

5.55 — fizyczne i mechaniczne własności
ceramiki

2.22 — ultradźwiękowe badania, emisja akus-
tyczna, silne pola akustyczne

J. Ranachowski, F. Rejmund,
Z. Librant

AKUSTYKA W BADANIACH
MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

28/1984

P. 269

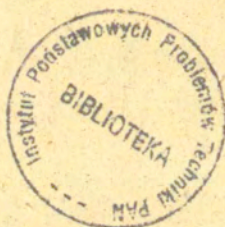


WARSZAWA 1984

ISSN 0208-5658

Praca wpięła do Redakcji dnia 26 marca 1984 r.

56976



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 200 egz. Ark. wyd. 2,75. Ark. druk. 3,75.

Oddano do drukarni w lipcu 1984 r.

Nr zamówienia 462/84.

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Jerzy Ranachowski

Feliks Rejmund - Zakład Akustyki Fizycznej, IPPT

Zdzisław Librant - Instytut Technologii Materiałów
Elektronicznych

AKUSTYKA W BADANIACH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

Wstęp

Poniższa praca przedstawia wykorzystanie metod akustycznych w badaniach materiałów ceramicznych. Materiały ceramiczne są typowym przykładem tworzyw niejednorodnych. Niejednorodnościami są różne fazy krystaliczne, zawartość szkła w strukturze, budowa ziarnista, domieszki i zanieczyszczenia, a przede wszystkim zawartość fazy gazowej w postaci porów otwartych lub zamkniętych. Podstawowym dążeniem w technologii materiałów ceramicznych jest eliminacja niejednorodności, w wyniku czego uzyskuje się tworzywa o wyższych i powtarzalnych parametrach technicznych. Metody akustyczne od początku zastosowania w dziedzinie badania materiałów ceramicznych służyły badaniu stopnia niejednorodności. W pierwszym okresie w latach pięćdziesiątych stosowano metody defektoskopowe oparte głównie na metodzie echa, a dotyczące wykrywania i lokalizacji wad makroskopowych. Dalszy rozwój techniki ultradźwiękowej jak i postęp w badaniach teoretycznych nad propagacją fal w ośrodkach niejednorodnych pozwolił na badania coraz subtelniejszych szczegółów budowy ceramiki i ich wpływu na własności. W artykule przedstawiono wyniki badań akustycznych metodami: impulsową oraz emisji akustycznej. Metodę impulsową zastosowano do oceny porowatości, wytrzymałości dielektrycznej, wykrywania obszarów o dużej koncentracji mikropęknięć oraz pomiaru stałych sprężystych. Metodę emisji akustycznej wykorzystano do badania zjawiska propagacji mikropęknięć podkrytycznych i oceny wytrzymałości mechanicznej. Pozwoliło to na prognozowanie czasu bezawaryjnej pracy elementu ceramicznego oraz określenia siły niszczącej materiał kruchy na podstawie korelacji pomiędzy siłą progową, przy której pojawia się sygnał

emisji akustycznej a siłą powodującą zniszczenie badanego elementu. Poruszając zagadnienia akustycznych badań ośrodka ceramicznego autorzy uważali za wskazane omówienie głównych elementów technologii materiałów tlenkowych, które mają decydujący wpływ na strukturę materiału, a tym samym i na jego własności.

1. Specyfika materiałów ceramicznych

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

W przedstawionej pracy omawiane będą zagadnienia technologii badań i własności ceramiki technicznej będącej w głównej mierze ceramiką tlenkową. Rozwój ceramiki technicznej wynika ze specyficznych jej własności jak, odporność na działanie wysokich temperatur, agresywnych czynników chemicznych, korozję środowiskową i naprężeniową, wysoką wytrzymałość dielektryczną oraz małe zmiany tych parametrów w czasie. Cechy te zawdzięczają tworzywa ceramiczne silnym wiązaniom kowalencyjnym lub jonowym elementów swej sieci krystalicznej stąd kohezynna wytrzymałość mechaniczna tych materiałów jest wysoka i na ogół przekracza wytrzymałość mechaniczną metali. Tworzywa te zdobywają coraz większe zastosowanie w takich gałęziach techniki jak przemysł raketowy, lotnictwo, energetyka klasyczna i jądrowa, przemysł motoryzacyjny. Ceramika techniczna używana jest w przemyśle elektrycznym i elektronicznym gdzie tworzywa odgrywają podstawową rolę jako materiały izolacyjne. Ich dobre własności łukoodporne, termiczne i dielektryczne umożliwiały zastosowanie ceramiki do budowy aparatury rozdzielczej i izolatorów. W dziedzinie ceramiki elektronicznej stosuje się głównie tworzywa glino-krzemianowe, tworzywa z czystych tlenków oraz azotków i węglików. Z punktu widzenia zastosowań elektroceramiki wyróżnia się dielektryki, półprzewodniki o różnych charakterystykach napięciowo-prądowych oraz wysokotemperaturowe przewodniki /modyfikowany tlenek cyrkonu, tlenek cyny/. Poważną grupę materiałów ceramicznych stanowią

ferroelektryki i ferromagnetyki. W początkowym okresie rozwoju przemysłu elektroceramicznego nie było podziału na ceramikę elektrotechniczną i elektroniczną. Materiały specjalne, znajdujące zastosowanie w obu tych gałęziach techniki, były produkowane w fabrykach porcelany elektrotechnicznej, które z kolei wywodziły się z zakładów ceramiki stołowej.

Głównym tworzywem ceramicznym była początkowo porcelana elektrotechniczna, która rozpowszechniła się szeroko od roku 1850, kiedy została zastosowana po raz pierwszy do produkcji izolatorów na linie wysokiego napięcia. Obecnie tworzywa w elektrotechnice są stosowane w generatorach termojądrowych, w diodach plazmowych lub generatorach magneto hydrodynamicznych wyłącznikach wielkiej mocy. Stąd muszą być one odporne na działanie korozji i temperatury 2500°C.

W elektronice wykorzystuje się własności ferroelektryczne, piezoelektryczne i półprzewodnikowe materiałów ceramicznych. Wśród zastosowań ceramiki w elektronice wymienić należy układy scalone, układy optoelektroniczne, w szczególności dla telewizji kolorowej, filtry, linie opóźniające, przetworniki i szereg innych. Do powyższych zastosowań używa się monokryształów ceramicznych o odpowiedniej koncentracji domieszek i gęstości dyslokacji. Wśród tworzyw wchodzących do tej grupy materiałów wymienić należy kryształy krzemu, germanu, tlenku cynku, tlenku bizmutowo-germanowego, fosforanu potasu i innych. Obecnie zarysowała się możliwość jeszcze szerszego wykorzystania materiałów ceramicznych, wynikająca z wielokrotnego powiększenia ich wytrzymałości mechanicznej. Rozwinęła się również klasa materiałów ceramicznych specjalnych, które używa się stosunkowo w małych ilościach lecz używane są w odpowiedzialnych elementach aparatury. Materiały te oparte są na tlenkach, węglkach, azotkach węgla, tytaniumach, niobianach, cyrkonianach. Współczesne materiały ceramiczne stosowane w technice podano w Tablicy I. Przedstawiony w niej zakres wytwarzanych materiałów ceramicznych ilustruje trudności zdefiniowania ceramiki.

Ogólnie materiały ceramiczne charakteryzują się:

- siecią krystaliczną o mocnych wiązaniach kowalencyjnych lub jonowych;

Tablica I. Współczesne materiały ceramiczne

Ceramika stożowa	naczynia, wyroby artystyczne;
Materiały budowlane	materiały ścienne, płytki wykładzinowe, płytki elewacyjne, płytki podłogowe;
Wyroby dla przemysłu chemicznego	wykładziny, wypełnienia;
Wyroby elektrochemiczne	izolatory wysokonapięciowe, osprzęt, materiały żukoodporne, elementy zmienno-oporowe;
Wyroby elektro-niczne	tworzywa konstrukcyjne, ferroelektryki, ceramika laserowa, ferromagnetyki, ceramika opto-elektryczna, półprzewodniki;
Wyroby elektrotermiczne	elementy grzejne: typu SiC, typu Mosil, tlenkowe wykładziny;
Materiały ogniotrwałe	wykładziny pieców metalurgicznych, wykładziny pieców szklarskich, wykładziny pieców ceramicznych, wykładziny urządzeń chemicznych, materiały termoizolacyjne;
Ściernictwo	materiały odporne na ścieranie, materiały ściernące, materiały tnące;
Materiały specjalne	materiały dla nowoczesnych źródeł energii, materiały dla urządzeń jądrowych, materiały dla techniki lotniczej, raketowej i kosmicznej, ceramika biologiczna;

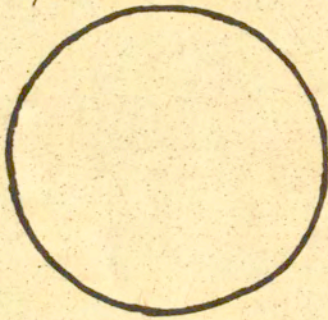
- występowaniem fazy gazowej w postaci porów.

Tworzywa ceramiczne powstają w wyniku procesu technologicznego, który w tradycyjnej postaci przedstawić można następująco:

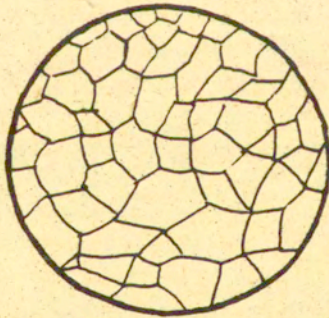
dobór surowców → przygotowanie surowców → wytwarzanie mas → formowanie → suszenie → szkliwienie → wypalanie.

Najważniejszym etapem technologicznym jest proces spiekania prowadzący do powstania spoiстого ośrodka z konglomeratu luźnych ziarn surowca. Siłą napędową tego procesu jest dążenie konglomeratu ziarn do osiągnięcia stanu o najmniejszej energii swobodnej. Proces ten zachodzi głównie na drodze dyfuzyjnego transportu masy. Ostatnim etapem zmniejszenia energii swobodnej układu jest proces rekryształizacji, który polega na przesunięciu granic ziarn i dalszym zmniejszeniu porowatości pozostałej po procesie spiekania.

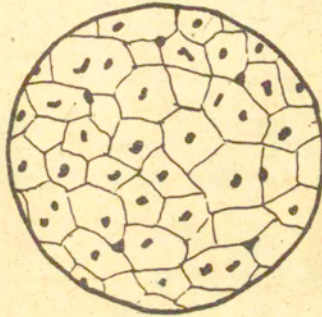
Ostateczne własności ceramiki wynikają z budowy strukturalnej. Przykładem może być syntetyczny rubin oraz spiek Al_2O_3 , które produkowane są z tych samych surowców wyjściowych, a posiadają różne własności. Różnice wynikają z faktu, iż rubin jest monokryształem, a ceramika alundowa polikrystaliczna. Budowa strukturalna w skali mikroskopowej przy powiększeniu do 2000/ określa głównie własności mechaniczne tworzywa ceramicznego. Natomiast obecność wad sieci krystalicznej jak luki sieciowe, dziury elektronowe, niewłaściwe położenia atomów wpływa głównie na własności elektryczne i cieplne. Najwyższe wytrzymałości mechaniczne, zbliżone do teoretycznej wytrzymałości kohezynnej, wykazują monokryształy pozbawione wad strukturalnych tzw. whiskersy. Następne z kolei pod względem wytrzymałości są materiały polikrystaliczne o małych ziarnach i o gęstościach właściwych zbliżonych do teoretycznych. Na ogół materiały ceramiczne spotykane w praktyce posiadają jedną lub kilka faz krystalicznych oraz szkło otaczające ziarna. Poniżej przedstawiono przykłady struktur w tworzywie złożonym z dwu faz stałych oraz szkła [1, 2]. Struktury tego typu przedstawiono na rysunkach 1 do 6. Materiały ceramiczne zawierają fazę gazową w postaci porów. Wyjątek stanowią tworzywa produkowane specjalną technologią np. przezroczysta ceramika korundowa do lamp sodowych. Stąd zagadnienie pomiarów porowatości i jej parametrów będzie szerzej



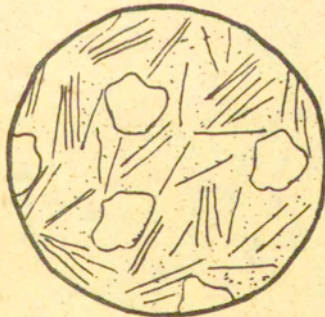
Rys. 1. Mikrostruktura monokryształu
Brak granic międzykrystalicznych



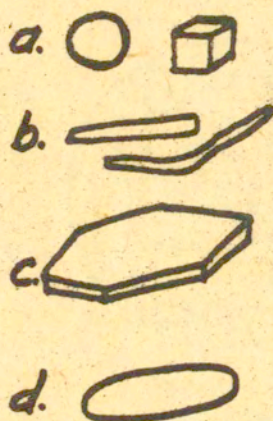
Rys. 2. Mikrostruktura tworzywa polikrystalicznego
nieporowatego



Rys. 3. Mikrostruktura tworzywa polikrystalicznego z porami wewnątrz ziarn i na ich granicach



Rys. 4. Mikrostruktura tworzywa polikrystalicznego z osnową szklistą ziarn /porcelana: większe kryształy kwarcu, pręcikowe kryształy mullitu, osnowa ze szkła skaleniowego/



Rys. 5. Ilustracja możliwych kształtów ziarn:
a - izometryczne, b - wydłużone, c - płaskie,
d - kształtu elipsoidy wydłużonej



Rys. 6. Ilustracja jednokierunkowego lub izotropowego ułożenia ziarn

praktykowane. Zawartość fazy gazowej w postaci porów jest jednym z podstawowych czynników wpływających na własności mechaniczne i elektryczne. Potwierdza to między innymi zależność [3]:

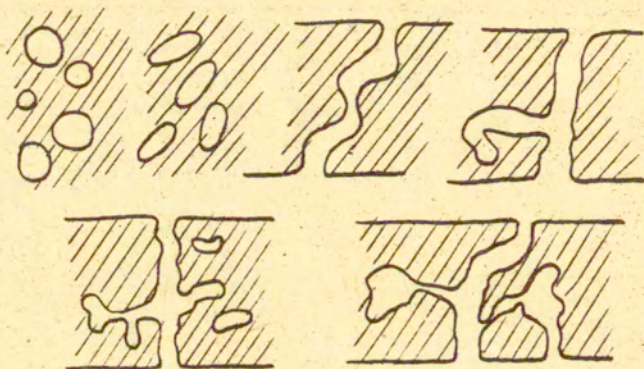
$$E = E_0 e^{-kp} \quad /1/$$

gdzie E oznacza moduł sprężystości tworzywa porowatego, E_0 moduł sprężystości tworzywa nieporowatego, k - stała materiałowa, p - porowatość w procentach.

