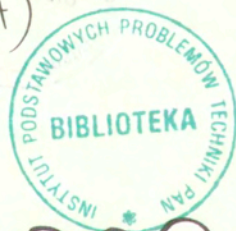


Feliks Rejmund

METODY AKUSTYCZNE  
BADANIA DYNAMIKI  
WYBRANYCH PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH  
W OŚRODKACH MATERIALNYCH

(PRACA HABILITACYJNA)  
6/1999



P. 269

W A R S Z A W A 1 9 9 9

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 8 lipca 1999 r.

Recenzent – Prof. dr hab. Ryszard Płowiec

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN  
**BIBLIOTEKA**  
02-106 Warszawa, ul. Pawińskiego 5B  
Tel. 22-826-74-10



56531



Praca habilitacyjna

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 100 egz. Ark. wyd. 3,75 Ark. druk. 4,75  
Oddano do drukarni w sierpniu 1999r.

---

**ATOS** Poligrafia-Reklama, W-wa, ul. Jana Kazimierza 35/37

# SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	7
2. Badanie dynamiki zmian wytrzymałości mechanicznej ceramiki polikrystalicznej.....	9
2.1 Emisja akustyczna w procesie kruchego pęknięcia ceramiki.....	9
2.2 Krótkotrwała i długotrwała wytrzymałość mechaniczna ceramiki.....	14
2.3 Prognozowanie trwałości obiektów ceramicznych na przykładzie izolatorów długopniowych.....	17
3. Badanie dynamiki przemian polimorficznych.....	27
3.1 Termodynamiczna charakterystyka przemian fazowych.....	27
3.2 Przemiany polimorficzne w substancjach krystalicznych i amorficznych.....	29
3.3 Badanie polimorfizmu kryształów azotanu amonu metodą emisji akustycznej.....	32
4. Badanie dynamiki ewolucji struktury pian.....	43
4.1 Termodynamiczny opis własności granic fazowych.....	43
4.2 Podstawowe własności fizyczne i metody badania.....	47
4.3 Stanowisko i metoda emisji akustycznej do pomiaru stabilności struktury pian szybko zanikających.....	52
5. Najważniejsze wyniki prezentowanej pracy.....	61
6. Literatura.....	65
7. Spis publikacji autora.....	68

Feliks REJMUND

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Zakład Akustyki Fizycznej

## METODY AKUSTYCZNE BADANIA DYNAMIKI WYBRANYCH PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W OŚRODKACH MATERIALNYCH

### STRESZCZENIE

Praca zawiera opis i analizę zarówno wyników przeprowadzonych badań eksperymentalnych, głównie metodami akustycznymi, jak również charakterystyk przebiegu w czasie procesów fizykochemicznych w strukturalnych ośrodkach materialnych pod działaniem naprężeń mechanicznych, termomechanicznych, potencjałów chemicznych bądź sił pola grawitacyjnego. Wybranymi ośrodkami materialnymi, na przykładzie których wykazano w pracy efektywność eksperymentalnych, akustycznych i mechanicznych metod wyznaczania parametrów charakteryzujących dynamikę procesów zachodzących w ośrodku i mających zasadniczy wpływ na własności fizyczne i mechaniczne były:

- ceramika polkryształiczna, materiał wielofazowy, w którym procesy wzrostu pęknięć w obszarze podkrytycznych obciążeń mają zasadniczy wpływ na "czas życia";
- kryształy azotanu amonu posiadające pięć stabilnych konfiguracji atomów w sieci krystalicznej w zakresie temperatury (-18÷170 °C);
- nieuporządkowana struktura piany wytwarzana z cieczy o zróżnicowanych własnościach fizycznych.

Informacje o zachodzących procesach były zbierane najczęściej w postaci standardowych parametrów emisji akustycznej oraz próbkowanych sygnałów akustycznych i opracowywane numerycznie. Generacja sygnałów akustycznych podczas zachodzących procesów jest zjawiskiem występującym w warunkach codziennych, a metody rejestracji i ilościowej analizy zjawiska emisji sygnałów akustycznych (akustycznej emisji, AE) znajdują się w obszarze zainteresowań nauk fizyko-chemicznych i technicznych. Sygnały AE mają złożoną-zmienną w czasie i widmie częstotliwościowym charakterystykę a analiza tych sygnałów, pozwala określić korelacje z własnościami ośrodka, i procesami zachodzącymi w ośrodku.

Zbudowane stanowiska do badań eksperymentalnych, metody badań i sposoby analizy danych eksperymentalnych zamieszczone w pracy stanowią nowy i oryginalny wkład w dziedzinie badań własności ośrodków strukturalnych i przebiegu procesów.

## ROZDZIAŁ 1

### WSTĘP

Celem niniejszego opracowania jest prezentacja wybranych prac przeprowadzonych w okresie 1981-1998 dotyczących sposobów zbierania informacji głównie w postaci sygnałów akustycznych i ich wykorzystywanie do możliwie wszechstronnego badania właściwości różnych istotnych procesów zachodzących w ośrodku materialnym pod działaniem naprężeń mechanicznych, termomechanicznych, oddziaływań mechanicznych itp.. Generacja sygnałów akustycznych podczas zachodzenia procesów fizykochemicznych jest zjawiskiem występującym w warunkach codziennych, a metody ilościowej analizy zjawiska emisji sygnałów akustycznych (emisji akustycznej) znajdują się w obszarze zainteresowań nauk fizykochemicznych i technicznych. Jako jedne z pierwszych prac nad powstawaniem sygnałów akustycznych w próbkach metali poddanych naprężeniu mechanicznemu przeprowadzono w Niemczech na początku lat pięćdziesiątych. Rezultatem tych badań było między innymi odkrycie tzw. efektu Kaisera [50, \*33]. Dynamiczny rozwój zastosowań emisji akustycznej datuje się od drugiej połowy lat sześćdziesiątych zapoczątkowany przede wszystkim udoskonaleniem metod pomiarowych i rozszerzeniem możliwości pomiarowych w paśmie wyższych częstotliwości umożliwiając przez to eliminację sygnałów z otoczenia lub maszyny wytrzymałościowej. Wiele prac z tego okresu dotyczyło współzależności między prędkością rozchodzenia mikropęknięć i emisją akustyczną w materiałach kruchych i półkruchych. W 1970 roku pojawiły się pierwsze doniesienia o emisji akustycznej w układach chemicznych i fizykochemicznych, ale naprawdę za datę zastosowania emisji akustycznej jako metody badania reakcji chemicznych należy przyjąć 1981 rok kiedy to Beteridge wraz z współpracownikami opublikowali pracę dotyczącą emisji akustycznej dla znacznej grupy reakcji chemicznych [45, \*32].

Źródła emisji akustycznej można sklasyfikować według rodzaju energii, która prowadzi do ich powstawania lub uaktywniania. W większości metod badań EA i ich zastosowań wykorzystywane są źródła związane z polem

naprężeń mechanicznych, termicznych, elektromagnetycznych, przy czym należy rozróżnić pole naprężeń wewnętrznych i zewnętrznych. Źródła EA można w inny sposób sklasyfikować na podstawie procesów zachodzących w ośrodku. Do podstawowych procesów inicjujących źródła sygnałów EA należą:

- ruch defektów sieci krystalicznych (ruch grup dyslokacji i wakansów), a także przejścia atomów między poziomami energetycznymi. Charakterystyczna dla tego rodzaju źródeł jest ciągła EA o stosunkowo słabych amplitudach poszczególnych sygnałów;
- powstawanie i wydłużanie mikropeknięć. Powstają one zarówno w metalach jak i materiałach ceramicznych. Procesy takie generują dyskretne sygnały EA, których amplitudy mają wartości znacznie przekraczające amplitudy sygnałów emisji ciągłej;
- procesy fizykochemiczne, związane z lokalnymi zmianami faz, wydzielaniem pęcherzyków gazu (np. w procesach pyrolizy i elektrolizy), wzrostem kryształów w trakcie przemiany fazowej ciało stałe-ciało stałe, zniszczeniem kryształów podczas procesu rekrytalizacji, zmianami temperatury, kawitacją, wrzeniem. EA towarzysząca tym procesom ma charakter mieszany, ciągły i dyskretny;
- przebudowa mikrostruktury ciała stałego związana z przejściami fazowymi, jak na przykład przejście stali od fazy martenzytowej do fazy austenitycznej. EA ma charakter ciągły;
- powstawanie i rozprzestrzenianie się makropeknięć lub nieciągłości. EA ma charakter dyskretny;
- przesunięcia wzajemne warstw ośrodka, z czym związane jest zjawisko tarcia wewnętrznego powodujące zależnie od własności ośrodka powstawanie EA o charakterze ciągłym lub dyskretnym;
- niezupełne wyładowania elektryczne w ośrodkach ciekłych i gazowych powodujące generowanie emisji o charakterze ciągłym.

## ROZDZIAŁ 2

# BADANIE DYNAMIKI ZMIAN WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ CERAMIKI POLIKRYSTALICZNEJ

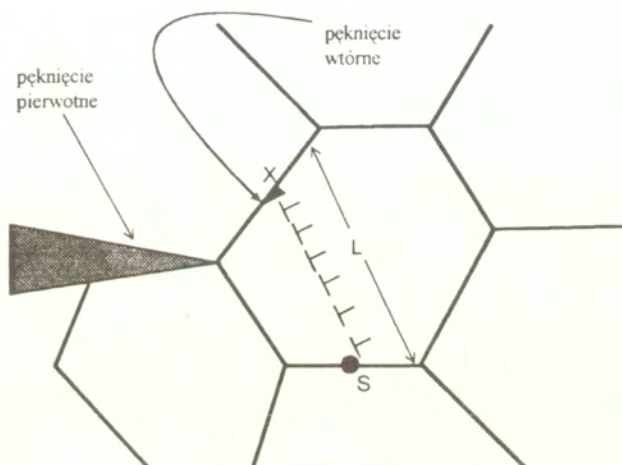
### 2.1. Emisja akustyczna w procesie kruchego pęknięcia ceramiki

Ceramika powstaje w wyniku procesu technologicznego składającego się z etapów: przygotowanie surowców, wytwarzanie mas, formowanie, suszenie, spiekanie, obróbka końcowa. Jednym z najważniejszych etapów jest proces spiekania prowadzący do powstania spoiwego ośrodka z konglomeratu luźnych ziarn surowców. Własności ceramiki wynikają z budowy mikrostrukturalnej, która decyduje o podstawowych własnościach mechanicznych. Obecność wad sieci krystalicznej takich jak luki sieciowe, dziury elektronowe, międzywęzłowe położenia atomów ma główny wpływ na własności elektryczne i cieplne. W przeciwieństwie do metali, w których w dużym zakresie obciążeń zachowana jest struktura ciągła dzięki własności odkształcenia plastycznego, w materiałach kruchych, do których w większości należą ceramiki, przyłożenie obciążenia i jego wzrost powoduje nieznaczne odkształcenia makroskopowe, natomiast powoduje powstawanie i wzrost pęknięć i mikropęknięć w polikrystalicznej mikrostrukturze tych materiałów. Procesy fizykochemiczne zachodzące w mikrostrukturze ceramiki decydują o szczególnej przydatności metody AE do wyznaczania bezpośrednio lub pośrednio fizycznych charakterystyk tych procesów, jak również wytrzymałości mechanicznej krótkotrwałej i długotrwałej ceramiki stosowanej w technice. Emisja akustyczna może być również źródłem informacji o procesach elektrycznych zachodzących w ośrodku, których przykładem są wyładowania elektryczne. W czasie wyładowań następuje przemiana energii elektrycznej na energię mechaniczną przenoszącą się w ośrodku w postaci fali ciśnienia. Pojedyncze wyładowanie można porównywać do lokalnej mikroeksplozji zachodzącej w dielektryku. Nie istnieje jednoznaczna funkcja, opisująca przemianę energii z

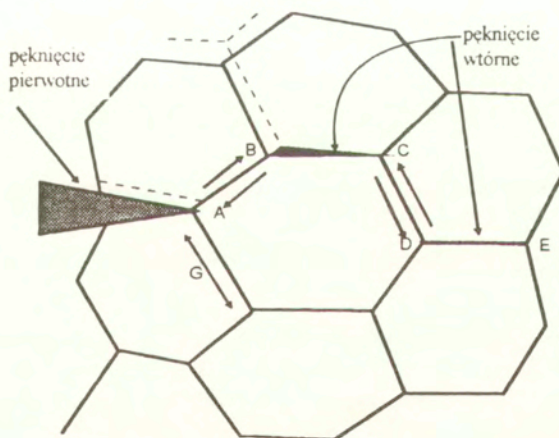


jednej postaci w drugą. Parametry tej przemiany zależą od rodzaju i wielkości wyładowania oraz od własności i struktury dielektryka, a przede wszystkim od prędkości przemiany energii elektrycznej na energię mechaniczną. Zależnie od tych parametrów impulsy ciśnienia, a więc i sygnały EA od wyładowań, mają różne czasy trwania [\*1,\*2]. Inny ciekawy kierunek zastosowania metody emisji akustycznej stanowią badania kryształów, ferroelektrycznej i antyferroelektrycznej ceramiki jak:  $BaTiO_3$ , kwarc,  $Pb_5Ge_3O_{11}$  oraz ceramiek piezoelektrycznych typu PZT. Sygnały EA mogą być generowane przez procesy bliźniakowania, przejścia pomiędzy fazą ferroelektryczną i paraelektryczną w otoczeniu temperatury Curie, ruchy domen w procesach przepolaryzowywania i wzrost szczelin w obecności zewnętrznego pola elektrycznego [\*1,\*2]. Powstawaniu i wzrostowi pęknięć w ceramice towarzyszy wyzwalanie sprężystej energii w postaci sygnałów emisji akustycznej. Polikrystaliczny charakter mikrostruktury ceramiki powoduje, że mechanizm rozwoju mikropęknięć może zachodzić poprzez ziarna lub na granicy ziaren. Taki elementarny proces wzrostu pęknięcia przez przejście wewnątrz ziarna pokazano schematycznie na Rys.1. Rozwój pęknięcia następuje wskutek wychodzenia dyslokacji ze źródła S znajdującego się w obszarze granicy dwu ziarn. Uaktywnienie źródła S następuje poprzez składowe naprężenia ścinających w wierzchołku pierwotnego pęknięcia. Jeżeli płaszczyzna poślizgu ziarna ma odpowiednią orientację, dyslokacje po przejściu przez ziarno mogą się spiętrzać na przeciwległej granicy ziarn, aż do powstania nowego pęknięcia. To nowe pęknięcie może się połączyć z pierwotnym dzięki oddziaływaniu pola naprężeń wydłużającego szczelinę pierwotną. Naprężenie ścinające związane z pierwotną szczeliną zmienia się w płaszczyźnie poślizgu pomiędzy położeniem źródła S i punktem X na przeciwległej granicy ziarna i dlatego nie każde źródło dyslokacji i nie każda płaszczyzna poślizgu są w stanie wytworzyć znaczącą koncentrację dyslokacji aby spowodować wzrost pęknięcia pierwotnego poprzez ziarno. W materiałach, w których ruchliwość dyslokacji jest niewielka, zakłada się, że wzrost pęknięcia może zachodzić na wskutek poślizgu po granicach sąsiadujących ziarn (Rys.2.). Oddziaływanie ziarn przylegających do szczeliny początkowej powoduje ich poślizg i w konsekwencji powstawanie nowych szczelin na granicach ziarn.

Innym mechanizmem mogącym mieć wpływ na rozwój pęknięć podkrytycznych jest proces dyfuzji. Dyfuzja defektów punktowych w obszarze wierzchołka szczeliny powoduje zmianę jej długości. Świadczą o tym badania nad zjawiskiem tak zwanego "zdrowienia" materiału. W materiałach, które charakteryzują się szybką dyfuzją w podwyższonych temperaturach, ma miejsce dyfuzja defektów w obszar wierzchołka szczeliny i w efekcie długość szczeliny maleje.



Rys. 1. Dyslokacyjny mechanizm rozwoju pęknięcia w materiale polikrystalicznym [34, 50].



Rys. 2. Mechanizm wzrostu pęknięcia oparty na poślizgu po granicach ziarn [34, 50].

Proces taki obserwowano w próbkach z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nie obciążanych. Jednak gdy współczynnik intensywności naprężenia w wierzchołku szczeliny przybiera wartości liczbowe z przedziału  $0 < K_I < 1$ , prędkość zanikania bardzo szybko maleje, aż do zera, następnie w pewnym zakresie zmienności wartości  $K_I$  wielkość szczeliny nie ulega zmianie a od pewnej wartości z przedziału  $2 > K_I > 1$

prędkość szybko wzrasta. Taki wynik doświadczenia sugeruje, że proces dyfuzji defektów punktowych (parowanie lub kondensacja) w strefie wierzchołka szczeliny silnie zależy od stanu naprężenia powodując zmniejszenie prędkości dyfuzji wakansów do wierzchołka szczeliny. Natomiast dla większych  $K_I$  może występować wzrost szczeliny wspomagany procesem dyfuzji.

Wartość i rozkład naprężenia w materiałach ceramicznych zależy przede wszystkim od współczynnika intensywności naprężenia, a w dalszej kolejności od geometrii mikropęknięcia i sposobu obciążenia próbki. W przypadku ciał nieograniczonych, w których występuje szczelina o długości  $2a$  i w nieskończoności poddanych obciążeniu rozciągającemu  $\sigma$  wzór na  $K_I$  ma postać [19, 17, 16]:

$$(1) \quad K_I = \sigma Y \sqrt{a} ,$$

gdzie:  $Y$ -współczynnik geometryczny odpowiedniej konfiguracji obciążania próbki zawierającej pęknięcie.

Wychodząc z zależności (1), i różniczkując ją względem czasu przy stałym naprężeniu, otrzymuje się:

$$(2) \quad \frac{dK_I}{dt} = \frac{\sigma Y}{2\sqrt{a}} \frac{da}{dt} + \sigma \sqrt{a} \frac{dY}{dt} .$$

Podstawiając  $v=da/dt$  i przekształcając z (2) otrzymuje się:

$$(3) \quad dt = \frac{2}{Y^2 \sigma^2} \frac{K}{v} [dK - Kd(\ln Y)] .$$

Zmiennosc współczynnika  $Y$  ma mały wpływ na wzrost szczeliny, i dlatego zależność (3) można przyjąć w postaci:

$$(4) \quad dt = \frac{2}{\sigma^2 Y_0^2} \frac{K}{v} dK ,$$

gdzie:  $Y_0$  jest wartością jaką przybiera  $Y$  dla początkowej szczeliny. Całkowanie (4) prowadzi do zależności określającej moment zniszczenia:

$$(5) \quad t_f = \frac{2}{\sigma^2 Y_0^2} \int_{K_{li}}^{K_{lc}} \left( \frac{K}{v} \right) dK ,$$

gdzie:  $t_f$  jest czasem do zniszczenia próbki,  $K_{li}$  jest wartością początkową współczynnika intensywności naprężenia w wierzchołku szczeliny odpowiadającą bardzo małym prędkościom wzrostu szczelin (rzędu  $10^{-9}$  m·s<sup>-1</sup>), a  $K_{lc}$  jest krytyczną wartością współczynnika intensywności naprężenia osiąganą dla obciążenia niszczonego.

Jest to najbardziej ogólna postać wzoru na czas do zniszczenia. Gdy zależność pomiędzy prędkością wzrostu szczeliny a współczynnikiem intensywności

naprężenia przyjmiemy w postaci  $v=AK^n$  wynikającej z badań doświadczalnych to z (5) otrzymuje się:

$$(6) \quad t_f = \frac{2}{\sigma^2 Y_0^2 A(n-2)} \left[ \frac{1}{K_{li}^{n-2}} - \frac{1}{K_{lc}^{n-2}} \right],$$

a dla procesu wzrostu szczeliny zachodzącego ze stałą prędkością  $v$  czas do zniszczenia wyraża się zależnością:

$$(7) \quad t_f = \frac{[K_{lc}^2 - K_{li}^2]}{\sigma^2 Y_0^2 v}.$$

Dla innych obszarów zależności pomiędzy współczynnikiem intensywności naprężenia  $K_I$  i prędkością wzrostu długości szczeliny, czas do zniszczenia, czyli tzw. czas życia próbki otrzymuje się przez całkowanie w odpowiednich obszarach i sumowanie otrzymanych czasów. Metoda AE (akustycznej emisji) znalazła zastosowanie do badania materiałów ceramicznych, bowiem każdemu mikroprocesowi pękania towarzyszy wyzwianie w postaci sygnałów AE energii sprężystej zmagazynowanej w strukturze materiału. Z drugiej strony właściwości materiałów ceramicznych wymagają do oceny trwałości zastosowania innych parametrów od dotychczas używanych klasycznych wskaźników wytrzymałościowych. Wymienić tu należy przede wszystkim taką własność jak trwałość materiału charakteryzowaną przy wykorzystaniu krytycznego współczynnika intensywności naprężenia oraz jego metody pomiaru z wykorzystaniem metody AE. Ważnym parametrem użytkowym jest prognozowanie "czasu życia" oraz dopuszczalnych obciążeń eksploatacyjnych obiektów wykonanych z ceramiki. Również istotnym parametrem wytrzymałościowym jakości materiału ceramicznego jest obciążenie progowe, określane jako obciążenie, przy którym w trakcie procesu wzrostu obciążenia lub odkształcenia pojawiają się pierwsze mikropęknięcia, identyfikowane dobrze metodą AE. Wymienione parametry trwałości otrzymuje się na podstawie pomiaru i analizy sygnałów emisji akustycznej w trakcie procesów dynamicznych. Sposób monitorowania tych procesów zależy od tego jaki parametr ma być określony i jaka metoda obciążania próbki badanej jest stosowana. W badaniach posługiwano się techniką 3-punktowego zginania lub podwójnego skręcania [14, 15, 20, 70].

