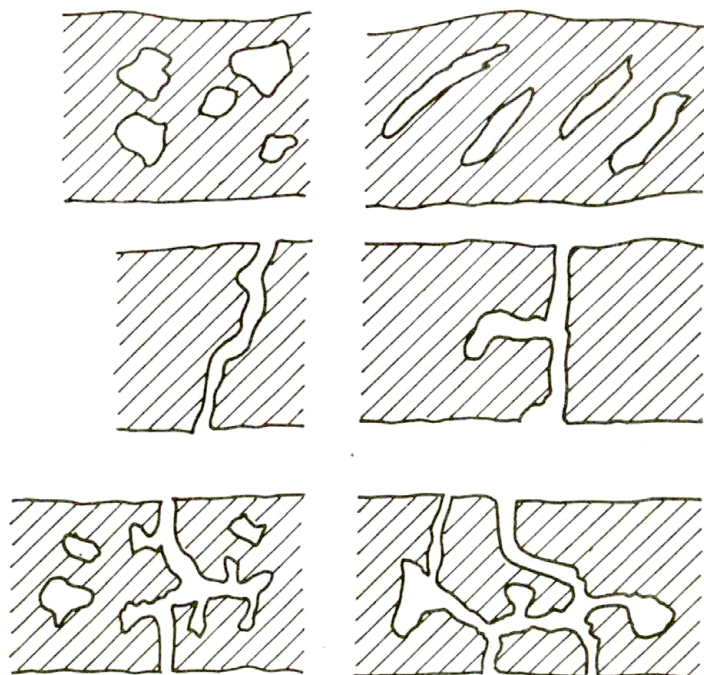
gdzie: E - oznacza moduł sprężystości Younga tworzywa porowatego,

E_0 - moduł sprężystości tworzywa nieporowatego,

k - stała materiałowa,

p - porowatość w procentach.

Porowatość materiałów ceramicznych można podzielić na zamkniętą i otwartą. Istotny wpływ na własności ma nie tylko wartość porowatości lecz i jej parametry jak rozkład wielkości średnic porów, kształt i ich wzajemne położenie. Pełna charakterystyka porowatości powinna uwzględniać wszystkie te parametry. Z uwagi na wytrzymałość mechaniczną nie można ostatecznie stwierdzić czy dążenie do całkowitego usunięcia zamkniętych porów w materiale ceramicznym jest uzasadnione. Dane doświadczalne, wskazują na korzystny wpływ niewielkiej ilości porów na własności termiczne i mechaniczne związane z ich relaksacyjnym działaniem w polu napreżeń termomechanicznych. Na Rys.3.2 przedstawiono schematycznie kształt porów najczęściej występujących w materiałach ceramicznych [3]. Jak wspomniano proces spiekania jak i rekrytalizacja prowadzi do zmniejszenia porowatości. Ogólnie, wzrost temperatury powoduje zanik małych porów o nieregularnych kształtach i sprzyja tworzeniu się porów kulistych w wyniku procesu gazowania lub warunków termodynamicznych



Rys.3.2. Kształty porów występujące w materiałach ceramicznych [3].

zmniejszenia powierzchni swobodnej spiekane go materiału. Histogramy rozkładów wielkości porów wykazują na ogół występowanie rozkładów Poissona a czasami rozkładu normalnego, modyfikowanego współczynnikiem skośności. Inną typową dla tworzyw ceramicznych niejednorodnością mikrostruktury jest występowanie mikropekień. Przyczynami tworzenia mikropekień są między innymi : rozmieszczanie poszczególnych składników surowej masy ceramicznej, różnice współczynników rozszerzalności termicznej różnych faz krystalicznych tworzywa lub zarysowania powierzchni spowodowane czynnikami zewnętrznymi. Każdy z wyżej wymienionych etapów procesu technologicznego wprowadza różne rodzaje defektów wpływające na własności użytkowe ceramiki. W Tablicy 3.1 zestawiono operacje technologiczne, defekty przez nie wprowadzone i wymieniono podstawowe własności użytkowe ulegające degradacji.

Tablica 3.1. Operacje technologiczne w produkcji ceramiki i defekty generowane w tworzywie.

Operacje technologiczne	Podstawowe defekty wprowadzone przez operacje technologiczne	Podstawowe własności użytkowe ulegające degradacji
1. Przygotowanie surowców	odstępstwa od stechiometrii, szkodliwe domieszki, niejednorodność składu chemicznego	przewodnictwo elektryczne, stała dielektryczna, tg δ , odporność korozyjna
2. Formowanie	niejednorodność gęstości, rozwarstwienia, niski stopień zagęszczania	wytrzymałość dielektryczna, wytrzymałość mechaniczna
3. Wypalanie	niski stopień zagęszczania, wtórna porowatość	własności dielektryczne, własności mechaniczne
Rekrystalizacja	niejednorodność rozłożenia faz, nadmierny rozrost ziaren, naprężenia wewnętrzne makro - i mikropeknięcia	wytrzymałość mechaniczna, odporność korozyjna, przewodnictwo cieplne
4. Obróbka końcowa	rysy powierzchniowe, spekanie szkliwa	wytrzymałość mechaniczna i odporność termomechaniczna

W pierwszej operacji technologicznej to jest przygotowaniu surowców, wprowadzonymi defektami są : niejednorodność składu chemicznego i szkodliwe domieszki.

Klasyczna technologia ceramiczna, która opierała się na surowcach naturalnych nie była w stanie wpływać na wymienione defekty. Surowce naturalne cechują się bowiem niejednorodnością tak w obrębie złoża jak i między złożami. Istotną poprawę w zakresie ograniczenia wpływu defektów związanych z przygotowaniem surowców można uzyskać tylko przez stosowanie surowców o znacznym stopniu przetworzenia lub surowców syntetycznych. W nowoczesnych technologiach ceramicznych w zakres operacji przygotowania