Porowatość materiałów ceramicznych można podzielić na zamkniętą, otwartą i półotwartą. Przy porowatości zamkniętej tworzywo nie nasiąka wodą nawet w procesie gotowania. Przy porowatości otwartej tworzywo jest nasiąkliwe, a dla półotwartej nie nasiąka w temperaturze pokojowej. W elektronice i elektrotechnice stosuje się materiały o porowatości zamkniętej lub wykazujące porowatość otwartą poniżej jednego procenta. Istotny wpływ na własności ma nie tylko wartość porowatości lecz i jej parametry jak rozkład wielkości średnic porów, kształt i wzajemne położenie porów. Pełna charakterystyka porowatości powinna uwzględniać wszystkie te parametry. Z punktu wytrzymałości mechanicznej nie można ostatecznie stwierdzić czy dążenie do całkowitego usunięcia zamkniętych porów w materiale ceramicznym jest uzasadnione. Dane doświadczalne, wskazują na korzystny wpływ niewielkiej ilości porów na własności termiczne i mechaniczne związane z ich działaniem relaksacyjnym w polu naprężeń termomechanicznych. Na rys. 7 przedstawiono schematycznie kształt porów najczęściej występujących w materiałach ceramicznych.

Jak wspomniano proces spiekania jak i rekrytalizacji prowadzi do zmniejszenia porowatości. Ogólnie wzrost temperatury wypalania prowadzi do zaniku małych porów o nieregularnych kształtach i tworzenia się porów kulistych bądź w wyniku gazowania bądź warunków termodynamicznych minimalizacji powierzchni wewnętrznych spiekane go materiału. Histogramy rozkładów wielkości porów wykazują na ogół występowanie rozkładu Poissona a czasami rozkładu normalnego modyfikowanego współczynnikiem skośności. Badania prowadzone metodą mikroskopową nie zawsze dają obraz w pełni miarodajny ze względu na skomplikowany kształt

porów oraz zawartość porów submikroskopowych. Przy pomiarze mikroskopowym porowatości bezwzględnej powierzchniowy rozkład średnic porów nie odpowiada rozkładowi przestrzennemu i w związku z tym powstała konieczność otrzymania rozkładu przestrzennego z obrazu mikroskopowego [5].



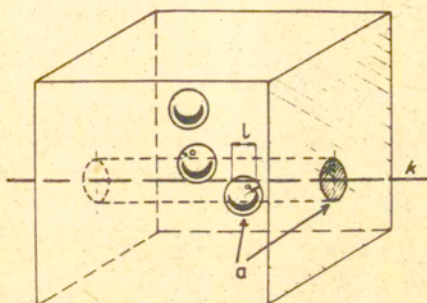
Rys. 7. Kształty porów występujących w materiałach ceramicznych [4]

Dla obliczania porowatości p metodą mikroskopową określa się stosunek:

$$p = \frac{\sum_n l_n}{L} \quad /2/$$

gdzie $\sum_n l_n$ - łączna długość cięciw w porach na prostej pomiarowej k /Rys. 8/.

Znajomość rozkładu przestrzennego konieczna jest przy obliczaniu pól naprężeń mechanicznych i elektrycznych oraz parametrów propagacji fali akustycznej. Rozkład przestrzenny wielkości promieni porów $f(a)$ można uzyskać z rozkładu liniowego długości cięciw $g(l)$. Rozkłady $f(a)$ i $g(l)$ są rozkładami unormowanymi.



Rys. 8. Położenie porów o jednakowym promieniu względem prostej pomiarowej k

W podanych rozważaniach założono najczęściej występujący w prawidłowo wypalonych materiałach ceramicznych kulisty kształt porów. Porowatość bezwzględna p wynosi

$$p = S \int_0^{\infty} g(l) l \, dl \quad /3/$$

gdzie S - ilość cięciw wzdłuż prostej na jednostkowej długości. Rozpatrując jednostkowy sześcian z materiału porowatego zawierający dn kul o promieniach od a do $a + da$ otrzymujemy

$$dn = n f(a) da \quad /4/$$

gdzie n - całkowita liczba porów w jednostce objętości. Z pośród dn kul przebicia prostą pomiarową dozna tylko ds kul:

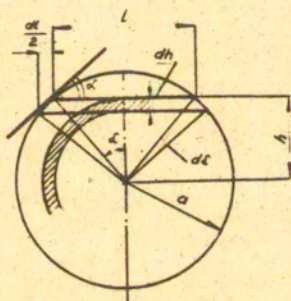
$$ds = \pi a^2 dn = \pi a^2 n f(a) da \quad /5/$$

πa^2 jest objętością walca o promieniu pola podstawy a i jednostkowej wysokości zawierającego środki kul przebitych prostą l .

Odcinek prostej o długości jednostki daje ds cięciw kul o promieniach od a do $a+da$. Długość cięciw zawarta jest w przedziale od 0 do $2a$. Ilość cięciw o długości od l do $l+dl$ wyrazić można wzorem

$$d^2 s = ds \frac{2\pi h(-dh)}{\pi a^2} \quad /6/$$

Wartość h jest odległością środka poru o promieniu a od prostej k dającego w przecięciu cięciwę o długości l /Rys. 9/



Rys. 9. Por o promieniu a dający w przecięciu z prostą k cięciwę o długości l

Z rysunku 9 wynika:

$$h = \sqrt{a^2 - \frac{l^2}{4}} \quad /7/$$

Przekształcając /5/, /6/ i /7/ otrzymamy:

$$s g(l) = \frac{\pi n l}{2} \int_{\frac{l}{2}}^{\infty} f(a) da \quad /8/$$

Zależność /8/ podaje ilość cięciw przypadających na jednostkę

długości prostej powstałych z przebicia kul o promieniach od a do $a+da$. Po scałkowaniu /5/ otrzymano:

$$s = n\pi \int_0^{\infty} a^2 f(a) da \quad /9/$$

Korzystając z /8/ i /9/ po przekształceniu otrzymuje się

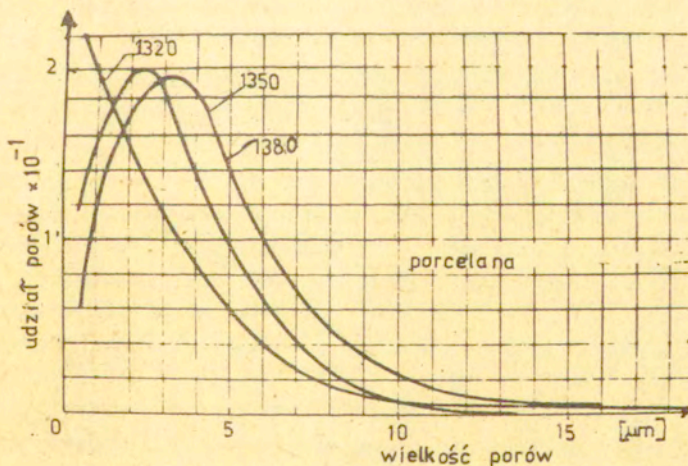
$$\frac{g(l)}{L \cdot l} = \int_{l/2}^{\infty} f(a) da \quad /10/$$

gdzie stałą L znajduje się z warunku normalizacji rozkładu $g(l)$. Różniczkując /10/ względem l otrzymuje się

$$f(a) = -A \frac{d}{dl} \left[\frac{g(l)}{l} \right]_{l=2a} \quad /11/$$

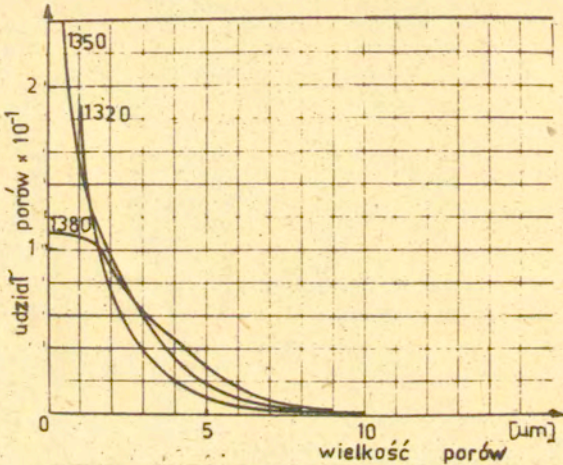
Stałą A wyznaczamy z warunku normalizacji rozkładu $f(a)$.

Rozkład $g(l)$ wyznacza się wykreślnie opierając się na pomiarach mikroskopowych z tym, że na osi odciętych umieszcza się długość cięciw a na osi rzędnych udział. Granice przedziałów ustala się do $0,5 \mu\text{m}$. Przykład takiego rozkładu dla porcelany elektrotechnicznej podano na rys. 10.



Rys. 10. Rozkład cięciw powstających z przecięcia porów prostą pomiarową l /cyfry przy krzywych oznaczają, temperaturę wypału masy/

Dysponując takim wykresem można otrzymać numerycznie krzywą rozkładu przestrzennego porów $f(a)$ wykorzystując zależność /11/ lub graficznie. Dla uzyskania rozkładu $f(a)$ graficznie należy krzywą $\frac{F(L)}{L}$ podzielić na przedziały i znajdować dla każdego przedziału stosunek $\frac{\Delta y}{\Delta x}$. Krzywą rozkładu przestrzennego porów przedstawiono na Rys. 11.

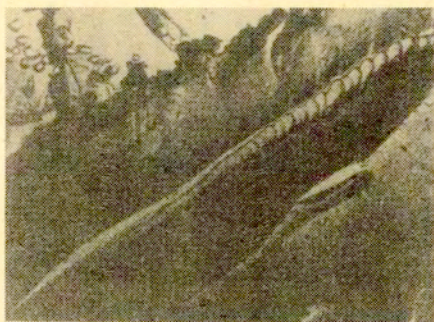


Rys. 11. Rozkład przestrzenny promieni porów otrzymany graficznie z krzywych na rys. 10

Inną typową dla tworzyw ceramicznych niejednorodnością jest występowanie mikropęknięć. Przyczynami powstawania mikropęknięć są między innymi naprężenia mechaniczne powstające w wyniku różnego rozmieszczania cząstek surowej masy ceramicznej, różnice współczynników termicznej rozszerzalności między fazami krystalicznymi tworzywa lub zarysowania powierzchni spowodowane czynnikami zewnętrznymi.

Typowy obraz mikropęknięcia przedstawiono na rysunku 12.

Przykłady zdefektowanych obiektów wykazujących obszary kruchych spękań przedstawiono na rysunkach 13 i 14.



Rys. 12. Porcelana elektrotechniczna. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego przedstawiające mikropęknięcie tworzywa. Powiększenie 15000 razy [2]



Rys. 13. Szlifowany i trawiony w kwasie fluorowodorowym przełom izolatora długopniowego wykazujący po głębokim trawieniu wady tekstury na całej powierzchni [2]



Rys. 14. Przełom izolatora długopniowego wykazujący wtrącenie ciała obcego i przylegający do niego obszar kruchych pęknięć [2]

2. Zdefektowanie tworzywa w procesie technologicznym

Każdy z wymienionych w rozdziale 1 etapów procesu technologicznego ceramiki wprowadza różne rodzaje defektów wpływających na własności użytkowe tworzywa. W tablicy II zestawiono operacje technologiczne oraz defekty przez nie wprowadzone i wymieniono podstawowe własności użytkowe ulegające degradacji. W pierwszej operacji technologicznej tj. przygotowaniu surowców, wprowadzonymi defektami są: niejednorodność składu chemicznego, szkodliwe domieszki.

Klasyczna technologia ceramiczna, która musiała opierać się na surowcach naturalnych nie była w stanie wpływać na wymienione defekty. Surowce naturalne cechują się bowiem niejednorodnością tak w obrębie złoża jak i między złożami. Istotną poprawę w zakresie ograniczenia wpływu defektów związanych z przygotowaniem surowców można uzyskać tylko przez surowce o znacznym stopniu przetworzenia lub surowce syntetyczne.