Ostatnio coraz większe zastosowanie wykazuje technika wgłębnikowa będąca rozwinięciem tradycyjnej metody Brinella-Richtera pomiaru twardości. Otrzymane metodami AE parametry można podzielić na następujące grupy:

- parametry charakteryzujące zmiany zachodzące w strukturze i mikrostrukturze pod wpływem naprężenia;

- parametry dotyczące wartości krótkotrwałej wytrzymałości mechanicznej, krytycznego współczynnika intensywności naprężenia i twardości materiału;
- parametry długotrwałych procesów zachodzących w materiale ceramicznym lub obiekcie wykonanym z ceramiki umożliwiające prognozowanie "czasu życia" i ocenę dopuszczalnych długotrwałych obciążeń eksploatacyjnych;
- porównanie testowanej grupy próbek z wzorcami i na tej podstawie klasyfikowanie badanego materiału reprezentowanego przez grupę do odpowiedniej klasy jakości.

Podobne dane można uzyskiwać innymi metodami, jednak w wielu przypadkach metoda AE jest bardziej czuła, wygodniejsza, tańsza lub stanowi weryfikację parametrów uzyskanych innymi sposobami. Występowanie mikropęknięć przy stosunkowo niewielkim naprężeniu mechanicznym rosnącym w czasie nie jest tak łatwo wykrywalne innymi metodami jak emisją akustyczną

## 2.2 Krótkotrwała i długotrwała wytrzymałość mechaniczna ceramiki

Zasadniczy wpływ na mechaniczną wytrzymałość długopniowych izolatorów ceramicznych mają wady strukturalne w postaci mikropęknięć i porowatość. Niebezpieczne są zwłaszcza pory wydłużone stanowiące koncentratory naprężeń zarówno mechanicznych jak i elektrycznych. Na ostrej krawędzi mikroszczeliny lub w wierzchołku poru powstaje koncentracja naprężeń powodująca ich wydłużanie w czasie. W efekcie trwania procesu pojawia się w tworzywie wada krytyczna prowadząca do zniszczenia izolatora. Jeżeli izolator ulega nagłemu zniszczeniu podczas eksploatacji w sieci energetycznej, to awaria tylko pojedynczego izolatora prowadzi do znacznych strat. Powstanie takiej wady opisane jest przez model Weibulla zakładający obecność słabego ogniwa w łańcuchu elementów określonej objętości struktury [19, 17, 20, 70]. Wytrzymałość krótkotrwała uzależniona jest od ilości i rozkładu defektów oraz ich orientacji. Ostateczne zniszczenie uwarunkowane jest pojawieniem się i wzrostem krytycznej wady materiału. Ta zależność wytrzymałości od pojawienia się wady krytycznej wymaga statystycznego opisu wytrzymałości materiałów kruchych, do których należy ceramika. Zgodnie z założeniami w modelu Weibulla prawdopodobieństwo kruchego zniszczenia określa zależność:

$$(8) \quad P_f = 1 - \exp \left[ -V \left( \frac{\sigma_z - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right],$$

gdzie:  $\sigma_z$  - jest naprężeniem zniszczenia,  $\sigma_u$  - progowym naprężeniem mechanicznym, dla którego  $P_f=0$  (często  $\sigma_u=0$ ),  $\sigma_0$  - charakterystyczną wartością naprężenia niszczącego dla  $P_f=63.2\%$ ,  $m$  - drugim charakterystycznym parametrem rozkładu prawdopodobieństwa zniszczenia,  $V$  - objętością niszczoną próbki. Parametr  $m$  charakteryzuje gęstość prawdopodobieństwa występowania wad a zwłaszcza szczelin krytycznych. Im wyższa jest wartość modułu  $m$  (Rys. 3 a), tym bardziej stroma jest krzywa rozkładu prawdopodobieństwa zniszczenia w zależności od naprężenia, i tym węższy jest zakres naprężeń powodujących zniszczenie i małe prawdopodobieństwo wystąpienia zniszczenia przy naprężeniach o wartościach spoza tego przedziału. W konsekwencji maleje prawdopodobieństwo zniszczenia poszczególnych próbek dla obciążeń poniżej obciążenia niszczącego. Ze wzoru (8) wynika również, że średnia wytrzymałość na zerwanie jest odwrotnie proporcjonalna do objętości badanych próbek w potęgze zależnej od modułu Weibulla jak  $V^{1/m}$ . Dla  $m=\infty$  wytrzymałość przestaje być wielkością statystyczną. W przypadku porcelany elektrotechnicznej wartość współczynnika  $m$  zawiera się w przedziale wartości (5-12). Na Rys.3 przedstawiono rozrzut prawdopodobieństwa kruchego zniszczenia dla różnych wartości modułu Weibulla. W Tabeli 1 zestawiono wartości współczynnika  $m$  dla różnych materiałów.

Tabela 1.

**Wartości parametru Weibulla m dla różnych materiałów.**

Lp	Rodzaj materiału	Wartość parametru m
1	Aluminium	20
2	Stal	30
3	Porcelana elektrotechniczna	5-12
4	Ceramika korundowa:	-
	99 % $Al_2O_3$	30
	97 % $Al_2O_3$	15-20
	90 % $Al_2O_3$	10
5	Steatyt	8-9

Wartości charakterystycznych parametrów statystycznego rozkładu prawdopodobieństwa zniszczenia w modelu Weibulla  $m$  i  $\sigma_0$ , dla konkretnego tworzywa ceramicznego uzyskuje się wykonując testy wytrzymałościowe, aż do zniszczenia na standardowych próbkach ceramicznych (np. 3-punktowe zginanie). Liczność grupy próbek, na których wykonuje się badania powinna

zapewniać wiarygodne i poprawne statystyczne wartości charakteryzujące badaną grupę próbek takich jak średnia rozkładu, odchylenie standardowe itp. Przyjmuje się, że wystarczająco dobre rezultaty badań otrzymuje się dla serii zawierających co najmniej 30 próbek. Procedura eksperymentalnego wyznaczania parametrów statystycznego rozkładu Weibulla powyżej opisaną metodą, zgodną z normami ASTM oraz wyniki takich badań przedstawiono w dalszej części tego paragrafu (Rys. 3b).

Natomiast nieco inna koncepcja wyłoniła się w trakcie badań własności strukturalnych i mechanicznych tworzyw ceramicznych szeroko stosowanych w resorcie energetyki. Mianowicie okazało się, że do różnych szczegółowych zastosowań w energetyce w Polsce główny producent izolatorów ceramicznych, firma ZPE "ZAPEL" S.A. w Boguchwale koło Rzeszowa wytwarza różne typy izolatorów ceramicznych, jak również z różnych tworzyw. Producent w trakcie działania linii technologicznych wytwarzania poszczególnych typów obiektów ceramicznych pewien procent nowowyprodukowanych obiektów ceramicznych poddaje mechanicznym badaniom wytrzymałościowym. Wyniki takich badań stanowią zdaniem autora bardzo cenny materiał eksperymentalny, który został wykorzystany dalej do oceny parametrów statystycznego rozkładu wytrzymałości typu Weibulla. Dla potwierdzenia tej koncepcji wykonano analizę statystyczną wyników wytrzymałości mechanicznej dla różnych serii izolatorów liniowych wiszących, wyprodukowanych w ciągu jednego roku przez ZPE "ZAPEL" S.A. Dane o wytrzymałości zostały dostarczone przez producenta. Przykładowe wyniki analizy statystycznej zamieszczono w Tabeli 2 oraz w postaci wykresów Gausa i Weibulla na rysunkach 4 i 5 [73].

Tabela 2

**Wyniki badań wytrzymałościowych izolatorów ceramicznych różnych typów**

typ izolatora	liczba	średnia wytrzymałość [kN]	odchylenie standardowe [kN]	Mediana [kN]	Parametry rozkładu Weibulla		Parametry rozkładu Gaussa	
					m	$\sigma_0$	środek	szerokość
LPZ 75 /27W1	76	229,38	29,95	227,5	7,80	241	228,92	81,18
LP 75 /31W	107	235,19	29,68	233,5	9,01	245	234,9	54,73
LP 60 /5U	20	123,7	17,25	128,5	9,40	132	133,98	16,02

### 2.3 Prognozowanie trwałości obiektów ceramicznych na przykładzie izolatorów długopniowych

Występujący w materiałach ceramicznych określony rozkład wielkości defektów a zwłaszcza mikropęknięć oraz wydłużonych porów powoduje, że wytrzymałość mechaniczna może się zawierać w szerokich granicach (do  $\pm 20\%$ ), w stosunku do wytrzymałości średniej. Zatem dla określenia wytrzymałości mechanicznej materiałów ceramicznych niezbędne są badania statystyczne prowadzące do wyznaczenia rozkładów typu Weibulla. W badaniach tych nie uwzględnia się wpływu powolnego wzrostu mikropęknięć, zjawiska powodującego degradację wytrzymałości w czasie t.j. trwałości tworzywa. Efekt obniżania się wytrzymałości ceramiki i szkieł w czasie eksploatacji jest znany od dawna. Stąd przy zastosowaniu ceramiki jako materiału konstrukcyjnego cecha ta musi być brana pod uwagę w następujących przypadkach:

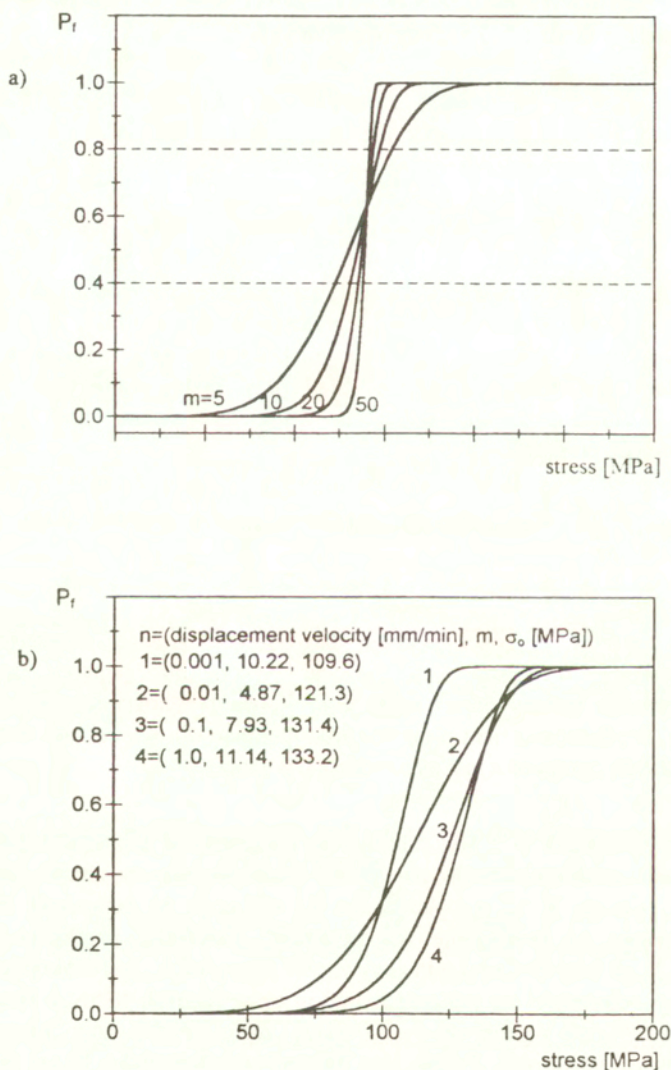
- przy porównywaniu własności poszczególnych rodzajów mas ceramicznych;
- przy porównywaniu własności wyrobów produkowanych przez różnych wytwórców;
- przy ocenie granicznego czasu pracy w warunkach eksploatacji.

Powolny wzrost długości pęknięć powodujący zmianę długoterminowej wytrzymałości określany jest przede wszystkim poprzez zależność współczynnika intensywności naprężenia  $K_I$  od prędkości wzrostu długości szczelin. Prędkość wzrostu długości mikropęknięć dla większości materiałów ceramicznych opisywana jest zależnością o postaci:

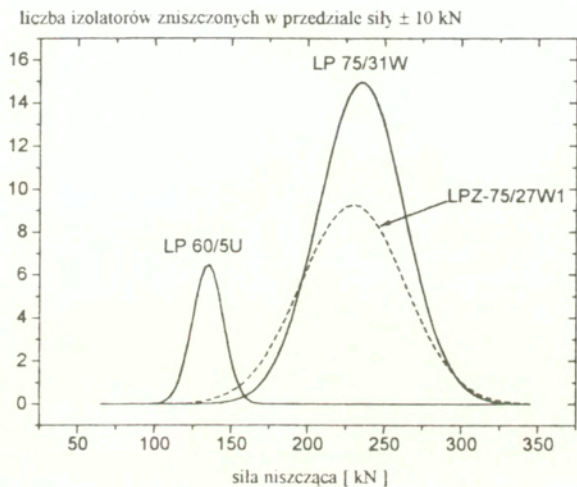
$$(9) \quad V = AK_I^n$$

gdzie współczynnik  $A$  i wykładnik  $n$  są parametrami propagacji pęknięć w warunkach podkrytycznych naprężeń. Bezpośrednia zależność prędkości wzrostu pęknięć  $V$  od współczynnika  $K_I$  wskazuje na odporność materiału ceramicznego na propagację mikropęknięć. Zależność prędkości wzrostu pęknięć  $V$  od współczynnika intensywności naprężeń  $K_I$  jest wykorzystywana do oceny odporności na pękanie tworzyw ceramicznych różnych firm-Rys.6. Zależność (9) jest wykorzystywana również do prognozowania "czasu życia" wyrobów ceramicznych. Podaje ona zmiany współczynnika  $K_I$  od prędkości rozchodzenia się mikroszczeliny w obszarze naprężeń podkrytycznych. Czas potrzebny do osiągnięcia przez szczelinę długości krytycznej jest określony jako "czas życia" materiału.

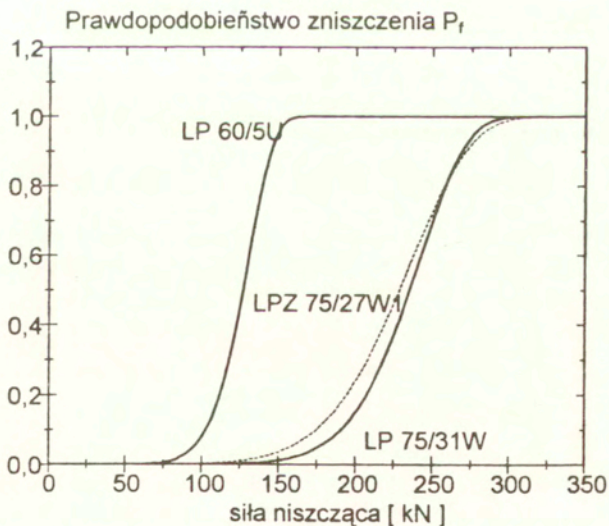




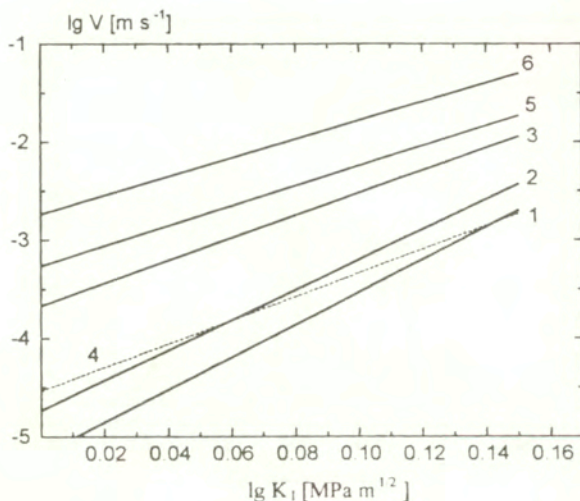
Rys.3. Prawdopodobieństwo kruchego zniszczenia  $P_f$  przy wytrzymałości na rozciąganie  $\sigma$ ; a) dla różnych wartości modułu Weibulla  $m$ , b) dla próbek z izolatora LP-75/31 W badanych metodą 3-punktowego zginania dla 4 prędkości zmiany przemieszczenia.



Rys. 4. Rozkłady Gaussa obciążeń niszczących dla grup: 107 izolatorów LP-75/31 W, 76 izolatorów LPZ-75/27W1 i 20 izolatorów LP-60/5U.



Rys. 5. Rozkłady statystyczne Weibulla obciążeń niszczących dla grup izolatorów jak na Rys.4.



Rys 6 Zależność prędkości wzrostu pęknięć  $V$  od współczynnika intensywności naprężeń w porcelanie izolatorowej różnych firm europejskich.

Mechanizm kruchej zniszczenia wykazuje zależność naprężenia niszczącego  $\sigma_f$  próbki (o wymiarach  $30 \times 7.4 \times 3$  mm, bez karbu) od prędkości przyrostu naprężenia w procesie zniszczenia o postaci:

$$(10) \quad \sigma_f^{n+1} = R \sigma_c^{n-2} \frac{d\sigma}{dt},$$

gdzie  $n$  jest jednym z parametrów propagacji pęknięć występującym w zależności (9),  $\sigma_c$  - maksymalnym naprężeniem, przy którym nie zachodzi wzrost długości pęknięcia,  $R=B(n+1)$ , gdzie wielkość  $B$  określana jest przez zależność:

$$(11) \quad B = \frac{2}{[(n-2)AY^2K_{Ic}^{n-2}]}.$$

Wartość stałej  $Y$  dla danej konfiguracji szczeliny przyjmuje się jako równą 1.29.  $K_{Ic}$  jest wartością krytycznego współczynnika intensywności naprężenia w chwili katastroficznej propagacji pęknięcia w materiale. Wielkość ta jest stałą materiałową określającą odporność materiału na proces kruchej zniszczenia. Najprostszą metodą wyznaczania wartości  $K_{Ic}$  jest metoda wgłębnika Vickersa. Jednakże metoda ta nie jest odpowiednio dokładna w

przypadku porcelany elektrotechnicznej o porowatości ponad 3%. W tych okolicznościach, dla takiego materiału ceramicznego dla otrzymania krytycznej wartości współczynnika intensywności naprężenia zastosowano zgodnie z normą ASTM E 399-90 i PN-87/H-04335 metodę 3-punktowego zginania próbek w formie prostopadłościaków z karbem.

Logarytmując równanie (10) przy podstawie logarytmu 10 otrzymuje się:

$$(12) \quad \lg \sigma_f = \frac{1}{n+1} \lg \left( \frac{d\sigma}{dt} \right) + \frac{1}{n+1} \lg [B(n+1)\sigma_c^{(n-2)}].$$

We współrzędnych logarytmicznych  $x = \lg \sigma_f$  i  $y = \lg(d\sigma/dt)$ , równanie (12) reprezentuje linię prostą o nachyleniu  $(n+1)^{-1}$ . Nachylenie umożliwia wyznaczenie parametru wzrostu pęknięć  $n$ . W tym celu wykonuje się wytrzymałościowe badania zginania na 4 grupach beleczek bez karbu. Liczność próbek w każdej z badanych grup powinna wynosić conajmniej 30 próbek. Próbkę powinny być niszczone w 3-punktowym zginaniu z prędkościami przenieszczenia trawersy maszyny wytrzymałościowej ( $dy/dt$ ) odpowiednio dla różnych grup badanych próbek 0.001, 0.01, 0.1 i 1 mm/min. Z powyższych badań dla każdej próbki w grupie wyznacza się następujące wielkości:

$s_i = \sigma_i$  - naprężenie niszczące dla próbki o numerze  $i$  w grupie w [MPa];

$P_i = \frac{i}{N+1}$  - prawdopodobieństwo zniszczenia,  $N$ -liczba próbek w grupie;

$$X_i = \lg s_i, \quad Y_i = \lg \ln \left( \frac{1}{1-P_i} \right).$$

Próbki w każdej grupie są numerowane zgodnie z rosnącymi wartościami naprężenia niszczącego. Otrzymane z eksperymentu wartości  $X_i$  i  $Y_i$  dają możliwość wyznaczenia dla każdej z badanych grup próbek parametrów Weibulla  $m$  i  $J = -m \lg \sigma_0$ . Parametry te charakteryzują kąt nachylenia i współrzędne punktów przecięcia linii prostych z pionową osią współrzędnych w układzie współrzędnych ( $X, Y$ ). Linie proste otrzymuje się poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów punktów ( $X_i, Y_i$ ). Znajomość parametrów rozkładu prawdopodobieństwa  $m, J, \sigma_0$  umożliwia otrzymanie wartości mediany rozkładu prawdopodobieństwa Weibulla  $\sigma_{0.5}$  tj. wartości naprężenia zniszczenia dla  $P_i = 0.5$  odpowiednio dla różnych prędkości procesów zniszczenia. Wartości parametrów  $n$  i  $A$  otrzymuje się z równania (12) przyjmując  $\sigma_f = \sigma_{0.5}$ . Równanie (12), przy takim podstawieniu reprezentuje linię prostą o nachyleniu  $(n+1)^{-1}$  w układzie współrzędnych  $\lg \sigma_f$  i  $\lg(d\sigma/dt)$ , przy czym punkt przecięcia z pionową osią układu współrzędnych ma wartość:

$$(13) \quad \frac{1}{n+1} \lg[B(n+1)\sigma_c^{(n-2)}].$$

Dla każdej prędkości zginania wyznacza się wartości  $\sigma_f = \sigma_{0.5}$  i  $\lg(d\sigma/dt)$ . Za wartość  $\sigma_c$  przyjmuje się średnią wytrzymałość eksperymentalną otrzymaną dla prędkości zginania 1 mm/min. Linie proste aproksymujące cztery punkty otrzymane w wyniku powyższej procedury dają możliwość otrzymania wartości  $n$  i  $B$ , a na podstawie zależności (11) także wartości parametru  $A$ . Znajomość wartości parametrów prognozowania "czasu życia" materiału ceramicznego:  $n$ ,  $\lg A$ ,  $\lg B$ ,  $m$ ,  $J$  i  $K_{Ic}$  wyznacza zależność minimalnego czasu do zniszczenia w funkcji naprężenia eksploatacyjnego  $\sigma_a$  i dodatkowo przy określonym przeciążeniu ( $\sigma_p/\sigma_a$ ):

$$(14) \quad \lg t_{\min} = \lg B - 2 \lg \sigma_a + (n-2) \lg \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_a} \right).$$

Minimalny czas do zniszczenia struktury badanego obiektu ceramicznego dla prawdopodobieństwa  $P_i$ , jest określony równaniem:

$$(15) \quad \lg t_f = \frac{n-2}{m} \lg P_i - n \lg \sigma_a - \frac{n-2}{m} J + \lg B.$$

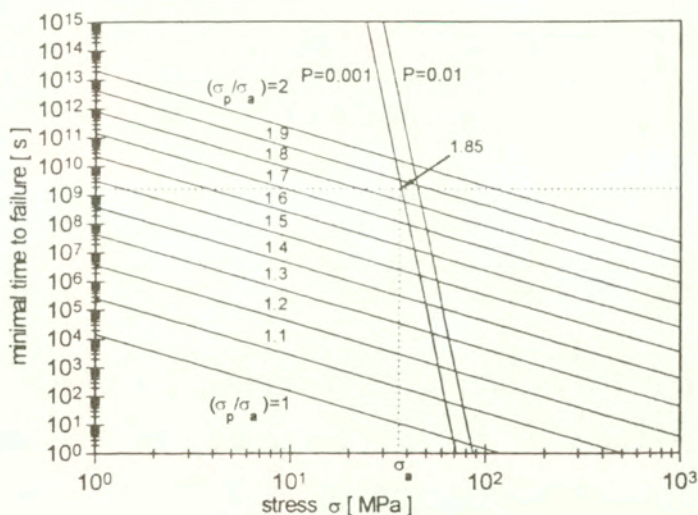
Przy graficznym przedstawianiu zależności (14) i (15) zwykle rozpatruje się wartość przeciążenia w zakresie od 1.5 do 3.0, a prawdopodobieństwa zniszczenia przyjmuje się jako  $P_i=0.01$  (1%) i  $P_i=0.001$  (‰).