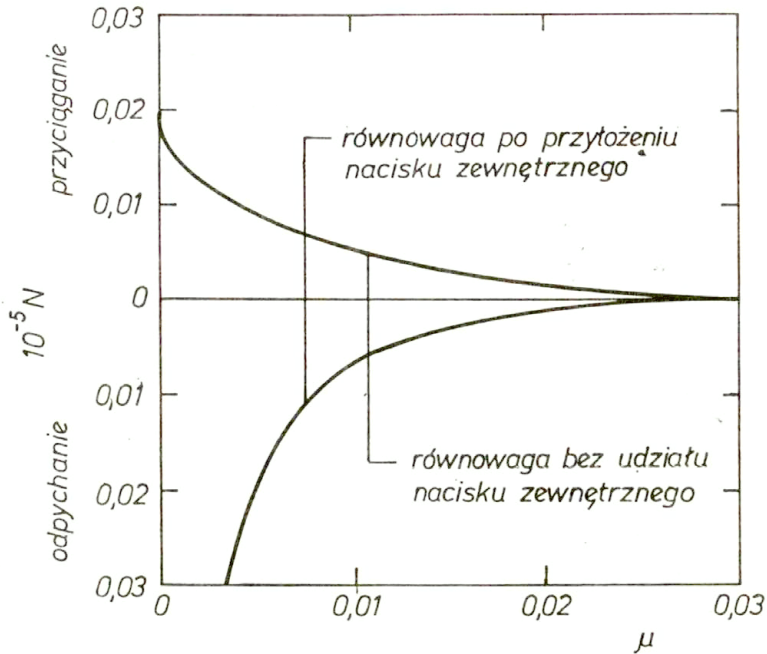
surowców wchodzi granulowanie proszku dla zapewnienia dobrego płynięcia w urządzeniach pogajających granulaty do form i dobre wypełnienie formy. Jakość granulatu ma duży wpływ na przebieg dwu następnych operacji technologicznych to jest prasowania pod ciśnieniem i spiekania. Wyżej wymienione warunki spełniają jedynie gęste granule o kształcie kulistym. Granule nie spełniające tych warunków powodują nierównomierny rozkład gęstości w surowej wyprasce, a co za tym idzie deformację kształtu i pęknięcia w wyrobie po wypaleniu. Zarówno operacji granulowania proszku w suszarniach rozpyłowych jak i przy prasowaniu wyrobów zasadniczą rolę odgrywa mikrostruktura proszku wyjściowego. Wysokie gęstości przy zagęszczaniu ciśnieniowym jak i przy spiekaniu uzyskuje się dla współczynników agregacji bliskich jedności, to znaczy dla proszków składających się ze swobodnych lub słabo związanych ze sobą krystalitów. Należy więc oczekiwać, że w przypadku proszku o wysokim stopniu agregacji, ani długotrwałe mielenie ani zagęszczanie ciśnieniowe czy wysoka temperatura wypalania nie są w stanie istotnie zmniejszyć porowatości wewnętrznej ziarn spiekanej ceramiki.

Następna operacja technologiczna, formowanie wyrobu, może być źródłem wielu defektów szczególnie deformacji postaci zewnętrznej wyrobu i pęknięć [4]. Zgodnie z tradycyjnym schematem produkcji, formowanie kształtek z mas ceramicznych można przeprowadzić metodami: lejną, plastyczną i sypką. Formowanie z mas plastycznych prowadzi się przez skrawanie płaszczyzn uzyskanych po przeróbce masy w próżniowej prasie ślimakowej. Płaszczyzny te przeważnie podsuśa się przed obróbką mechaniczną. Formowanie z mas sypkich prowadzi się różnymi metodami przez prasowanie w odpowiednich prasach. Masy lejne stanowią mieszaniny rozproszonych minerałów ilastych i ziarn schudzących w ośrodku wodnym. Ilość powinna być możliwie mała, to jest nie przekraczać 50% w stosunku do 100% masy składników stałych. Zgodnie z teorią Gouy - Chapmana wprowadza się elektrolity będące solami kationów jednowartościowych o małych rozmiarach, a więc jonów litu lub sodu. Ich udziały ciężarowe na ogół nie przekraczają 0,3% w przeliczeniu na odpowiednie sole. Proces formowania polega na odsączeniu nadmiaru wody najczęściej w formach gipsowych. Zachodzi wówczas proces oddzielania wody od ziarn stałych, co powoduje przechodzenie masy w konsystencję plastyczną, a następnie półsztywną. Sam proces oddzielania wody powoduje odkładanie się struktur warstwowych w pobliżu powierzchni form. Wynikają one z nierównomiernego przepływu wody wywołanego filtracją. Porywa on ziarna masy z różną prędkością; mniejsze ziarna poruszają się prędzej,

wieksze wolniej. Dodatkowym czynnikiem tworzącym warstwy jest fakt, że cząstki płaskie i wydłużone układają się swoimi powierzchniami płaskimi i wydłużonymi równoległe do powierzchni formy i prostopadle do kierunku zasysania wody. Zjawisko to zachodzi w pobliżu powierzchni formy, natomiast w pewnym oddaleniu od tej powierzchni, kiedy prędkość filtracji gwałtownie się zmniejsza i wzrastają opory przepływu, układanie się ziaren jest nieukierunkowane. Wyformowane na tej drodze przedmioty odznaczają się więc anizotropią jednokierunkową w pobliżu powierzchni form i izotropią w warstwach wewnętrznych. Istnieje wyraźna powierzchnia graniczna oddzielająca oba stany, decydująca o ogólnej anizotropowości wyformowanego w ten sposób przedmiotu. Ma to niekorzystny wpływ na późniejsze własności wykazywane przez kształtki ceramiczne, ponieważ tekstura nabyta przy formowaniu utrwała się w trakcie suszenia i wypalania, powodując odmienną skurczliwość w warstwach powierzchniowych i wewnętrznych.

W dalszej konsekwencji może to doprowadzić do zwiększenia stopnia deformacji wyrobów, do nadmiernych naprężeń mechanicznych, spękań wewnętrznych, a czasem do zniszczenia. Proces odkładania się czerepu w czasie zasysania wody obejmuje również wymianę między jonami sodowymi lub litowymi na jony wapniowe pochodzące z rozpuszczonego z form gipsowych siarczanu wapnia. Jony te absorbują się dziesięć razy bardziej aktywnie niż jony sodowe, a masa lejna przechodzi w układ zaglomerowany czyli w masę plastyczną. Próby zastąpienia form gipsowych innymi formami nie dają jak dotąd dobrych rezultatów. Zachodzi wówczas tylko filtracja z pominięciem zjawisk fizykochemicznych wymiany jonów, co utrudnia formowanie. Prędkość formowania jest różna i zależy od grubości wyformowanych kształtek. W pierwszym etapie formowania jest ona zawsze bardzo duża, co staje się przyczyną niejednorodności. Dobre wykształcenie czerepu przy tej technice formowania zależy w dużym stopniu od jakości formy gipsowej i odpowiednich parametrów reologicznych właściwej masy formierskiej. Ubytek wody jaki zachodzi przy odlewaniu wynosi 30% wagowych w przeliczeniu na 100% suchych składników i w związku z tym powstaje zmniejszenie objętości masy lejnej przy przejściu na masę plastyczną.