Tablica II. Operacje technologiczne w produkcji ceramiki i defekty generowane w tworzyw

Operacje technologiczne	Podstawowe defekty wprowadzane przez operacje technologiczne	Podstawowe własności użytkowe ulegające degradacji
1. Przygotowanie surowców	Odstępstwa od stechiometrii, szkodliwe domieszki. Niejednorodność składu chemicznego.	Przewodnictwo elektryczne, stała dielektryczna, tgδ, odporność korozyjna.
2. Formowanie	Niejednorodność gęstości, rozwarstwienia. Niski stopień zagęszczenia.	Wytrzymałość dielektryczna. Wytrzymałość mechaniczna.
3. Wypalanie	Niski stopień zagęszczenia. Wtórna porowatość.	Własności dielektryczne. Własności mechaniczne.
Rekrytalizacja	Niejednorodność rozłożenia faz. Nadmierny rozrost ziaren. Naprężenia wewnętrzne - makro i mikropęknięcia. Szczeliny powierzchniowe.	Odporność korozyjna. Przewodnictwo cieplne.
4. Obróbka końcowa	Rysy powierzchniowe. Spękanie szkliwa.	Odporność termomechaniczna.

W nowoczesnych technologiach ceramicznych w zakres operacji przygotowania surowców wchodzi granulowanie proszku aby zapewnić dobre płynięcie w urządzeniach podających granulaty do matryc i dobre wypełnienie formy. Jakość granulatu ma duży wpływ na przebieg dwu następnych operacji technologicznych tj. prasowania pod ciśnieniem i spiekania. Wyżej wymienione warunki spełniają jedynie gęste granule o kształcie kulistym. Granule nie spełniające tych warunków powodują nierównomierny rozkład gęstości w surowej wyprasce a co za tym idzie występują deformacje kształtu i pękanie wyrobu po wypaleniu. Można stwierdzić, że zarówno w operacji granulowania proszku w suszarniach rozpyłowych jak i przy prasowaniu wyrobów zasadniczą rolę odgrywa mikrostruktura proszku wyjściowego. Mikrostruktura ta charakteryzowana jest wieloma pojęciami, które zestawiono w Tablicy III. Poza krystalitem każdy z tworów opisanych w Tablicy III ma złożoną budowę wewnętrzną. Przy prasowaniu proszku oddziaływanie tych tworów ze sobą jest określone między innymi przez powierzchniowy ładunek elektrostatyczny, siły Van der Waalsa, siły kapilarne związane z obecnością wody czy też substancji powierzchniowo czynnej. Dalej, wewnątrz aglomeratu krystality mogą być połączone mostkami stałymi wynikającymi z rozkładu termicznego prekursora i postępującego spiekania przy kalcynacji. Te fragmenty aglomeratu nazywane agregatami, w czasie prasowania mogą zachowywać się jak sztywna konstrukcja przestrzenna przemieszczająca się w obszarze zagęszczonym bez istotnych uszkodzeń. Z tego też względu rozkład naprężeń między krystalitami jak również rozkład wytrzymałości aglomeratów jest trudny do określenia.

W badaniach krajowych wykazano np. że gęstość tlenku glinu zarówno w wyprawce jak i spieku jest funkcją tzw. współczynnika agregacji proszku tego tlenku. Współczynnik agregacji jest definiowany jako stosunek powierzchni właściwej proszku wyznaczonej z rentgenowskiej wielkości krystalitów do powierzchni właściwej tego proszku wyznaczonej metodą BET. Wysokie gęstości przy zagęszczaniu ciśnieniowym jak i przy spiekaniu uzyskuje się dla współczynników agregacji bliskich jedności, to znaczy dla proszków składających się ze swobodnych lub słabo związanych ze

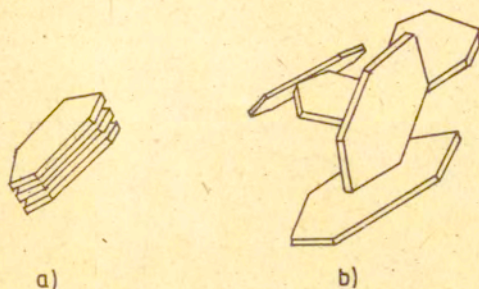
Tablica III. Definicje pojęć używanych do opisu proszków

Nazwa	Definicja	Metoda oznaczenia	Przedział wielkości
1	2	3	4
kryształ	grubość pakietu płaszczyzn sieciowych-wielkość obzaru spójnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego	poszerzenie ren- tgenowskiej linii dyfrakcyjnej	0,1nm - 1,0 μm
agregat	przestrzenna konfiguracja kryształitów uporządkowana lub nie: kryształity powiązane wiązaniem pierwotnymi	mikroskop elektro- nowy transmisyjny lub skaningowy, BET, mikroskop świetlny	1,0 - 100 μm
aglomerat	przestrzenna konfiguracja kryształitów lub agregatów powiązana siłami powierzchniowymi	SEM, BET, mikro- skop świetlny	10 - 500 μm
ziarno	pojedynczy kryształ, agregat, aglomerat, okruch tworzywa ceramicznego lub skały jedno- lub wielofazowy widziany w mikroskopie świetlnym lub okiem nieuzbrojonym	mikroskop świetlny, oko nieuzbrojone	dolna granica przez zdolność rozdzielczą

sobą krystalitów. Należy więc oczekiwać, że w przypadku proszku o wysokim stopniu agregacji, ani długotrwałe mielenie ani zagęszczenie ciśnieniowe czy wysoka temperatura wypalania nie są w stanie istotnie zmniejszyć porowatości wewnętrznej ziaren spiekanej ceramiki.

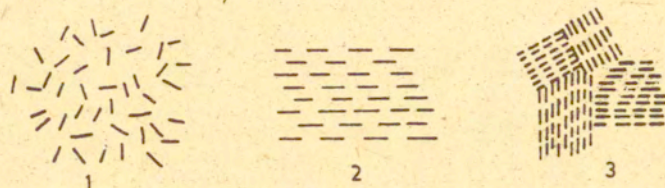
Masy lejne wykorzystywane w metodzie formowania przez odlewanie stanowią zwykle mieszaniny minerałów ilastych i ziaren fazy podstawowej w ośrodku wodnym. Do wody wprowadza się sole kationów jednowartościowych głównie litu lub sodu. Ich udziały ciężarowe nie przekraczają 0,3% w przeliczeniu na odpowiednie sole. Proces formowania polega na odsączeniu nadmiaru wody najczęściej w formach gipsowych. Zachodzi wówczas proces oddzielania wody od ziaren stałych co powoduje przechodzenie masy w konsystencję plastyczną, a następnie półsztywną. Sam proces oddzielania wody powoduje odkładanie się struktur warstwowych w pobliżu powierzchni form. Wynikają one z nierównomiernego przepływu wody wywołanego filtracją. Dodatkowym czynnikiem tworzącym warstwy jest fakt, że cząstki układają się swoimi powierzchniami płaskimi i wydłużonymi równolegle do powierzchni formy i prostopadle do kierunku zasysania wody. Zjawisko to zachodzi w pobliżu powierzchni formy natomiast w pewnym oddaleniu od tej powierzchni, kiedy prędkość filtracji gwałtownie się zmniejsza i wrażliwość na opory przepływu, układanie ziaren jest nieukierunkowane. Formowane tą metodą elementy odznaczają się anizotropią jednokierunkową na powierzchni i izotropią w warstwach wewnętrznych. Powierzchnia graniczna oddzielająca oba stany ma niekorzystny wpływ na strukturę produktu, ponieważ dalsze operacje jak suszenie i wypalanie powodują odmienną skurczliwość po obu stronach powierzchni granicznej. Zewnętrznymi objawami tych defektów są spękania wewnętrzne.

Wady powodujące mikrospękania powstają również przy formowaniu z mas plastycznych. Wady te wynikają z układów teksturalnych tworzących się w wyniku przepływu gęstych mas plastycznych. Pod względem reologicznym plastyczne masy ceramiczne stanowią układy zaglomerowane przy czym występuje aglomeracja natury mieszanej tj. typu "domek z kart" oraz "talia kart" /rys. 15/. W związku z powyższym przepływy te mają charakter tiksotropowy.



Rys. 15. Schematyczne przedstawienie aglomeracji typu "talia kart" /a/ i typu "domek z kart" /b/ [6]

Plastyczna metoda formowania polega na wykorzystaniu wody umożliwiającej poślizg cząstek. Woda ta może być związana w różny sposób. Jeden z nich to otoczka wodna zaabsorbowana na powierzchni materiałów ilastych uzależniona od charakteru strukturalnego i chemicznego minerału, jonów wymiennych, pH roztworu i innych. Drugim jest woda wypełniająca pory i szczeliny masy plastycznej. Wzajemne przesuwanie się ziarn umożliwia ten drugi rodzaj wody. W czasie działania nacisku na masę część wody absorbowanej zostaje zwolniona i przechodzi w stan niezwiązany. Działanie nacisku zarówno w przypadku narzędzi skrawających jak i pras próżniowych na masę, powoduje układanie się ziarn wzdłuż kierunku tłoczenia i w jej wyniku powstanie anizotropii jednokierunkowej. Przy kilku rodzajach materiałów ilastych ani tekstura izotropowa, ani anizotropowa jednokierunkowa nie jest możliwa do uzyskania. Najczęściej wykształca się tekstura anizotropii wielokierunkowej co prowadzi do anizotropii skurczliwości przy wysychaniu i wypaleniu. W wyniku tego powstają naprężenia mechaniczne, deformacje i spękania.



Rys. 16. Przedstawienie graficzne izotropii i anizotropii plastycznych mas ceramicznych. 1 - izotropia, 2 - anizotropia jednokierunkowa, 3 - anizotropia wielokierunkowa [7]

Omawiana tekstura anizotropii wielokierunkowej może być przedstawiona za pomocą tensora drugiego rzędu

$$\begin{vmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{vmatrix} \quad /12/$$

gdzie: x, y, z - kierunki przestrzenne; S - właściwość fizyczna np. skurczliwość wypalania.

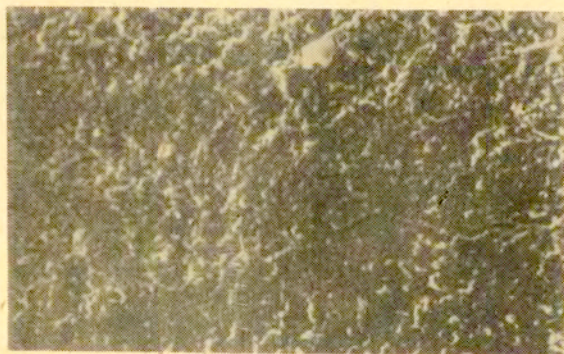
Dla tekstury jednokierunkowo anizotropowej i izotropowej tensory przyjmują odpowiednio postać

$$\begin{vmatrix} S_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & S_{yy} & 0 \\ S_{yy} & 0 & S_{zz} \end{vmatrix} \quad /13/$$

i

$$\begin{vmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{vmatrix} = S \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

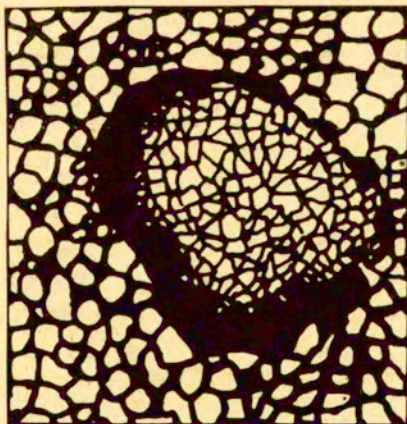
Istnieje szereg zabiegów technologicznych pozwalających na zmniejszenie układów teksturalnych w masach plastycznych. Należą do nich poza konstrukcją prasy próżniowo-ślimakowe, utrzymanie możliwie jednakowej wilgotności przerabianej masy, zmniejszenie różnorodności surowców ilastych oraz zachowanie jednakowych parametrów otoczenia w czasie procesu wytłaczania w prasach próżniowych, tj. ciśnienia, temperatury i pH wody zarobowej. Dodatkowym źródłem defektów może być obróbka mechaniczna surowych półfabrykatów. W badaniach krajowych wykazano [8], że np. obróbka kształtowa izolatorów świec zapłonowych następująca po formowaniu izostatycznym może generować mikropęknięcia dające później przebicie izolatora w eksploatacji /rys. 17/.



Rys. 17. Mikropęknięcia na powierzchni izolatora świecy zapłonowej. Elektronowy mikroskop skaningowy JSM-36, pow. 300x.

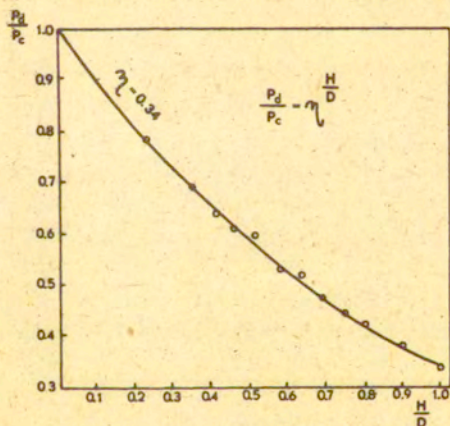
Kolejnym etapem operacji technologicznych, w czasie którego z konglomeratu ziarn powstaje nowy zwarty układ jedno lub wielofazowy jest proces wypalania. Proces ten z jednej strony ujawnia wady wprowadzone w poprzednich etapach z drugiej sam może być źródłem nowych defektów. W przypadku jeżeli proces przygotowania proszku pozostawia za sobą nie rozbite agregaty i aglomeraty ziarn, stosunkowo sztywna konstrukcja tych tworów może zachować się bez zmiany również w procesie prasowania proszku.

