

Rola fazy mulitowej w podwyższeniu odporności elektroporcelan na procesy starzeniowe

Streszczenie. W pracy przedstawiono badania wpływu fazy mulitowej na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną elektroporcelan rodzaju C 110, C 112, C 120 oraz C 130. Rozpatrywana była sumaryczna zawartość fazy mulitowej, wielkość i rozłożenie jej wydzielań oraz niezaglomerowanych kryształów w osnowie szklistej. W badaniach wykorzystano metodę mechanoakustyczną, techniki mikroskopowe (MO i SEM) oraz metodę ultradźwiękową. Przedstawiono rolę fazy mulitowej w podwyższeniu odporności na procesy starzeniowe porcelany elektrotechnicznej różnego rodzaju.

Abstract. The paper presents the research of the influence of the mullite phase on the short- and long-term mechanical strength of the electrotechnical porcelain of different types (C 110, C 112, C 120 and C 130). The total mullite phase content, size and distribution of precipitates and dispersed single crystals in the glassy matrix were considered. During investigation mechanoacoustic and microscopic techniques as well as ultrasonic testing were used. The role of the mullite phase in the increase of resistance to aging processes of electrical porcelain of various types was described. (Influence of the mullite phase on the increase of resistance to aging processes of different types of electrotechnical porcelain).

Słowa kluczowe: porcelana elektrotechniczna, degradacja tworzyw porcelanowych, emisja akustyczna, badania mikroskopowe.

Keywords: electrotechnical porcelain, porcelain degradation, acoustic emission, microscopic analysis.

Wstęp

Prowadzone od XIX wieku badania wytrzymałości mechanicznej tworzyw porcelanowych doprowadziły do wyróżnienia kilku najważniejszych hipotez dotyczących możliwości podwyższenia właściwości mechanicznych materiału. Niezależnie od wad, które mają bardzo istotny wpływ na wytrzymałość, wyróżnia się trzy zasadnicze teorie. Opisują one zależność właściwości mechanicznych porcelany od budowy fazowej czerepu [1, 2]. Pierwsza teoria – mulitowa jest tematem niniejszej pracy. Teoria strukturalnych naprężeń ściskających w matrycy (*prestressing effect*) na granicach ziaren kwarcu, wywołuje poważne kontrowersje i może odnosić się jedynie do tworzyw krzemionkowych. W przypadku materiałów wysokoglinowych udokumentowano niekorzystny wpływ fazy kwarcowej na wytrzymałość materiału [3]. Trzecia teoria – dyspersyjnego wzmocnienia tworzywa, jako kompozytu ziarnistego, jest powszechnie uznawana. Jako wzmocnienia używa się drobnodziarnistego korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Teoria mulitowa, zaproponowana ponad sto lat temu, wskazuje na związek wytrzymałości mechanicznej porcelany i zawartości igłowego mulitu w czerepie. Muilt – glinokrzemian glinu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) odznacza się dobrą wytrzymałością mechaniczną i elektryczną, korzystnymi właściwościami chemicznymi oraz odpornością na szoki termiczne. Dowodzone, że wraz ze wzrostem ilości tej fazy rośnie też wytrzymałość. Efektywność działania mulitu obniża jednak naturalna skłonność jego kryształów do rozrostu i aglomeracji. Z literatury znanych jest szereg prac potwierdzających słuszność teorii mulitowej. Jednocześnie jednak autorzy wielu innych prac nie stwierdzali wzrostu wytrzymałości tworzywa z rosnącą zawartością fazy mulitowej [2]. Ponadto dowodzone, że istotniejszy wpływ od ilości mulitu mają parametry mikrostruktury – ilość, rozłożenie oraz statystyczny rozkład wielkości ziaren i wydzielań (skupisk) poszczególnych składników czerepu [4].

Kontrowersje dotyczące mulitowej teorii wzmocnienia porcelany wynikać mogą ze stopnia rozproszenia oraz rozmiaru wydzielań mulitu w czerepie. Autorzy publikacji najczęściej nie dokonywali pogłębionej analizy. Wiadomo jednak, że inaczej działają pojedyncze igłowe kryształy,

mniej lub bardziej równomiernie rozłożone w szklistej matrycy, a inaczej wydzielenia fazy mulitowej, o zróżnicowanej przy tym wielkości. Dodać też należy, że przedmiotem niemal wszystkich badań było tworzywo kwarcowe (C 110), jakkolwiek o różnym składzie surowcowym, technologii oraz budowie fazowej.