Formowanie z mas plastycznych oraz proces wykształcenia płaszczyk jako pierwsze stadium przygotowania masy do formowania nie jest związane ze zmianą objętości, dopóki nie nastąpi obróbka skrawaniem. Dzięki temu ta technika formowania można wykonać przedmioty bez zmiany objętości początkowo przygotowywanej masy. Pod względem reologicznym plastyczne masy ceramiczne stanowią układy zaglomerowane, przy czym aglomeracja jest

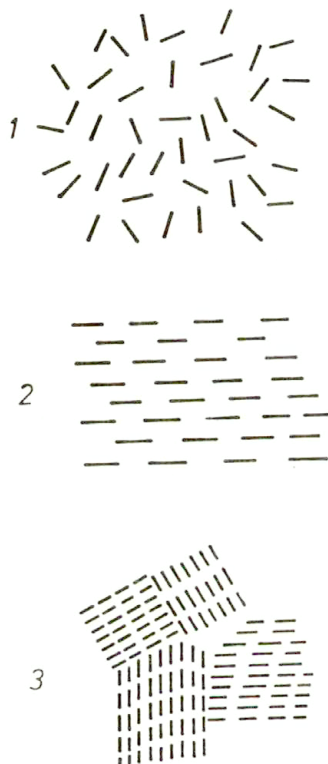


Rys.3.3. Zależność grubości otoczek wodnych na ziarnach kaolinitu od wielkości nacisku stosowanego przy formowaniu.

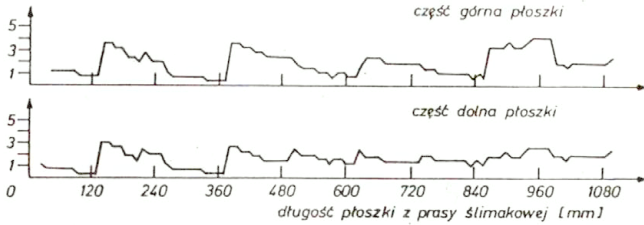
natury mieszanej to jest łącznie aglomeracja typu "domek z kart" i typu "talia z kart". W związku z tym przepływ masy jaki dokonuje się w czasie formowania płoski jest przepływem o charakterze tiksotropowym. Najczęściej, jak poprzednio zaznaczono, będzie to przepływ mieszaniny tiksotropowo - dylatacyjny, przy czym wzrost dylatacji zaznacza się przy obniżeniu udziału plastycznych surowców ilastych i zmniejszeniu zawartości wody. Metoda formowania polega na wykorzystaniu zjawiska, polegającego na tym, że woda zawarta w masach plastycznych jest w dwu stanach. Jeden z nich to zaabsorbowanie na powierzchniach minerałów ilastych, co tworzy otoczkę wodną o określonej grubości zależnej od charakteru strukturalnego i chemicznego minerału ilastego, od rodzaju jonów wymienionych, pH, roztworu itp. Drugi to woda wypełniająca mechaniczne pory w masach

plastycznych. Nie jest ona związana fizykochemicznie z ziarnami ilastymi. Woda nie związana ułatwia poślizg ziarn materiałów ilastych i schudzających. Na materiałach schudzających otoczka wodna nie występuje. Z jednej strony woda działa korzystnie ułatwiając przepływ masy, z drugiej przyczynia się do deformacji kształtek pod wpływem własnego ciężaru. Przyłożenie nacisku w czasie obróbki płaszczyk powoduje, że część wody absorpcyjnej zostaje zwolniona i przechodzi w wodę mechanicznie związaną. W czasie działania nacisku zwiększa się więc ilość wody mechanicznie związanej, co umożliwia poślizg ziarn masy. Z chwilą ustania nacisku otoczki wodne na ziarnach minerałów ilastych odbudowują się do poprzedniej grubości. Zjawisko to można przedstawić na wykresie przedstawionym na Rys.3.3. Siły odpychania i przyciągania zaznaczone na rysunku tworzą dwie krzywe, na których można odczytać stany równowagi przy działaniu nacisku zewnętrznego. Nacisk na kształtkę z masy plastycznej zaznacza się wzrostem sił przyciągania, co powoduje przesunięcie stanu równowagi na lewo, czyli zmniejszenie grubości otoczek wodnych. Wykres pozwala na zrozumienie dlaczego masy plastyczne wykazują łatwą deformację nawet pod małymi ciśnieniami, natomiast usztywniają się z chwilą kiedy naciski przestają działać. Krzywe sił zależą w dużym stopniu od rodzajów jonów wymiennych. Na pochodnych wodorowych minerałów ilastych, na przykład dla H kaolinitu, otoczki wodne w stanie równowagi pogrubiają się, podobnie jak dla jonów o większej wartościowości, w szczególności dla jonów trójwartościowych. Grubości otoczek wodnych zmniejszają się dla jonów jednowartościowych, szczególnie dla jonów litu i sodu. Przy formowaniu z mas plastycznych obserwuje się wytwarzanie anizotropii zależnie od sposobu przeprowadzania formowania. Typową niejednorodnością jest wytwarzanie anizotropii jednokierunkowej wzdłuż kierunków tłoczenia w prasie ślimakowej. Jest to zjawisko korzystne przynajmniej wówczas, kiedy nie może być zrealizowana struktura izotropowa. Przy dużej ilości minerałów ilastych struktura izotropowa jest niemożliwa do uzyskania. Najczęściej przy wykształcaniu płaszczyk z mas porcelanowych tworzy się struktura anizotropii skurczliwości wysychania i wypalania, naprężeń mechanicznych, deformacji i spękań. Do anizotropii, występujących w plastycznych masach ceramicznych zaliczają się również pęcherzyki powietrza, które są usuwane w ślimakowych prasach odpowietrzających. Pęcherzyki powietrza mogą również powstać w masie przepuszczonej przez prasę próżniową, a następnie przez dłuższy czas przechowywanej w stanie plastycznym, co ma często miejsce przy formowaniu izolatorów porcelanowych. Pod wpływem zwiększonego ciśnienia w prasie

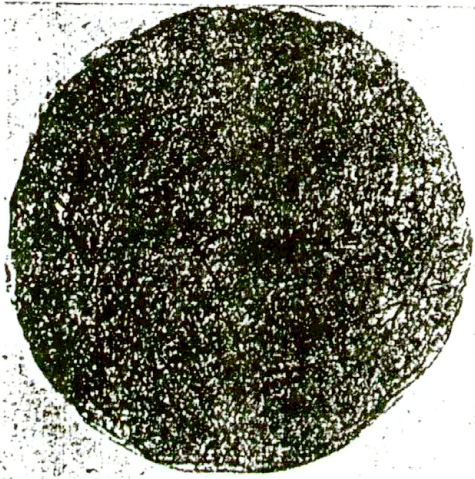
ślizgowej następuje rozpuszczanie większej ilości gazów z powietrza w wodzie zarobowej, które są następnie wydzielane, tworząc pęcherzyki powietrza w całej objętości masy. Zjawisko to powoduje zmniejszenie plastyczności mas, co jest niekorzystne w procesie formowania. Może również zajść przypadek łączenia się pęcherzyków w większe skupiska co prowadzi do wewnętrznych spękań już w stanie plastycznym. Spękania te nie są usuwane ani przez proces suszenia, ani wypalania i mogą prowadzić do zupełnego zniszczenia izolatora. Anizotropię i izotropię w masach plastycznych przedstawiono schematycznie na Rys.3.4.