Wykorzystując przedstawioną powyżej procedurę istnieje możliwość zbadania minimalnego "czasu życia" izolatora ceramicznego nowego lub zdjętego z linii w oparciu o równania Weibulla (8) oraz zależności (9). W celu wyznaczenia parametrów występujących w obu równaniach konieczne jest wykonanie pomiarów trójpunktowego zginania minimum 120 próbek przy różnych prędkościach przyrostu naprężenia. Należy również wykonać pomiary krytycznej wartości współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  na znormalizowanych próbkach w postaci beleczek z karbem lub przy niskiej porowatości tworzywa (poniżej 3 %) metodą wgłębnikową Vickersa. Procedura przygotowania próbek oraz wykonania potrzebnych badań jest żmudna i kosztowna, wymaga także specjalistycznej aparatury. Zakładając określony, minimalny czas eksploatacji ("czas życia") oraz znając naprężenie eksploatacyjne (maksymalne obciążenie izolatora w sieci) można przy zadanym poziomie ufności stwierdzić jakie przeciążenia krótkotrwałe musi wytrzymać tworzywo badanego izolatora. Na wykres nanosi się szereg równoległych prostych odpowiadających zależności (14) dla różnych wartości przeciążenia  $\sigma_p/\sigma_a$ .

Następnie nanosi się równoległe proste odpowiadające zależności (14) dla różnych przyjmowanych poziomów ufności (zwykle  $P_i \leq 0.01$ ). Punkt

odpowiadający naprężeniu eksploatacyjnemu  $\sigma_a$  rzutowanemu na prostą opisującą "czas życia" tworzywa przy zadanym prawdopodobieństwie pozwala na odczytanie wartości przeciążenia, a stąd  $\sigma_p$ . Graficzne przedstawienie powyższych zależności obrazuje Rys.7.

Przedstawiona metoda obliczania minimalnego czasu eksploatacji izolatorów została zweryfikowana w praktyce eksploatacyjnej izolatorów polskich, szwedzkich i niemieckich. Jak wspomniano metoda ta jest dosyć trudna pomiarowo i wymaga wyznaczenia szeregu parametrów, do których należą:



Rys. 7. Wykres prognozowania "czasu życia" izolatora LP-75/31W (1995 rok prod ) z uwzględnieniem prawdopodobieństwa zniszczenia.

- parametry rozkładu Weibulla-tzw.moduł Weibulla  $m$  oraz  $J$  dla prędkości odkształcania próbek równej 1 mm/min. przy próbie trójpunktowego zginania znormalizowanych beleczek bez karbu oraz próbie przetężeniowej. W celu wyznaczenia dalszych parametrów należy przeprowadzić pomiary na co najmniej czterech seriach próbek beleczkowych o liczności co najmniej 30 sztuk łamanych przy prędkościach 0.001, 0.01, 0.1 oraz 1 mm/min. Wartości uzyskanych parametrów wytrzymałości przy różnych prędkościach przyrostu odkształcania podano w Tabeli. 3.

Tabela 3

**Wyniki badań wytrzymałościowych przy poszczególnych prędkościach przyrostu odkształcenia**

y -prędkość przyrostu odkształcenia [mm/min]	$\sigma$ -prędkość przyrostu naprężenia [MPa/s]	Parametry rozkładu Weibulla		$\sigma_{0,5}$ mediana rozkładu [MPa]
		m	J [MPa]	
0,001	0,0288	10,22	-20,8456	105,7
0,01	0,2953	4,87	-10,1483	112,9
0,1	3,1	7,93	-16,8012	125,4
1	30,05	11,14	-23,6654	128,7

$$J = -m \log \sigma_0$$

- w celu wyznaczenia parametrów n, B oraz A z zależności (13) i (11) muszą być znalezione prędkości wzrostu naprężenia  $d\sigma/dt$  [MPa/s] oraz mediany rozkładu  $\sigma_{0,5}$  [MPa] dla czterech serii próbek odkształczanych z wymienionymi wyżej prędkościami.
- $K_{Ic}$ , krytyczna wartość współczynnika intensywności naprężeń w momencie katastroficznego rozprzestrzeniania się pęknięcia w tworzywie. Współczynnik ten jest stałą materiałową związaną z odpornością tworzywa na kruche pęknięcie. Najprościej  $K_{Ic}$  wyznaczyć można metodą wgłębnikową Vickersa. Metody tej jednak nie powinno się stosować w przypadku porcelany elektrotechnicznej o porowatości powyżej 3 %. Dla takiego tworzywa  $K_{Ic}$  wyznacza się metodą trójpunktowego łamania beleczek z karbem. Wybrane wartości parametrów do prognozowania czasu eksploatacji izolatora podano w Tabeli 4.

Tabela 4

**Parametry prognozowania trwałości**

Z wykresu prognozowania przedstawionego

n	log A	log B	m	J	$K_{Ic}$
32,4	-10,9876	3,5461	11,14	-23,6654	1,51±0,08

na Rys. 7, dla wybranej wartości naprężenia eksploatacyjnego  $\sigma_a$  i wybranego przeciążenia ( $\sigma_p/\sigma_a$ ) można uzyskać minimalny czas do zniszczenia z danym prawdopodobieństwem. Przyjmując znamionową wytrzymałość na rozciąganie dla ceramicznego izolatora równą 160 kN, co odpowiada naprężeniu  $\sigma_a=36,2$  MPa oraz przeciążenie w zakresie wartości 1,5÷1,9 uzyskuje się prognozowany minimalny "czas życia" izolatora, przy założonym prawdopodobieństwie 1%<sub>0</sub> jak w Tabeli 5.

Tabela 5

## Przykładowa prognoza "czasu życia" izolatora

$\sigma_p/\sigma_a$	$\sigma_a$ , MPa	$t_{min}$ , rok
1,5	36,2	0,07
1,6	36,2	0,54
1,7	36,2	3,44
1,8	36,2	18,38
1,9	36,2	98,27

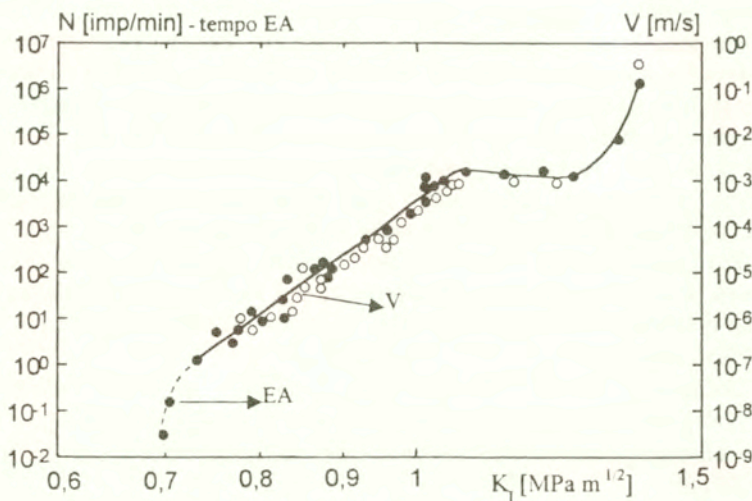
Z tabeli 5 i wykresu prognozowania przedstawionego na Rys. 7 wynika, że przy założonym przetężeniu 1,85 i podanym przez producenta dopuszczalnym naprężeniu równym 160 kN uzyskuje się prognozowany minimalny "czas życia" izolatora równy około 50 lat. Wartość próby przeciążeniowej dla minimalnego okresu eksploatacji izolatora według danych literaturowych dla tego rodzaju tworzywa ceramicznego wynosi od 1,75 do 2,4 [\*3]. Przedstawiona powyżej metoda pomiaru parametrów wzrostu pęknięć podkrytycznych  $n$  i  $A$  nie jest jedyną. Inną metodą, w której ważną rolę spełnia pomiar emisji akustycznej stanowi metoda podwójnego skręcania [19, 20, 32, 50]. Jej zaletą jest niezależność współczynnika intensywności naprężenia  $K_I$  od długości pęknięcia. Wprowadzenie w badanych próbkach wstępnego pęknięcia jest zazwyczaj koniecznością, choć ze względu na kruchość materiału przedstawia trudne zadanie. Do badań metodą podwójnego skręcania próbki przygotowuje się zwykłymi technikami ceramicznymi (odlewanie, prasowanie) lub wycina się z bloku badanego materiału, na przykład ceramicznych izolatorów wysokonapięciowych. Warunki prowadzenia pomiaru nie narzucają specjalnych wymagań odnośnie wymiarów próbki. Jedynym wymaganiem jest aby powierzchnia przelomu utworzona przez rozwijające się pod obciążeniem pęknięcie była reprezentatywna mikrostrukturalnie, to znaczy aby grubość próbki przynajmniej kilkadziesiąt razy przekraczała wymiar największego ziarna. Próbki powinny mieć z dużą dokładnością określone wymiary, co można osiągnąć przez szlifowanie powierzchni. Wzdłuż osi płytki nacina się rowek prowadzący pęknięcie. Powinien on być nacięty możliwie cienką tarczą i nie przekraczać szerokości 0,3 mm. Wstępne pęknięcia w próbkach można uzyskać następująco:

- obciążając próbkę z bardzo małą prędkością przyrostu odkształcenia ( $2 \div 5 \mu\text{m}/\text{min}$ ) i zatrzymując obciążanie przy wystąpieniu relaksacji;
- nacinając próbkę wzdłuż rowka na przykład piłą drutową o średnicy drutu  $40 \mu\text{m}$ .

Na próbkach tak wykonanych poszczególne punkty zależności prędkości wzrostu długości pęknięcia wstępnego od współczynnika intensywności



naprężenia,  $V=f(K_I)$ , wyznaczano metodą relaksacji (stałego odkształcenia). Pomiar polegał na odkształceniu próbki do momentu, w którym rozpoczyna się wzrost pęknięcia wstępnego, zatrzymaniu przyrostu odkształcenia i rejestracji relaksacji obciążenia w czasie. Krytyczną operacją w trakcie pomiaru jest zatrzymanie przyrostu odkształcenia próbki dokładnie w momencie początku pęknięcia. Dla wyznaczania tego momentu stosowano detektor emisji akustycznej kontaktujący się z powierzchnią badanej próbki punktowo. Z chwilą rozpoczęcia procesu pęknięcia pojawiały się sygnały emisji akustycznej, co umożliwiało natychmiastowe zatrzymanie trawersy maszyny wytrzymałościowej. Również zanik emisji akustycznej jak i relaksacja siły obciążającej próbkę w czasie stanowiły wskaźniki eksperymentalne tego, że proces wzrostu pęknięcia w warunkach stałego odkształcenia został zatrzymany bez zniszczenia próbki (osiągnięto nowy stan równowagi), co umożliwia powtórzenie całego procesu od nowa. W ten sposób z jednej próbki do obciążania metodą podwójnego skręcania otrzymywano kilka punktów a zbiór 10 próbek dla jednego rodzaju materiału ceramicznego pozwala uzyskać zależność prędkości wzrostu długości pęknięcia w funkcji współczynnika intensywności naprężenia w wierzchołku pęknięcia. Przykładowe wyniki własnych badań powyżej omówioną metodą przedstawiono na Rys. 6, a na Rys. 7a wyniki z literatury [31]. Podsumowanie wyników tego rozdziału przedstawiono na stronie 62.



Rys. 7a. Zależność prędkości wzrost pęknięć  $V$  i emisji od współczynnika  $K_I$

## ROZDZIAŁ 3

### BADANIE DYNAMIKI PRZEMIAN POLIMORFICZNYCH

#### 3.1. Termodynamiczna charakterystyka przemian fazowych

Ponieważ przemiany polimorficzne stanowią podzbiór zjawisk określanych jako przemiany fazowe, wskazane jest omówienie rozwoju podstawowych pojęć i rozważań związanych z tą grupą zjawisk fizycznych. Można rozróżnić dwa zasadnicze kierunki rozważań dotyczących przejść fazowych. Przede wszystkim chodzi o określenie natury zjawisk towarzyszących przejściu fazowemu, wyodrębnienia rodzaju zmian wielkości fizycznych w obszarze punktu przejścia, a jednocześnie z drugiej strony ważne jest rozpoznanie, a ściślej mówiąc przeprowadzenie takich eksperymentów, aby zbadać, na jakiej zasadzie i jakie czynniki zewnętrzne lub wewnętrzne powodują konkretne przejście. Chodzi o określenie mechanizmu samego przejścia, zdefiniowanie w przypadku ciągłego przejścia fazowego, przy jakiej symetrii krystalograficznej lub transformacyjnej odbywa się lub jaki parametr porządku wynikający z rodzaju oddziaływań określa przejście. Bardzo ważne jest, że przy niektórych transformacjach z zakresu przejść fazowych w pewnym sensie mamy do czynienia z podwójną zmianą symetrii. Mianowicie może to być zmiana symetrii własności fizycznej wraz ze zmianą symetrii struktury krystalicznej. W przypadku większości danych eksperymentalnych dotyczy to przejść fazowych I rodzaju wykazujących różne od zera ciepło przemiany. Klasyczny sposób rozróżniania i definiowania przejść fazowych wywodzi się od Ehrenfesta [4]. Podstawę klasyfikacji stanowi sformułowanie Gibbsa, zakładające, że fazę przejściową można zdefiniować jako taką, w której zanika różnica między fazami po obu stronach przejścia. Termodynamicznym warunkiem równowagi faz jest równość ciśnień, temperatur oraz równość potencjałów chemicznych współistniejących faz, przy płaskich powierzchniach rozdzielających fazy. Przejście fazowe jest przejściem  $n$ -tego rzędu, jeżeli

molarny potencjał Gibbsa ( $G$ ) wraz z pochodnymi, aż do  $(n-1)$  rzędu są funkcjami ciągłymi, natomiast pochodna  $n$ -tego rzędu jest funkcją nieciągłą. Warunek przejścia fazowego I rodzaju można zapisać w postaci:

$$(16) \quad \Delta G = \Delta \frac{\partial G}{\partial T} dT + \Delta \frac{\partial G}{\partial X} dX,$$

jednocześnie postulując, że:

$$(17) \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial T} \neq 0 \quad \text{oraz} \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial X} \neq 0.$$

W przypadku przejścia fazowego II rodzaju zamiast (17) powinny być spełnione równości:

$$(18) \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial T} = 0, \quad \Delta \frac{\partial G}{\partial X} = 0$$

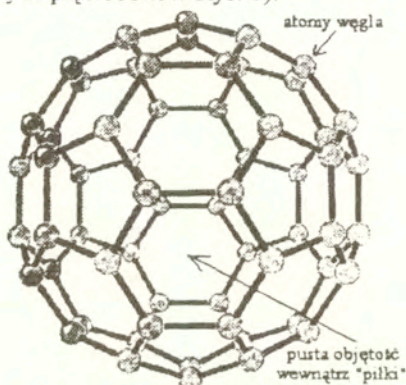
gdzie:  $T$ -temperatura,  $X$ -zewnętrzne pole lub ciśnienie( $p$ ).

Na podstawie zależności (17) i (18) można wywnioskować, że w przejściu fazowym I rodzaju ciepło przemiany jest różne od zera, a więc układ, w którym zachodzi przemiana może wydzielać lub pobierać ciepło. Natomiast ciepło przemiany w przejściu II rodzaju jest równe zero. Dalsze wnioski z termodynamicznej klasyfikacji przemian fazowych dotyczą zachowania wielkości definiowanych termodynamicznie przez pochodne cząstkowe drugiego rzędu potencjału Gibbsa takich jak na przykład ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu ( $c_p$ ) lub współczynnik ściśliwości przy stałej temperaturze ( $K_T$ ). I właśnie powyższe przewidywania są sprzeczne z wynikami eksperymentalnymi. Zasady klasyfikacji przejść fazowych, które obecnie przyjmowane są za obowiązujące wynikają z mechanizmu przejść fazowych. Mianowicie, stan termodynamicznej równowagi układu o danej objętości i temperaturze określa minimum energii swobodnej  $F=U-TS$ . Entropia  $S$  jest miarą nieporządku przybierając większą wartość dla bardziej chaotycznego lub niejednorodnego układu elementów układu (cząstek, dipoli, momentów magnetycznych itp.). Energia wewnętrzna  $U$  ma mniejszą wartość dla bardziej uporządkowanego układu fizycznego. Przy wysokich temperaturach minimum energii swobodnej  $F$  układu będzie określone przez maksimum entropii, a więc przez stopień "nieporządku". Przy niskich temperaturach minimum  $F$  będzie określone przez minimum energii wewnętrznej  $U$ , a więc przez stopień "uporządkowania". Landau [\*5] do opisu przemian fazowych wprowadził parametr porządku, który powinien być tak dobrany, aby był miarą uporządkowania układu. Rozróżnia się dwa rodzaje przejść: nieciągłe przejścia fazowe i ciągłe przejścia, w zależności od tego czy parametr porządku zmienia się w sposób skokowy lub w sposób ciągły.

### 3.2. Przemiany polimorficzne w substancjach krystalicznych i amorficznych

Polimorfizm jest zjawiskiem bardzo rozpowszechnionym. Definiuje się go jako właściwość substancji do występowania w więcej niż jednej strukturze krystalicznej lub amorficznej. Atomy molekuł w krystalicznej fazie stałej mogą być ułożone w jednym z siedmiu podstawowych układów krystalograficznych: trójskośnym, jednoskośnym, rombowym, romboedrycznym (trygonalnym), tetragonalnym, heksagonalnym i regularnym (sześciennym). Każda krystaliczna forma polimorficzna posiada dobrze określony obszar termodynamicznej stabilności. Różne odmiany polimorficzne ciała stałego otrzymuje się poprzez różnicowanie fizycznych warunków procesu krystalizacji (ciśnienie, temperatura) lub zmieniając środowisko, w którym on zachodzi (stężenie, rozpuszczalnik). Poprawny parametr uporządkowania dla przemian polimorficznych może stanowić gęstość substancji (lub równoważnie objętość właściwa) co wynika z faktu, że zmiana typu struktury krystalicznej w przemianie polimorficznej powoduje zmianę gęstości. Procesy krystalizacji mogą zachodzić z roztworów lub z fazy stopionej. Najbardziej znane przykłady polimorfizmu związane są z węglem. Węgiel jest pierwiastkiem występującym w przyrodzie w znacznych ilościach. Występuje na Słońcu, gwiazdach, planetach i w atmosferze planet. Atmosfera Marsa np. zawiera 96% CO<sub>2</sub>. Do niedawna znanych było w zasadzie sześć odmian polimorficznych (krystalicznych) węgla jako elementarnej substancji. Mianowicie: dwie odmiany grafitu, dwie diamentu, chaoit i węgiel (VI). Te dwie ostatnie formy polimorficzne odkryto niedawno bo w 1968 i 1972 roku. Rozrzut wartości różnych własności fizycznych różnych form polimorficznych węgla jest bardzo duży. I tak grafit jest jednym z materiałów o najniższej twardości mineralogicznej przyjmującej wartość 0,5 MN·m<sup>-2</sup>, natomiast diament jako bezbarwna odmiana polimorficzna należy do jednych z najtwardszych substancji osiągając wartość 10,0 MN·m<sup>-2</sup>. Dla porównania twardość korundu wynosi 9, kwarcu 7, gipsu 2, a talku 1 MN·m<sup>-2</sup>. Powyższa sytuacja dotycząca polimorfizmu węgla była aktualna do 1985 roku kiedy to nastąpiło odkrycie nowej struktury powiązania atomów węgla o nazwie fulleren. Odkrycie to zostało uhonorowane w 1996 przyznaniem zespołowej nagrody Nobla z chemii dla: R.F. Curla, H.W. Kroto i R.E. Smalleya. Fullereny powstają z węgla w fazie gazowej poprzez proces kondensacji w nieruchomym środowisku gazowym. Gazowa faza otrzymywana jest przez napromieniowanie laserem powierzchni grafitu. Uwolnione atomy następnie mieszane są w strumieniu gazowego helu, aż do otrzymania zgrupowań o zawartości do kilkuset atomów

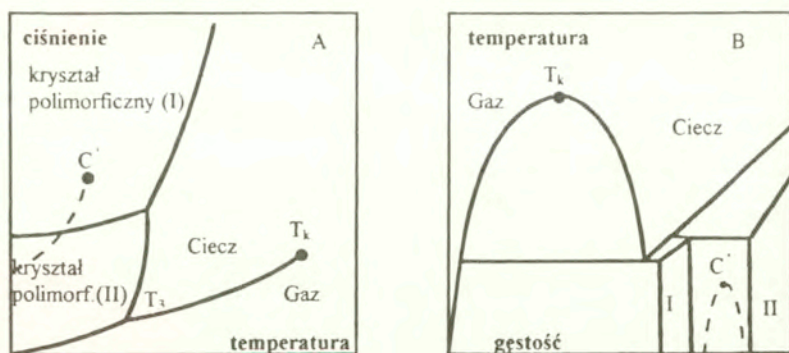
węgla. Taki gaz z kolei wprowadza się do komory próżniowej, w której następuje rozprężenie i schłodzenie do temperatury kilku stopni powyżej absolutnego zera. Powstałe klastry węgla bada się spektrometrem masowym. Wyżej wymienieni badacze otrzymali klastry o liczbie atomów węgla 60 i 70. Największą stabilność wykazywała struktura fullerenu  $C_{60}$  o największej symetrii w postaci wielościanu mającego 20 ścian w formie sześciboków i 12 ścian w formie foremnych pięcioboków Rys. 8).