W stosunku do otaczającej ją masy indywidualnych krystalitów stanowi ona znaczne rozrzedzenie w obszarze, który w procesie spiekania przeradza się w por, bądź rozwarstwienie stanowiąc początek pęknięcia. W przypadku mieszaniny wielofazowej różnice w spiekaniu się aglomeratów różnych faz powodują powstanie rozległych pęknięć wokół aglomeratów doprowadzające do znacznej degradacji całego tworzywa. Zjawiska takie obserwuje się szczególnie w technologii materiałów takich jak na kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Generalnie oddziaływanie pozostawionych przez proces przygotowania proszków, agregatów i aglomeratów może dać dwa rodzaje defektów mikrostruktury. W przypadku jeżeli aglomerat będzie spiekał się szybciej niż otaczająca go osnowa prowadzi to bądź do powstania poru, bądź do powstania sferycznego mikropęknięcia między aglomeratem a osnową. W drugim przypadku, gdy osnowa spieka się szybciej niż aglomerat opór stawiany przez aglomerat doprowadza do powstania mikropęknięć w osnowie biegnącej radialnie od aglomeratu. Zjawiska te ujawniają się szczególnie przy wysoko wytrzymałych kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Przykład tego typu defektu przedstawia rys. 18.

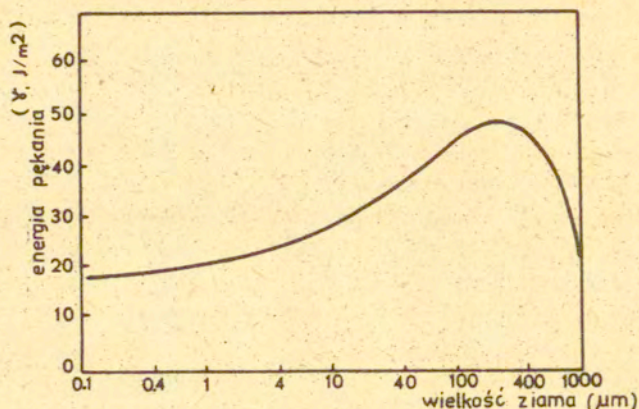


Rys. 18. Defekt mikrostrukturalny powstający w wyniku różnicy w szybkości spiekania pomiędzy aglomeratem ZrO_2 a osnową Al_2O_3 [9]

Jak wspomniano wyżej formowanie jako operacja technologiczna wprowadza takie defekty jak niejednorodność gęstości, rozwarstwienia bądź niski stopień zagęszczenia. Wszystkie te defekty są wzmacniane przez proces wypalania. Niejednorodność gęstości szczególnie przy prasowaniu jednoosiowym z uwagi na różne wielkości skurczliwości przy spiekaniu pomiędzy zewnętrznymi i wewnętrznymi obszarami wypraski, prowadzi do deformacji wyrobu, bądź rozległych pęknięć. Znacznie niebezpieczniejsze są pęknięcia niewidoczne przy braku zewnętrznych objawów deformacji. Stanowią one poważne zagrożenie tych wyrobów, których podstawowym parametrem eksploatacyjnym jest wytrzymałość mechaniczna, bądź dielektryczna. Na rys. 19 przedstawiono typowe rozkłady gęstości przy prasowaniu jednoosiowym oraz niekorzystny stosunek średnicy do wysokości formy.



Rys. 19. Zmiana ciśnienia w wyprasce przy prasowaniu jednoosiowym proszków ferrytowych [10], P_c - siła przyłożona do górnego stempla, P_d - siła przeniesiona na stempel dolny, H i D - wysokość i średnica wypraski, η - współczynnik poślizgu proszku względem ścian formy.



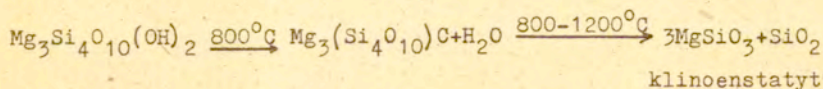
Rys. 20. Powierzchniowa energia pęknięcia dla Al_2O_3 w funkcji wielkości ziarna [1]

Anizotropia rozszerzalności cieplnej generująca mikropełnięcia w mikrostrukturze spotyka się również w czystych tworzywach jednofazowych składających się z kryształów o strukturze nieregularnej. Przykładem może być heksagonalny tlenek glinu, a parametrem, który odbija skutki anizotropii rozszerzalności cieplnej jest powierzchniowa energia pęknięcia. Na rys. 20 przedstawiono zależność tej energii od wielkości ziaren w tlenku glinu.

Widać, że przy wielkości ziaren powyżej 10 μm naprężenia wynikające z anizotropii rozszerzalności cieplnej kryształów generują pęknięcia co prowadzi do wzrostu powierzchniowej energii pęknięcia. Jeżeli wielkość ziaren przekracza 100 μm mikropełnięcia są tak duże, że doprowadzają do znacznego osłabienia wytrzymałości mechanicznej tworzywa. Stąd w procesie wypalania nie można dopuścić do rozrostu ziaren powyżej wartości określonej przez maximum energii pęknięcia. Znacznym zagrożeniem dla własności tworzywa w procesie wypalania są przemiany fazowe związane z rozkładem termicznym bądź przemianami polimorficznymi w krzemionce, steatycie i ZrO_2 . Przykładem takich przemian są przemiany fizykochemiczne występujące podczas spiekania

steatytu [6]. Można je przśledzić na potrójnym układzie równowagi fazowej $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. W układzie tym występują dwa eutektyki między peryklazem a forsterytem /1760°C/ i między protoenstatytem a krystalalitem /1543°C/. Ten ostatni jest najniższym eutektykiem układu.

Protoenstatyt jest jedną z trzech odmian polimorficznych meta-krzemianu magnezowego $MgSiO_3$: protoenstatytu - $MgSiO_3$, topiącego się inkongruentnie w temperaturze 1557°C z rozkładem na forsteryt i stop klenoestatytu - $MgSiO_3$, który przemienia się w protoenstatyt w wysokich temperaturach oraz enstatytu - trwałego w niskich temperaturach.



Przemiana protoenstatytu w klenoestatyt związana jest ze zmianą objętości komórki podstawowej. Powoduje ona rozpad magnezowy wyrobów steatytowych wytwarzanych na bazie talku w wyniku silnego spękania. Typowym przykładem generowania pęknięć w spieczonym tworzywie poprzez przemianę polimorficzną jednej fazy jest poliforfizm tlenku cyrkonu. Ze względu na dobrą odporność chemiczną tlenek jest powszechnie stosowany w materiałach ogniotrwałych, ceramicznych tworzywach konstrukcyjnych i elektro-technicznych do nowoczesnych źródeł energii /generatory MHD/. Przemiana polimorficzna w jednoskośny układ tetragonalny zachodząca w 1200°C związana jest ze zmianą objętości o ok. 10%. Tak więc nawet niewielkie dodatki tego tlenku do innych tworzyw powodują zniszczenie wyrobu. Zapobiega się temu zjawisku poprzez sporządzenie regularnych roztworów stałych z CaO , Y_2O_3 i z innymi tlenkami, które stabilizują strukturę regularną do temperatury pokojowej. W ostatnich latach wykorzystuje się zjawisko polimorfizmu ZrO_2 w celu specjalnego wprowadzenia mikro-pęknięć w tworzywie dla zwiększenia odporności na pęknięcie. Typowym przykładem takich tworzyw są wspomniane wyżej kompozyty Al_2O_3/ZrO_2 . We wszystkich rozważanych powyżej przypadkach obserwujemy przemianę komórki podstawowej związaną ze zmianą objętości. Prowadzi to w efekcie do powstania naprężeń wewnę-

trzných relaksujúcých się poprzez mikro i makropęknięcia.

3. Akustyczne metody badania wybranych własności

Zgodnie z rozważaniami podanymi w rozdziale 1 podstawową cechą charakteryzującą materiały ceramiczne jest porowatość decydująca o własności użytkowej tworzyw. Stąd badania akustyczne materiałów ceramicznych rozpoczęto od określenia tego parametru metodami pomiaru prędkości fal ultradźwiękowych. Podstawy teoretyczne badania akustycznego takich ośrodków zostały zapoczątkowane przez I. Maleckiego [12]. Punktem wyjścia teorii jest przemieszczeniowe równanie ruchu ośrodka z członami zawierającymi siły masowe F i siły hamowania proporcjonalne do pochodnej względem czasu przemieszczeń cząstek ośrodka, w którym propaguje się fala akustyczna. Malecki zakłada ośrodek dwufazowy, w ośrodku nośnym rozłożone są sferyczne wtrącenia z jednorodnego izotropowego materiału. Możliwość zastąpienia ośrodka niejednorodnego przez ośrodek jednorodny odwzorowujący tworzywa ceramiczne było przedmiotem pracy J. Ranachowskiego [5, 13, 14]. W pracy tej założono, że wielkości charakteryzujące pole odnoszą się do uśrednionego pola akustycznego, przy czym to średnie pole akustyczne może mieć charakter dwóch modów falowych: modu dylatacyjnego i ścinającego jak w jednorodnym nieograniczonym, liniowo sprężystym ciele stałym. Zakłada się również, że liczby falowe tych modów wyrażają się poprzez częstotliwość, gęstość średnią i tzw. efektywne moduły sprężystości ośrodka zastępczego w taki sam sposób jak analogiczne liczby falowe w ośrodku jednorodnym. Ośrodek porowaty zastąpiono ośrodkiem ciągłym o efektywnych równoważnych modułach sprężystości wykorzystując wyrażenie na prędkość ultradźwiękowej fali podłużnej w postaci:

$$c_L = \left(\frac{3K + 4\mu}{3\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad /14/$$

gdzie K jest modułem objętościowej ścisłości ciała porowatego μ modułem ścinania a ρ_0 gęstością ośrodka porowatego. Efektywne stałe sprężystości K i μ ośrodka porowatego można na pod-

stawie [15] wyrazić poprzez stałe K_0 i μ_0 ośrodka nośnego przy pomocy następujących zależności:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0 z} + \frac{3}{4 \mu_0} \frac{1-z}{z} (1 + G \sigma_r^2) \quad /15/$$

$$\mu = \mu_0 [1 - G(1 - z)] \quad /16/$$

gdzie $z = \frac{\rho_0}{\rho}$, ρ_0 - gęstość ośrodka porowatego,
 ρ - gęstość ośrodka nośnego,

$$G = 5(3K_0 + 4 \mu_0) / (9K_0 + 8 \mu_0), \quad \sigma_r = \frac{1}{r_0} \int_0^{\infty} a^6 f(a) da - p^2,$$

gdzie p - porowatość, $p = N \frac{4}{3} \pi \int_0^{\infty} a^3 f(a) da$, gdzie N jest liczbą porów w 1 cm^3 ośrodka, a jest promieniem poru, $f(a)$ unormowanym rozkładem promieni porów, zaś r_0 jest promieniem kuli ośrodka porowatego zawierającej pojedynczy por.

Ze wzorów /14/, /15/ i /16/ otrzymuje się bezpośrednio wzór na prędkość fali przedłużonej w ośrodku porowatym w funkcji porowatości i stałych sprężystości ośrodka nośnego

$$c_L = \left\{ \frac{2 \cdot E}{3(1 + \sigma) \rho_0} \left[\frac{1 + \sigma}{2(1 - 2\sigma) + p(1 + \sigma)(1 + G \sigma_r^2)} + \frac{(1 - G_D)^2}{(1 - p)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad /17/$$

gdzie: E - jest modułem Younga ośrodka nośnego,

σ - jest stałą Poissona ośrodka nośnego.