Rys.3.4. Przedstawienie graficzne izotropii i anizotropii plastycznych mas ceramicznych 1 - izotropia, 2 - anizotropia jednokierunkowa, 3 - anizotropia wielokierunkowa.



Rys.3.7. Różnica między podłużną a poprzeczną skurczliwość wysychania w procentach.

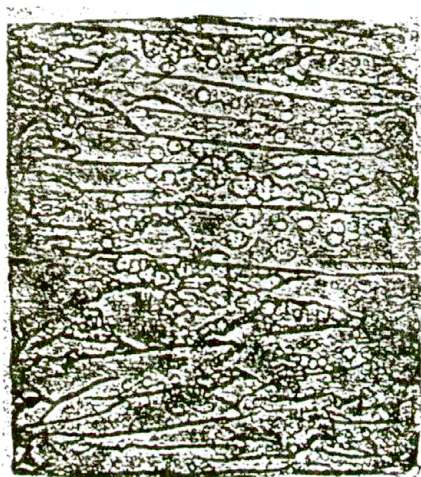


Rys.3.8. Widok przekroju poprzecznego płoszki porcelanowej po zamrożeniu. Widoczne charakterystyczne spękania przypominające kształtem głowicę ślimaka prasy.

Wyniki badań reologicznych mają duże znaczenie praktyczne dla przygotowania mas plastycznych i przygotowania wyrobów. Procesy reologiczne wpływają na jakość wytwarzanych produktów. Mogą one spowodować powstanie w nich odpowiednich lub nieodpowiednich mikrostruktur i tekstur, decydujących o własnościach mechanicznych i elektrycznych oraz o

dokładności zachowania nadanego kształtu. Badania przeprowadzone na paśmie masy porcelanowej (płoszcze) uzyskanej w ślimakowej prasie próżniowej w warunkach przemysłowych, wykazały zaskakujące różnice w liniowych skurczliwościach wysychania jak to widać na Rys.3.5, 3.6, 3.7.

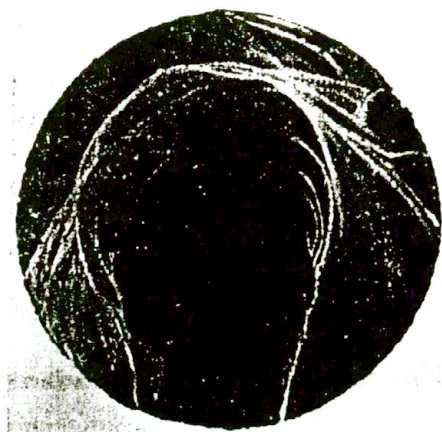
Z powyższych rysunków wynika, że wysychający długi przedmiot z masy porcelanowej, na przykład półfabrykat izolatora długopniowego, musi mieć znaczne naprężenie mechaniczne z uwagi na różne miejscowe skurczliwości wysychania. Te naprężenia mechaniczne mogą doprowadzić do spekań wewnętrznych w czasie suszenia i wypalania. Skłonność do powstawania wewnętrznych naprężeń łatwo uwidocznic zamrażając pasma masy plastycznej. Powstałe wówczas charakterystyczne linie spekań dla przekroju poprzecznego i podłużnego płoszki są przedstawione na Rys.3.8, 3.9.



Rys.3.9. Widok przekroju poprzecznego zamrożonej płoszki porcelanowej. Linie spekań w przybliżeniu równoległe do kierunku przepływu masy w prasie.

Utworzone w czasie przepływu masy układy ziarn składników utrzymują się również w czasie wypalania. Naprężenia mechaniczne zapoczątkowane w procesie suszenia wywołują się w czasie procesu wypalania w formie pęknięć lub mikropęknięć. Krytyczny stan panuje w temperaturze, w której wytworzona jest jeszcze niedostateczna ilość stopu szklatego, to jest dla

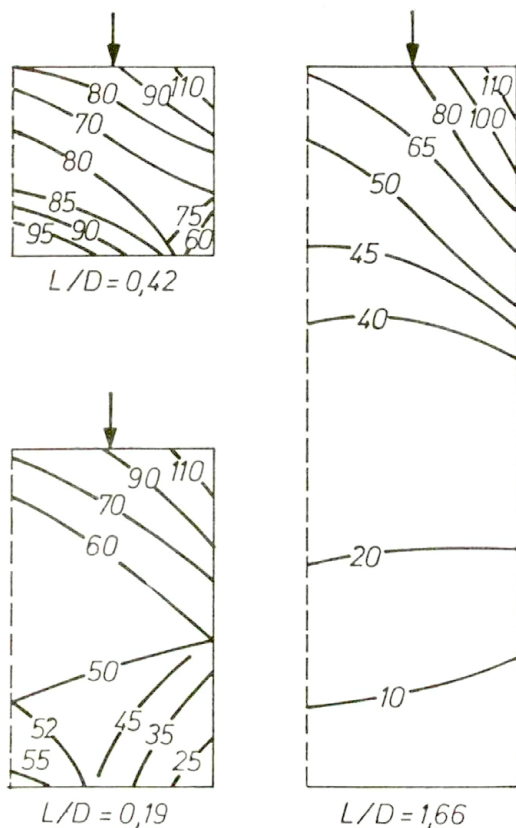
porcelany elektrotechnicznej od 1270 - 1370°C. W temperaturach wyższych stop szklisty działa odprężająco, umożliwiając zmianę położenia ziarn. Wytworzony układ mikropeknięć obniża znacznie wytrzymałość mechaniczną izolatorów, szczególnie przy obciążeniach dynamicznych. Układ ten można ujawnić metodą głębokiego trawienia kwasem fluorowodorowym wygładzonych powierzchni izolatora, które następnie zacierają się sadzą (Rys.3.10).



Rys.3.10. Obraz wady teksturalnej uwidoczniony metodą głębokiego trawienia.

Formowanie z mas sypkich charakteryzuje mała zawartość wody zarobowej. Stąd też na minerałach ilastych nie może się wytworzyć warstwa wody o odpowiedniej grubości. Naciski formujące które stosuje się przy technice formowania są na ogół duże, rzędu kilkudziesięciu MPa. Przy tych ciśnieniach osiąga się i przekracza stan równowagi absorpcyjnej a ilość wody zawarta w masach sypkich staje się wystarczająca dla umożliwienia poślizgu ziarn. Woda otaczająca ziarna minerałów ilastych i schudzających działa jak smar. Po zwolnieniu nacisku układ wraca do pierwotnego stanu, a wyformowany przedmiot jest sztywny i zachowuje nadany kształt. Substancje wprowadzane razem z wodą zarobową mają w tym wypadku wpływ na grubość równowagowych filmów wodnych, przy czym badania wykazały, że zwiększenie grubości filmów wodnych uzyskiwane przez dodatek jonów trójwartościowych

wpływa korzystnie na własności formierskie takich mas. Badania na masach porcelanowych- oraz szamotowych formowanych metodą sypką wykazały dodatni wpływ jonów glinowych w formie octanu lub azotanu glinu.