Rys. 8 Model struktury fullerenu  $C_{60}$  (Accounts of Chemical Research, vol 25, no 3, 1992).

Badania polimorfizmu węgla są w dalszym ciągu prowadzone w wielu znanych laboratoriach. Między innymi oprócz celów poznawczych tych badań prawdopodobnie ważne są aspekty zastosowań praktycznych pod względem określenia bezpiecznego zakresu stosowalności na przykład proszku diamentowego w zaawansowanych technologiach jak: technika kosmiczna, oprzyrządowanie prac wiertniczych itp. Jedną z takich prac dotyczyła przejść polimorficznych zachodzących w próbce uformowanej z proszku diamentowego poddanej działaniu fali uderzeniowej. Przejście fali uderzeniowej powodowało wysokie ciśnienia w zakresie 18-56 GPa, rozrywanie cząsteczek proszku, tarcie pomiędzy cząsteczkami, lokalny wzrost temperatury i deformację plastyczną [\*6]. Badania struktury próbki wykonane mikroskopem elektronowym wykazały istnienie różnych odmian polimorficznych o mniejszej gęstości, a nawet fazy amorficznej powstającej w miejscach, gdzie różnica temperatury na granicy i wewnątrz ziaren wynosiła od 5300 °K do 340 °K. Zwykle rekrytalizacja jest stosowana jako metoda oczyszczania związków od zanieczyszczeń w fazie stałej. Warunkiem otrzymania tej samej odmiany polimorficznej podczas rekrytalizacji jest utrzymanie dokładnie odtwarzalnych warunków nukleacji i wzrostu kryształów.

Różne formy polimorficzne posiadają różne struktury sieci krystalicznej i stąd wykazują inne własności. Najczęściej, dla rozróżnienia postaci polimorficznych badane są takie własności jak: gęstość, twardość, rozpuszczalność, własności elektryczne, magnetyczne i optyczne. Szczególnie istotną własnością w grupie specyfików farmaceutycznych jest zróżnicowana bioaktywność wykazywana przez różne odmiany polimorficzne. Warto nadmienić, że przeważnie największą bioaktywność posiadają farmaceutyki amorficzne. Stan amorficzny substancji w fazie stałej charakteryzuje się brakiem uporządkowania i porównywalny jest z fazą ciekłą lub stanem szklistym. W niskich temperaturach termodynamicznym stanem równowagi substancji nie złożonej jest uporządkowany kryształ. Część wykresu fazowego we współrzędnych ciśnienie-temperatura, dotyczącego występowania fazy krystalicznej jest podzielona na obszary odpowiadające identycznym pod względem chemicznym lecz różnym termodynamicznie odmianom polimorficznym jak na przykład diament i grafit (Rys. 9 A).



Rys. 9. Schematyczny wykres fazowy dla substancji nie złożonej wykazującej przejście fazowe ciecz-ciecz,  $T_k$ -punkt krytyczny granicy współlistnienia fazy ciekłej i gazowej,  $T_3$ -potrójny punkt współlistnienia fazy krystalicznej, ciekłej i gazowej, przerywana linia dotyczy granicy współlistnienia w przejściu fazowym ciecz-ciecz dla przechłodzonej cieczy, aż do punktu krytycznego  $C'$ . Część (B) rysunku przedstawia rzut linii z rysunku (A) na płaszczyznę temperatura-gęstość [\*7].

Polimorfizm krystaliczny nie powinien być jedynym możliwym. Powyżej punktu potrójnego w obszarach fazy ciekłej i gazowej występują różne nieuporządkowane fazy, a po osiągnięciu temperatury krytycznej  $T_k$  te różne stany łączą się w jedną fazę "ciekłą". A więc stany ciekły i gazowy według powyższego rozważania mogą być traktowane formalnie jako stany polimorficzne nieuporządkowanego stanu "ciekłego". Występowanie odmian

polimorficznych w obszarze fazy ciekłej nie jest zabronione przez prawa termodynamiki, tym niemniej eksperymentalne obserwowanie takich przejść fazowych stwarza duże problemy. Wynika to przede wszystkim z mikroskopowego obrazu cieczy jako układu dynamicznego z ciągle zmieniającą się konfiguracją molekuł i stąd wywodzących się trudności uwidocznienia różnych faz cieczy, z których każda ma identyczny skład a różne własności termodynamiczne i lokalną strukturę. Badania polimorfizmu fazy ciekłej w ostatnich latach wykazały dla szeregu cieczy własności wskazujące na występowanie różnych ciekłych faz o tym samym składzie chemicznym lecz różnej gęstości. Dotyczy to przede wszystkim takich substancji w fazie ciekłej jak: Si, Ge, C, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O [\*7,\*8,\*9,\*10]. Bardzo charakterystyczny przypadek amorficznego polimorfizmu stwierdzono dla H<sub>2</sub>O. Poprzez przechłodzenie otrzymuje się amorficzną odmianę lodu o małej gęstości, która w wyniku ściskania w temperaturze 77 °K przechodzi w odmianę lodu o wysokiej gęstości. Eksperymentalna zależność powyższej przemiany na płaszczyźnie zmiennych P-V wykazuje skokową zmianę V (objętości właściwej) w małym zakresie zmiany P charakterystyczną dla przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Za podobieństwem tej przemiany do termodynamicznych przemian fazowych argumentuje również konwersja lodu o wysokiej gęstości w odmianę o niskiej gęstości zachodząca przy ogrzewaniu i stałym ciśnieniu otoczenia. Innym przykładem polimorfizmu krystalicznego od poprzednio omówionych jest polimorfizm kryształów azotanu amonu. Przejścia polimorficzne tej substancji były badane metodą emisji akustycznej (p.3.3).

Należy dodać, że oprócz polimorfizmu i amorfizmu w literaturze spotyka się termin pseudopolimorfizmu. Odnosi się on do hydratów i solwatów, w których molekuly rozpuszczalnika wbudowane są w sieć krystaliczną. Procesy dehydratacji i desolwatacji zachodzą ze zmianą typu sieci krystalicznej. Zarówno przemiany polimorficzne, pseudopolimorficzne jak i amorficzne mogą zachodzić w sposób odwracalny lub nieodwracalny. Mechanizmy tych transformacji nie są na ogół znane. Istnieje pewien poziom wyobrażenia co do przemian *porządek-nieporządek*, z którego wynika zależność wzrostu symetrii krystalograficznej ze wzrostem temperatury.

### 3.3. Badanie polimorfizmu kryształów azotanu amonu metodą emisji akustycznej

Zasadnicza większość przemian polimorficznych zachodzi bardzo szybko ponieważ są to procesy bezdyfuzyjne. Procesy wolniejsze zachodzą ze znaczną zmianą klasy symetrii i przeważnie są nieodwracalne. Spośród metod analitycznych rozróżniających odmiany polimorficzne i solwaty najczęściej stosowane są metody analizy termicznej, mikrokalorymetryczne i

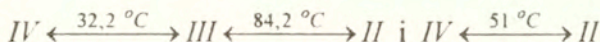
spektroskopowe. W ostatnich latach do badania dynamiki przemian polimorficznych zastosowano metodę emisji akustycznej jako samodzielnią lub sprzężoną z metodą DTA [54].

Azotan ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) amonu ma duże znaczenie jako składnik nawozów sztucznych (saletra) oraz jako podstawowy składnik materiałów wybuchowych. Pod normalnym ciśnieniem występuje w pięciu odmianach polimorficznych, a ponadto wykazuje tzw. przemianę wyższego rzędu. Polega ona na tym, że powyżej pewnej temperatury nieruchomy dotąd w przestrzennej sieci krystalicznej płaski anion  $\text{NO}_3^-$  uzyskuje swobodę obrotu i dzięki temu uzyskuje symetrię kulistą. Występowanie odmiany  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (I) powyżej 125,2 °C w układzie regularnym jest możliwe jedynie gdy rotacji podlegają oba jony ( $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ ) uzyskując w sieci kryształu symetrię kulistą. Poszczególne odmiany polimorficzne  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  występują w następujących zakresach temperatur:

Tabela 6

Odmiana Polimorficzna	Zakres występowania [°C]	Zmiana Objętości $\Delta V$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Ciepło przemiany [kJ/mol]	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Układ krystalograficzny
V	$\leq -18$			-	heksagonalny
IV	$-18 \div 32,2$	-0,016	0,54	1,72	ortorombowy II
III	$32,2 \div 84,2$	+0,022	1,59	-	ortorombowy I
II	$84,2 \div 125,2$	-0,008	1,34	1,62	tetragonalny
I	$125,2 \div 169,6$	+0,013	4,22	1,56	regularny
topnienie	$\geq 169,6$				

W temperaturze przemiany obserwuje się anomalną rozszerzalność cieplną. Ostatnio Kestilä i Valkonen [11] badając wpływ wilgoci na przemiany:



metodą DSC (differential scanning calorimetry) wykonywali cykliczne pomiary (grzanie i chłodzenie) w zakresie temperatur 30-60 °C.

W pracy wykonanej w zespole kierowanym przez autora niniejszego opracowania [63] przeprowadzono cykliczne pomiary przemian polimorficznych  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (IV→II i II→I) w zakresie temperatur 25 °C-150 °C metodą emisji akustycznej.

Badania przeprowadzono przy pomocy układu pomiarowego przedstawionego na Rys.10. Analizator emisji akustycznej DEMA (7)

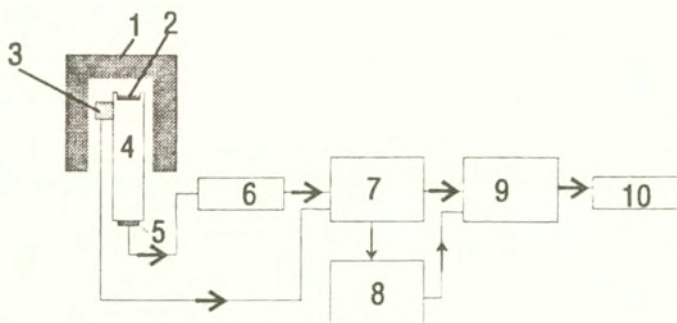


produkcji IPPT-PAN umożliwia rejestrację: tempa zliczeń, tempa zdarzeń, wartości szczytowej sygnału EA i wartości chwilowej energii sygnału w postaci wartości chwilowej RMS. Analizator emisji akustycznej jest wyposażony w bloki funkcjonalne wyznaczające energię mierzonych sygnałów lub wielkości pokrewne funkcji energii. Najczęściej stosowanym jest realizowane elektronicznie przekształcenie zbioru chwilowych wartości amplitudy napięcia sygnału  $V(t)$  na wartość skuteczną mocy sygnału,  $V_{RMS}$ -wartość RMS dla okresu czasu  $T$  według zależności:

$$(19) \quad V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T V^2(t) dt}$$

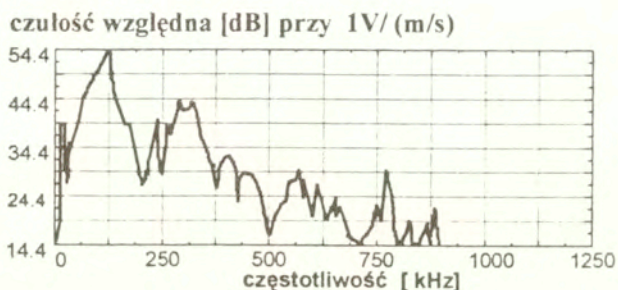
gdzie:  $V(t)$  jest chwilową wartością sygnału napięcia wytwarzanego przez piezoelektryczny przetwornik, do którego dochodzi fala przemieszczenia;  $T$  jest czasem trwania zarejestrowanej w postaci cyfrowej fali, w którym sygnał napięciowy podlega uśrednianiu.

Poziom zerowy wartości RMS ustala się na poziomie szumów i dlatego krzywa wartości RMS wyraża jedynie proporcjonalną do energii aktywność akustyczną. Średnia wartość skuteczna sygnału elektrycznego nie daje możliwości oceny bezwzględnej wartości energii sygnału EA, daje jednak informacje o zmianach energii w czasie i nie jest obciążona dowolnością jaka przy rejestracji sumy zliczeń i tempa zliczeń EA wynika z przyjęcia pewnego poziomu dyskryminacji sygnałów.



Rys. 10. Schemat układu pomiarowego: 1 - piec, 2 - próbka, 3 - termoelement do pomiaru temperatury, 4 - falowód sygnałów emisji akustycznej, 5 - przetwornik piezoelektryczny, 6 - przedwzmacniacz, 7 - analizator emisji akustycznej DEMA, 8 - oscyloskop cyfrowy z pamięcią firmy IWATSU, 9 - komputer, 10 - drukarka.

Energia mierzonych sygnałów EA jest proporcjonalna do kwadratu wartości RMS. Podczas badań przebieg wszystkich parametrów był rejestrowany z częstotliwością 10 x na sekundę. Przy pomocy oscyloskopu cyfrowego (8) rejestrowano spróbkowane sygnały EA. Charakterystykę częstotliwościową piezoelektrycznego przetwornika firmy PAC (Physical Acoustic Corporation) typ 9220 przedstawiono na Rys.11.



Rys.11 Charakterystyka częstotliwościowa przetwornika firmy PAC model S9220.

Warto podkreślić, że czułość przetworników (Rys.11) nie jest określana w literaturze jednoznacznie. Parametr ten określa się w decybelach odniesionych do 1V/ $\mu$ bar, gdy w eksperymencie rejestrowane jest ciśnienie akustyczne lub do 1V/(m/s), gdy rejestrowana jest prędkość akustyczna. Różne podejście ma swoje konsekwencje w określeniu szerokości pasma czujnika. Ciśnienie akustyczne zależy od częstotliwości drgań w taki sam sposób, jak przemieszczenia cząsteczek. Natomiast prędkość cząsteczek w ośrodku jest proporcjonalna do iloczynu częstotliwości i przemieszczenia. Określenie szerokości pasma jako przedziału częstotliwościowego między granicami 3 dB spadku powoduje, w drugim przypadku, zmianę pasma, na skutek podniesienia się charakterystyki w obszarze wyższych częstotliwości [30]. Azotan amonu krystalizowano z nasyconego roztworu wodnego w temperaturze pokojowej. Około 60 mg wykryszalowanego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  rozcierano w agatowym moździerzu i umieszczano we wnęce falowodu (2). Temperatura w procesie grzania zmieniała się z szybkością 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . natomiast chłodzenie odbywało się w sposób naturalny po wyjęciu próbki z pieca. Procesy grzania i chłodzenia obejmowały średnio 3 cykle dla każdej z badanych próbek. Metodą emisji akustycznej mierzono zależność kilku parametrów od temperatury. Zarówno przebiegi tempa zliczeń, tempa zdarzeń, wartości szczytowej amplitudy jak i wartości RMS wykazywały zmiany aktywności akustycznej w tych samych zakresach zmiany temperatury.

## Analiza sygnałów emisji akustycznej w przebiegu czasowym

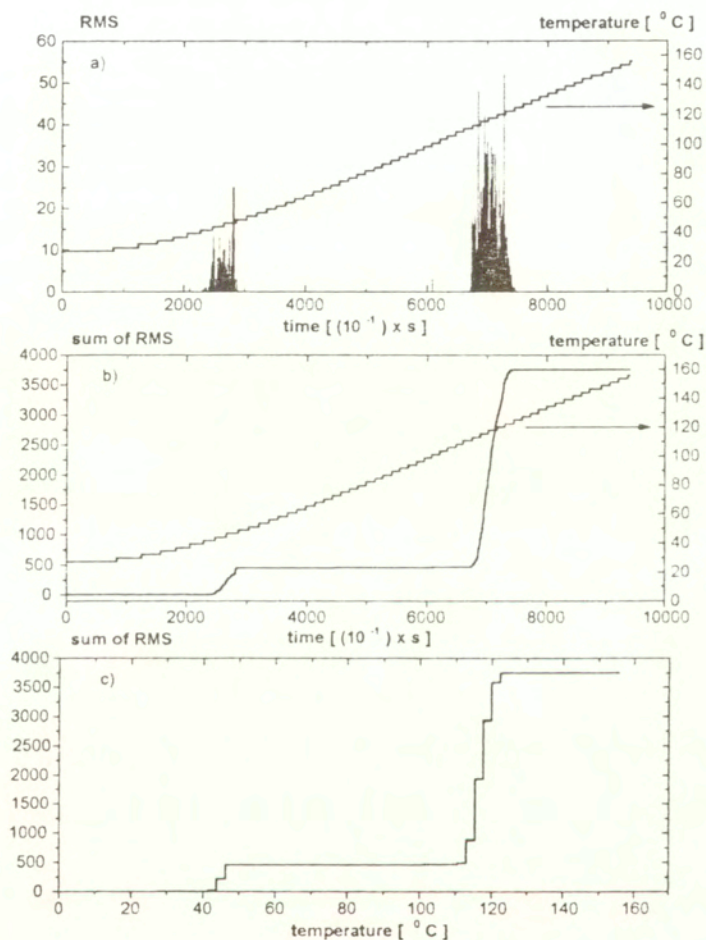
Metodą emisji akustycznej mierzono zależność kilku parametrów od temperatury. Zarówno przebiegi tempa zliczeń, tempa zdarzeń, wartości szczytowej amplitudy jak i wartości RMS wykazywały zmiany aktywności akustycznej w tych samych zakresach zmiany temperatury. Jako podstawowy parametr EA do dyskusji wybrano wartość RMS, ponieważ wartość tego parametru jest wprost proporcjonalna do energii akustycznej wydzielanej przez układ w trakcie przemiany polimorficznej. Wyniki pomiarów wartości RMS i sumy RMS podczas cyklicznego ogrzewania  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  przedstawiono na Rys.12 i Rys.13 oraz w Tabeli 7.

Tabela 7

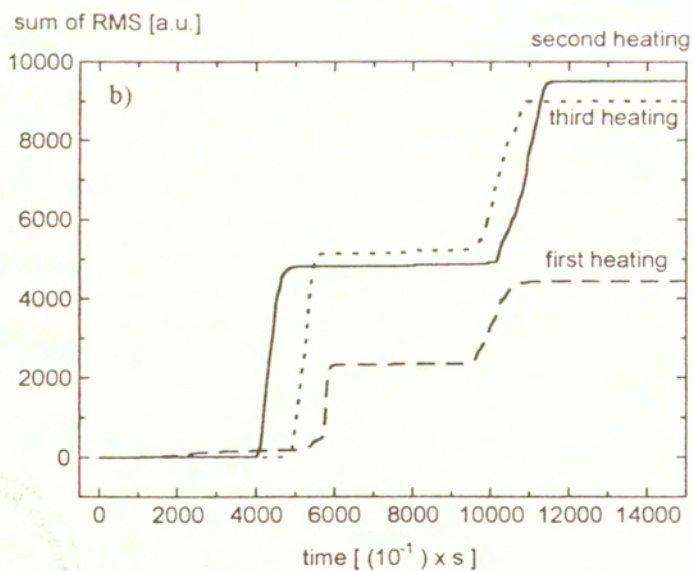
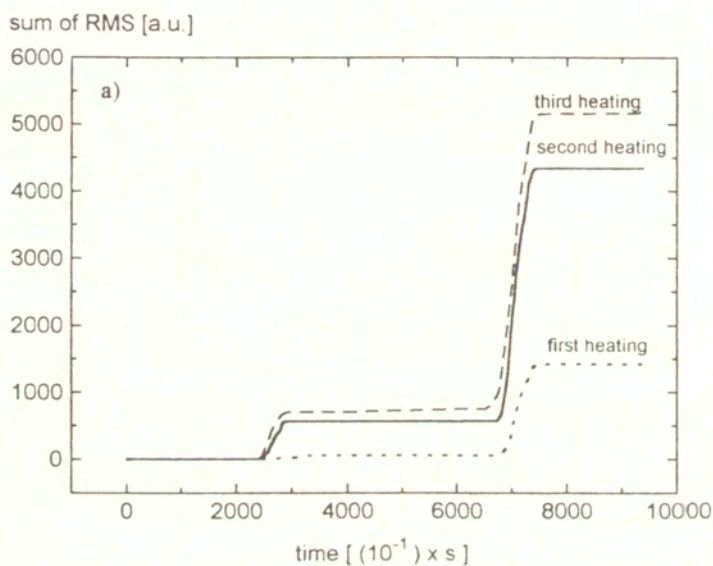
### Stosunek energii przemiany IV→II do II→I w trzech kolejnych cyklach ogrzewania

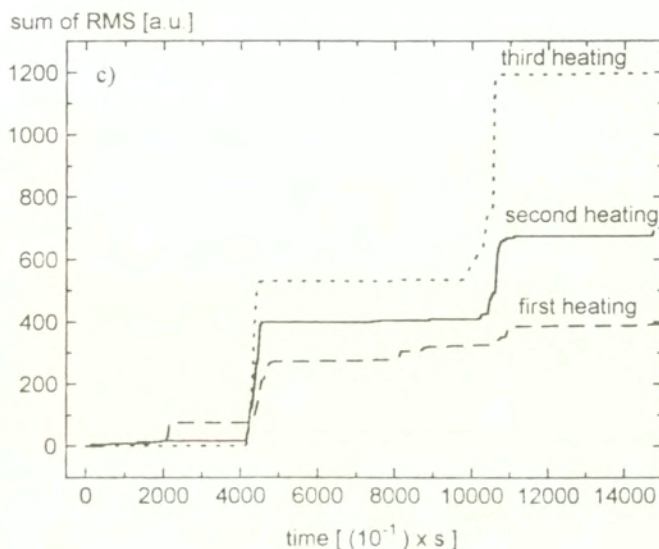
Numer próbki	Numer cyklu grzania	Skok sumy RMS (energia)		Stosunek energii przemian (IV→II)/(II→I)	Temperatura przemiany [°C]	
		IV→II	II→I		IV→II	II→I
I	1	55	1350	0,04	45,0	116,5
	2	560	3770	0,15	45,0	116,5
	3	700	4460	0,16	45,0	116,5
II	1	2150	2032	1,06	65,3	105,8
	2	4780	4629	1,03	46,3	110,5
	3	5130	3777	1,36	58,0	110,5
III	1	196	61	3,21	48,6	113,0
	2	382	266	1,44	48,6	115,3
	3	529	659	0,80	48,6	113,0

Przeprowadzone metodą emisji akustycznej badania pozwoliły wyznaczyć zależności energii akustycznej wydzielanej przez układ od temperatury dla przemian IV→II i II→I w kryształach  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Rys. 12 c). Dynamika wzrostu wyzwalanej energii akustycznej dla obu przemian w poszczególnych cyklach procesu wzrostu temperatury jest podobna, gdyż wydzielanie energii akustycznej zachodzi wyłącznie w wąskich zakresach czasowych (temperaturowych) przemian polimorficznych.