Wydzielenia mulitu stanowią typowy składnik wszystkich tworzyw porcelanowych. W materiale kwarcowym (C 110) stanowią z zasady około 20% objętości czerepu. W tworzywach krystalitowych (C 112) ilość mulitu w formie wydzielań zmienia się od 25 do 35%. W przypadku typowych materiałów wysokoglinowych rodzaju C 120 zawartość ta jest podobna – najczęściej w granicach 30 ÷ 35%. Nowoczesne, wzmocnione materiały tego rodzaju posiadają ilość mulitu w formie wydzielań zmniejszoną do około 25%. Podobnie jest w przypadku tworzyw wysokoglinowych o dużej wytrzymałości rodzaju C 130. Podkreślić należy, że obok mulitu w postaci wydzielań, występują również, rozproszone w szklistej osnowie, niezaglomerowane igłowe kryształy. Stanowią one dodatkowe, włókniste wzmocnienie czerepu. Rólę ich porównać można do zbrojenia w żelazobetonie. Dzieje się tak jednak jedynie w przypadku nowoczesnych tworzyw rodzaju C 120, a szczególnie w materiałach rodzaju C 130, gdzie mogą stanowić nawet do 10%. W porcelanach kwarcowych i krystalitowych ilość rozproszonych kryształów mulitu jest zbyt niska by mogły one efektywnie wzmocnić matrycę. W typowych materiałach wysokoglinowych rodzaju C 120, jest ich już wyraźnie więcej (kilka procent), jednak najczęściej nie mają istotniejszego wpływu na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną osnowy.

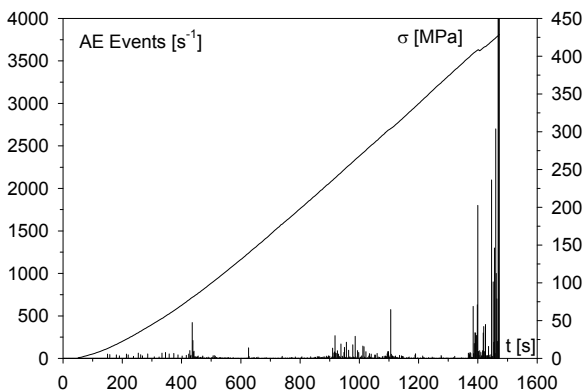
Metody badań

Opis wpływu fazy mulitowej na wytrzymałość możliwy był dzięki wykonaniu kompleksowych badań procesów degradacji struktury tworzyw porcelanowych różnego rodzaju. Badania prowadzone były metodą mechanoakustyczną, z wykorzystaniem mikroskopii optycznej i elektronowej oraz pomocniczo – techniki ultradźwiękowej. Podstawy mechanoakustycznej metody badań degradacji materiałów prezentowane były na konferencji NIWE 2009 [5]. Badania polegały na

przykładaniu do próbek obciążenia, z jednoczesną rejestracją parametrów emisji akustycznej (EA). Dla rozpoznania i udokumentowania efektów degradacji struktury, proces działania obciążeń ściskających zatrzymywano przy różnych wartościach naprężeń, a próbki poddawano badaniom mikroskopowym. W ten sposób możliwe było ustalenie etapów degradacji i procesów niszczenia poszczególnych faz w strukturze czerepu badanych tworzyw. Wykorzystując powolny, quasi-statyczny przyrost naprężenia ściskającego, uzyskano w znacznym stopniu, w relatywnie krótkotrwałej próbie laboratoryjnej, odzwierciedlenie długotrwałych procesów degradacji struktury. Wykazano, że podobna kolejność głównych efektów niszczenia struktury tworzyw porcelanowych zachodzi podczas wieloletniej eksploatacji izolatorów, w wyniku procesów starzeniowych. Odniesienie dla badań mechanoakustycznych stanowiły wyniki wieloletnich badań tworzyw po długotrwałej eksploatacji [6-8].