Równanie /17/ wykazuje dobrą zgodność z pomiarami eksperymentalnymi przy założeniu, że długość fali jest conajmniej dziesięć razy większa od średnicy sferycznego poru. Dla materiałów ceramicznych warunek ten jest spełniony przy częstotliwościach 2-6 MHz. Długość fali jest rzędu milimetra, podczas gdy wielkość porów np. w porcelanie wynosi 2-50 μm . Przykładowe zależności prędkości od porowatości dla porcelany elektrotechnicznej przedstawiono na rys. 21. Dla materiałów ceramicznych o małej zawartości szkła zależność /17/ wykazuje niezgodność pewną z zależnościami eksperymentalnymi. Przyczyną rozbieżności jest

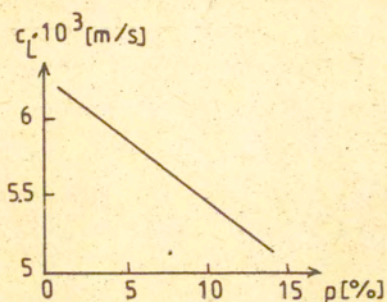
niesferyczność porów. Zagadnienie propagacji fali w ośrodku porowatym z niesferycznymi porami zostało przedstawione w pracy [14]. Na podstawie równań Eshelby'ego [16] uzyskane rozwiązanie pozwala na obliczanie prędkości fali podłużnej w zależności od porowatości i kształtu porów. Zależność ta przedstawiona jest na rys. 22. Na osi rzędnych podany jest stosunek prędkości podłużnej fali C_L do prędkości w ośrodku nośnym C_0 . Stosunek długości osi elipsoidalnych porów $\frac{c}{a}$ jest parametrem prędkości fali /rys.23/. Znając prędkość propagacji fali podłużnej C_L , stałe sprężyste ośrodka nośnego i porowatość można obliczać wartości $\frac{c}{a}$ charakteryzujące kształt porów. Na rys 24 przedstawiono zmiany wielkości średnic porów w zależności od temperatury wypalania porcelany elektrotechnicznej. Z pomiarów prędkości możliwe jest wyznaczenie szeregu własności tworzyw ceramicznych takich jak stałe sprężyste, jak wytrzymałość mechaniczna i wytrzymałość dielektryczna. Wytrzymałość mechaniczna związana jest z modułem Younga, który wyznacza się z pomiarów prędkości fali poprzecznej i przedłużonej wg wzoru

$$E = \frac{\rho C_T^2 (3C_L^2 - 4C_T^2)}{C_L^2 - C_T^2} \quad /18/$$

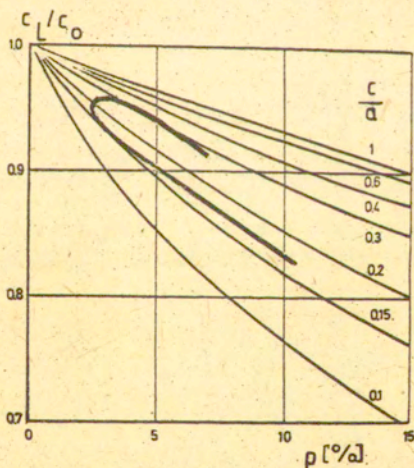
gdzie: ρ - sprężystość,
 C_T - prędkość rozchodzenia fali poprzecznej,
 C_L - prędkość rozchodzenia fali podłużnej.

Uzyskane zależności dla różnych materiałów wytrzymałości mechanicznej od modułu Younga podano na rys. 25. Wytrzymałość dielektryczna ceramiki jako uzależniona bezpośrednio od porowatości może być bezpośrednio wyznaczona z pomiarów prędkości /rys.26/. Pomiaru porowatości od kilku do kilkunastu procent najwygodniej jest wykonać przy pomocy pomiarów prędkości podłużnych fal ultradźwiękowych o częstotliwości pojedynczych MHz.

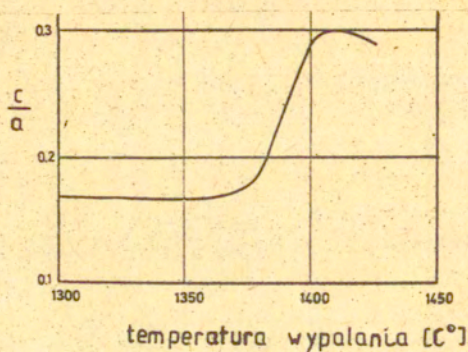
Dla ceramicznych tworzyw specjalnych o bardzo dużych gęstościach, porowatości rzędu 1% i małych średnicach ziarn stosuje się badania metodą pomiaru tłumienia dla częstotliwości do kilkuset MHz. Teoretyczne rozważania dotyczące procesu rozpraszania fal w ośrodkach niejednorodnych zawarte są w pracy A.G. Evansa i współautorów [18, 19, 20].



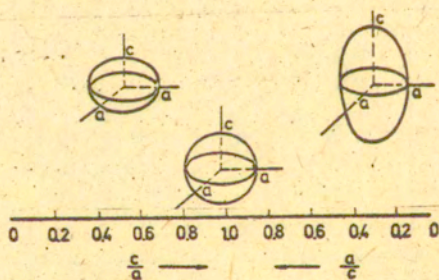
Rys. 21. Zależność zmierzanej prędkości fali podłużnej od porowatości dla porcelany elektrotechnicznej [9]



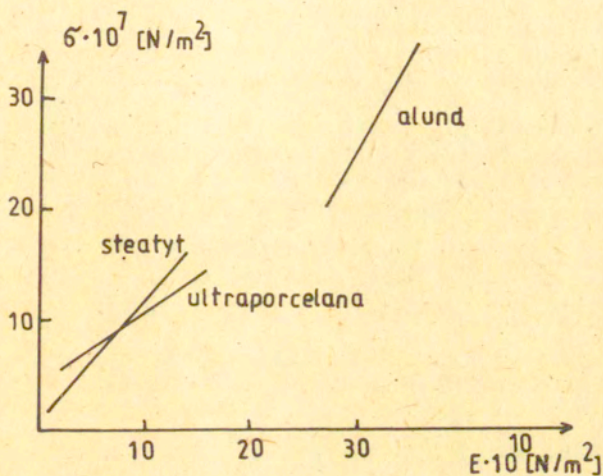
Rys. 22. Zależność znormalizowanej prędkości propagacji podłużnej fali ultradźwiękowej przy różnym stosunku osi sferoidalnych porów. Grubą linią zaznaczono zależność eksperymentalną dla porcelany elektrotechnicznej [14]



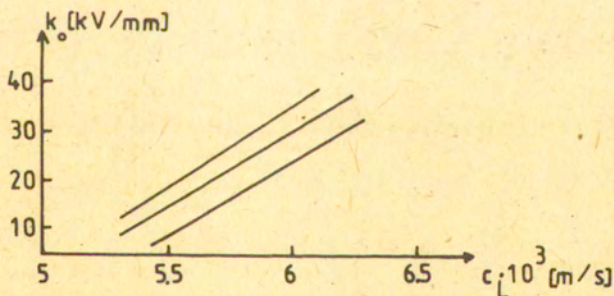
Rys. 23. Kształt porów sferoidalnych przyjętych do obliczeń



Rys. 24. Zmiany kształtu porów w zależności od temperatury wypalania dla porcelany elektrotechnicznej [14]

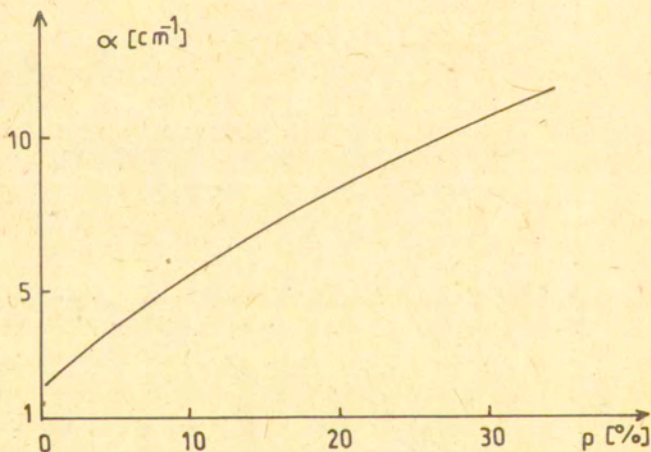


Rys. 25. Zależności wytrzymałości mechanicznej od modułu Younga dla różnych materiałów [17]

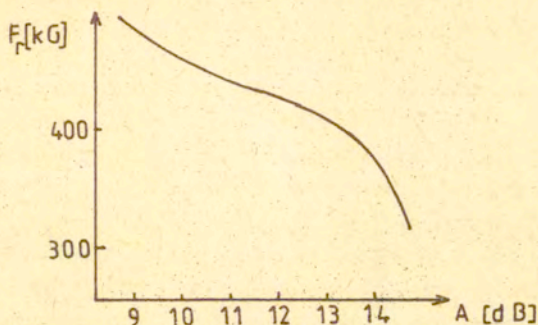


Rys. 26. Zależności wytrzymałości dielektrycznej od prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych dla kilku zestawów mas porcelanowych [5]

Obszary wykazujące wewnętrzne naprężenia mechaniczne i spękania spowodowane anizotropowym rozkładem wielkości ziaren bada się również poprzez pomiar tłumienia fal ultradźwiękowych o częstotliwości kilkunastu MHz. Przykład badań tego typu podano na Rys. 27, na którym przedstawiono wyniki badań tłumienia na zdefektowanych izolatorach wysokonapięciowych. Innym przykładem zastosowania badań tłumienia były badania złącz ceramika-metal w obudowach diod mocy. Na Rys. 28 podano zależność siły niszczącej od tłumienia fal ultradźwiękowych dla wyżej wymienionych złącz.



Rys. 27. Zależność tłumienia od procentu powierzchni zdefektowanej /pomiar tłumienia impulsową metodą przepuszczania, częstotliwość 15 MHz/ [2]



Rys. 28. Korelacja amplitudy sygnału ultradźwiękowego z wielkością siły rozrywającej złącze ceramika-metal /obudowy diod mocy/ [22]

Jak wspomniano w rozdziale 2 wytrzymałość mechaniczna tworzyw ceramicznych odbiega znacznie od wytrzymałości wynikającej z sił kohezyjnych, ponadto ulega ona znacznej degradacji w czasie. Wynika to z istnienia wewnątrz tworzywa mikropęknięć. Krótkotrwała wytrzymałość z uwzględnieniem powyższego faktu może być określona rozkładem Weibulla. Natomiast obniżenie wytrzymałości w czasie wynika z powolnego wydłużenia się mikropęknięć podkrytycznych aż do osiągnięcia wymiarów krytycznych określonych przez klasyczny opis Griffitha. Rozwijająca się w ostatnim dziesięcioleciu technika badania mikropęknięć umożliwia uzyskiwanie danych dotyczących wyżej wymienionych cech ceramiki. W ocenie wytrzymałości mechanicznej tworzyw w czasie szczególnie przydatną okazała się metoda EA /emisji akustycznej/ pozwalająca na śledzenie procesu wydłużania się szczeliny oraz uzyskanie podstawowej zależności pomiędzy prędkością wydłużania się szczeliny a współczynnikiem intensywności naprężeń K . Emisja akustyczna /EA/ powstaje w wyniku rozchodzenia się fal sprężystych generowanych w materiale wskutek wyzwiania zgromadzonej energii sprężystej podczas powstawania i rozszerzania się mikropęknięć. Wyzwalanie tej energii może być związane z takimi zjawiskami

jak ruch defektów punktowych i dyslokacji, oraz procesy związane z powstawaniem nowych powierzchni swobodnych. Nazwa EA pochodzi stąd, że rejestrowane częstotliwości sygnałów w początkowych badaniach mieściły się w paśmie akustycznym 20KHz. W miarę doskonalenia urządzeń pomiarowych zakres rejestrowanych częstotliwości rozszerzył się do kilkudziesięciu MHz i stąd termin EA ma obecnie znaczenie historyczne. W materiałach ceramicznych głównym źródłem EA jest propagacja pęknięć istniejących w materiale. Według Griffitha przy danym stanie naprężenia zależność energii swobodnej od długości pęknięcia posiada maksimum będące barierą dla procesu rozprzestrzeniania pęknięcia. Stąd tylko te pęknięcia mogą się rozwijać przy ustalonym naprężeniu, których długość jest większa lub równa długości krytycznej odpowiadającej maksimum energii swobodnej. Bariera energetyczna wyraża wartość magazynowanej energii przy odkształceniu ciała, która może być zamieniona na energię związaną z tworzeniem nowych powierzchni, wydzielaną energią akustyczną lub innymi rodzajami energii. Metoda EA rejestrująca wydzielaną energią akustyczną daje możliwość stwierdzenia czy przy zastosowanym poziomie naprężenia mikropekania są stabilne czy nie. Drugim aspektem jest kinetyka propagacji pęknięć. W latach 70-tych stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy prędkością propagacji krawędzi wierzchołka pęknięcia a współczynnikiem intensywności naprężenia K [23]. Zależność ta jest funkcją potęgową w postaci

$$V = AK_I^n \quad /19/$$

gdzie: A i n - stałe, $V = \frac{da}{dt}$ jest prędkością propagacji pęknięcia, a - długość pęknięcia.

Stosując metodę EA możliwe jest bezpośrednie wyznaczenie zależności /19/. Wynika to z zależności pomiędzy generowanymi sygnałami akustycznymi a procesami mikropekania. Zależność ta ma postać

$$\frac{dN_t}{dt} = N_a \frac{dN_e}{dt} \quad /20/$$

N_t - ilość sygnałów EA
 N_e - ilość procesów pękania
 N_a - stała detekcji.

Zależność wiążąca prędkość rozprzestrzeniania mikropęknięcia V z tempem emisji akustycznej i współczynnikiem intensywności ma postać

$$V = AK_I^n \approx BK_I^n = \frac{dN_t}{dt} \quad /21/$$

Dla materiałów kruchych odporność materiału na zniszczenie wyraża się wielkością krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} . W materiałach ceramicznych rozprzestrzenianie mikropęknięcia następuje poprzez "otwieranie", w którym przemieszczenie zachodzi prostopadle do powierzchni pęknięcia. W tym przypadku współczynnik K oznacza się indeksem $I(K_I)$.