Rys 12. Typowe przebiegi parametrów sygnałów EA: a-wartości RMS w funkcji czasu i temperatury; b-suma RMS w funkcji czasu i temperatury; c-sumy RMS w funkcji temperatury; dla azotanu amonu w 2-gim cyklu procesu wzrostu temperatury [63].





Rys. 13. Zależność sumy wartości RMS w funkcji czasu w trzech kolejnych cyklach ogrzewania kryształów  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : a-próbka I (lekką skompresowany proszek z kryształów otrzymanych w pojedynczym procesie krystalizacji w temperaturze pokojowej); b- próbka II (lekką skompresowane nierozdrobnione kryształy z pojedynczej krystalizacji zachodzącej w obniżonej temperaturze ok.  $5^\circ\text{C}$ ); c-próbka III (lekką skompresowane nierozdrobnione kryształy z dwukrotnej krystalizacji w obniżonej temperaturze ok.  $5^\circ\text{C}$ ).

Zakresy przebiegu procesów pomiędzy przemianami charakteryzują się akustyczną ciszą. Niskotemperaturowa przemiana polimorficzna zachodząca w zakresie temperatur od  $45$  do  $48^\circ\text{C}$  (zależnie od próbki) potwierdza, że w warunkach tego eksperymentu mamy do czynienia z przemianą  $\text{IV} \rightarrow \text{II}$ . Brak metastabilnej modyfikacji III może być związany z istnieniem małych ilości wody ( $0,4-0,2\%$  wagowych) zaokludowanej podczas krystalizacji [\*12,\*11,\*13]. Wysokotemperaturowa przemiana ( $110 - 116^\circ\text{C}$ ) odpowiada przejściu struktury II w I. W kolejnych cyklach obu przemian obserwuje się znaczny wzrost wydzielanej energii akustycznej dla wszystkich próbek. Wynik ten jest inny przy porównaniu z wartościami zmiany entropii dla przemiany  $\text{IV} \rightarrow \text{II}$  uzyskanymi przez Kestilä i Valkonena [\*11]. Analiza termiczna

obejmowała 25 próbek krystalizowanych w tych samych warunkach, a pomimo tego wyróżniono 4 grupy próbek o temperaturach przemiany w przedziale od 25 °C do 60 °C. Zmierzona wartość entropii w cytowanej pracy zmieniała się od 22,56 do 16,03 J/g w trzech kolejnych cyklach. W eksperymencie przedstawianym w niniejszej pracy dla I próbki zmierzona energia emisji akustycznej przemiany IV→II wykazała wzrost ok. 12-krotny a dla przemiany II→I około 3-krotny w kolejnych cyklach wzrostu temperatury. Przeprowadzone doświadczenia także wykazały wpływ historii próbek (pamięć kryształów) na temperaturę przemiany oraz jej aktywność akustyczną.

### **Analiza sygnałów akustycznych w dziedzinie częstotliwości**

Analiza częstotliwościowa sygnałów AE zarejestrowanych w trakcie zachodzących procesów fizykochemicznych i towarzyszących tym procesom zmian struktury ośrodka jest metodą, coraz częściej stosowaną do rozróżniania procesów pojawiających się (zachodzących) w tym samym czasie oraz może być wykorzystywana w rozpoznawaniu mechanizmów tych procesów i otrzymywaniu charakterystyk źródeł sygnałów akustycznych. Może w tym miejscu należałoby podkreślić, że wszystkie pomiary metodą emisji akustycznej, przedstawiane w tej pracy oraz publikacjach znajdujących się w spisie prac z udziałem autora były przeprowadzane z wykorzystaniem analizatorów emisji akustycznej typu DEMA, który powstał przy współpracy IPPT PAN i Zakładu Doświadczalnego IPPT "Techpan" w około 1983 roku. Pomiary emisji akustycznej przedstawiane w tej pracy przy badaniu wzrostu pęknięć w ceramice, badaniu przejść polimorficznych i badaniu stabilności struktury pian były wykonywane na zmodernizowanej z udziałem autora wersji analizatora emisji akustycznej typu DEMA wykonanej w 1994 roku. Oddzielny, przedwzmacniacz analizatora, który powinien znajdować się możliwie najbliżej przetwornika piezoelektrycznego ze względu na zminimalizowanie zakłóceń sygnału posiada wzmocnienie 20 dB w paśmie częstotliwości do 2 MHz. Wzmocnienie analizatora jest regulowane w zakresie od 0 do 50dB, co 1dB. Aparat umożliwia przy wybranym poziomie dyskryminacji i wybranej podstawie czasu ze zbioru wartości: 0.002, 0.01, 0.1, 1 s, automatyczny pomiar i zapamiętanie na dysku komputera 30 000 danych dla każdego z następujących standardowych deskryptorów emisji akustycznej: tempo zliczeń, tempo zdarzeń, wartość szczytowa impulsu akustycznego i wartości chwilowej energii sygnału (wartość RMS). Do pomiaru i rejestracji sygnałów emisji akustycznej był stosowany oscyloskop cyfrowy Iwatsu, na którego wejście podawano sygnał z analogowego wyjścia analizatora DEMA. W tej wersji rejestracji sygnałów emisji zaletą było to, że wyzwalane sygnały

były doskonale widoczne na ekranie oscyloskopu w czasie rzeczywistym i stanowiło to bardzo ważny element kontroli prawidłowości eksperymentu, wykrywania trudnych do przewidzenia "a priori" efektów zakłócających. Natomiast utrudnienie stanowiła metoda zapisu danych cyfrowych sygnałów na specjalne dyskiety, o niedużej pojemności (100 kB). Sygnały AE zwykle są zróżnicowane ponieważ zależą od konkretnego źródła sygnału, od własności próbki, a oprócz tego są modyfikowane przez układ pomiarowy. Transmisja sygnału poprzez próbkę od jego źródła do przetwornika może również zależeć od jego częstotliwości. Zwykle charakterystyki częstotliwościowe przetworników szerokopasmowych (Fig. 11.) nie są "płaskie" co powoduje, że składowe widma sygnału zniekształcają się w stosunku do sygnału źródłowego co do intensywności. Ponadto sam falowód (Fig. 10) oraz warstwa ośrodka sprzęgająca przetwornik z falowodem mogą być źródłem fal odbitych i fali powierzchniowej. Z wyżej wymienionych powodów interpretacja częstotliwościowych widm sygnałów AE jest trudna i niejednoznaczna zwłaszcza w przypadku gdy zawierają one kilka maksimumów.

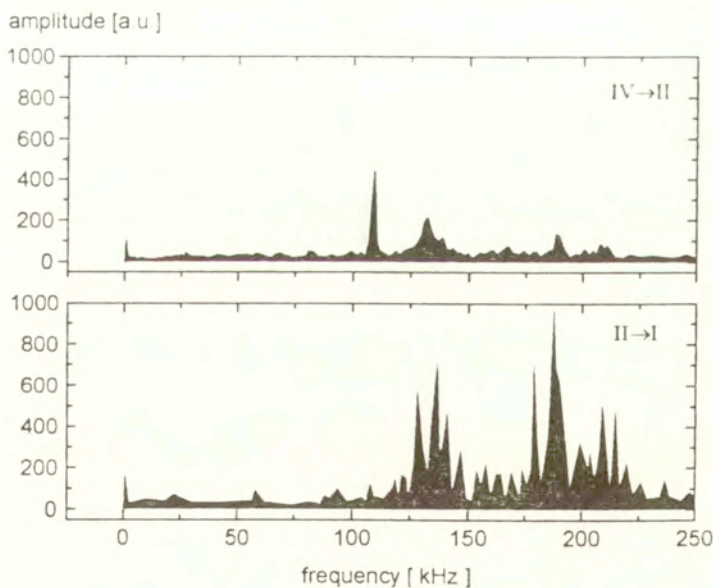


Fig. 14. Uśrednione widma częstotliwościowe z 30 sygnałów zarejestrowanych podczas przemian polimorficznych dla próbki I  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  w pierwszym cyklu.



Celem pomiarów sygnałów emisji akustycznej i interpretacji fizycznej ich widm była próba korelacji uśrednionych widm częstotliwościowych grup sygnałów z typem przemiany polimorficznej w poszczególnych cyklach eksperymentu. Typowe widma częstotliwościowe przemian polimorficznych IV→II i II→I  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  przedstawiono na Fig. 14. Zakres maksymalnej częstotliwości widma był wybrany z uwzględnieniem czasu trwania sygnałów i charakterystyki szerokopasmowego przetwornika. Z porównania widm wynika, że w poszczególnych cyklach pomiarowych widma tej samej próbki zachowują swój charakter pod względem ilości i wartości maksimów oraz ich intensywności. Natomiast dla różnych próbek charakterystyczne jest występowanie w uśrednionym widmie większej liczby maksimów dla przemiany II→I w zakresie częstotliwości od 120 do 220kHz. Może to być związane z rotacyjnymi stopniami swobody obu jonów w kryształach  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  w I fazie polimorficznej.

## Podsumowanie

Zastosowanie metody EA w badaniu przemian polimorficznych  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pozwoliło na otrzymanie następujących rezultatów:

- 1<sup>o</sup>. Dynamika wzrostu AE dla obu przemian jest podobna. W kolejnych cyklach przemian IV→II i II→I zaobserwowano znaczny wzrost wydzielanej energii akustycznej.
- 2<sup>o</sup>. Wyznaczono zależność energii AE od temperatury dla obu przemian (Rys. 12c.).
- 3<sup>o</sup>. Porównano uśrednione widma częstotliwościowe sygnałów AE dla poszczególnych przemian. W przemianie II→I dominują składowe w zakresie częstotliwości 120-220 kHz, a w przemianie IV→II w zakresie 100-150 kHz.
- 4<sup>o</sup>. Wprawdzie na podstawie uzyskanych wyników nie można definitywnie wnioskować o źródłach generacji fali sprężystej, jednakże wydaje się, że zmiana objętości właściwej jako fizyczny parametr porządku struktur krystalicznych podlegających przemianie może mieć istotny udział w generacji sygnałów AE.

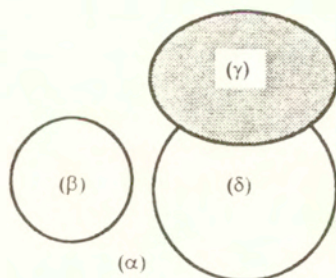
Zdaniem autora zastosowana metoda AE wydaje się być dobrym narzędziem uzupełniającym metody analizy termicznej i kalorymetrycznej przy badaniach własności form polimorficznych kryształów i solwatów.

## ROZDZIAŁ 4

### BADANIE DYNAMIKI EWOLUCJI STRUKTURY PIAN

#### 4.1. Termodynamiczny opis własności granic fazowych

Termodynamiczne i hydrodynamiczne równania opisujące własności pian i emulsji są bardzo podobne i to daje możliwość jednolitego makroskopowego opisu tych ośrodków. Makroskopowe własności pian lub emulsji zależą od własności poszczególnych cząstek struktury i oddziaływania pomiędzy nimi. W termodynamicznym opisie Gibbsa [\*14] zmodyfikowanym przez Boruvka i Neumanna [\*15] piany i emulsje rozpatruje się jako układ wielofazowy złożony z elementów objętościowych (bulk), powierzchniowych i liniowych.



Rys. 15. Schematyczny rysunek fragmentu ośrodka pianowego zawierający pęcherzyki gazowe  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , znajdujące się w ośrodku ciekłym  $\alpha$ .

Na Rys. 15 trzy pęcherzyki gazowe  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , jak również ośrodek ciekły  $\alpha$ , w którym się znajdują mogą być traktowane jako fazy objętościowe (bulk), granice międzyfazowe  $\alpha/\beta$ ,  $\alpha/\gamma$ ,  $\alpha/\delta$ , i  $\gamma/\delta$  jako fazy powierzchniowe, natomiast linia graniczna pomiędzy dwoma pęcherzykami  $\gamma$ ,  $\delta$  oraz fazą ciekłą  $\alpha$  ( $\alpha/\gamma/\delta$ ) jako faza liniowa. Zakłada się, że całkowita energia wewnętrzna  $U$ , entropia  $S$ , liczba molekuł  $i$ -tej składowej  $N_i$  oraz gęstości tych parametrów wszystkich faz struktury w dużej odległości od granic międzyfazowych są znane. Również układ idealizuje się przyjmując wszystkie fazy ośrodka (objętościowe, powierzchniowe i liniowe) jako jednorodne. Powyższe idealizujące założenia pozwalają sformułować podstawowe równania Gibbsa dla różnych faz układu [\*20]. Jeżeli energia wewnętrzna układu nie zależy od rozmieszczenia faz i odległości pomiędzy nimi to można przyjąć, że dla fazy objętościowej o objętości  $V$  spełniona jest zależność  $U^V = U^V(S^V, V, N_i^V)$ , dla fazy powierzchniowej o powierzchni  $A$  zależność  $U^S = U^S(S^S, A, N_i^S)$  oraz  $U^L = U^L(S^L, L, N_i^L)$  dla fazy liniowej o długości  $L$ . Przez różniczkowanie energii wewnętrznych  $U^V, U^S, U^L$  dla każdej z faz układu zawierającego  $k$  składowych otrzymujemy:

$$(20) \quad dU^V = T^V dS^V - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i^V dN_i^V,$$

$$(21) \quad dU^S = T^S dS^S + \sigma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i^S dN_i^S,$$

$$(22) \quad dU^L = T^L dS^L + \kappa dL + \sum_{i=1}^k \mu_i^L dN_i^L,$$

gdzie:  $P$ -ciśnienie w jednorodnej fazie objętościowej,  $\sigma$ -napięcie powierzchniowe granic międzyfazowych,  $\kappa$ -naprężenie liniowe dla fazy liniowej. Symbole  $T$  i  $\mu_i$  z odpowiednimi wskaźnikami górnymi są zdefiniowane przez odpowiednie pochodne energii wewnętrznej każdej z faz i mają interpretację fizyczną temperatury i potencjału chemicznego. Zarówno temperatury,  $T^V, T^S, T^L$ , i potencjały chemiczne  $\mu_i^V, \mu_i^S, \mu_i^L$  mogą mieć różne wartości w różnych fazach. W równaniach (20) i (21) zakłada się, że tensory ciśnienia i napięcia powierzchniowego są izotropowe, a więc fazy objętościowe i powierzchniowe są rozpatrywane jako 3- i 2-wymiarowe fazy ciekłe. Dla jednorodnych ciekłych faz równania (20-22) mogą być scalkowane przy stałych parametrach  $T^V, P, \mu_i^V, T^S, \sigma, \mu_i^S, T^L, \mu_i^L$  prowadząc do otrzymania zależności dla energii wewnętrznej odpowiednich faz ośrodka:

$$(23) \quad U^V = T^V S^V - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i^V N_i^V,$$

$$(24) \quad U^S = T^S S^S + \sigma A + \sum_{i=1}^k \mu_i^S N_i^S,$$

$$(25) \quad U^L = T^L S^L + \kappa L + \sum_{i=1}^k \mu_i^L N_i^L.$$

Różniczkując równanie (23) otrzymujemy:

$$(26) \quad dU^V = T^V dS^V + S^V dT^V - [P dV^V + V dP] + \sum_{i=1}^k (N_i^V d\mu_i^V + \mu_i^V dN_i^V).$$

Wykonując podobne jak w przypadku zależności (26) różniczkowanie równań (24-25) oraz podstawiając do otrzymanych po zróżniczkowaniu zależności z równań (20-22) otrzymujemy równania Gibbsa-Duhema odpowiednio dla faz objętościowej, powierzchniowej i liniowej:

$$(27) \quad dP = \frac{S^V}{V} dT^V + \sum_{i=1}^k \frac{N_i^V}{V} d\mu_i^V,$$

$$(28) \quad d\sigma = -\frac{S^S}{A} dT^S - \sum_{i=1}^k \frac{N_i^S}{A} d\mu_i^S,$$

$$(29) \quad d\kappa = -\frac{S^L}{L} dT^L + \sum_{i=1}^k \frac{N_i^L}{L} d\mu_i^L.$$

Równania Gibbsa-Duhema wiążące parametry właściwe (gęstościowe) w odróżnieniu od parametrów ekstensywnych dla każdej fazy układu polidispersyjnego mają podstawowe znaczenie w określaniu zachowania się poszczególnych faz ośrodka polidispersyjnego w funkcji zmieniającej się temperatury i zawartości substancji o innym potencjale chemicznym. Aby układ równań (27-29) opisywał układ struktury fizycznej w stanie termodynamicznej równowagi konieczne jest dołączenie warunków zapewniających równowagę. Przyjmuje się, że wielofazowy układ fizyczny znajduje się w stanie termodynamicznej równowagi, gdy nie występują makroskopowe strumienie konwekcyjne cząstek materialnych (równowaga mechaniczna), nie występują strumienie dyfuzji (równowaga chemiczna) oraz nie występuje transport energii cieplnej. Jeżeli granice fazowe umożliwiają transfer energii cieplnej, a wytwarzanie energii cieplnej towarzyszące termodynamicznym procesom jest wystarczająco wolne jako warunek równowagi termicznej można przyjąć następującą równość:

$$(30) \quad T^V = T^S = T^L = T = const.$$

Warunek równowagi chemicznej przy założeniu istnienia możliwości wymiany przez granice faz różnych składników z prędkością mniejszą w porównaniu do prędkości dyfuzji można zapisać podobnie do (30) w postaci:

$$(31) \quad \mu_i^V = \mu_i^S = \mu_i^L, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Warunki równowagi mechanicznej mają bardziej zróżnicowaną formę i wynika to głównie z dużej różnorodności geometrycznych konfiguracji kapilarnych struktur. Na przykład, warunek mechanicznej równowagi dla każdego punktu na powierzchni pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$  (Rys. 15) zapisuje się w formie równania Laplaca:

$$(32) \quad 2H\sigma = P_\alpha - P_\beta,$$

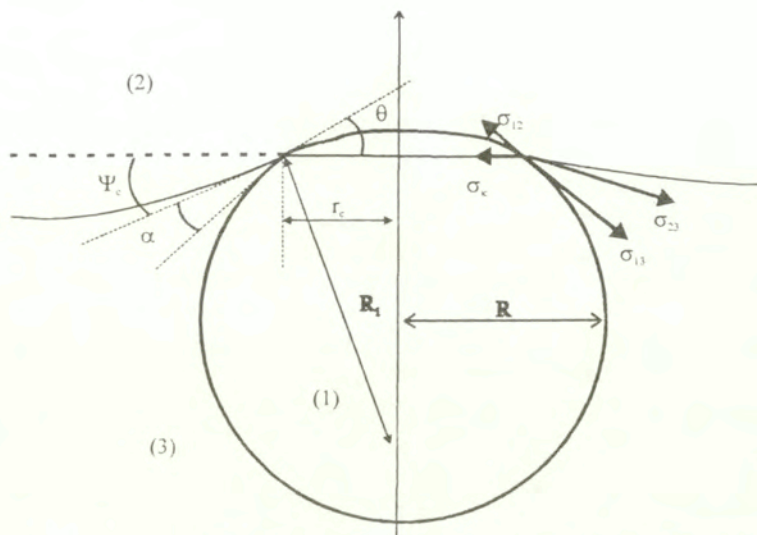
gdzie:  $P_\alpha - P_\beta$  jest skokiem ciśnienia na granicy faz, a  $H$  jest średnią krzywizną powierzchni. Dla sferycznej granicy pomiędzy fazami  $\alpha/\beta$  równanie (32) przyjmuje postać:

$$(33) \quad \frac{2\sigma}{r} = P_\beta - P_\alpha.$$

Dla każdego punktu linii granicznej pomiędzy trzema fazami 1, 2, 3 (Rys. 16) warunek mechanicznej równowagi linii granicznej ma postać równania Neumanna-Yonga[\*16]:

$$(34) \quad \sigma_{12} + \sigma_{13} + \sigma_{23} + \sigma_\kappa = 0.$$

Wektorowa siła  $\sigma_{ik}$  jest napięciem powierzchniowym dla powierzchni granicznej pomiędzy fazami  $i/k$  styczną do powierzchni i prostopadłą do linii granicznej. Siła  $\sigma_\kappa$  jest skierowana do środka krzywizny linii granicznej trzech faz, a jej wielkość jest określona przez napięcie liniowe  $\kappa$  i promień krzywizny  $r_c$ :  $|\sigma_\kappa| = |\kappa|/r_c$ . Efekt napięcia liniowego może być znaczny dla pęcherzyków o małych wymiarach ( $r_c \rightarrow 0$ ). Rzeczywiste napięcie liniowe,  $\kappa$ , okazuje się być bardzo małe. Natomiast dynamiczne wartości napięcia liniowego w procesach ze zmieniającą się linią graniczną mogą osiągać większe wartości dając znaczny wkład do równania równowagi linii granicznej (34). Równanie Laplaca (32) stanowi równanie różniczkowe na kształt powierzchni granicznej, a równanie (34) stanowi konieczny warunek graniczny. Ponieważ osiąganie równowagi mechanicznej zachodzi szybciej niż dyfuzja lub osiąganie równowagi termicznej, to dla takich procesów wystarczy spełnienie równań (32) i (34) przy zaniedbaniu spełnienia warunków (30-31).