Badania tworzyw krzemionkowych i wysokoglinowych rodzaju C 120

Jak wspomniano, w przypadku tworzyw krzemionkowych (C 110 i C 112) oraz typowych porcelan wysokoglinowych rodzaju C 120, faza mulitowa występuje niemal wyłącznie w postaci wydzielań. Wobec braku lub bardzo niskiej zawartości fazy korundowej, mulit pozostaje najmocniejszym składnikiem czerepu. Osnowa szklista, zawierająca jedynie niewielką ilość rozproszonych kryształów mulitu, jest wyraźnie słabsza niż wydzielenia mulitu. Znajduje to odbicie w mechanizmie degradacji tych materiałów. Na rysunku 1 przedstawiono przykładową charakterystykę mechanoakustyczną próbki typowego krajowego tworzywa wysokoglinowego rodzaju C 120. Podobny charakter wykazują charakterystyki uzyskane dla tworzyw C 110 i C 112, jakkolwiek próbki posiadają niższą wytrzymałość.



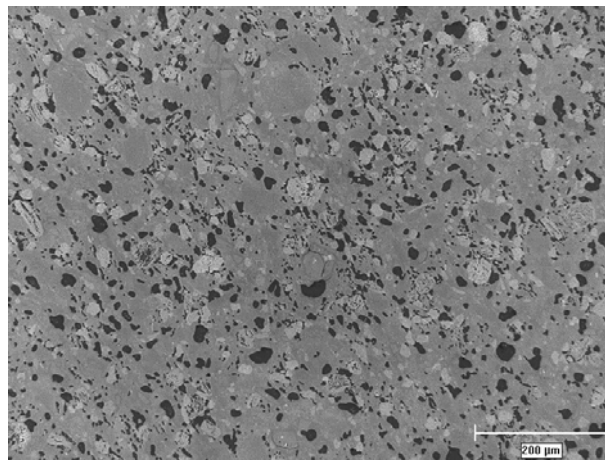
Rys.1. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki typowego krajowego tworzywa rodzaju C 120 o wytrzymałości na ściskanie 429 MPa

Analiza charakterystyk mechanoakustycznych różnych tworzyw wykazała, że proces degradacji struktury przebiega wyraźnie trój etapowo. Kolejne etapy niszczenia struktury określa się jako wstępny, podkrytyczny i krytyczny [7, 8].

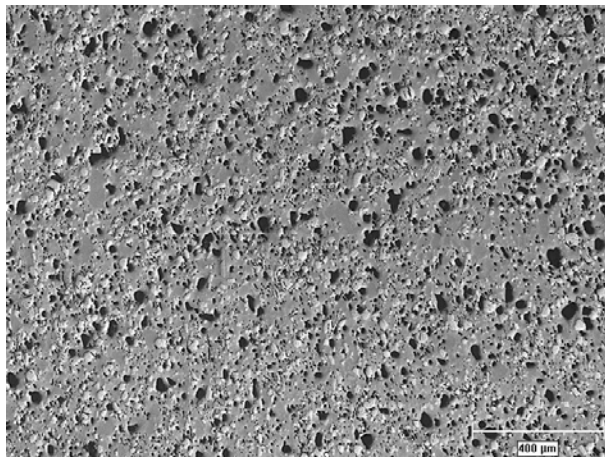
Wstępnemu etapowi degradacji odpowiadają słabe najczęściej sygnały, które pochodzą od mikropęknięć o niskiej energii inicjacji. Ich powstawanie i wzrost są konsekwencją relaksacji naprężeń, głównie w skali mikro, wprowadzanych do czerepu w wyniku operacji technologicznych. Dotyczy to zwłaszcza granic międzyfazowych. Rejestrowane sygnały etapu wstępnego odpowiadają niemal wyłącznie degradacji fazy kwarcowej. Stwierdzono, że bardziej wytrzymałe są większe ziarna, niż małe – o wielkości kilku- kilkunastu mikrometrów. W przypadku tworzyw wysokoglinowych i krystalobalitowych

łatwiej rozwijają się obrzeżne pęknięcia ziaren kwarcu, niż wewnętrzne – które powstają w drugiej kolejności. W bogatszych w fazę szklistą tworzywach kwarcowych zależność ta jest bardziej złożona. Niemniej, w przypadku ziaren większych dominują pęknięcia wewnętrzne, dla mniejszych – obrzeżne. Faza mulitowa pozostaje bez jakichkolwiek uszkodzeń. W konsekwencji wstępnego etapu degradacji – w szerokim zakresie naprężeń – ulega niemal wyłącznie faza kwarcowa [7, 8]. Łatwiej pękają przy tym, zwłaszcza na granicach, mniejsze ziarna. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono obrazy tworzyw C 110 i C 120 pni izolatorów po wieloletniej eksploatacji. Materiał wykazuje zaawansowany podkrytyczny etap degradacji.