Rys.3.11. Spadek efektywnych ciśnień prasowania przy wzroście odległości od powierzchni nacisku: L/D - stosunek wysokości do średnicy prasowanej kształtki.

Wzrost wytrzymałości na ściskanie kształtek wysuszonych był trzy razy większy niż bez zastosowania tych jonów. Rozważania reologiczne prowadzą do wniosku, że jeżeli przy formowaniu z mas lejnych pożądane są

jednowartościowe jony litu i sodu, to przy masach sypkich korzystniejsze wydaje się być stosowanie jonów wielowartościowych.

Przy formowaniu z mas sypkich pojawiają się niejednorodności strukturalne w miarę oddalania od powierzchni nacisku (Rys.3.11), co powoduje spadek efektywnego ciśnienia. Szczególnie wyraźnie spadek ciśnienia daje się zauważyć gdy formowany przedmiot ma kształt wydłużony. Niejednorodność nacisku powoduje charakterystyczne układanie się cząstek płaskich i wydłużonych równoległe do powierzchni nacisku i prostopadłe do kierunku działania siły w bliskości powierzchni cisnącej. Z uwagi na bardzo dużą prędkość formowania z mas sypkich następują znaczne zmiany objętości prasowanej substancji w ciągu krótkiego czasu. Pod działaniem nacisku w masie zaprasowuje się powietrze nie dopuszczając do całkowitego zagęszczenia czerepu. Część powietrza może być usunięta na zewnątrz przez stosowanie kilkakrotnego nacisku. Dla uzyskania możliwie jednorodnej struktury należy więc dążyć do wprowadzenia ziarn o kształtach okrągłych względnie kubicznych.

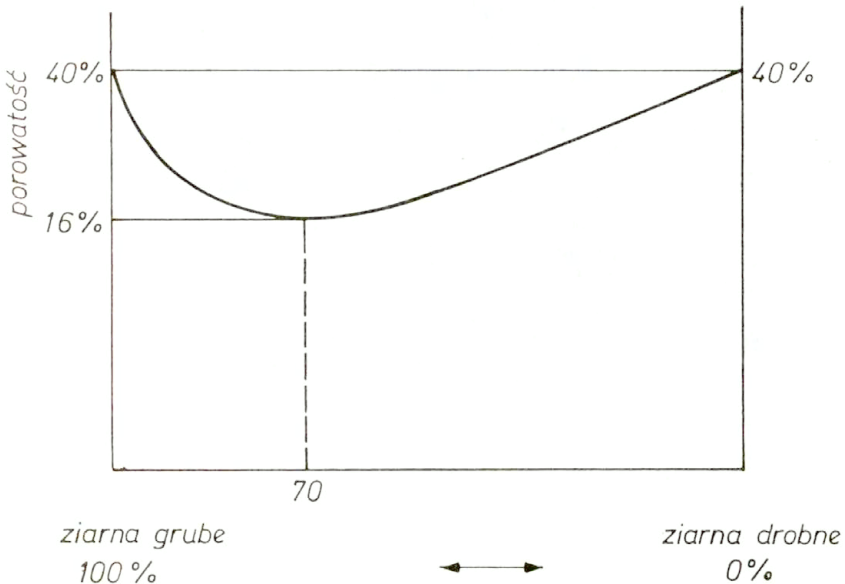
Dużą rolę odgrywa również właściwy sposób wypełniania przestrzeni międzyziarnowych w masach sypkich. Przy założeniu, że formuje się ziarna o kształcie kulistym uzyskać można różne stopnie zagęszczenia co podaje Tablica 3.2.

Tablica 3.2. Możliwe zagęszczenia układów jednakowych ziarn kulistych.

Rodzaj ułożenia	Liczba koordynacyjna	Porowatość %
Kubiczne	6	47,64
Pojedyńcza szachownica	8	39,55
Podwójna szachownica	10	30,20
Najgęstsze	12	25,95

W praktyce da się zrealizować jedynie układ w pojedynczą szachownicę o liczbie koordynacyjnej 8; ułożenie ziarn w sposób bardziej zwarty z uwagi na krótki czas formowania i statystyczne rozproszenie ziarn jest niemożliwe. Większe zagęszczenia da się uzyskać przy cząstkach kulistych o różnych wielkościach średnic (Rys.3.12), ale praktycznie nie osiąga się

przewidywań teoretycznych.



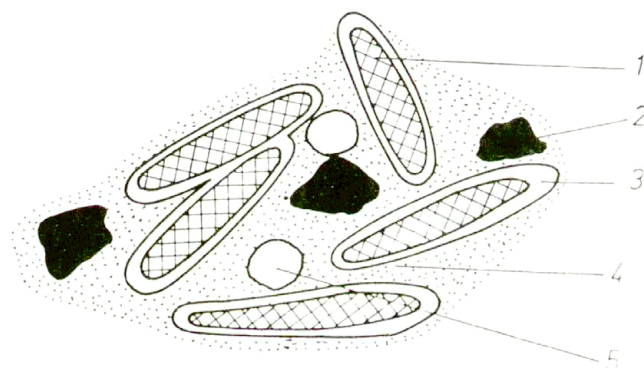
Rys.3.12. Wpływ dodatku kul o mniejszej średnicy na porowatość układu ziarn kulistych.

Źródłem defektów niezależnie od sposobu formowania może być obróbka mechaniczna surowych półfabrykatów. W badaniach krajowych [4] wykazano, że na przykład obróbka kształtowa izolatorów świec zapłonowych następująca po formowaniu izostatycznym może generować mikropeknienia dające później przebicie izolatora w eksploatacji Rys.3.13.