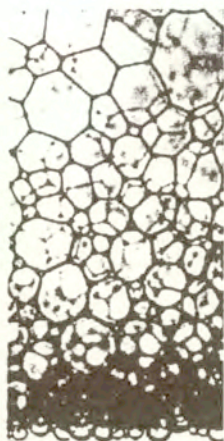


Rys. 16. Schematyczny widok pęcherzyka (1) „przyklejonego” do powierzchni granicznej pomiędzy fazami (2) i (3).

## 4.2. Podstawowe własności fizyczne i metody badania

Piany roztworów wodnych są układami złożonymi z fazy gazowej i ciekłej zaliczanymi do ośrodków słabo-skondensowanych (soft-condensed). Do tego typu ośrodków materialnych należą również zawiesiny, emulsje, polimerowe mieszaniny, materiały granularne jak np. piasek i wreszcie biologiczne tkanki. Materiały rozpatrywanego typu nieuporządkowane (chaotyczne) w molekularnej skali powiększenia i jednorodne w skali makroskopowej, przy powiększeniu pośrednim; w skali mezoskopowej; wykazują pewien stopień uporządkowania wynikający ze zrównoważenia oddziaływań pomiędzy elementami struktury oraz efektów termicznych. Ponieważ elementy struktur mezoskopowych w ośrodkach słabo-skondensowanych posiadają zdecydowanie różne współczynniki załamania światła i fali ultradźwiękowej, próbki tych materiałów o objętościach makroskopowych silnie rozpraszają światło i fale akustyczne i w zasadzie są nieprzezroczyste dla obu typu fal. Na przykład piana będąca kompozytem pęcherzyków powietrznych rozproszonych w cieczy oraz piasek będący kompozytem ziaren kwarcowych umieszczonych w powietrzu jako ośrodki

makroskopowe są nieprzezroczyste dla światła i ultradźwięków, podczas gdy powietrze, ciecz i kwarc są materiałami, w których zachodzi propagacja fali świetlnej i ultradźwiękowej. Podstawowym zadaniem przy badaniu takich ośrodków jest określenie struktury i dynamiki w procesie powstawania struktury i ustalenie jej wpływu na własności makroskopowe. Zjawisko wielokrotnego rozpraszania stanowi duże ograniczenie zastosowania tradycyjnych metod optycznej mikroskopii lub analizy fali świetlnej rozpraszanej kątowno. Z definicji piana stanowi nierównowagowy ośrodek dyspersyjny pęcherzyków wypełnionych gazem w stosunkowo małej objętości fazy ciekłej, zawierającej powierzchniowo aktywne makromolekuły, takie na przykład jak surfaktanty. Substancje te adsorbowane na powierzchniach granicznych gaz/ciecz są przede wszystkim odpowiedzialne za tendencję roztworu do tworzenia piany oraz za stabilność wytworzonego ośrodka dyspersyjnego [\*17,\*18]. Własności fizyczne piany jako makroskopowego ośrodka objętościowego wynikają z fizycznych i chemicznych procesów zachodzących na granicach pomiędzy pęcherzykami oraz z kolektywnej struktury losowo rozmieszczonych pęcherzyków powietrza. Istnieje hierarchia struktury i samoorganizacja w pianach. Duże pęcherzyki wypełnione gazem są oddzielone pomiędzy sobą przez cienkie warstwy z cieczą przemieszczającą się w kierunku dolnej powierzchni ośrodka. Trwałość cienkich warstw przed przerywaniem może być zwiększana przez fizykochemiczne efekty wynikające z obecności zaabsorbowanych na powierzchni warstw surfaktantów lub innych czynnych powierzchniowo makromolekuł. Jeżeli zawartość objętościowa cieczy jest większa niż 5%, pęcherzyki powietrzne w strukturze piany mają kształt prawie sferyczny. Dla pian bardziej suchych, w których zawartość objętościowa cieczy jest poniżej 5%, powietrzne pęcherzyki przybierają kształt wielościanów, najczęściej dwunastościanów i jest to wynikiem równowagi pomiędzy siłami napięcia powierzchniowego i oddziaływaniem w warstwie cieczy [\*19]. Na Rys. 17a) przedstawiono strukturę pęcherzyków powietrznych w rzeczywistej pianie, a na Rys. 17 b,c,d,e) główne elementy struktury. Struktura piany jest ośrodkiem chaotycznym (nieuporządkowanym). Nawet gdyby udało się wytworzyć na początku strukturę uporządkowaną, to procesy ewolucji struktury w miarę upływu czasu takie jak: drenaż cieczy, koalescencja i koarsening, wprowadzają charakterystyczny chaos. Charakterystycznym jest także to, że struktura piany nie zależy od składników chemicznych, które były zastosowane do wytworzenia struktury, jak również nie zależy od średniego rozmiaru pęcherzyków powietrznych. Jedynym parametrem, który zasadniczo wpływa na kształt gazowych pęcherzyków w ośrodku jest zawartość cieczy, a dokładniej objętościowy stosunek zawartości cieczy do objętości całego ośrodka.



← Rys. 17a) Obraz struktury piany. Widoczna zmiana struktury w kierunku pionowym spowodowana działaniem siły grawitacyjnej wywołującą zmianę stosunku fazy gazowej do fazy ciekłej w zależności od oddalania się od powierzchni ośrodka.

Jednym z ważniejszych problemów pomiarowych w takich układach polidispersyjnych jest poszukiwanie metody badania odporności cienkich warstw cieczy na pękanie powodujące koalescencję. W miarę upływu czasu w pianach o małej trwałości w wyniku ciśnienia hydrostatycznego i sił kapilarnych następuje wyciekanie cieczy z cienkich warstw do roztworu pod pianą. W wyniku drenażu zmniejsza się grubość cienkich warstw cieczy otaczających gaz znajdujący się we wnętrzu pęcherzyków, a po osiągnięciu grubości krytycznej następuje nagle ich pękanie. Jednocześnie z górnych warstw pęcherzyków piany zachodzi dyfuzja gazu poprzez warstwę cieczy do otaczającego powietrza. Tak więc z upływem czasu w strukturze piany wskutek wymienionych powyżej procesów zmniejsza się zarówno bezwzględna objętościowa zawartość fazy ciekłej jak i fazy gazowej. Obecnie uważa się, że dyfuzyjny wzrost pęcherzyków (coarsening) jest najistotniejszym procesem określającym czas życia piany. Dyfuzja gazu odbywa się od mniejszych do większych pęcherzyków ze średnią szybkością wzrostu promienia pęcherzyka w czasie proporcjonalną do czasu w potęgze pomiędzy  $t^{1/3}$  i  $t^{1/2}$  w zależności od zawartości cieczy [\*20,\*21]. Jako makroskopowa forma materii piany wytworzone na bazie cieczy wykazują pewne specyficzne własności mechaniczne. Poddane niewielkiemu naprężeniu obciążającemu deformują się w zakresie odkształcenia sprężystego jak ośrodek stały. Po przyłożeniu znacznie większego obciążenia wykazują własność płynięcia i zachowują się jak ciecz. Co więcej, jeżeli zachodzi zmiana ciśnienia, temperatury lub objętości to odbywa się to przy spełnieniu zależności  $PV/T = \text{constant}$ . A więc ośrodek w formie piany nie będąc ani ciałem stałym, ani cieczą lub nie będąc wreszcie parą wykazuje pewne cechy charakterystyczne trzech podstawowych stanów skupienia materii. Szybkość dyfuzji gazu między pęcherzykami zależy od rozpuszczalności gazu w cieczy i współczynnika dyfuzji gazu w cieczy, jednak brak dotąd zależności matematycznych opisujących mechanizm tego procesu. Problem jest pod wieloma względami podobny do procesu wzrostu ziaren w materiałach polikrystalicznych.



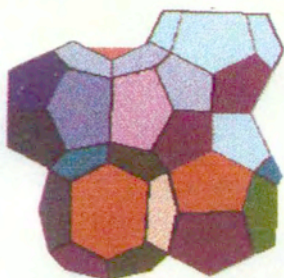
Metody pomiaru stabilności pian polegają najogólniej na określaniu czasu zaniku piany lub inaczej na pomiarze zmiany wymiarów i liczby pęcherzyków w czasie. Najczęściej stosowanymi do tego celu są metody: fotograficzne [\*20], optyczne [\*22] i metody oparte na pomiarze zmiany ciśnienia wokół piany [\*23]. Wzrost ciśnienia w atmosferze nad pianą pozwala na określenie zmiany powierzchni cienkiej warstwy cieczy w czasie, a w związku z tym szybkości zaniku piany. Metoda fotograficzna polega na analizie mikroskopowej zamrożonej piany, pobieranej w różnych etapach procesu jej zaniku. Pomiarzy optyczne wykorzystują zmiany intensywności światła rozproszonego lub przechodzącego przez pianę [\*20,\*22,\*24,\*25,\*26]. Ponieważ współczynniki załamania światła indywidualnych składników piany są zdecydowanie różne zachodzi w nich silne rozpraszanie światła widzialnego. Fotony światła poruszają się balistycznie pomiędzy kolejnymi elementarnymi procesami rozpraszania i globalnie taki proces skumulowany prowadzi do losowego przemieszczania się w ośrodku wiązki światła (random walk). Podobne procesy wielokrotnego rozpraszania zachodzą dla fotonów w strukturach astrofizycznych, dla elektronów i fotonów w ciałach stałych, neutronów w reaktorach jądrowych i molekuł w gazach. W ostatnich latach zostały opracowane dwie specjalne techniki pomiarowe ośrodków mezoskopowych jak piany oparte na wykorzystaniu zjawiska wielokrotnego rozpraszania światła w tych ośrodkach, a mianowicie: (DTS, diffuse-transmission spectroscopy) metoda dyfuzyjno-transmisyjnej spektroskopii i (DWS, diffusing-wave spectroscopy) metoda dyfuzyjno-falowej spektroskopii. W metodzie DTS mierzy się prawdopodobieństwo przejścia wiązki światła przez próbkę w funkcji długości fali i analizuje się w zależności od średniej drogi swobodnej fotonów. W drugiej metodzie, DWS mierzy się fluktuacje intensywności wiązki światła i przedstawiane w zależności od znormalizowanej autokorelacji pola elektrycznego w funkcji czasu opóźnienia  $\tau$ :

$$(35) \quad g(\tau) = \langle E(0)E^*(\tau) \rangle / \langle |E|^2 \rangle.$$

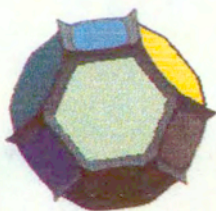
Analiza wyników dotyczy uwzględnienia zmiany położenia obiektów rozpraszających powodowaną przez ruch cieplny, przepływ lub ewolucję w czasie.



b)  
wielościenny pęcherzyk powietrza w  
suchej pianie w przypadku zawartości  
objętościowej powietrza powyżej 95%



c)  
kilka pęcherzyków tworzących  
fragment struktury piany



d)  
pęcherzyk powietrza z warstwami  
cieczy i z granicami 3 sąsiadujących  
warstw cieczy (Plateau border)



e)  
jeden węzeł w sieci krawędzi

Rys. 17 Różne elementy struktury piany

### 4.3 Stanowisko i metoda emisji akustycznej do pomiaru stabilności struktury pian szybko zanikających

Wymienione w rozdziale 4.2 metody pomiaru stabilności pian nie są w zadowalający sposób odtwarzalne, co wiąże się z różnymi sposobami ich wytwarzania. Uważa się bowiem, że metody generacji piany w istotny sposób wpływają na kinetykę wczesnych stadiów jej zaniku. Jako jedną z możliwości rozwiązania tego problemu zasugerowano wprowadzenie znormalizowanego generatora piany.

W pracach [64, 69, 71] po raz pierwszy podjęto próby wykorzystania metody emisji akustycznej (EA) do wyznaczania czasu życia piany statycznej. Jest to bezpośrednia, nieinwazyjna technika badania dynamiki pęcherzyków piany, zbliżona do metod badania w świetle rozproszonym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### A - Materiały

Roztwór podstawowy o stężeniu  $0,284 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  trytonu X-100 w wodzie przygotowywano kilka dni wcześniej odmierając odpowiednią ilość detergentu firmy Merck i wody dwukrotnie destylowanej. Roztwory  $0,142 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  trytonu X-100 w mieszaninach zawierających 0, 10, 20, 30 i 40 % wagowych etanolu (EtOH) w wodzie przygotowywano przez rozcieńczanie roztworu podstawowego odpowiednią ilością wody i etanolu. Wszystkie substancje były wysokiej czystości (cz.d.a.).

### B - Wyznaczanie lepkości, gęstości, napięcia powierzchniowego i prędkości propagacji fal ultradźwiękowych

Lepkość roztworów ( $\eta$ ) wyznaczano przy pomocy mikroprocesorowego wiskozymetru kapilarnego polskiej firmy ECOLAB, metodą porównawczą mierząc czasy ( $\tau_0$ ,  $\tau$ ) przepływu przez kapilarę takich samych objętości cieczy wzorcowej i badanej. Gęstość cieczy wyznaczono aparatem MG-2 firmy ECOLAB. Lepkość wyrażano w centypuazach (cP) obliczano z zależności:

$$(36) \quad \eta = \eta_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)$$

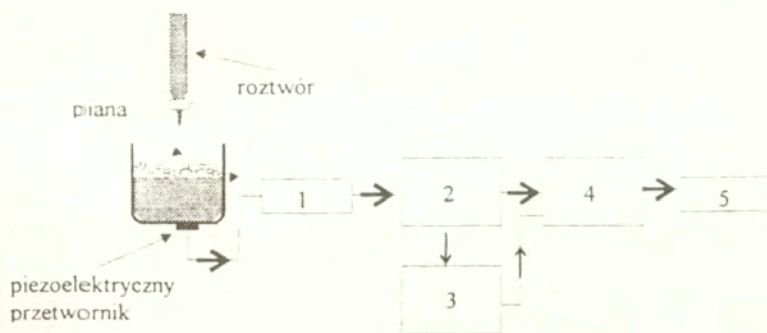
Napięcie powierzchniowe roztworów mierzono metodą statyczną odrywania pierścienia od powierzchni cieczy. Siła, przy której zachodzi

odrywanie pierścienia jest proporcjonalna do napięcia powierzchniowego. Wartości napięcia powierzchniowego ( $\sigma$ ) wyznaczono metodą porównawczą, względem roztworu nie zawierającego trytonu X-100.

Pomiaru prędkości propagacji ultradźwięków dokonano przy pomocy miernika MPFU f-my ECOLAB wyznaczając czas przejścia fali ultradźwiękowej przez próbkę na drodze 5 cm. Objętość naczynia cylindrycznego z przetwornikiem nadawczym i odbiorczym wynosiła 5 ml. Próbkę termostatowano termostatem Peltiera MRTP.

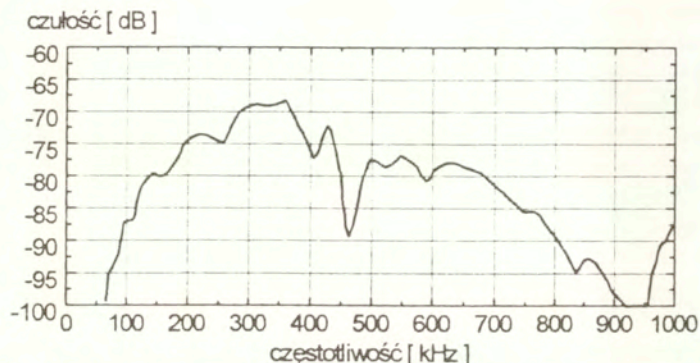
### C - Metoda EA

Pomiary wartości RMS sygnałów EA i sumy RMS wykonano przy pomocy układu pomiarowego przedstawionego schematycznie na Rys.18.



Rys.18. Schemat układu pomiarowego: 1-przedwzmacniacz, 2-analizator EA typu DEMA, 3-oscylloskop cyfrowy z pamięcią typu IWATSU OS-6612C, 4-komputer, 5-drukarka.

Do rejestracji pojedynczych sygnałów EA wykorzystano szerokopasmowy przetwornik firmy PAC, model nano-30 (Rys.19.), sprzęgnięty z dnem naczynia szklanego od zewnątrz. Pianę wytwarzano poprzez wlewanie z biurety 10 ml roztworu trytonu X-100 do cylindrycznego naczynia szklanego ( $\Phi=50$  mm) z wysokości ( $h=400$  mm). Średnica wylotu biurety wynosiła 3 mm. Rejestrację parametrów EA rozpoczynano po 10 sekundach od wiania roztworu. Pojedyncze sygnały EA były zbierane oscylloskopem Iwatsu w postaci zbioru 1024 punktów w następujących przedziałach czasowych procesu zaniku piany: 0-100 s, 100-200 s, 200-300 s, 500-600 s.



Rys 19 Charakterystyka częstotliwościowa przetwornika szerokopasmowego typu NANO-30 produkcji PAC.

Czas między kolejnymi punktami mierzonego sygnału wynosił 1 mikrosekundy i umożliwił analizę widma Fouriera w zakresie częstotliwości 0-500 kHz. Analizowano uśrednione widma od kilku do kilkudziesięciu sygnałów EA z poszczególnych przedziałów czasowych. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Tabela 8.

**Własności fizyczne  $0,142 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  trytonu X-100 w roztworach EtOH-H<sub>2</sub>O.**

% wag etanolu w wodzie (EtOH-H <sub>2</sub> O)	% obj. (EtOH-H <sub>2</sub> O)	$\sigma$ [N·m <sup>-1</sup> ]·10 <sup>-3</sup> temp. pok.	$\sigma_s$ *) [N·m <sup>-1</sup> ]·10 <sup>-3</sup> temp.pok.	lepkość $\eta$ [cP] 20 °C	gęstość $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] 20 °C	Prędkość fal ultradźwięk [m/s] 20 °C
1	2	3	4	5	6	7
0	-	-	-	1,631	1,005	1499
10	12,36	29,79	16,24	2,025	0,991	1566
20	24,09	28,68	8,85	2,795	0,979	1613
30	35,23	28,00	4,50	3,078	0,961	1598
40	45,83	27,53	2,06	3,122	0,949	1537

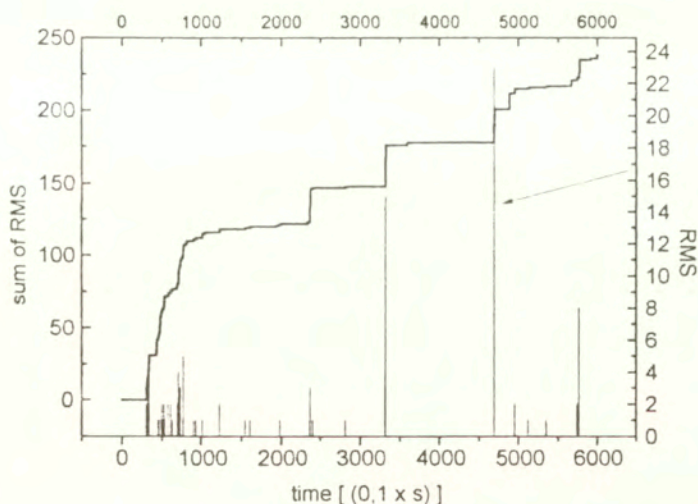
\*)  $\sigma = \sigma_0 - \sigma_s$ ,

$\sigma_0$ -napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika (EtOH-H<sub>2</sub>O)

W niniejszej pracy do generacji piany zastosowano roztwór trytonu X-100 o stężeniu  $0,142 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , t.j. o trzy rzędy wyższym od CMC. Tryton przy takim stężeniu występuje w postaci miceli. Najważniejsze własności fizyczne roztworów wodno-etanolowych trytonu X-100 mające wpływ na kinetykę procesu ścieniania cienkich warstw cieczy w pianie zamieszczono w Tablicy 8.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zawartość etanolu ma znaczący wpływ na obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu przez tryton (kolumna 4 w Tabeli 8). W roztworze zawierającym 40 % wag. etanolu napięcie powierzchniowe zmniejsza się tylko o  $2 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , podczas gdy 10 % wag. etanolu obniża napięcie powierzchniowe o  $16 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Zmierzona lepkość roztworów  $\eta$  wzrosła o około 2 cP w porównaniu do lepkości mieszanin etanol-woda.

Metodą EA mierzono tempo zliczeń, tempo zdarzeń, wartości szczytowe amplitudy oraz wartości RMS. Spośród znanych w literaturze deskryptorów sygnałów EA, w niniejszej pracy wykorzystano jedynie zarejestrowane wartości RMS. Wartości RMS są proporcjonalne do energii akustycznej emitowanej przez źródła fali akustycznej w zanikającej pianie. Przykładowe zależności RMS oraz sumy RMS dla piany wytworzonej z roztworu zawierającego 10 % wag. EtOH przedstawiono na Rys. 20.