Długotrwały etap podkrytyczny odznacza się ogólnie niskim poziomem aktywności akustycznej. Analiza mikroskopowa zglądów wielu próbek dowiodła, że dalszej degradacji – w szerokim zakresie naprężeń – ulega niemal wyłącznie faza kwarcowa [7, 8]. Łatwiej pękają przy tym, zwłaszcza na granicach, mniejsze ziarna. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono obrazy tworzyw C 110 i C 120 pni izolatorów po wieloletniej eksploatacji. Materiał wykazuje zaawansowany podkrytyczny etap degradacji.



Rys.2. Struktura tworzywa C 110 pnia stojącego izolatora liniowego SN z 1981 roku, w powiększeniu 100 razy. Widoczne jest silne spękanie pozostałych w czerepie jasnych ziaren kwarcu. Wykruszeniu uległa prawie połowa fazy kwarcowej. Brak jest jakichkolwiek uszkodzeń fazy mulitowej



Rys.3. Obraz tworzywa C 120 pnia izolatora liniowego WN z 1974 roku, w powiększeniu 50 razy. Widoczne są zaawansowane procesy starzeniowe. Ponad 1/3 ziaren kwarcu uległa wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu. W ich sąsiedztwie występują liczne drobne pęknięcia matrycy

Dopiero pod koniec etapu podkrytycznego pojawiają się silniejsze sygnały EA. Jak wykazały badania, dochodzi wówczas do powiększania się pęknięć, które zainicjowane przy spękanych ziarnach kwarcu, zaczynają się rozwijać w osnowie. Ze względu na to, że faza szklista wykazuje niższą wytrzymałość od wydzielań mulitu, w niej rozwijają

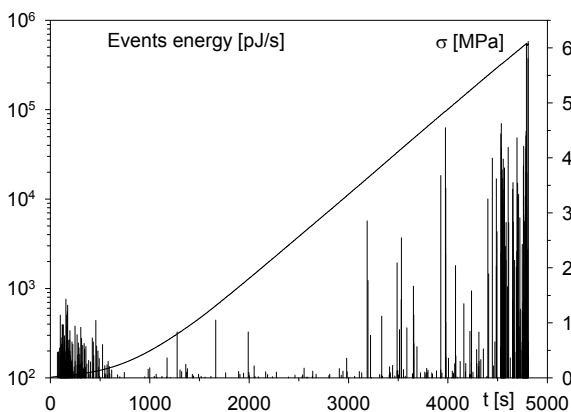
się pęknięcia. Potwierdzają to obserwacje tworzyw zarówno po wieloletniej eksploatacji, jak i próbek w badaniach mechanoakustycznych [7, 8]. W czasie krytycznego etapu degradacji, pęknięcia osnowy - zainicjowane w sąsiedztwie ziaren kwarcu – rozwijają się, rozgałęziają i po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów prowadzą do zniszczenia próbki.

W omawianych tworzywach wydzielenia mulitu pełnią istotną rolę jako wzmocnienie struktury. Tym bardziej efektywne, im jest ich więcej, są drobniejsze i bardziej jednorodnie rozłożone w czerepie. Wykazano to jednoznacznie w mechanoakustycznych badaniach próbek tworzywa kwarcowego (C 110) [8].

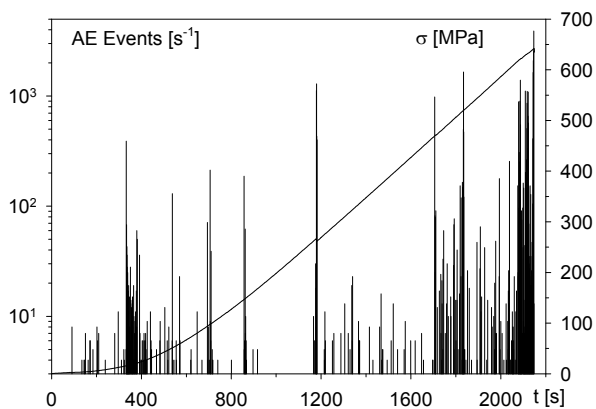
Badania nowoczesnych tworzyw wysokoglinowych