Wyformowane półfabrykaty ceramiczne poddaje się suszeniu. Dotyczy to półfabrykatów wytworzonych metodą odlewania z gęstw lub z tak zwanych mas plastycznych. Suszenie nasuwa trudności technologiczne, wówczas gdy związane jest z nadmierną skurczliwością wysychania. Odnosi się to do kształtek formowanych plastycznie oraz do kształtek z mas lejnych, które przechodzą na kształtki plastyczne jeszcze w procesie formowania i też cechuje je znaczna skurczliwość wysychania. Maksymalnie skurczliwość suszenia mas ceramicznych może wynosić liniowo do 10%, a objętościowo do



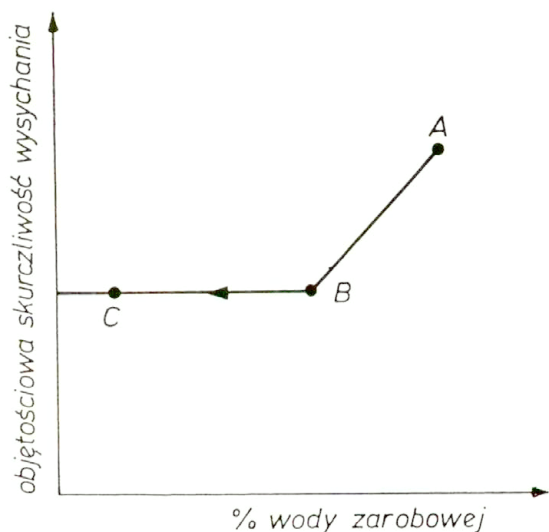
Rys.3.13. Mikropeknięcia na powierzchni izolatora świecy zapłonowej. Elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM - 35, powiększenie 300x [5].



Rys.3.14. Schematyczne przedstawienie struktury masy plastycznej: 1 - minerały ilaste, 2 - ziarna schudzające, 3 - woda adsorpcyjnie związana, 4 - woda mechanicznie związana, 5 - pory powietrza.

30%. Biorąc pod uwagę, że po wysuszeniu przedmiot musi zachować nadany kształt bez wewnętrznych napreżeń i spekań, zagadnienie staje się skomplikowane i wymaga czasami specjalnych rozwiązań technologicznych. Kształtki wyformowane plastycznie prowadzą jednak do wyrobów o optymalnych właściwościach elektrycznych i mechanicznych, a więc metoda ich wytwarzania prowadzi do wyrobów ważnych w elektrotechnice.

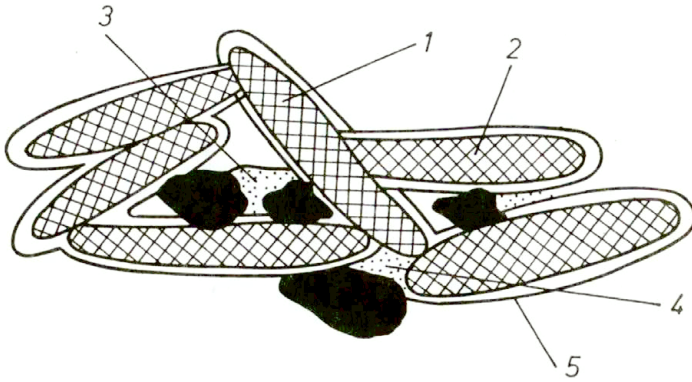
Woda w masach plastycznych tworzy rodzaj warstwy adsorpcyjnej na powierzchniach minerałów ilastych. Warstwa ta praktycznie nie występuje w ziarnach schudzających. Można to przedstawić schematycznie na Rys.3.14. W czasie suszenia woda uchodzi i odparowuje do otaczającej atmosfery. W pierwszym etapie właściwego suszenia mas plastycznych ilość wody usuwanej jest równa skurczowi objętościowemu przedmiotu. Przedstawia to wykres na Rys.3.15.



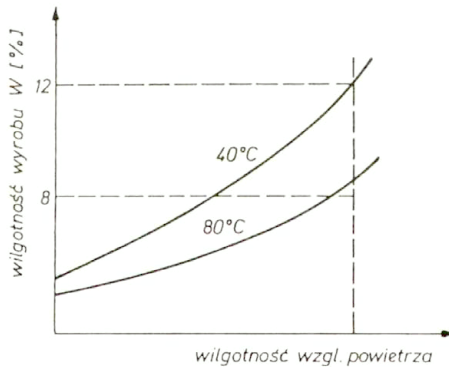
Rys.3.15. Zależność skurczliwości objętościowej od ubytku wody w czasie suszenia mas plastycznych. A, B, C, kolejne stadia suszenia.

Na odcinku AB (Rys.3.15) przedstawiony jest pierwszy etap suszenia. Po

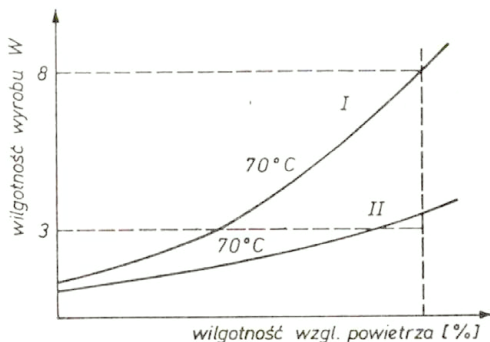
jego zrealizowaniu w punkcie B masa ceramiczna ma strukturę przedstawioną na Rys.3.16.



Rys.3.16. Schematyczne przedstawienie masy plastycznej po pierwszym etapie suszenia: 1 - minerały ilaste, 2 - ziarna schudzające, 3 - pory powietrza, 4 - woda mechanicznie związana, 5 - woda absorbcyjnie związana.



Rys.3.17. Zależność wilgotności wyrobu od wilgotności względnej otaczającego powietrza przy temperaturze suszenia 40 - 80°C.



Rys.3.18. Zależność wilgotności wyrobu od wilgotności względnej otaczającego powietrza przy stałej temperaturze suszenia 70°C : I - masa plastyczna, II - masa o niskiej plastyczności.

W drugim etapie suszenia nie zachodzi już skurcz objętościowy, natomiast uchodzi reszta wody związanej mechanicznie oraz część wody adsorpcyjnej. W punkcie B na Rys.3.15 skurcz doprowadza do tworzenia sztywnych układów między minerałami ilastymi i ziarnami schudzającymi, które nie mogą ulegać dalszemu skurczowi przy uchodzeniu resztek wody. Jeżeli suszenie przeprowadzić w temperaturze niższej od 100°C to wysuszone przedmioty zawierają jeszcze pewną część wody - wodę adsorpcyjną. Ilość tej wody zależy od wilgotności względnej powietrza, jego temperatury, a również od właściwości samych mas. Przedstawiają to Rys.3.17 i 3.18.