Zależność pomiędzy K_I , naprężeniem i długością szczeliny a określa formuła Irwina

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a} \quad /22/$$

gdzie Y jest stałą zależną od konfiguracji naprężenia i szczeliny. Jeżeli naprężenie σ_c powoduje katastrofalną propagację szczeliny o długości krytycznej $2a_c$ to równanie /22/ określa K_{Ic} . Szczeliny o długościach $a < a_c$ są podkrytycznymi i dla $\sigma < \sigma_c$ powinny być stabilne. W rzeczywistości ulegają one powolnemu wzrostowi długości. Prędkość wzrostu jest związana w różny sposób z przyłożonym naprężeniem. Ponieważ długość a jest funkcją czasu możliwe jest różniczkowanie równania /22/ po czasie. Otrzymujemy zależność

$$\frac{dK_I}{dt} = \frac{\sigma^2 Y^2}{2K_I} \frac{da}{dt} \quad /23/$$

Zależność ta podaje zmiany współczynnika K_I od prędkości rozchodzenia się mikroszczeliny w obszarze podkrytycznym. Powolny wzrost mikropęknięcia prowadzi do uzyskania przez szczelinę długości krytycznej. Czas potrzebny do osiągnięcia przez szczelinę długości krytycznej jest określony jako czas życia materiału.

Całkując /23/ otrzymujemy

$$t_z = \frac{2}{6^2 Y^2} \int_{K_{Ii}}^{K_{Ic}} \frac{K_I}{V} dK_I \quad /24/$$

gdzie K_{Ii} jest wartością początkową współczynnika K_I dla największej wady. Znając zależność funkcyjną pomiędzy K_I i V możliwe jest praktyczne wyznaczenie "czasu życia". Zależność pomiędzy K_I i V jest podstawowa dla określenia t_z i dla różnych materiałów kruchych i warunków środowiskowych pracy może mieć postać potęgową w postaci przedstawionej równaniem /19/ lub wykładniczą

$$V = A_2 \exp(n_2 K_I) \quad /25/$$

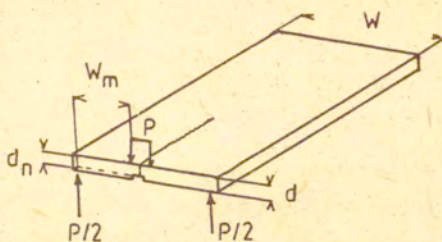
Równania /19/ i /25/ wykorzystuje się przy wyznaczaniu t_z poprzez wstawienie do /24/. Po uwzględnieniu, że $9 < n_1 < 50$, $K_{Ii} < 0,9K_{Ic}$ i $K_{Ic}^{2-n} < K_{Ii}^{2-n}$ wstawiając /19/ do /24/ otrzymujemy

$$t_z = \frac{2}{A_1 6^2 Y^2 (n_1 - 2) K_{Ii}^{n_1-2}} \quad /26/$$

a wstawiając /25/ do /24/ otrzymujemy

$$t_z = \frac{2}{A_2 6^2 Y^2 n_2 \left[K_{Ii} + \frac{1}{n_2} \exp(-n_2 K_{Ii}) - \left(K_{Ic} + \frac{1}{n_2} \right) \exp(-n_2 K_{Ic}) \right]^{-1}} \quad /27/$$

W powyższych wzorach konieczne jest wyznaczenie stałych A , n oraz określenie wartości K_{Ii} i K_{Ic} . Stałe A i n wyznacza się z zależności prędkości rozwoju pęknięć podkrytycznych V od współczynnika intensywności K_I /19/ i /25/. Pomiar tej zależności wykonuje się na próbkach do podwójnego skręcania /rys. 29/. Zależność ta dla materiałów ceramicznych jest złożona i ma kilka obszarów o różnym przebiegu. Można ją podzielić na cztery części.



Rys. 29. Próbką PS do wyznaczania zależności K_I od V metodą podwójnego skręcania.

Pierwsza dotyczy małych prędkości propagacji, które są silnie uzależnione od zmiany K_I . W drugiej części krzywej, najważniejszej z punktu widzenia praktyki, występuje liniowa zależność $\log V$ od K_I lub $\log K_I$ w zależności od materiału. W trzeciej części przy stosunkowo dużej zmianie K_I prędkość propagacji V jest stała a w czwartej prędkość V szybko wzrasta z K_I aż do K_{Ic} . Dla próbek PS współczynnik K_I wyraża się wzorem [23]

$$K_I = F \cdot W_m \left[\frac{3(1+\nu)}{Wd^3 d_n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad /28/$$

gdzie F jest siłą obciążającą próbkę, ν stałą Poissona, którą można wyznaczyć np. metodami ultradźwiękowymi a wielkości W_m , W , d i d_n charkteryzują geometrię próbki. Pomiar poszczególnych punktów zależności $V = f(K_I)$ wykonuje się obciążając próbkę ze stałą prędkością odkształcenia do chwili, w której rusza pęknięcie. Wówczas przyrost odkształcenia zostaje zatrzymany i obserwuje się relaksację obciążenia w czasie wynikającą z propagacji pęknięcia. Krytyczną operacją w trakcie pomiaru jest zatrzymanie odkształcenia dokładnie w momencie ruszenia pęknięcia. Dla spełnienia tego warunku stosuje się detektor emisji akustycznej EA podłączony do próbki PS. Z chwilą ruszenia pęknięcia pojawia się sygnał EA co umożliwia natychmiastowe

zatrzymanie odkształcenia próbki PS. Zanik EA świadczy o tym, że pęknięcie zostało zatrzymane /osiągnięto/ nowy stan równowagi, co umożliwi powtórzenie całego procesu nowa. Jeżeli znane jest przemieszczenie y w miejscu przyłożenia siły F to dla próbek PS istnieje zależność

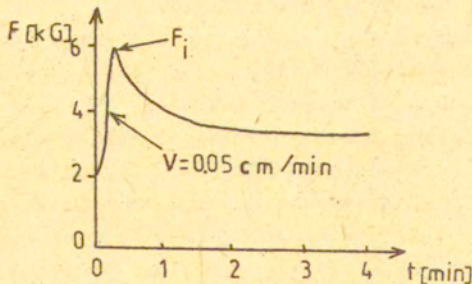
$$y = F(Ba + C) \quad /29/$$

gdzie B, C stałe, a - długość pęknięcia przy ugięciu y . Po zróżniczkowaniu po czasie /29/ i skorzystaniu w chwili zatrzymania przyrostu siły z zależności $\frac{dy}{dt} = 0$, otrzymujemy wzór na prędkość mikropęknięcia w postaci

$$V = - \frac{F_1}{F^2} \left(a_1 + \frac{C}{B} \right) \frac{dF}{dt} \quad /30/$$

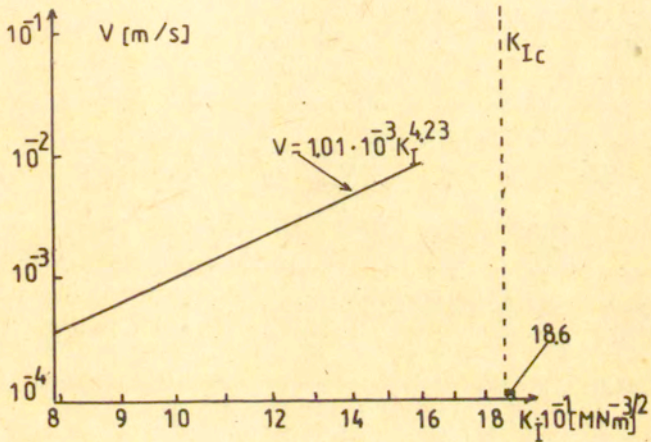
gdzie: F_1 - obciążenie początkowe, a_1 - początkowa długość pęknięcia..

Dla określenia V potrzebna jest znajomość a_1 oraz wielkość stosunku $\frac{C}{B}$. Wielkości te wyznacza się doświadczalnie wprowadzając przy małych prędkościach przyrostu odkształcenia rzędu $0,0005 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ mikropęknięcie, którego długość obserwuje się pod mikroskopem. Prędkość V rozprzestrzeniania mikropęknięcia wyznacza się z krzywej relaksacji Rys.30 wg wzoru /30/



Rys. 30. Wykres relaksacji obciążenia w funkcji czasu.

Zależność przykładową $V = f(K_I)$ dla porcelany elektrotechnicznej podano na rys. 31. Zagadnienie wyznaczenia minimalnego czasu do zniszczenia z wzorów /26/ i /27/ przy znajomości wartości A , n i K_{Ic} sprowadza do określenia wartości K_{Ii} . Rozwiązuje się to przez zastosowanie badania przeciążeniowego. Badanie przeciążeniowe polega na przyłożeniu do badanego wyrobu krótkotrwałego naprężenia σ_p większego od naprężenia eksploatacyjnego σ_a .



Rys. 31. Zależność prędkości pęknięcia od K_I dla próbek wyciętych z izolatora długopniowego typu VKLF-75/16 [24]

Naprężenie σ_p nie powinno wywołać wydłużenia szczeliny a , co można stwierdzić przy pomocy emisji akustycznej. Zachodzi wówczas

$$K_{Ic} > K_{Ip} = \sigma_p Y \sqrt{a_1} \quad /31/$$

oraz

$$K_{Ii} = \sigma_a Y \sqrt{a_1} \quad /32/$$

Stąd otrzymujemy

$$K_{Ii} < \frac{\sigma_a}{\sigma_p} K_{Ic} \quad /33/$$

Po wstawieniu do wzorów /26/ i /27/ otrzymujemy odpowiednio dla /26/

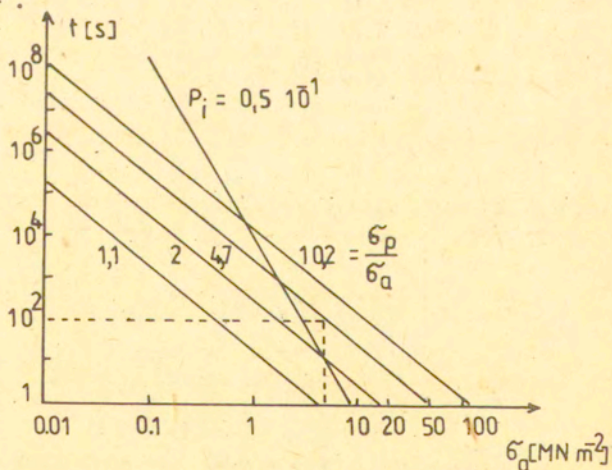
$$t_{\min} \geq \frac{2 \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_a} \right)^{n-2}}{A_1 (n-2) Y^2 K_{Ic}^{n-2} \sigma_a^2} \quad /34/$$

dla /27/

$$t_{\min} \geq \frac{2}{A_2 Y^2 n \sigma_a^2 \left[\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_p} K_{Ic} + \frac{1}{n} \right) \exp\left(-n \frac{\sigma_a}{\sigma_p} K_{Ic}\right) - \left(K_{Ic} + \frac{1}{n} \right) \exp\left(-n K_{Ic}\right) \right]^{-1}} \quad /35/$$

Zależność $\log t_{\min}$ od $\log \sigma_a$ daje szereg prostych równoległych odpowiadających różnym wartościom przeciężenia $\frac{\sigma_p}{\sigma_a}$.

Na rys.32 przedstawiono zależność logarytmu minimalnego czasu życia od logarytmu naprężenia pracy σ_a wg /34/ dla różnych przeciężeń $\frac{\sigma_p}{\sigma_a}$.

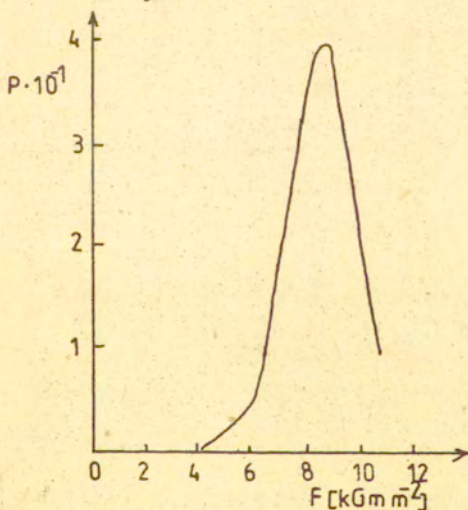


Rys. 32. Zależność minimalnego czasu życia od naprężenia pracy σ_a dla różnych przeciężeń $\frac{\sigma_p}{\sigma_a}$ dla izolatora jak na rys. 31 [24]

Interesującym dla praktyki zagadnieniem jest prawdopodobieństwo z jakim może ulec uszkodzeniu badany izolator w wyznaczonym minimalnym czasie pracy. Inaczej mówiąc jest to wyznaczenie liczby izolatorów rozpatrywanej populacji, które ulegną awarii w wyznaczonym czasie. Uzyskuje się to przez połączenie czasu do zniszczenia t_{\min} ze statystycznym rozkładem wytrzymałości dla danego materiału. Dla materiałów ceramicznych rozkład prawdopodobieństwa zniszczenia jest określony rozkładem Weibulla. Rozkład prawdopodobieństwa wg Weibulla można zapisać w postaci

$$P_i = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma_i^m}{\sigma_0^m}\right) \quad /36/$$

gdzie P_i - prawdopodobieństwo zniszczenia dla danego naprężenia σ_0 i m - stałe rozkładu. Dla wyznaczenia rozkładu prawdopodobieństwa naprężeń niszczących wykonano próby niszczące na 100 próbkach masy porcelanowej z serii badanych izolatorów. Uzyskaną krzywą rozkładu gęstości prawdopodobieństwa zniszczenia przedstawiono na rys. 33.