W składzie surowcowym nowoczesnych, wzmocnianych tworzyw rodzaju C 120 oraz porcelan wysokoglinowych o dużej wytrzymałości – C 130, stosuje się podwyższoną zawartość tlenku glinu. Jest on wprowadzany do masy przede wszystkim w tak zwanej odmianie ceramicznej. Konsekwencją tego jest obecność drobnych ziarn korundu w czerepie (od kilku do przeszło 25%) oraz istotne wzmocnienie wytrzymałości osnowy szklistej. Wynika to z podwyższonego stosunku $Al_2O_3:SiO_2$ w jej składzie chemicznym oraz wspomnianej obecności rozproszonych igłowych kryształów mulitu.

W charakterystykach mechanoakustycznych omawianych tworzyw obserwuje się silne sygnały EA w zaawansowanej fazie etapu podkrytycznego – rysunki 4 i 5. Sygnały te są silniejsze niż w przypadku obrzeżnego lub wewnętrznego pęknięcia ziarn kwarcu.



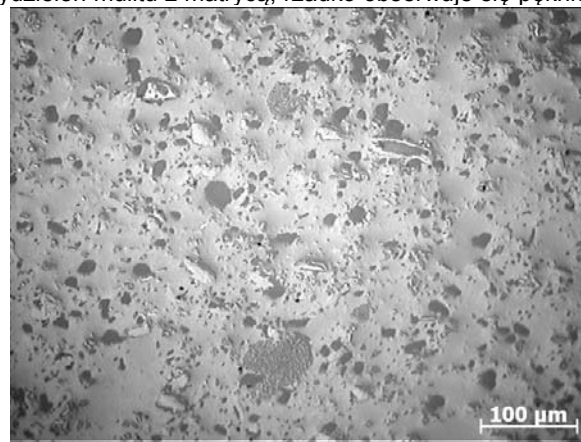
Rys.4. Tempo energii zdarzeń w funkcji przyrostu naprężenia dla próbki wzmocnionego tworzywa rodzaju C 120 o wytrzymałości na ściskanie 608 MPa



Rys.5. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa rodzaju C 130 produkcji zagranicznej, kształtka o wytrzymałości na ściskanie 642 MPa

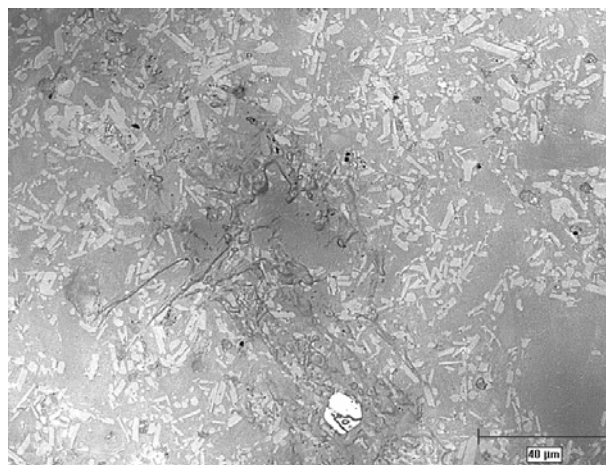
Mikroskopowe badania próbek wzmocnionego tworzywa rodzaju C 120, które pochodziło z krajowego izolatora

liniowego SN, uwidocznili źródło wspomnianych sygnałów EA. Pod obciążeniem odpowiadającym zaawansowanej fazie podkrytycznej, stopniowej degradacji ulega faza mulitowa. Wewnątrz niektórych wydzielen powstają i wzrastają mikropeknienia – rysunek 6. Sporadycznie dochodzi również do wykruszania fragmentów niektórych wydzielen. W związku z bardzo silnym powiązaniem wydzielen mulitu z matrycą, rzadko obserwuje się pęknięcia



Rys.6. Obraz próbki wzmocnionego tworzywa rodzaju C 120, obciążonej do 521 MPa, powiększenie 200 razy. Widoczne są ciemne obszary po wykruszonych drobinach słuczki i ziarnach kwarcu. Uwagę zwracają silnie spękanе, duże i ciemne wydzielenia mulitu