Rys 20 Wartości RMS i sumy RMS procesu drenazu piany otrzymanej z trytonu X-100 w 10 % roztworze EtOH.

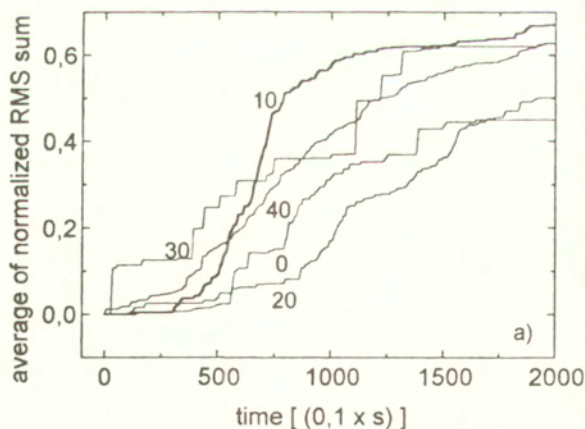
Przebiegi RMS i sumy RMS dobrze ilustrują dynamikę zaniku pęcherzyków powietrza badanych układów tryton X-100-EtOH-H<sub>2</sub>O. Badane procesy zaniku piany ze względu na dynamikę parametru RMS można podzielić na 3 etapy. Etap początkowy trwający do 80 sekund (Tablica 9.) nie wykazuje emisji sygnałów EA. Zmiany strukturalne piany zachodzące w tym

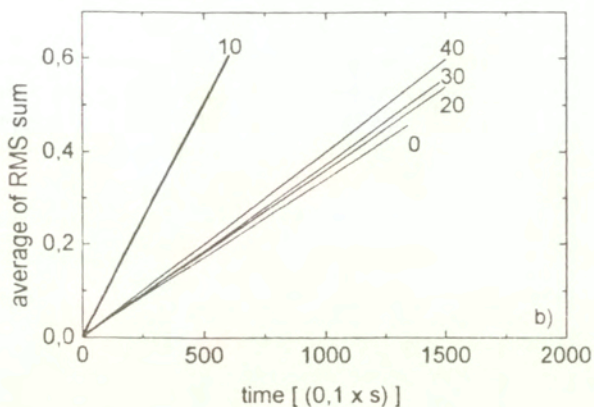
czasie nie prowadzą do pęknięcia pęcherzyków powietrza. Czas trwania początkowego etapu jest związany z własnościami fizykochemicznymi roztworu, a zwłaszcza z lepkością i rozpuszczalnością powietrza w mieszaninach EtOH-H<sub>2</sub>O. Czas inicjacji EA w wytworzonych pianach maleje ze wzrostem stężenia etanolu w cienkich warstwach cieczy.

Tabela 9.

**Dynamika drenażu pian w układzie tryton X-100-EtOH-H<sub>2</sub>O.**

% EtOH	uśredniony czas do kolapsu [s]	% energii EA wypromieniowanej w II etapie	czas trwania II etapu [s]	nachylenie sumy RMS w II etapie jak na Rys 4b [%/s]
0	80	44	140	0,34
10	40	60	99	1,00
20	50	44	160	0,36
30	40	60	130	0,37
40	10	58	160	0,40





Rys 21. Zależności: a)-znormalizowanej sumy RMS od czasu drenazu piany dla roztworów trytonu X-100 zawierających odpowiednio 0, 10, 20, 30 i 40 % EtOH, b)-liniowa aproksymacja II-giego etapu z Rys a

Tabela 10.

**Najbardziej intensywne pasma w uśrednionych widmach z poszczególnych przedziałach czasowych zaniku piany  $0,142 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trytonu X-100 w roztworach EtOH-H<sub>2</sub>O (średnio z pięciu próbek).**

% wag EtOH	A 0-100 s		B 100-200 s		C 200-300 s		D 500-600 s	
	f [kHz]	I	f [kHz]	I	f [kHz]	I	f [kHz]	I
0	25	1,40	25	0,82	42	1,08	42	1,14
	36		36		73		148	
	42		73		200		195	
10	25	2,41	50	1,34	70	3,82	70	4,10
	36		72		116		117	
	73		300		240		291	
20	44	4,55	42	1,49	42	1,76	70	0,96
	73		73		71		138	
			120		250		310	
30		20,73	73	9,23	70	1,28	46	0,87
	70		134		245		70	
							247	
							315	
40		5,05	36	1,16	36	1,02	51	3,81
	70		50		70		70	
			70		300		245	
							300	



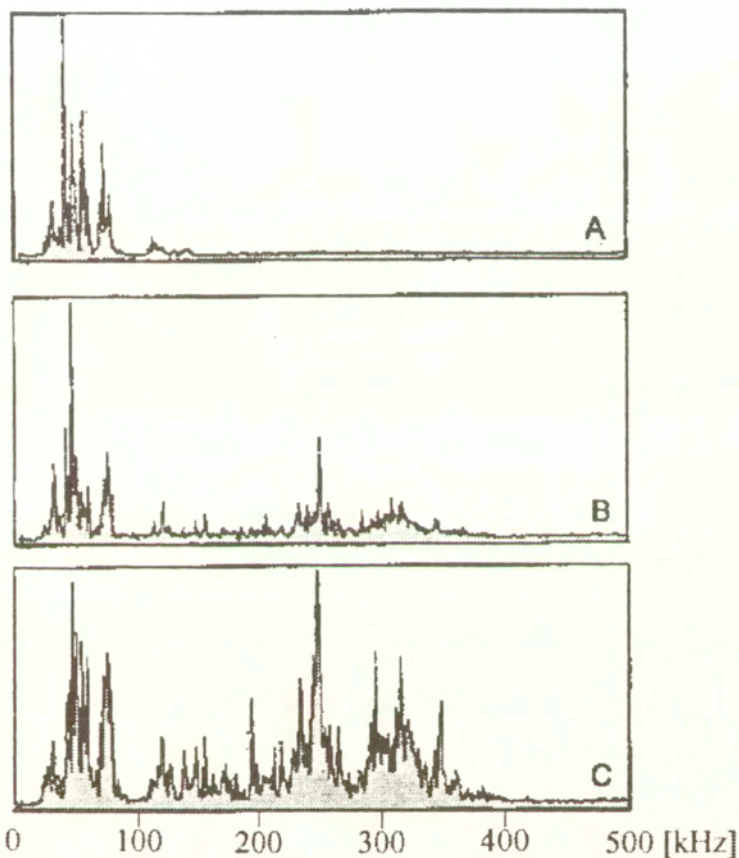
I-intensywność w jednostkach względnych

W drugim etapie trwającym od 100 do 160 s proces destrukcji piany zachodzi "wybuchowo". W tym czasie układ wypromieniowuje około 50 % energii akustycznej w postaci sygnałów o częstotliwości w zakresie 20-300 kHz. Szybkości zmiany energii EA w czasie (Tablica 9.) wyznaczono z zależności przedstawionych na Rys. 13b. Wartości szybkości destrukcji piany dla roztworów 0, 20, 30 i 40 % są zbliżone, natomiast duża szybkość rozpadu w etapie II dla roztworu 10 % jest na razie nie wyjaśniona.

W trzecim etapie zaniku piany emisja akustyczna jest coraz słabsza, zdarzenia pęknięcia pęcherzyków powietrza zachodzą rzadziej. W ciągu ostatnich 100 s rejestrowano średnio 4 sygnały pochodzące od największych pęcherzyków o najdłuższym czasie trwania.

**Analiza spektralna-** Najważniejsze charakterystyki uśrednionych widm z wielu sygnałów EA zarejestrowanych w różnych przedziałach czasowych podano w Tablicy 10., a najbardziej charakterystyczne widma na Rys. 22. Widma zróżnicowane są zarówno pod względem występujących w nich maksimów częstotliwości jak intensywności. Największą intensywność wykazywały widma, w których dominowały niskie częstotliwości (25-70 kHz) natomiast widma zawierające składowe o wyższych częstotliwościach w zakresie (100-300 kHz) wykazywały znacznie niższą intensywność. Widma przedstawiane na Rys. 22C występują częściej wraz ze wzrostem stężenia EtOH oraz w środkowych przedziałach czasowych badanego procesu. Należy podkreślić, że czułość zastosowanego przetwornika (Rys. 19.) jest największa w zakresie 200-300 kHz i stąd intensywność sygnałów o niższych częstotliwościach jest w rzeczywistości większa niż wynikałoby to z widm, które nie były poddane korekcy ze względu na czułość przetwornika. Wartości podane w Tablicy 10. mogą służyć jedynie do porównywania intensywności widm w poszczególnych przedziałach czasowych pojedynczego procesu oraz pomiędzy różnymi procesami. Występowanie grup sygnałów o dwóch różnych zakresach częstotliwości świadczy o istnieniu dwu mechanizmów generacji sygnałów EA w procesie drenażu piany. Niskie częstotliwości z dużym prawdopodobieństwem związane są z pękaniem pęcherzyków natomiast maksima w zakresie 100-300 kHz mogą być związane z koarsnieniem. Należy podkreślić, że sygnały o wysokich częstotliwościach w zastosowanym układzie pomiarowym mogły być znacznie tłumione na drodze źródło-przetwornik. Powyższa analiza widm wykazała, że zmiany charakterystyk widmowych w czasie są istotnym nośnikiem informacji o dynamice procesów zachodzących w

pianach do tej pory mało wykorzystywanym do badania zmian struktury w czasie.



Rys 22. Uśrednione widma reprezentujące różne przedziały czasowe procesu drenażu pian.

Podsumowując badania opisane w tym punkcie można za najważniejsze wyniki uznać:

- (1) Pomiar emisji akustycznej krótko żyjących pian można wykorzystać do określania ich stabilności

- (2) Zarówno wartość RMS jak i analiza widm uśrednionych sygnałów w wybranych przedziałach czasowych procesu zaniku pian wykazują najsilniejszą aktywność akustyczną podczas pierwszych 100 s. Aktywność EA rośnie ze wzrostem stężenia etanolu w roztworze
- (3) Analiza uśrednionych widm częstotliwościowych grup sygnałów z poszczególnych przedziałów czasowych badanych procesów wykazała, że amplitudy składowych widm o niskich częstotliwościach generowane są przez pękające pęcherzyki piany natomiast maksima o wyższych częstotliwościach świadczą o istnieniu źródeł związanych z innymi mechanizmami procesu zaniku piany jak drenaż cieczy lub koarsening

## ROZDZIAŁ 5

### NAJWAŻNIEJSZE WYNIKI PREZENTOWANEJ PRACY

W niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki badań eksperymentalnych własności i dynamiki procesów fizyko-chemicznych zachodzących przykładowo w trzech różnych strukturalnych ośrodkach materialnych, a mianowicie: ceramice polikrystalicznej, kryształach wykazujących zmiany stabilnych konfiguracji rozmieszczenia atomów i grup molekuł przy zmianie temperatury oraz nieuporządkowanej mezoskopowej strukturze piany. Główne dane odnośnie zastosowanych metod pomiarowych, otrzymanych wyników badań doświadczalnych oraz interpretacja wyników badań zawarte są odpowiednio: dla tworzyw ceramicznych w rozdziałach 2.2 i 2.3, dla przejść pomiędzy różnymi fazami polimorficznymi kryształów azotanu amonu w rozdziale 3.3, a dla pian w rozdziale 4.3 niniejszej pracy. Powyższe badania zostały opublikowane w wersji angielskojęzycznej w: *Engineering Transactions* [70]-tworzywa ceramiczne, *Acoustics Letters* [63]- przemiany polimorficzne kryształów, *Ultrasonics* [71]-pomiaru emisji akustycznej w procesie ewolucji struktury piany w czasie.

Krótkotrwała wytrzymałość mechaniczna ceramiki polikrystalicznej zależy głównie od niesferycznej (wydłużonej w kierunku jednej z osi) porowatości, średniego rozmiaru ziaren i mechanizmów zarodkowania oraz wzrostu mikropęknięć. Podstawowymi mechanizmami wzrostu mikropęknięć są:

- mechanizm Zenera sugerujący zapoczątkowanie mikropęknięć w rezultacie zablokowania plastycznej deformacji przez granicę ziarnową. Ten mechanizm powoduje pękanie wewnątrzziarnowe i wówczas o rozpraszaniu energii odkształceń sprężystych, a więc i o sygnałach emisji akustycznej decyduje rozgałęzienie się pęknięć po dojściu do granicy. Liczba granic międzyziarnowych, na które natrafia wzrastające pęknięcie wewnątrzziarnowe, jest zwykle większa dla mniejszych ziaren polikrystalicznych;

- mechanizm Clarka, spowodowany powstawaniem znacznych naprężeń wewnętrznych w wyniku anizotropowej termicznej kurczliwości lub anizotropią rozszerzalności termicznej. W tym przypadku pęknięcie rozpoczyna się na porach przylegających do granicy ziarnowej i propaguje się w materiale po granicach ziaren. Pęknięcia międzyziarnowe są mikropęknięciami rozmieszczonymi w sposób losowy w objętości materiału, a liczba mikropęknięć rośnie z rozmiarem ziaren powodując wzrost rozpraszanej energii sprężystej rośnie z rozmiarem ziaren.

W pracy przedstawiono procedurę eksperymentalną pozwalającą poprzez pomiary akustyczne i mechaniczne prognozować wytrzymałość mechaniczną obiektów ceramicznych w czasie eksploatacji pod stałym obciążeniem określaną głównie przez procesy podkrytycznego wzrostu mikropęknięć. Proces wzrostu pęknięć z określoną prędkością średnią z poszczególnych prędkości wzrostu w najważniejszych mechanizmach propagacji po dłuższym czasie prowadzi do powstania pęknięcia o wymiarach krytycznych dla danego obciążenia i zniszczenia.

Dla wyznaczenia parametrów dynamiki zmian wytrzymałości mechanicznej materiału ceramicznego wykonano:

- pomiary i analiza wytrzymałości dla 3- punktowego zginania ceramicznych próbek z różnymi prędkościami przyrostu naprężenia (0.03, 0.30, 3.00, 30.00 MPa/s)-Rys. 3 i Tabela 3;
- pomiary zależności prędkości wzrostu długości pęknięć od współczynnika intensywności naprężenia metodą relaksacji na próbkach poddawanych obciążeniu podwójnego skręcania-Rys.6 i Rys. 7a;
- pomiary krytycznej wartości współczynnika intensywności naprężenia  $K_{Ic}$  dla próbek z karbem z wykorzystaniem pomiarów akustycznych lub, przy niskiej porowatości, metodą wglębnikową Vickersa- Tabela 4;
- wyznaczenie parametrów statystycznego rozkładu Weibulla poprzez analizę wytrzymałościowych prób zginania próbek bez karbu (Rys. 3b) lub wykorzystując wyniki badań wytrzymałości całych obiektów ceramicznych (Tabela.2, Rys.. 4 i Rys. 5).

Prognozowanie trwałości obiektu ceramicznego pod stałym obciążeniem-jakkolwiek wymagało serii skomplikowanych pomiarów akustycznych i mechanicznych-wykazało, że otrzymany wykres prognozowania (Rys. 7) pozwala uzyskać czasy eksploatacyjne do zniszczenia, zbliżone do analogicznych parametrów wyrobów firm europejskich [3]. Przy wybranych parametrach eksploatacji z wykresu uzyskano "czas życia" obiektu ceramicznego równy 50 lat, przy pozytywnym wyniku próby przeciążenia

równym 1,85. Metoda emisji akustycznej w pomiarach zależności prędkości wzrostu pęknięć w funkcji współczynnika intensywności naprężenia  $K_{Ic}$  może znaleźć zastosowanie o ile pomiary wykonuje się na specjalnych próbkach do podwójnego skręcania. Wyniki otrzymane w ten sposób przez autora zostały przedstawione na Rys. 6. Metoda emisji akustycznej może być również przydatna do nieniszczącego wyznaczania dopuszczalnego przeciążenia  $-\sigma_p/\sigma_a$  poprzez pomiar stosunku temp emisji akustycznej przy obciążeniu zwiększonym w stosunku do eksploatacyjnego i eksploatacyjnym.

W zakresie badania stabilności polimorficznych odmian kryształów azotanu amonu (Tabela 6) w procesie wzrostu temperatury:

- przeprowadzono procesy krystalizacji azotanu amonu z nasyconego roztworu wodnego w różnych warunkach dla otrzymania kryształów odmiany polimorficznej IV;
- przejścia polimorficzne próbek krystalicznych azotanu amonu, w czasie cyklicznych zmian temperatury w zakresie 25<sup>0</sup>C-150<sup>0</sup>C badano na oryginalnym stanowisku do pomiarów standardowych deskryptorów emisji akustycznej i dodatkowo umożliwiającego rejestrację próbkowanych sygnałów akustycznych (Rys. 10);
- przeprowadzono analizę w funkcji czasu i temperatury; wartości RMS, sumy RMS zarejestrowanych parametrów emisji akustycznej (Rys. 12);
- przedyskutowano dla 3 zbadanych próbek podawanych 3 cyklom wzrostu temperatury wartość nieciągłości sumy RMS dla przemian IV→II i II→I oraz stosunek  $[\Delta RMS_{(IV \rightarrow II)}] \cdot [\Delta RMS_{(II \rightarrow I)}]^{-1}$  (Tabela. 7);
- porównano przebiegi sumy RMS emisji akustycznej dla różnych próbek krystalicznych w trzech kolejnych cyklach wzrostu temperatury (Rys. 13 a, 13 b, 13 c);
- wykonano analizę porównawczą widm częstotliwościowych sygnałów emisji akustycznej typu Fouriera w poszczególnych cyklach pomiarowych tej samej próbki pod względem ilości i wartości maksimów oraz dla różnych próbek.

Wyniki tych badań wykazują, że metoda emisji akustycznej stanowi dobre narzędzie eksperymentalne uzupełniając klasyczne metody analizy termicznej i kolorymetrycznej w badaniu dynamiki przejść polimorficznych kryształów.

Trzecia część prezentowanej pracy zawiera wyniki eksperymentalnego badania dynamiki struktury piany na konkretnie wybranym układzie. Fizyczne własności struktury pianowej, jako całości, są wynikiem procesów zachodzących w warstwach granicznych pomiędzy pęcherzykami powietrza oraz kolektywnej struktury tworzonej przez losowe upakowanie pęcherzyków.

Jest to ośrodek strukturalny wykazujący różne zachowanie w zależności od rozpatrywanej skali wymiaru struktury. W skali długości w zakresie  $10\mu\text{m}$ - $1\text{cm}$  mamy do czynienia ze zbiorem pęcherzyków o różnych kształtach i wielkościach, z granicami pomiędzy fazą powietrzną i cieczą. Skala wymiaru rzędu  $100\text{ nm}$  obejmuje warstwę graniczną pomiędzy sąsiadującymi pęcherzykami, a powiększenie obszaru o wielkości  $1\text{nm}$  uwidacznia jedynie fragment struktury pojedynczej granicy pęcherzyk-ciecz. W zasadzie badania stabilności piany metodą emisji akustycznej dotyczą przede wszystkim procesów zachodzących w dwu pierwszych zakresach skali wielkości elementów struktury ośrodka. Metoda emisji jest zbliżona do metod badania światła rozpraszanego, z tym, że fonony akustyczne powstają jako wynik zmian granic, drenażu cieczy i dyfuzji gazu w procesie ewolucji struktury, a różni się tym, że do badanego ośrodka nie wprowadza się żadnej dodatkowej energii z zewnątrz.

W zakresie badań dynamiki procesu zaniku pian:

- przeprowadzono pomiary wartości napięcia powierzchniowego, lepkości, gęstości i prędkości ultradźwiękowej fali podłużnej dla cieczy bazowej (Tabela 8);
- na zbudowanym stanowisku eksperymentalnym (Rys. 18) wytwarzano strukturę piany, a następnie mierzono tempo zliczeń, tempo zdarzeń, wartości szczytowe amplitudy sygnałów i wartości RMS w czasie (Rys. 20) oraz próbkowane sygnały emisji akustycznej;
- po wyróżnieniu czterech przedziałów czasowych procesu ewolucji badanych struktur (A, B, C, D-Tabela 10) przeanalizowano etap II rozpatrując takie parametry zdefiniowane rejestrowanej emisji jak: uśredniony czas początku kolapsu, % energii akustycznej wydzielonej, czas trwania i moc emitowanej energii (Tabela 9, Rys. 21a i 21b);
- w wyniku analizy charakterystyk częstotliwościowych zarejestrowanych sygnałów otrzymano uśrednione widma z grup sygnałów z różnych etapów procesów.

Udowodniono, że metoda emisji akustycznej zastosowana do pomiarów dynamiki procesów prowadzących do zaniku struktury piany wykazuje bezpośrednią zależność mierzonych zmian parametrów akustycznych w czasie i od własności fizycznych cieczy decydujących o stabilności piany.

## ROZDZIAŁ 6

### LITERATURA [\*x]:

1. Saito Y., Hori Saburo, Acoustic Emission and Domain Switching in Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Part 1, No. 9B, 5555-5558 (1994).
2. Choi D. G., Choi S. K., Dynamic behaviour of domains during poling by acoustic emission measurement in La-modified  $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics, *Journal of Materials Science*, **32**, 2, 421-425 (1997).
3. Failure of Switchgear insulators after Long Service, Raport Vattenfall Swedish State Power Board, May 1987.
4. Ehrenfest P., *Commun. Kamerlingh-Onnes Lab., Univ. Leiden, Suupl.* **75b**, Proc. Acad. Sci. Amst., **36**, 153,(1933).
5. Landau L. D., Lifszyc E. M., *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, PWN, Warszawa 1960.
6. Yamada K., Burkhard G., Dan K., Tanabe Y., Sawakoa A.B., Microstructures of Carbon Polymorphs Formed in Shocked Compressed Diamond Powder Utilizing an Interaction of Oblique Shock Waves, *Carbon*, **32**, 7, 1197-1213 (1994).
7. Poole P.H., Grande T., Angell C.A., McMillan P.F., Polymorphic Phase Transitions in Liquids and Glasses, *Science*, **275**, 322 (1997).
8. Donovan E.P., Saepen F., Turnbull D., Poate J.M., Jacobson D.C., *J. Appl. Phys.*, **57**, 1795 (1985).
9. Mashima O., Calvert L.D., Whalley E., *Nature*, **314**, 76 (1985); Mashima O., Takemura K., Aoki K., *Science*, **254**, 406 (1991); Mashima O., *Nature*, **384**, 546 (1996).