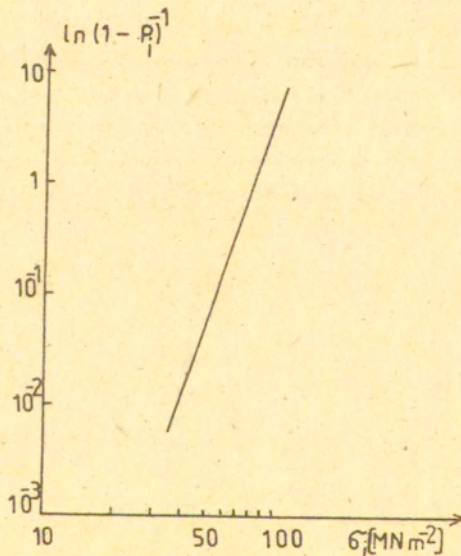


Rys. 33. Wyznaczony eksperymentalnie rozkład gęstości prawdopodobieństwa zniszczenia próbek porcelanowych przy rozciąganiu.

Stwierdzono, iż uzyskany rozkład prawdopodobieństwa zniszczenia jest rozkładem Weibulla. Doświadczalny rozkład prawdopodobieństwa zniszczenia P_i dla próbek jak na rys. 33 przedstawiono na rys. 34 we współrzędnych $\ln \ln \frac{1}{1-P_i}$, $\ln \sigma_i$. We współrzędnych tych zależność Weibulla /36/ wyraża się następująco

$$\ln \ln \frac{1}{1-P_i} = m \ln \sigma_i + I \quad /37/$$

gdzie $I = -m \ln \sigma_0$



Rys. 34. Statystyczny rozkład wytrzymałości na rozciąganie dla porcelany elektrotechnicznej [25]

Współczynnik rozkładu Weibulla na rys. 34 obliczono numerycznie i wynoszą one $m = 9,42$ a $\sigma_0 = 81,28$. Współczynnik korelacji w tych obliczeniach wynosił $r = 0,99$. Wzór na minimalny "czas życia" materiału nie uwzględnia prawdopodobieństwa zniszczenia. Dla celów praktycznych konieczna jest znajomość prawdopodobień-

stwa z jakim badana partia izolatorów po czasie t ulegnie uszkodzeniu. W celu powiązania czasu do zniszczenia ze statystycznym rozkładem wytrzymałości należy znaleźć zależność pomiędzy wytrzymałością w chwili początkowej σ_i a wytrzymałością po czasie t , odpowiadającą krytycznemu naprężeniu σ_a . Posługując się równaniami /19/ i /22/ po przekształceniach otrzymujemy zależność na czas do zniszczenia uzależnioną od naprężenia krytycznego przy szybkim zniszczeniu σ_i w postaci:

$$t = \frac{2 \sigma_i^{n-2}}{n-2 AY^2 \sigma_a^n K_{Ic}^{n-2}} \quad /38/$$

Uwzględniając, że σ_i podlega rozkładowi Weibulla wprowadzamy do równania /38/ $\ln \sigma_i$ określony wzorem

$$\ln \sigma_i = \frac{\ln \ln(1-P_i)^{-1} - I}{m} \quad /39/$$

i otrzymujemy

$$\log t = \frac{n-2}{m} \log \ln\left(\frac{1}{1-P_i}\right) - \frac{I}{m} \log e - n \log \sigma_a + \log \frac{2}{(n-2) AY^2 K_{Ic}^{n-2}} \quad /40/$$

Zależność /40/ ma postać funkcji liniowej o postaci:

$$\log t = -n \log \sigma_a + f(P_i) \quad /41/$$

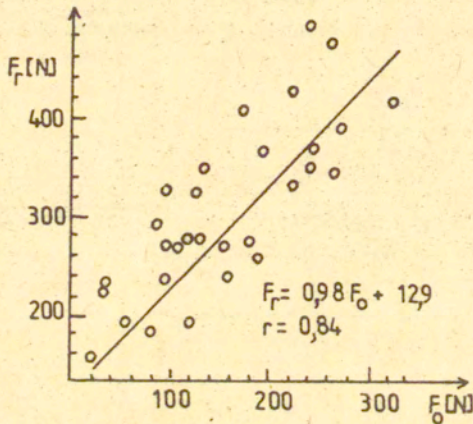
Stąd zależność tę można nanieść na wykres minimalnego czasu życia /rys.32/.

Metoda EA jest wykorzystywana również do oceny siły niszczącej materiał kruchy. W rozważanym przypadku kolerowano siłę niszczącą F_R z wartością siły obciążającej F_O , przy której pojawił się pierwszy sygnał EA. Stwierdzono, że zależność ta ma charakter liniowy w postaci:

$$F_R = a F_O + b \quad /42/$$

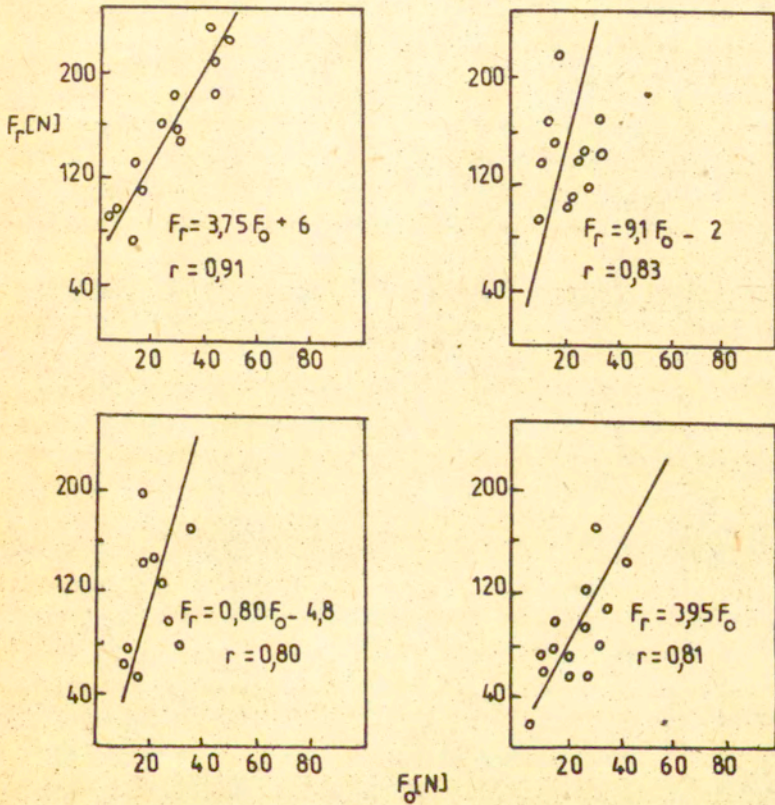
gdzie a , b stałe zależne od rodzaju materiału i warunków obciążenia.

W kraju wykonano tą metodą badania na złączach ceramika-metal [21], materiałach budowlanych i ogniotrwałych [26]. Na rysunkach 35 i 36 przedstawiono wyniki tych badań



Rys. 35. Zależność F_r od F_o dla ogniotrwałej ceramiki magnezowej [26]

Zależność /42/ pozwala na opracowanie nieniszczącej metody oceny wytrzymałości mechanicznej wyrobów ceramicznych. Metoda ta znalazła już zastosowanie w Związku Radzieckim [27] i Szwecji [28] przy badaniu izolatorów wysokonapięciowych.



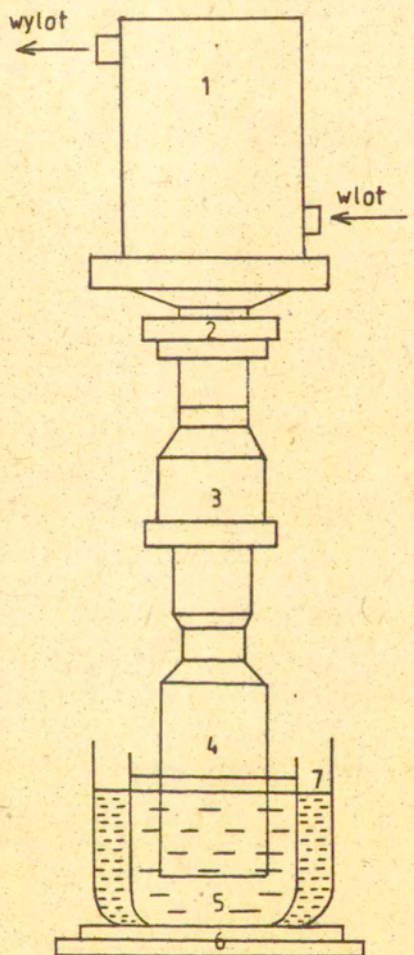
Rys. 36. Zależność F_r od F_o dla próbek wykonanych z różnych zaczynów cementowych [26]

4. Akustyka w preparatyce materiałów stosowanych w technologii

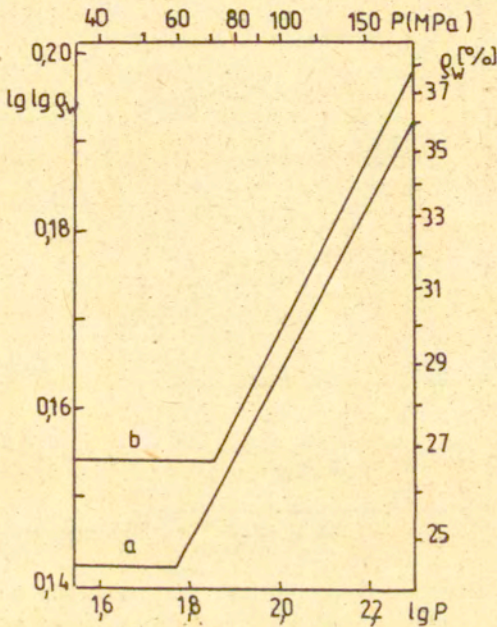
W technologii ceramicznej podstawowymi materiałami są proszki. Jak przedstawiono w rozdziale 2 mają one na ogół złożoną mikrostrukturę. Celem technologii jest preparatyka proszków składających się z indywidualnych krystalitów, ponieważ proszek taki pozwala na łatwe zagęszczenie zarówno w procesie prasowania, jak również sporządzania zawiesin, gęstw i mas plastycznych w omówionych powyżej technikach formowania. Ponieważ większość proszków otrzymuje się poprzez rozkład termiczny soli lub wodorotlenków mają one charakterystyczną, również w proszkach otrzymywanych metodami strącania, aglomerację przestrzenną, w której krystality pozostają luźno upakowane wewnątrz pseudomorfoz po kryształach macierzystych. Jak to wykazał Haberko [29] istnieją dwie populacje porów wewnątrz aglomeratowych i międzyaglomeratowych. W obydwu przypadkach prasowanie proszków powoduje zachowanie tej niekorzystnej mikrostruktury w wypraskach co z kolei jest źródłem defektów w tworzywie. Dlatego technologia ceramiczna dąży do usunięcia stanu niekorzystnej aglomeracji proszku głównie poprzez długotrwałą /po kilkadziesiąt godzin/ mielenie proszku. Proces ten jest bardzo energochłonny i nieefektywny. W ostatnich latach podjęto próby wykorzystania energii pola akustycznego do dwu podstawowych operacji technologicznych: deaglomeracja proszku i ujednorodnienia mieszanin proszkowych.

Badania tego rodzaju zostały podjęte przez IPPT PAN przy współpracy z Instytutem Inżynierii Materiałowej AGH oraz Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Energię pola akustycznego wprowadzono do zawiesin proszków w wodzie przy pomocy zestawu falowodowego w sposób podany na rys. 37. Źródłem fali ultradźwiękowej był przetwornik magnetostrykcyjny o częstotliwości 20KHz i mocy 1,7kW. Stosowane amplitudy drgań końca falowodu wynosiły 10,30 μm . W pierwszym etapie poddawano deaglomeracji proszki stabilizowanego tlenku cyrkonu preparowanego w AGH i poszukiwano wpływu pola ultradźwiękowego na gęstość spieków po wypaleniu. Generalnie można stwierdzić, że największy wpływ pola ultradźwiękowego uzyskuje się na proszkach o słabych

kontaktach pomiędzy krystalitami /niskie temperatury kalcynacji/
Na rys. 38 przedstawiono gęstości względne wyprasek w funkcji
log. ciśnienia prasowania.

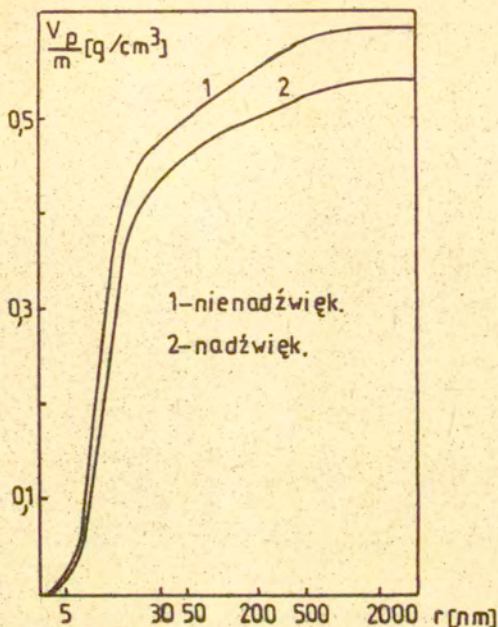


Rys. 37. Roboczy zestaw falowodowy [30]: 1 - przetwornik magnetostrykcyjny chłodzony wodą, 2 - sonda pomiarowa, 3- transformator amplitudowy, 4 - falowód, 5 - zawieszina, 6 - podstawa, 7 - płaszcz wodny.