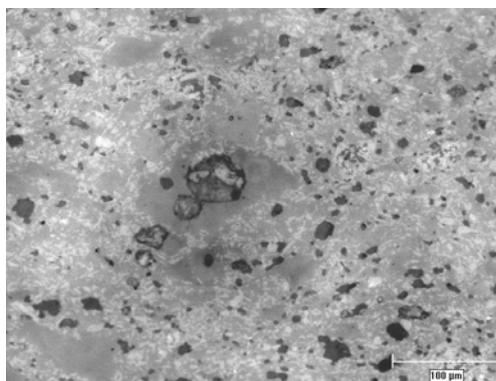
Bardzo podobne efekty rejestruje się w przypadku tworzyw rodzaju C 130. Podkrytyczny etap degradacji, obok innych efektów, jak pęknięcie większych ziarn kwarcu lub niszczenie aglomeratów korundu, dotyczy przede wszystkim degradacji fazy mulitowej. Jej liczne szare wydzielenia wyraźnie widoczne są w strukturze zarówno krajowej, jak i zagranicznej porcelany. Pękaniu i wykruszaniu ulegają fragmenty niektórych wydzielen. Ze względu na silne zespolenie z fazą szklistą pęknięcia występują przede wszystkim w środku wydzielen. Rzadko ulegają one nawet częściowemu wyseparowaniu z osnowy. Na rysunku 7 przedstawiono spękania wewnątrz dużego wydzielenia mulitu, w tworzywie małowagarytowej próbki porcelany rodzaju C 130, która obciążana była do 1144 MPa.



Rys.7. Przechodzące do osnowy pęknięcia w wydzieleniu mulitu, powiększenie 500 razy. Małowagarytowa próbka tworzywa rodzaju C 130, obciążana do zaawansowanego etapu podkrytycznego

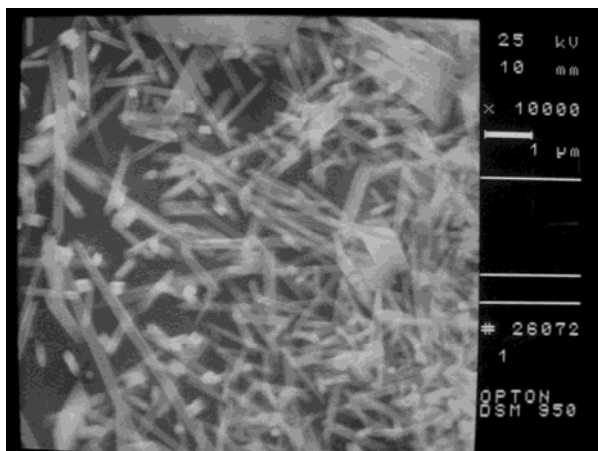
Pęknięcia, które powstają wewnątrz wydzielen mulitu, w miarę wzrostu naprężenia ściskającego, powiększając się

powodować mogą wykruszanie fragmentów wydzielań. Niekiedy również przechodzą do osnowy, co widoczne jest na rysunku 7. Typowym efektem daleko posuniętej degradacji struktury w etapie podkrytycznym, obok zniszczenia większości fragmentów stłuczki i ziarn kwarcu, są wyraźne wykruszenia w znacznej części wydzielań mulitu – rysunek 8.



Rys.8. Ciemne ubytki w wydzieleniach mulitu w próbce tworzywa rodzaju C 130 obciążanej do 741 MPa, powiększenie 200 razy. Wykruszeniu uległa niemal cała stłuczka i większość kwarcu

Osnowa szklista wykazuje wyższą wytrzymałość niż wydzielenia mulitu. Niszcząca strukturę próbki propagacja pęknięć w matrycy zachodzi dopiero podczas krytycznego etapu degradacji materiału. Do najważniejszych czynników, nadających wysoką wytrzymałość osnowie nowoczesnych tworzyw rodzaju C 120 oraz porcelan rodzaju C 130, zaliczyć należy obecność licznych rozproszonych kryształów mulitu. Są one widoczne dopiero po wytrawieniu fazy szklistej kwasem fluorowodorowym – rysunek 9.



