

Przemysław Ranachowski

Procesy starzeniowe w ceramice elektrotechnicznej



INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

WARSZAWA 2011

ISSN 0208-5658

ISBN 978-83-89687-71-5

Redaktor Naczelny:
Prof. dr hab. Zbigniew Kotulski

Recenzent:
Prof. dr hab. inż. Janusz Fleszyński

Praca wpłynęła do Redakcji w listopadzie 2011 roku

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 13

Druk i oprawa: Drukarnia EXPOL P. Rybiński, J. Dąbek Sp. J., Włocławek, ul. Brzeska 4

Spis Treści

Streszczenie	5
Abstract	7
1. Wstęp	9
2. Przedmiot, cel i zakres pracy	15
3. Stan wiedzy	21
3.1. Procesy starzeniowe w porcelanie elektrotechnicznej	21
3.2. Defekty w porcelanie elektrotechnicznej	25
3.3. Wpływ temperatury i awaryjność izolatorów	35
3.4. Krótkotrwała wytrzymałość mechaniczna	38
3.5. Długotrwała wytrzymałość mechaniczna	46
3.6. Teorie wzmocnienia porcelany	58
4. Mechanoakustyczna metoda badań tworzyw ceramicznych	63
5. Metoda ultradźwiękowa w badaniach właściwości materiałów ceramicznych	75
6. Metody mikroskopowe w badaniach struktur i właściwości tworzyw ceramicznych	89
7. Badania procesów starzeniowych w porcelanie kwarcowej rodzaju C 110	103
8. Badania procesów starzeniowych w porcelanie krystobalitowej rodzaju C 112	133
9. Badania procesów starzeniowych w porcelanie wysokoglinowej rodzaju C 120	151

10. Badania procesów starzeniowych w porcelanie wysokoglinowej rodzaju C 130	187
11. Badania procesów starzeniowych w tworzywie korundowym	221
12. Podsumowanie i wnioski	235
Literatura	245

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki kompleksowych badań procesów starzeniowych w strukturze ceramicznych materiałów elektrotechnicznych. Przedmiotem badań były tworzywa porcelanowe następujących rodzajów: kwarcowe C 110, krystobalitytowe C 112, wysokoglinowe C 120, wysokoglinowe o dużej wytrzymałości C 130 oraz materiał korundowy rodzaju C 799. Tworzywa te znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej technice, przede wszystkim do wytwarzania odpowiedzialnych urządzeń elektrotechnicznych, szczególnie izolatorów elektroenergetycznych różnego rodzaju.

Zaproponowana metoda mechanoakustyczna, uzupełniona analizą mikroskopową oraz pomiarami ultradźwiękowymi, wykazała przydatność do oceny procesów degradacji struktury. Wykorzystując powolny, quasi-statyczny przyrost naprężenia ściskającego, w relatywnie krótkotrwałej próbie mechanoakustycznej, można w znacznym stopniu uzyskać odzwierciedlenie procesów starzeniowych, które zachodzą podczas wieloletniej eksploatacji obiektów elektroizolacyjnych. Zastosowana metoda polega na przykładaniu do próbki obciążenia, z jednoczesną rejestracją deskryptorów emisji akustycznej (EA). Proces działania obciążeń ściskających zatrzymywano przy różnych wartościach naprężeń, a próbki poddawano badaniom mikroskopowym. Wyniki porównywane były z obrazami zbliżonych materiałów, pochodzących z izolatorów po różnym okresie eksploatacji. Na tej podstawie wyróżniono kolejne etapy starzenia porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych i towarzyszące im efekty degradacji struktury czerepu.

Wyniki pracy wzbogaciły wiedzę dotyczącą procesów starzeniowych w tworzywach porcelanowych oraz w ceramice korundowej. Rozpoznano i udokumentowano poszczególne etapy degradacji struktury, określane jako wstępny, podkrytyczny i krytyczny. Punktem wyjścia, w przypadku każdego z tworzyw, był dokładny opis budowy z rozpoznaniem zawartości, rozłożenia i wielkości ziarn i wydzieleni faz krystalicznych oraz porów w czerepie. Szczególnie dotyczyło to kwarcu, którego udział w strukturze tworzyw porcelanowych, stanowi jedną z zasadniczych przyczyn procesów starzeniowych. Badano obecność i wpływ wszelkiego rodzaju defektów i niejednorodności na efekty degradacji.