Rys. 38. Charakterystyka prasowania proszków: a - nienadźwiękowanego, b - nadźwiękowanego [31]

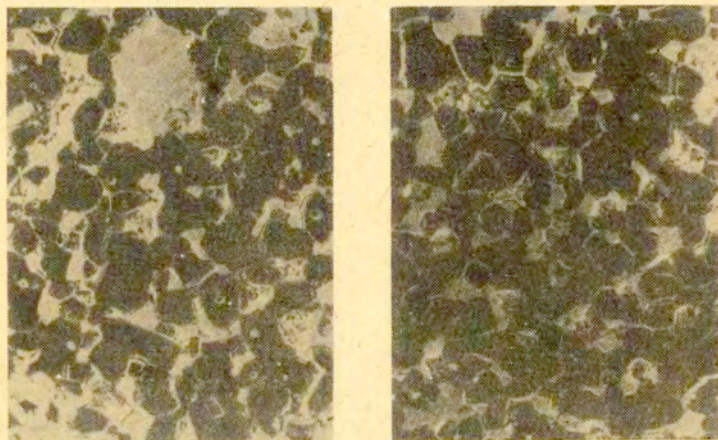
Jak widać różnice te są istotne w zakresie niskich ciśnień prasowania, a więc tam gdzie odgrywają rolę wytrzymałości mechaniczne kontaktów pomiędzy krystalitami. Dalszą informację o wpływie pola ultradźwiękowego daje zbadana zależność rozkładu wielkości porów w wypraskach przedstawiona na rys.39. Jak widać na rysunku energia fali ultradźwiękowej prowadzi do osłabienia wytrzymałości mechanicznej kontaktów między krystalitami i w rezultacie w wyniku prasowania proszku zmniejsza się porowatość wewnątrzagregatowa. Prowadzi to z kolei do lepszego spieknięcia proszku tj. większego zagęszczania tworzywa. Dalsze badania



Rys. 39. Rozkład wielkości porów w wypraskach z proszków prażonych w temperaturze 873 K przez 30min. Ciśnienie prasowania 68,6 MPa [31]

prowadzono nad ujednorodnianiem mieszaniny proszków Al_2O_3 i ZrO_2 dla otrzymania tworzyw o wysokiej odporności na pękanie. W tabelicy 4 przedstawiono zestawienie różnych własności tworzyw będących mieszaninami Al_2O_3 i 10% oraz 20% dodatku ZrO_2 poddawanych i nie poddawanych działaniu pola ultradźwiękowego. Za najistotniejszy efekt wpływu pola ultradźwiękowego należy uznać wzrost udziału fazy tetragonalnej w tworzywie nadźwiękowanym co odbija się na wzroście odporności na pękanie K_{Ic} . Generalnie, dla wszystkich mierzonych własności obserwuje się zmniejszenie wartości mierzonych odchyłek standardowych w porównaniu do próbek nie poddawanych działaniu ultradźwięków. Świadczy to o zwiększonej jednorodności własności tworzywa. Jakościowym przedstawieniem tego faktu może być rys. 40 przedstawiający

mikrostrukturę tworzywa korundowego z dodatkiem 20% ZrO_2 nadźwiękowanego i nienadźwiękowanego.



a)

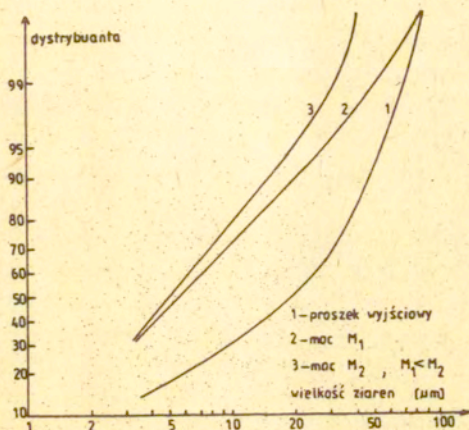
b)

Rys. 40. Mikrostruktura zglądu próbki $Al_2O_3 + 20\% ZrO_2$:
a - nienadźwiękowana, b - nadźwiękowana [32]

Dla czystego tlenku glinu badano wpływ pola ultradźwiękowego na krzywą ziarnową. Na rys. 41 przedstawiono dystrybuantę proszku w funkcji wielkości ziaren.

Z przedstawionych danych wynika, że proszek wyjściowy składa się z dwu populacji wielkości ziaren /dwa maksima rozkładu/. Zastosowanie pola ultradźwiękowego doprowadza do jednorodnego rozkładu wielkości ziaren.

W preparatyce technologicznej proszków stosowanych do wytwarzania materiałów ceramicznych metody akustyczne znajdują również zastosowanie. Przedstawione przykłady wykazały przekonująco wpływ pola akustycznego na deaglomerację i ujednorodnienie mieszanin proszkowych co prowadzi do poprawy istotnych własności mechanicznych tworzywa ceramicznego.



Rys. 41. Rozkład wielkości ziaren proszku tlenku glinu stosowanego do produkcji świec zapłonowych poddanego działaniu pola akustycznego.

5. Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej pracy metody akustyczne można generalnie podzielić na trzy grupy. W pierwszej grupie metod pole akustyczne jest wprowadzone do materiału z zewnątrz i z modyfikacji tego pola obecnością badanego materiału wyciągane są wnioski o jego parametrach fizycznych. W drugiej grupie metod wprowadzana z zewnątrz energia pola akustycznego modyfikuje ważne z technologicznego punktu widzenia własności materiału, co przedstawiono na przykładzie deaglomeracji proszków. Trzecia grupa metod obejmuje analizę efektów akustycznych generowanych w materiale pod działaniem naprężeń mechanicznych przykładanych z zewnątrz. Zjawiska te objęto wspólną nazwą emisji akustycznej.

Akustyczne metody wykorzystujące zmianę prędkości fali akustycznej przez materiał pozwalają na ocenę stopnia niejednorodności o różnym charakterze. W pracy wykazano, iż metody pomiaru prędkości rozchodzenia się podłużnych fal ultradźwiękowych szczególnie dobrze nadają się do pomiaru porowatości wraz z jej parametrami oraz stałych sprężystych materiału. Znalezione zależności pomiędzy prędkością rozchodzenia się fal ultradźwiękowych a porowatością pozwalają na wyznaczenie tych własności materiału, które uwarunkowane są przez porowatość jak np. wytrzymałość dielektryczna. Pomiar tłumienia są wykorzystywane do wykrywania obszarów zdefektowanych o znacznym zagęszczeniu mikropęknięć. Zależność wytrzymałości mechanicznej od modułu sprężystości Younga pozwala przez pomiar prędkości ultradźwiękowej fali podłużnej na ocenę wytrzymałości mechanicznej materiału.

W badaniach wpływu energii pola akustycznego na materiał wykazano, że fala akustyczna umożliwia rozbicie aglomeratów proszku w istotny sposób poprawiając zdolność tego proszku do zagęszczania i późniejszego spiekania. Proszki, których zawiesina poddawana była działaniu pola akustycznego wykazywały jednorodny rozkład wielkości ziaren, a ceramika wytworzona z tych proszków miała przekonywująco wyższe własności mechaniczne w porównaniu do tworzywa otrzymanego z proszków nie poddawanych działaniu silnego pola akustycznego.

Obszerną grupę zastosowań reprezentują metody trzeciej grupy związane z analizą defektów akustycznych generujących się w materiale pod działaniem sił zewnętrznych. W pracy wykazano, że emisja akustyczna pełni kluczową rolę w obserwacji dynamiki pęknięć podkrytycznych, a więc umożliwia wyznaczenie zależności prędkości wzrostu pęknięć podkrytycznych w funkcji współczynnika intensywności naprężenia zasadniczej dla prognozowania trwałości materiału ceramicznego pod obciążeniem. Ta grupa metod akustycznych umożliwiła analizę procesów zmęczenia statycznego w materiale ceramicznym związanych z rozwojem pęknięć podkrytycznych.

Wykrycie zależności pomiędzy naprężeniem niszczącym a naprężeniem, przy którym pojawiają się pierwsze sygnały EA pozwala na wprowadzenie prostej nieniszczącej metody oceny wytrzymałości mechanicznej wyrobów ceramicznych.

Literatura

1. Z.Świącki, Inżynieria materiałowa w ceramice, Sesja odczytowa Inżynieria Materiałowa, tom I, str 277-293, Wrocław 1975/76
2. J.Ranachowski, V.Hermański, Album of Electrical Porcelain Structures, Instytut Elektrotechniki, Warszawa, 1972
3. D.P.H.Hasselman, R.M.Fulrath, Proposed Fracture Theory of a Dispersion, Strengthened Matrix, Journ. Amer. Ceram Soc. 49, 68, 1966
4. Z.Świącki, Z.Guzek, J.Michalski, Modyfikacja parametrów fizykochemicznych i reologicznych wytwarzania ceramiki tlenkowej, Raport Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Nr 110, 1976
5. J.Ranachowski, Badanie rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w ośrodkach niejednorodnych, praca doktorska, Instytut Elektrotechniki, Warszawa 1963
6. J.Ranachowski, Z.Świącki, T.Łaś, Ceramika w technice wysokich napięć, PWN, Warszawa 1970
7. J.Ranachowski, Z.Świącki, Perspektywy rozwoju elektroceramiki w Polsce, Szkło i Ceramika, 4, str 106-113, 1968
8. Z.Librant, M.Pawłowska, Sprawozdanie Inst. Technologii Materiałów Elektronicznych, Nr 13/820001/81, nie publikowane
9. F.F.Lange, D.I.Dawis, I.A.Aksay, Processing - Related Fracture Originis, III, Differential Sintering of ZrO_2 Agglomerates in Al_2O_3/ZrO_2 Composite, J.Am.Ceram.Soc. 66(6), 407-408, 1983
10. S.Gęsiorek, Makroskopowe przejawy procesu zagęszczania i scalania proszków ferrytowych przez prasowanie i spiekanie, Zeszyty Nauk. AGH Ceramika, z. 4o, 1979
11. R.W.Rice, S.W.Freiman, Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics II, A Model for Noncubic Materials, J.Amer.Ceram.Soc., 64(6) 350-354, 1981

12. I. Malecki, Spatial source method, Arch. Electrotech. 5, 4, 1956
13. J.Ranachowski, Propagation of ultrasonic waves in porous ceramics, Ultrasonics, September 1975
14. W.Kreher, J.Ranachowski F.Rejmund, Ultrasonic waves in porous ceramics with non-spherical holes, Ultrasonics, March 1977
15. I.J.Mackenzie, The elastic constants of a solid containing spherical holes, Proc. Phys. Soc. B63, 2, 1950
16. B.D.Eshelby, Proc. Roy. Soc., A241, 376, 1957
17. J.Ranachowski, Acta Ceramica, Szkło i Ceramika, 29(11), 293-296, 1978
18. E.M. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am., 37, 711, 1965
19. I.M.Lifshitz, G.D. Parkhomowski, J.Exp. Theoret. Phys. /USRR/ 20, 175, 1950
20. A.G.Evans. B.R.Pitman, L.Ahlberg, J. Appl. Phys., v.49, 5, 2669, 1978
21. J.Ranachowski, W.Mikiel, F.Rejmund, Z.Librant, Akustyczne metody badania własności tworzyw elektroceramicznych, Mat. Konf. Elektryczne i akustyczne metody badań materiałów, Jabłonna 1981
22. E.Ryll-Nardzewska et al., Badania własności mechanicznych materiałów o zmiennej strukturze, Sprawozdanie IPPT PAN, Warszawa 1978
23. A.G.Evans, T.G.Langdom, Structural Ceramics w: Progress in Mat. Sci. vol. 21 str 171-441, pod red. B.Chalmers, J.W.Christian, T.N.Massalski, Pergamon Press, 1976
24. M.Boniecki, Z.Librant, Ocena własności mechanicznych porcelany elektrotechnicznej metodą emisji akustycznej, Sprawozdanie ITME nr 13/820051/83 /nie publikowane/
25. J.Ranachowski, F.Rejmund, Próba oceny "czasu życia" ceramiki izolatorowej, Mat. Konf. Elektryczne i akustyczne metody badań materiałów, Jabłonna 1983, w druku

26. E.Sadowska-Boczar et al., Application of acoustic emission to investigate the mechanical strength of ceramic materials, Science of Ceramics, vol. 12, Saint-Vincent, Italy 1983
27. J.Ł.Aronsztam et al., Opredielenie mechaniczeskoj procznosti farforowych izolatorów po charakteristikam akusticzeskoj emisji, Elektrichestwo, 5, 1982
28. L.Persson, Acoustic emission and ultrasonic testing of high-voltage insulators, Science of Ceramics, vol. 12, Saint-Vincent, Italy 1983
29. K.Haberko, Preparatyka i właściwości mikroproszków dwutlenku cyrkonu, Zeszyty Naukowe AGH - Ceramika, z. 47, Kraków 1983
30. Z.Toczyński et al., Badanie wpływu energii ultradźwiękowej na mikrostrukturę i spiekalność proszków ceramicznych, Sprawozdanie IPPT-PAN, Warszawa 1984, /nie opublikowane/
31. J.Brzezińska, K.Haberko, Przygotowanie proszków ceramicznych i zbadanie ich spiekalności pod działaniem ultradźwięków dużej mocy, Sprawozdanie Inst. Inż. Mater. AGH, Kraków 1982 /nie opublikowane/
32. K.Haberko, W.Pyda, Badanie wpływu energii ultradźwiękowej na własności proszków ceramicznych, Sprawozdanie Inst. Inż. Mater. AGH, Kraków 1983 /nie opublikowane/