Im bardziej plastyczna jest dana masa tym większa ilość wody adsorpcyjnej pozostaje w tych samych warunkach suszenia, a więc przy tej samej temperaturze i tej samej wilgotności powietrza. Ten stan realizuje się najczęściej w czasie suszenia w suszarniach komorowych; przy zastosowaniu suszarni tunelowych można uzyskać temperatury suszonych przedmiotów wyższe od 100°C i całkowite ich wysuszenie. Jeżeli suszenie przerwać i pozwolić wyrobom na ostygnięcie na wolnym powietrzu, nie wprowadzając ich od razu do pieca, zachodzi z reguły wtórna adsorpcja wilgoci zwłaszcza w masach o większej plastyczności, związana z pęcznieniem minerałów ilastych, wystąpieniem naprężeń mechanicznych i spekań widocznych na powierzchni. Spekania te są zawsze prostopadłe do

krawędzi i powierzchni wyformowanych kształtek. Skurcz objętościowy wyrobów nie jest jednakowy we wszystkich kierunkach, to znaczy skurczliwości liniowe nie są jednakowe. Wynika to z wytwarzania anizotropowych układów w czasie formowania z mas plastycznych. W szczególności anizotropia wielokierunkowa może doprowadzić do odmiennych skurczliwości liniowych tych części masy plastycznej, które stykają się ze sobą. Prowadzi to do deformacji wyrobu, naprężeń mechanicznych i spekań.

Proces suszenia może być zrealizowany kilkoma metodami jak : konwekcyjnym, suszeniem promiennikowym, suszeniem przez bezpośredni przepuszczanie prądu elektrycznego, suszeniem w polu elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości. Suszenie promiennikowe może być stosowane tylko przy przedmiotach bardzo cienkich. Wprowadza bowiem tak duże gradienty temperaturowe, że woda przenika do środka suszonych wyrobów. Suszenie prądem elektrycznym wymaga ciągłego wzrostu napięcia dla skompensowania wzrastającego oporu schnącej masy. Zapewnia to układ elektryczny z transformatorem regulacyjnym. Suszenie dielektryczne w polu elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości (3 MHz), jest bardzo efektywne, jednakże z uwagi na duży koszt nie zostało wprowadzone do szerszej praktyki przemysłowej. Najczęściej stosowane w praktyce jest suszenie konwekcyjne. Przy tego rodzaju suszeniu stosuje się suszarnie komorowe albo suszarnie tunelowe. Suszarnie komorowe mają ogrzewanie wewnętrzne (suszarnie Kellera) albo ogrzewanie zewnętrzne. Medium suszące, najczęściej powietrze, jest ogrzewane wstępnie przed wprowadzeniem do suszarni. Z punktu widzenia wykorzystania ciepła lepiej pracują suszarnie tunelowe, w których stosuje się zasadę przeciwapadowego (w stosunku do gazów suszących) poruszania się wózków albo taśm z wyrobami. Prędkość suszenia określana odparowywaniem wody podaje zależność:

$$S = \beta (p'' - p') , \quad (3.2)$$

gdzie: S - prędkość odparowywania,

p'' - ciśnienie pary nasyconej w temperaturze suszenia (nad wilgotną powierzchnią przedmiotu),

p' - ciśnienie pary w gazie suszącym,

β - współczynnik odparowywania, zależy od prędkości gazów suszących i gęstości ułożenia kształtek suszonych.

Na skutek odparowywania woda znajdująca się we wnętrzu przedmiotu

dopływa do powierzchni kapilarnie. Stąd wytwarza się gradient stężenia wody, przy czym najmniejsze stężenie występuje na powierzchni, a największe we wnętrzu surowego przedmiotu. W pierwszym stadium suszenia ubytek wody jest równy skurczowi objętościowemu, dlatego zewnętrzne warstwy przedmiotu kurczą się bardziej niż wewnętrzne. Prowadzi to do deformacji lub naprężeń mechanicznych, co jest niepożądane i dlatego należy dążyć do małego gradientu stężenia wody. Woda dostaje się do powierzchni surowych przedmiotów na skutek przewodności wodnej lub przewodności temperaturowej. Wielkość przewodności wodnej przedstawia wzór:

$$S_w = -K \gamma_o \frac{dw}{dx}, \quad (3.3)$$

gdzie: S_w - prędkość przenoszenia wody,
 K - współczynnik przewodności wodnej,
 γ_o - ciężar objętościowy całkowitej suchej masy,
 $-\frac{dw}{dx}$ - gradient przewodności wodnej.

Przewodność temperaturowa wynika z różnicy napięć powierzchniowych w kapilarach suszonego materiału. Napięcie to jest większe w temperaturze niższej, stąd przepływ wody od temperatury wyższej do temperatury niższej. Schematycznie przedstawia to wzór:

$$S_t = K \gamma_o \delta \frac{dt}{dx}, \quad (3.4)$$

gdzie: S_t - prędkość temperaturowa przenoszenia wody,
 δ - współczynnik przenoszenia temperaturowego wód,
 $-\frac{dt}{dx}$ - gradient spadku temperatury w suszonym przedmiocie.

Całkowity przepływ wody w suszonym przedmiocie można ująć wzorem:

$$S = S_w \pm S_t = -K \gamma_o \left[\frac{dw}{dx} \pm \delta \frac{dt}{dx} \right], \quad (3.5)$$

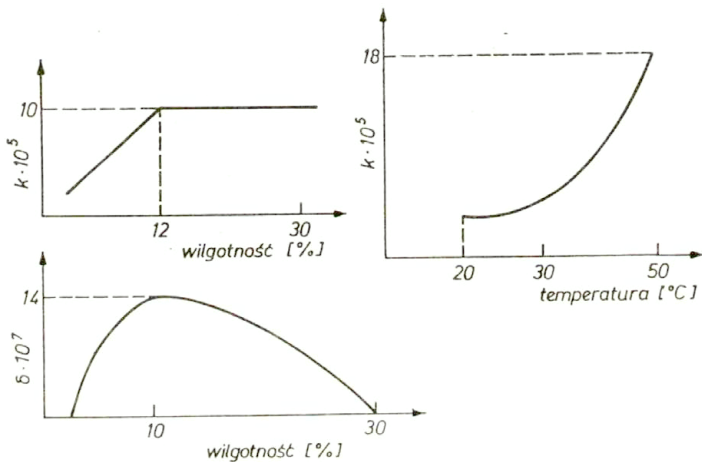
Przy temperaturze medium suszącego wyższej od temperatury suszonego przedmiotu (suszenie konwekcyjne i promiennikowe) stosuje się wyrażenie :

$$S = S_w - S_t$$

Jest to niekorzystne, ponieważ zmniejsza prędkość suszenia dla określonego gradientu stężenia wody. Jeżeli temperatura otoczenia jest niższa od temperatury wnętrza przedmiotu, zgodnie z wyrażeniem :

$$S = S_w + S_t$$

Zachodzi to przy suszeniu prądem elektrycznym lub promieniowaniem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości i jest korzystne dla zwiększenia prędkości suszenia. Współczynnik przewodności wodnej K i współczynnik przewodności temperaturowej wody zależą od temperatury i wilgotności suszonych przedmiotów (Rys.3.19).



Rys.3.19. Zależność współczynników k i δ od temperatury i wilgotności suszonych przedmiotów.