10. Poole P.H., Grande T., Sciortino F., Stanley H.E., Angell C.A., Amorphous polymorphism, *Computational Materials Science*, **4**, 373 (1995).
11. Kestilä E., Valkonen J., Effect of the Crystallization on the Phase Transitions IV $\leftrightarrow$ III and IV $\leftrightarrow$ II of Ammonium Nitrate, *Thermochim. Acta*, **214**, 305-314 (1993).
12. Hendricks S.B., Posnjak E., Kracek F.C., Molecular Rotation in the Solid State. The variation of the Crystal Structure of Ammonium Nitrate with Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2766-2786 (1932).
13. Davey R.J., Guy P.D., Mitchell B., Ruddick A.J., Black S.N., The Growth of Phase IV Ammonium Nitrate Crystals and their Transformations to the Phase III Structure, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1795-1800 (1989).
14. Gibbs J.W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. I, Longmans Green and Co., New York, p.219 (1906).
15. Boruvka L., Neumann, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5464 (1977).
16. Torza S., Mason S.G., *Kolloid. Z.Z. Polym.*, **246**, 593 (1971).
17. Durian D.J. and Weitz D.A., "Foams", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th edition, J.I. Kroschwitz, ed, Vol. 11, 783-805 (1994).
18. Gopal A. D., Durian D. J., Nonlinear bubble dynamics in a slowly driven foam, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2610-2613, (1995).
19. Durian D. J., Relaxation in aqueous foams, *Bulletin of the Materials Research Society*, **19**, 20-23 (1994).
20. Prud'homme P.K., Khan S.A., (1996), *Foams: Theory Measurements and Applications*, Surfactant Science Series Vol. 57, Marcel Dekker Inc., New York.
21. Durian D.J., Weitz D.A., Pine D.J., Multiple Light-Scattering Probes of Foam Structure and Dynamics, *Science*, **252**, 686-688 (1991).
22. Ross S., Cutillas M.J., The Transmission of Light by Stable Foams, *J. Phys. Chem.*, **59**, 863-866 (1995).
23. Princen H.M., Pressure /Volume/ Surface Area Relationships in Foams and Highly Concentrated Emulsions: Role of Volume Fraction, *Langmuir*, **4**, 164-169 (1988).
24. Lemieux P.-A., Vera M. V., Durian D. J., Dyffusing-light spectroscopies outside the diffusive limit: The influence of ballistic transport and anisotropic scattering, *Phys. Rev. E* **57**, 4498-515 (1998).

25. Vera M. U., Lemieux P.-A., Durian D. J., The angular dependence of diffusely backscattered light, *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 2800-2808 (1997).
26. Durian D. J., The diffusion coefficient depends on absorption, *Optics Letters*, **23**, 1502-4 (1998).
27. Perkowski J., Mayer J., Ledakowicz S., Determination of Critical Micelle Concentration of Non-ionic Surfactants Using Kinetic Approach, *Colloids Surfaces*, **101**, 103-106 (1995).
28. Robson R.J., Dennis E.A., The Size, Shape, and Hydration of Nonionic Surfactant Micelles. Triton x-100, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1075-1078 (1997).
29. Soulsbury K.A., Wade A.P., Sibbald D.B., Rules-Based Approach to Classification of Chemical Acoustic Emission Signals, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **15**, 87-105 (1992).
30. Królikowski J., Witczak Z., Wzorcowe źródła emisji akustycznej; w: *Emisja akustyczna, źródła, metody, zastosowania*; red. Ignacy Malecki, Jerzy Ranachowski; Wydawnictwo Biuro PASCAL, s. 467, Warszawa (1994).
31. Evans A.G., Linzer M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**, 575 (1973).
32. Betteridge D., Joslin M.T., Lilley T., *Anal. Chem.*, **53**, 1064-73 (1981).
33. Kaiser J., *J. Arch. Eisenheuttenwes.* **24**, 43-45 (1953).

## ROZDZIAŁ 7

### SPIS PUBLIKACJI AUTORA

– *przed doktoratem:*

1. Rejmund F., Singular integral equations governing the motion of dislocation in the modified Frenkel-Kontorova model, Bull.L'Acad.Pol.Sci., serie Tech., vol. XVIII, 12, 563-571, 1970.
2. Rejmund F., Rogula D., A simple atomic model of a crack, Archives of Mechanics, 26, 4, 557-558, 1974.
3. Lewandowski J., Ranachowski J., Rejmund F., Velocity of longitudinal ultrasonic wave in porous ceramics, Bull. de L'Acad. Pol. des Sci., serie tech., vol. XXIV, 12, 107-116, 1976.
4. Ryll-Nardzewska E., Rejmund F., Ultradźwiękowe badania niektórych własności mechanicznych ceramiki, Materiały III Sympozjum Ceramiki, Cetniewo, listopad, 399-411, 1976.
5. Kreher W., Ranachowski J., Rejmund F., Ultrasonic waves in porous ceramics with nonspherical holes, Ultrasonics, 15, 70-74, 1977.
6. Ranachowski J., Rejmund F., Zniszczenie mechaniczne tworzyw ceramicznych, Szkło i Ceramika, 28, 3, 69-76, 1977.
7. Kreher W., Ranachowski J., Rejmund F., Fale ultradźwiękowe w ceramice z niesferycznymi porami, Archiwum Akustyki, 12, 3, 251-261, 1977.
8. Lewandowski J., Ranachowski J., Rejmund F., Ultrasonic method of the mechanical strength estimation of ceramic materials, Bull. de L'Acad. Pol. des Sci., serie tech., vol. XXVII, 10-11, 83-89, 1979.
9. Ranachowski J., Rejmund F., Święcki Z., Wała D., Ocena wytrzymałości mechanicznej modyfikowanych tworzyw korundowych na podstawie

- pomiarów krytycznego współczynnika intensywności naprężeń, Szkoła i Ceramika, 30, 5, Acta Ceramica, 109-113, 1979.
10. Lewandowski J., Ranachowski J., Rejmund F., Kreher W., Pompe W., Mechanical strength estimation of brittle heterogeneous solids from ultrasonic measurements, Ultrasonics International 79-Conference Proceedings, IPC Science and Technology Press, England, 427-431, 1979.
  11. Pilecki S., Ranachowski J., Rejmund F., Emisja ultradźwiękowa generowana przez dyslokacje ruchome, Mat. Konf. XXVII Otwartego Seminarium z Akustyki OSA-80, Puławy 15-19.09.1980, 106-109, 1980.
  12. Ranachowski J., Rejmund F., Przewodnictwo elektryczne, Elektroceramika, red. Ranachowski Jerzy, t.1, 157-190, PWN Warszawa-Poznań, 1981.
  13. Ranachowski J., Mikiel W., Rejmund F., Librant Z., Akustyczne metody badania własności tworzyw elektroceramicznych, Mat. Konf. Elektryczne i akustyczne metody badań materiałów, Jabłonna, 1981.
- *po doktoracie*:
14. Ranachowski J., Rejmund F., Próba oceny "czasu życia" ceramiki izolatorowej, Mat. Konf. Elektryczne i akustyczne metody badań materiałów, Jabłonna, 1983.
  15. Ranachowski J., Rejmund F., Librant Z., Akustyka w badaniach materiałów ceramicznych, Prace IPPT, 28, 1984.
  16. Ranachowski J., Rejmund F., Librant Z., Boniecki M., Akustyczne metody badania ceramiki, Mat. Kon. V Sympozjum Ceramiki, Serock, wrzesień 1984, 372-397, 1984.
  17. Ranachowski J., Rejmund F., Librant Z., Acoustics in the investigation of ceramic materials, Archiwum Nauki o Materiałach, 6, 4, 211-225, 1984.
  18. Ranachowski J., Rejmund F., Bertrand J., Ocena przydatności metody przeciążeniowej do prognozowania "czasu życia" w zastosowaniu do tworzywa izolatorów wysokonapięciowych, Elektryczne i Akustyczne metody badań materiałów i struktur biologicznych, Warszawa-Jabłonna, 1984, 227-240, 1984.
  19. Ranachowski J., Rejmund F., Boniecki M., Librant Z., Ocena wytrzymałości mechanicznej tworzyw ceramicznych na przykładzie ceramiki korundowej, Rozprawy Inżynierskie, 32, 3, 329-347, 1984.
  20. Ranachowski J., Librant Z., Rejmund F., Microstructure and subcritical crack growth in long-rod high-voltage insulators, Brittle Matrix Composites

- I, ed. by A.M.Brandt and I.H.Marshall, 205-214, Elsevier Applied Science London and New York, 1986.
- 21.Ranachowski J., Rejmund F., L'émission acoustique et son utilization en Pologne, Colloque Sur Les Ultra-Sons et Acoustique Physique, novembre, 1987, 91-105, 1987.
  - 22.Ranachowski J., Rejmund F., Rzeszotarska J., Polish apparatus for acoustic emission registration and its application in scientific and technical research, Scientific Instrumentation, 2, 4, 51-68, 1987.
  - 23.Ranachowski J., Rejmund F., Mikiel W., Ranachowski Z., Investigation of brittle fracture of ceramic materials using microcomputer processing of acoustic emission signals, Ultrasonics International 87 Conf. Proc., 751-756, 1987.
  - 24.Mikiel W., Ranachowski J., Rejmund F., Rzeszotarska J., Zawartość informacyjna sygnałów emisji akustycznej na przykładzie wybranych procesów fizykochemicznych, Mat. Kon. XXXV Otwartego Seminarium z Akustyki OSA-88, Białowieża, 148-156, 1988.
  - 25.Ranachowski J., Rejmund F., Pomiary prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych do oceny niejednorodności strukturalnych i własności materiałów ceramicznych, Problemy i metody współczesnej akustyki, red. Ranachowski J., 81-103, PWN Warszawa-Poznań, 1989.
  - 26.Ranachowski J., Rejmund F., Librant Z., Emisja akustyczna w zastosowaniu do wyznaczania parametrów propagacji pęknięć i oceny wytrzymałości mechanicznej materiałów kruchych, Problemy i metody współczesnej akustyki, red. Ranachowski J., 105-118, PWN Warszawa-Poznań, 1989.
  - 27.Mikiel W., Ranachowski J., Rejmund F., Rzeszotarska J., Information contents of acoustic emission signals in the investigation of oscillatory reactions, Scientific Instrumentation, 4, 2, 73-81, 1989.
  - 28.Skubis J., Wiśniewska T., Rejmund F., Pomiary wybranych parametrów emisji akustycznej emitowanej przez wyładowania elektryczne, Prace IPPT, 15, 1990.
  - 29.Ranachowski J., Rejmund F., Selected acoustical methods in the investigation of materials and polish apparatus, Scientific Instrumentation, 2, 1-4, 167-192, 1990.
  - 30.Mikiel W., Ranachowski J., Rejmund F., Rzeszotarska J., Information contents of acoustic emission exemplified by the selected physico-chemical processes, Archives of Acoustics, 15, 185-192, 1990.

31. Ranachowski J., Rejmund F., Wykorzystanie informacyjnej zawartości sygnału akustycznego w technice i medycynie, Problemy współczesnej akustyki, red. J. Ranachowski, 41-70, Wyd. IPPT-PAN, 1991.
32. Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w badaniach wytrzymałościowych ceramiki i betonów, Polski Biuletyn Ceramiczny Nr 3, CERAMIKA, 41, 1992.
33. Ranachowski J., Rejmund F., Librant Z., Badanie ośrodków kruchych metodą emisji akustycznej na przykładzie ceramiki i betonów, Prace IPPT, 28, 1992.
34. Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w procesie kruchego pęknięcia ceramiki, Prace IPPT, 27, 1993.
35. Librant Z., Ranachowski J., Rejmund F., Ceramika konstrukcyjna-elementy technologii i wybrane własności, Prace IPPT, 5, 1993.
36. Malecki I., Ranachowski J., Rejmund F., Rzeszotarska J., Acoustic emission generated by thermo-mechanical processes, Acustica, vol.79, 102-111, 1993.
37. Królikowski J., Pęski Z., Ranachowski J., Rejmund F., Badania własności powierzchni ciał stałych głowicą ostrzową, Akustyka Molekularna i Kwantowa, tom 14, 103-111, 1993.
38. Ranachowski J., Ranachowski Z., Rejmund F., Baumbach H., An investigation of mechanical destruction processes using electric and acoustic measurements, Polish Ceramic Bulletin No 5, CERAMICS, 43, 141-152, 1993.
39. Ranachowski J., Malecki I., Rzeszotarska J., Rejmund F., The comparative study of the appearance of acoustic emission (AE) signals, Ultrasonics International 93 Conference Proceedings, 471-474, 1993.
40. Ranachowski J., Rejmund F., Raabe J., Przewodność elektryczna i EA w procesie zniszczenia ceramiki, Akustyka Molekularna i Kwantowa, tom 14, 95-104, 1993.
41. Ranachowski J., Rejmund F., Schallemission in Stoff und Bauelementenprüfung, Prace IPPT, 34, 1993.
42. Malecki I., Ranachowski J., Rejmund F., Dependence of acoustic emission signals on phases of brittle cracking process, Fortschritte der Akustik, vol.30, 377-380, 1993.

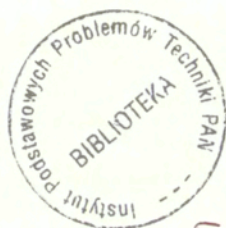
43. Ranachowski J., Rejmund F., Petrowsky W., Raabe J., Interrelation between acoustic emission and electrical conductivity in ceramics under mechanical load, *Acoustics Letters*, 16, 7, 167-169, 1993.
44. Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w materiałach i konstrukcjach na przykładzie ceramiki i betonów, *Akustyka w Technice Medycynie i Kulturze*, Granty KBN realizowane w latach 1991-1992, Seminarium, Warszawa-Mądralin, luty 1993, 46-58, Wyd. IPPT-PAN, 1994.
45. Rzeszotarska J., Rejmund F., Korelacja parametrów emisji akustycznej i parametrów spektralnych kompleksów metali przejściowych, *Akustyka w Technice Medycynie i Kulturze*, Granty KBN realizowane w latach 1991-1992, Seminarium, Warszawa-Mądralin, luty 1993, 59-64, Wyd. IPPT-PAN, 1994.
46. Ranachowski J., Rejmund F., Acoustic emission in thermomechanical investigations of ceramics and cement materials, *Polish Ceramic Bulletin* 7, CERAMICS, 45, 177-187, 1994.
47. Ranachowski J., Rejmund F., Bertrand J., Metody badania wytrzymałości i trwałości tworzyw oraz izolatorów ceramicznych, *Mat. Kon. Naukowo-Technicznej*, Boguchwała, październik-1994, *Ceramika Elektrotechniczna*, 33-62, 1994.
48. Ranachowski J., Rejmund F., Przegląd działalności Centrum Akustoelektroniki w latach 1991-1993, Wyd. IPPT-PAN, 1994.
49. Ranachowski J., Rejmund F., Badania strukturalne i termomechaniczne ceramicznych izolatorów długopniowych, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej*, 28, 7, 81-90, 1994.
50. Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w ceramice technicznej. Emisja akustyczna-źródła, metody, zastosowania, red. I. Malecki i J. Ranachowski, 55-107, Wydawnictwo Biuro PASCAL, Warszawa, 1994.
51. Ranachowski J., Rejmund F., Zastosowanie EA w badaniach własności materiałów i urządzeń, *Mat. XXIV Krajowej Konferencji Badań Nieniszczących*, 24-26 październik 1995 r., 281-300, Poznań, 1995.
52. Rzeszotarska J., Rejmund F., Ranachowski P., Differential thermal analysis and acoustic emission of powdered salts of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  evoked by temperature changes, *Polish Ceramic Bulletin* 9, CERAMICS, 47, 103-107, 1995.

53. Jaroszevska A., Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w betonie przy naprężeniach termicznych i mechanicznych, *Akustyka Molekularna i Kwantowa*, tom 16, 71-96, 1995.
54. Rzeszotarska J., Rejmund F., Ranachowski P., Termiczna analiza różnicowa i emisja akustyczna w sproszkowanych solach  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  podczas zmiany temperatury, *Mat. Kon. XLII Otwartego Seminarium z Akustyki-OSA'95*, 205-210, Wyd. IPPT-PAN, 1995.
55. Ranachowski J., Rejmund F., Zastosowanie EA w badaniach materiałów i urządzeń, Część I, *Przegląd Mechaniczny*, 3, 9-18, 1996.
56. Ranachowski J., Rejmund F., Zastosowanie EA w badaniach materiałów i urządzeń, Część II, *Przegląd Mechaniczny*, 4, 25-28, 1996.
57. Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w materiałach i konstrukcjach na przykładzie ceramiki i betonów, *Akustyka w Technice Medycynie i Kulturze*, Granty KBN realizowane w latach 1993-1995, Seminarium, Kraków, listopad 1995, 167-176, Wyd. IPPT-PAN, 1996.
58. Rzeszotarska J., Rejmund F., Emisja akustyczna w wybranych procesach fizykochemicznych, *Akustyka w Technice Medycynie i Kulturze*, Granty KBN realizowane w latach 1993-1995, Seminarium, Kraków, listopad 1995, 255-262, Wyd. IPPT-PAN, 1996.
59. Ranachowski J., Rejmund F., Zastosowanie EA w badaniach materiałów i urządzeń, *Procesy Niszczenia i Wytrzymałość Ceramiki, Kości i Betonu*, red. J. Ranachowski i F. Rejmund, 43-73, Wyd. IPPT-PAN, 1996.
60. Bertrand J., Ranachowski J., Rejmund F., Metody Badania Wytrzymałości i Trwałości Tworzyw oraz Izolatorów Ceramicznych, *Procesy Niszczenia i Wytrzymałość Ceramiki, Kości i Betonu*, red. J. Ranachowski i F. Rejmund, 75-104, Wyd. IPPT-PAN, 1996.
61. Jaroszevska A., Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w betonie przy naprężeniach termicznych i mechanicznych, *Procesy Niszczenia i Wytrzymałość Ceramiki, Kości i Betonu*, red. J. Ranachowski i F. Rejmund, 183-208, Wyd. IPPT-PAN, 1996.
62. Malecki I., Ranachowski J., Rejmund F., New application of acoustic emission method for monitoring cracking and cavitation, *ACUSTICA united with Acta Acustica, Forum Acousticum 1996 Antwerpen, Belgium*, 1-4 April 1996 Proceedings, vol. 82, 134, 1996.
63. Rzeszotarska J., Rejmund F., Ranachowski P., Acoustic emission of polymorphism in ionic crystals of ammonium nitrate (IV-I), *str.21-27, Acoustics Letters*, **20**, 2 (1996)



64. Rzeszotarska J., Rejmund F., Ranachowski P., Acoustic emission probes of foam drainage processes in  $H_2O-C_2H_5OH$ -air systems with content of detergent triton X-100, str.317-320, Proceedings of the International Symposium on Hydroacoustics and Ultrasonics, Technical University of Gdańsk (1997)
65. Ranachowski J., Rejmund F., Bertrand J., Jakość i niezawodność izolatorów elektroenergetycznych, str.19-41, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, 32, 9 (1997)
66. Rzeszotarska J., Rejmund F., Emisja akustyczna reakcji oscylacyjnej Briggs-Rauschera: Efekt mieszania, str.577-582, Mat. XLIV Otwartego Seminarium z Akustyki, t.II, Wyd. Polskie Towarzystwo Akustyczne-Oddział Gdański (1997)
67. Ranachowski J., Rejmund F., Bertrand J., Jakość i niezawodność izolatorów elektroenergetycznych, str. 13-35, Nowoczesne Metody Badań i Technologicznych Materiałów Ceramicznych, Wydawnictwo IPPT-PAN (1997)
68. Buško V., Denkiewicz J.B., Vengrinowicz V.L., Aleksiejuk M., Ranachowski J., Rejmund F., Magnetic noise and acoustic methods for evaluation of physical and mechanical state of laser hardened surface and mechanical hardness of ferromagnetic materials, str. 179-187, Współczesna Ceramika Wybrane Technologie i Metody Badań, Wydawnictwo IPPT-PAN (1998)
69. Rzeszotarska J., Rejmund F.R., Ranachowski P., Pomiar stabilności pian szybko zanikających w układzie woda-etanol-Tryton X-100 metodą emisji akustycznej, str.241-250, Akustyka Molekularna i Kwantowa, tom 18 (1997)
70. Rejmund F., Ranachowski P., Experimental methods of determination of short and long-term mechanical strength of ceramic insulators, Engineering Transactions, **46**, 1, 131-139 (1998)
71. Rzeszotarska J., Rejmund F., Ranachowski P., Acoustic emission measurement of foam evolution in  $H_2O-C_2H_5OH$ -air systems with content of detergent triton X-100, Ultrasonics, **36**, pp 953-958 (1998)
72. Rzeszotarska J., Rejmund F., Acoustic emission of the Briggs-Raucher oscillatory reaction: Effect of stirring, Archives of Acoustics, in print (1998)
73. Ranachowski J., Rejmund F., Bertrand J., Ocena jakości i niezawodności oraz prognoza czasu eksploatacji długopniowych izolatorów elektroenergetycznych, Energetyka nr 11, 451-461 (1998)

74. Rzeszotarska J., Rejmund F., Dynamika procesu żelowania tetraetylokrzemianu-TEOS obserwowana metodą emisji akustycznej, *Akustyka Molekularna i Kwantowa*, **19**, 251-254 (1998)
75. Rzeszotarska J., Rejmund F., Acoustic emission signals from the sol-gel transition of tetraethoxysilane (TEOS) and sodium silicate solutions, *Acustica-acta acustica*, Supplement 1, **85**, s35 (1999)



56531