Rys.9. Włókniste wzmocnienie matrycy tworzywa rodzaju C 130 igłowymi kryształami mulitu. Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 10 000 razy, po wytrawieniu osnowy szklistej w 10% roztworze kwasu fluorowodorowego w czasie 20 minut

Jednoznaczna ocena roli mulitu w omawianych tworzywach jest trudna. Występowanie wydzielań, zwłaszcza większych, fazy mulitowej jest niekorzystne i negatywnie wpływa na parametry mechaniczne czerepu. Osnowa tworzyw wykazuje wyższą wytrzymałość i odporność na propagację pęknięć niż wydzielenia mulitu. Jednocześnie, rozproszone igłowe kryształy w fazie szklistej stanowią jej skuteczne zbrojenie i wzmocnienie o charakterze włóknistym.

Podsumowanie i wnioski

Mulitowa teoria wzmocnienia porcelany jest słuszną w odniesieniu do elektrotechnicznych tworzyw kwarcowych (C 110), krystalalitowych (C 112) oraz wysokoglinowych rodzaju C 120 o typowym (tradycyjnym) składzie. Faza mulitowa jest bardzo mocno związana z osnową szklistą i stanowi w tych tworzywach zasadnicze wzmocnienie strukturalne czerepu. Zarówno w odniesieniu do doraźnej wytrzymałości mechanicznej, jak i odporności na procesy starzeniowe. Wpływ mulitu jest tym bardziej efektywny, im mniejsze, liczniejsze i bardziej jednorodnie rozłożone są jego wydzielenia. W powyższych materiałach, rozproszone igłowe kryształy mulitu w fazie szklistej są nieliczne i nie odgrywają istotniejszej roli jako jej włókniste wzmocnienie.

W odniesieniu do nowoczesnych, wzmocnionych tworzyw wysokoglinowych rodzaju C 120 oraz porcelan rodzaju C 130, rozproszone kryształy mulitu działają jak zbrojenie szklistej osnowy. Tym skuteczniej, im jest ich więcej (mogą stanowić do 10% materiału). Z drugiej strony, obecność wydzielań mulitu, zwłaszcza o większych rozmiarach (powyżej 30 μm), uznać należy za niekorzystną. Ich wytrzymałość jest niższa niż osnowy szklistej, która bogata jest w tlenek glinu oraz zawiera rozproszone ziarna korundu i kryształy mulitu. Ponadto, wydzielenia mulitu najczęściej negatywnie wpływają na jednorodność materiału.

LITERATURA

- [1] Carty W., Senapati U., Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 1, 3-20
- [2] Stathis G., Ekonomakou A., Stournaras C.J., Ftikos C., Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004), 2357-2366
- [3] Liebermann J., Avoiding Quartz in Alumina Porcelain for High-Voltage Insulators, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80 (2001), 6-7, 37-48
- [4] Khandelwal S.K., Cook R.L., Effect of alumina additions on crystalline constituents and fired properties of electrical porcelains, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49 (1970), 5, 522-526
- [5] Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Pawełek A., Piątkowski A., Foundations of mechanoacoustic method of material degradation research, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), 5, 186-189
- [6] Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Pawełek A., Piątkowski A., Kudela S. Jr., Materials Degradation Research on the Basis of Mechanoacoustic and Microscopic Methods, *Arch. of Metallurgy and Materials*, 54 (2009), 4, 1035-1043
- [7] Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Jaroszewski M., Pospieszna J., Wieczorek K., Acoustic Investigations of Long-rod Insulators and Their Material Properties, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17, (2010), 1, 81-88
- [8] Ranachowski P., Procesy starzeniowe w ceramice elektrotechnicznej, *Prace IPPT IFTR Reports*, 2 (2011)
- [9] Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Pawełek A., Piątkowski A., Experimental evaluation of resistance to degradation of modern C 120 type porcelain, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), 11b, 126-129

Autorzy: dr Przemysław Ranachowski, doc. dr hab. Feliks Rejmund, doc. dr hab. Zbigniew Ranachowski, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, ul. Pawińskiego 5B, 02-106 Warszawa, E-mail: pranach@ippt.gov.pl, freymund@ippt.gov.pl, zranach@ippt.gov.pl; doc. dr hab. Andrzej Pawełek, dr Andrzej Piątkowski, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, E-mail: nmpawele@imim-pan.krakow.pl, nmpiatko@imim-pan.krakow.pl, dr Stanislav Kudela Jr, Institute of Materials and Machine Mechanics SAS, Racianska 75, SK-831 02 Bratislava 3, E-mail: ummskudm@savba.sk.