Analiza wyżej wymienionych parametrów wskazuje, że można tak obliczyć optymalne warunki suszenia wyrobów, aby uniknąć spekań i naprężeń mechanicznych.

Znane metody, przy których można poprawić suszenie wyrobów ceramicznych. Jedną z nich związana jest z formowaniem na gorąco mas

plastycznych, w której formuje się wyroby w temperaturze 80 - 90°C. Po pewnych modyfikacjach może być zastosowana do suszenia wyrobów elektroceramicznych. W tych warunkach skraca się znacznie czas podgrzewania wyrobów przy suszeniu i uzyskuje wysokie wartości współczynnika K. W rezultacie można obniżyć czas suszenia bez wywołania szkodliwych naprężeń lub deformacji. Inną ze znanych metod jest wprowadzenie do wody zarobowej środków odgazowujących w temperaturze niższej od 100°C w maksymalnej temperaturze suszenia. Wówczas przenoszenie wody do powierzchni można scharakteryzować wzorem :

$$S = S_w + S_t + S_g , \quad (3.6)$$

gdzie: S_g - wpływ ciśnienia gazu wytwarzającego się w porach.

Wprowadzenie do wody zarobowej kwaśnego węgla amonu powoduje jego rozkład termiczny i wywiazywanie się gazów. Gazy NH_3 i CO_2 powodują wyciskanie wody ku powierzchni niezależnie od działania gradientu wodnego i temperaturowego, co przyspiesza suszenie nie powodując naprężeń mechanicznych. W niektórych przypadkach można poprawić i przyspieszyć suszenie przez napromieniowanie. Zależy to jednak od kształtu suszonych przedmiotów. Suszenie takie można zastosować w przypadku izolatorów przepustowych, w których trudno schną powierzchnie wewnętrzne. Nową metodą stanowi suszenie w strumieniu przegrzanej pary wodnej. Uzyskuje się wówczas bardzo wysoka temperatura suszenia przekraczająca 100°C. Ze względu na wysokie współczynniki przenoszenia ciepła w tych warunkach, gradient temperatury może być utrzymany na bardzo niskim poziomie i występują szkodliwe naprężenia mechaniczne. Suszenie polega na tym, że do suszarni wprowadza się przegrzaną do temperatury 150°C parę i odparowanie jest wówczas zgodne z wzorem:

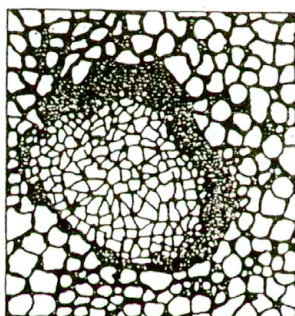
$$S = \beta (p'' - p') , \quad (3.7)$$

gdzie: p'' - preżność pary nasyconej w 150°C,

p' - preżność pary przegrzanej w 150°C.

Na tej drodze uzyskuje się wielokrotne skrócenie czasu suszenia wyrobów. Kolejnym etapem operacji technologicznych, w czasie którego z konglomeratu ziarn powstaje nowy zwarty układ jedno lub wielofazowy, jest

proces spiekania. Proces ten z jednej strony ujawnia wady wprowadzone w poprzednich etapach, z drugiej sam może być źródłem nowych defektów. W przypadku jeżeli proces przygotowania proszku pozostawia za sobą nie rozbite agregaty i aglomeraty ziarn, stosunkowo sztywna konstrukcja tych tworów pozostaje bez zmiany również w procesie prasowania proszku. W stosunku do otaczającej ją masy indywidualnych krystalitów, stanowi ona znaczne rozrzedzenie w obszarze, który w procesie spiekania przeradza się w por, bądź rozwarstwienie stanowiąc początek pęknięcia. W przypadku mieszanki wielofazowej różnice w spiekaniu się aglomeratów różnych faz powodują powstanie rozległych pęknięć wokół aglomeratów prowadząc do znacznej degradacji własności tworzywa. Oddziaływanie w czasie spiekania nie rozbitych agregatów i aglomeratów może dać dwa rodzaje defektów mikrostruktury. Jeżeli aglomerat spieka się szybciej niż otaczająca go osnowa prowadzi to bądź do powstania poru, bądź do powstania sferycznego mikropekania między aglomeratem a osnową. Gdy osnowa spieka się szybciej niż aglomerat opór stawiany przez aglomerat doprowadza do powstania mikropekań w osnowie, biegnących radialnie od aglomeratu. Zjawiska te ujawniają się szczególnie przy wysoko wytrzymałych kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Przykład tego typu defektów przedstawia Rys.2.20.



Rys.3.20. Defekt mikrostrukturalny powstający w wyniku różnicy w szybkości procesu spiekania pomiędzy aglomeratem ZrO_2 a osnową Al_2O_3 [Pozycja 35 Rozdziale II].

Literatura do rozdziału 3.

1. Pampuch R., "Materiały ceramiczne - Zarys nauki o materiałach nieorganiczno - niemetalicznych", PWN, 1988
2. Hasselman D. P. H., Fulrath R. M., J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966) 68
3. Ranachowski J., Rejmund F., "Pomiary prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych do oceny niejednorodności strukturalnych i własności materiałów ceramicznych" w "Problemy i metody współczesnej akustyki" pod red. J. Ranachowskiego, PWN 1989, str. 81 - 103
4. Ranachowski J., Święcki Z., Łaś T., "Ceramika w technice wysokich napięć", PWN Warszawa 1970, str. 63 - 77
5. Librant Z., Pawłowska M., Sprawozdanie Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych Nr. 13/820001/81 (nie publikowane)



Spis rzeczy

Streszczenie.....	3
Rozdział 1. Wstęp.....	5
Rozdział 2. Podstawowe ceramiczne tworzywa konstrukcyjne - surowce, technologia, własności.....	6
2.1. Surowce.....	6
2.2.1. Tlenek glinu.....	6
2.1.2. Tlenek cyrkonu.....	14
2.1.3. Azotek krzemu.....	17
2.1.4. Węglik krzemu.....	20
2.1.5. Azotek boru.....	21
2.2. Technologie.....	22
2.2.1. Przygotowanie materiału do formowania.....	24
2.2.2. Formowanie ciśnieniowe i odlewanie.....	31
2.2.3. Spiekanie.....	37
2.2.4. Obróbka mechaniczna.....	50
2.3. Elektryczne i termomechaniczne własności ceramiki.....	56
2.3.1. Własności elektryczne.....	57
2.3.2. Własności termomechaniczne.....	67
Literatura do rozdziału 2.....	78
Rozdział 3. Wpływ czynników technologicznych na kształtowanie defektów mikrostruktury tworzywa ceramicznego.....	82
Literatura do rozdziału 3.....	107
Spis rzeczy.....	108



56685