Określono wpływ poszczególnych faz budujących tworzywa porcelanowe na proces degradacji struktury w kolejnych jej etapach. Opisano czynniki, które wpływają na podwyższenie lub obniżenie krótko- i długotrwałej wytrzymałości mecha-

nicznej każdego z badanych materiałów oraz rozrzut ich parametrów. Uwzględniono przy tym duże różnice w budowie strukturalnej i właściwościach, jakie stwierdzono dla wszystkich badanych rodzajów tworzyw porcelanowych. Istotnym elementem badań było określenie stopnia jednorodności tworzyw w skali mikro i pół-makro, zwłaszcza biorąc pod uwagę zespolenie z matrycą oraz rolę, jaką pełnią poszczególne fazy krystaliczne w czerepie. Dotyczyło to zwłaszcza efektywności wzmocnień struktury, w tym o charakterze dyspersyjnym i włóknistym. Mają one bardzo poważny wpływ na właściwości materiału, w tym – poprzez spowalnianie procesów starzeniowych – na trwałość eksploatacyjną tworzywa. Możliwe było również porównanie wytrzymałości matryc różnych materiałów. Badania dały możliwość oceny szacowanych „czasów życia” tworzyw porcelanowych poszczególnych rodzajów.

Badania umożliwiły weryfikację różnych teorii wzmocnienia porcelany – multitowej, strukturalnych naprężeń ściskających oraz wzmocnienia dyspersyjnego. Stwierdzono jednoznacznie negatywny wpływ słuczki na właściwości tworzyw porcelanowych. Dokonano również oceny wpływu porów na parametry badanych materiałów. Ważnym wnioskiem było stwierdzenie, że procesy starzeniowe mogą na tyle pogarszać właściwości izolatorów zapasowych, że po dłuższym okresie przechowywania mogą nie spełniać roli elementów wymiennych w miejsce uszkodzonych.

Wyjaśniono przyczyny nadspodziewanie dużego rozrzutu wytrzymałości mechanicznej elementów z tworzywa korundowego. Efekt ten występował mimo zastosowania nowoczesnej technologii wytwarzania i wysokiej jakości granulatu. Obok opisu etapów degradacji i ich związku z mikrostrukturą, badania umożliwiły wyszczególnienie cech budowy strukturalnej materiału korundowego, które obniżają lub podnoszą odporność na procesy starzeniowe.

Opracowana metoda badań eksperymentalnych oraz zamieszczona w pracy analiza uzyskanych danych, stanowią nowy i oryginalny wkład w dziedzinę badań właściwości tworzyw ceramicznych oraz przebiegu zachodzących w ich strukturze procesów starzeniowych.

Abstract

The paper presents the results of the extensive studies of the development of ageing processes in the structure of electrotechnical ceramic materials. The objective of these studies were porcelain materials of different types: quartz C 110, cristobalite C 112, aluminous C 120, high-strength aluminous C 130 as well as high-alumina ceramics C 799 type.

Mechanoacoustic research, supplemented by microscopic analysis and ultrasonic measurements, has demonstrated the usefulness of the evaluation of degradation processes of the material structure. Using slowly increasing quasi-static compressive loading in a relatively short-term mechanoacoustic test makes it possible to get results similar to those of long lasting degradation effects in operated electroinsulating objects. The method depends on the application of stress acting on the sample with simultaneous recording of acoustic emission (AE) descriptors. The process of compressive loading was stopped at different stresses, and the samples were subjected to microscopic examination. The results were compared with the images of similar materials obtained from the insulators after different periods of operation. On this basis, there were distinguished consecutive stages of ageing of electrotechnical porcelain materials and corresponding effects of the structure degradation.

The results of the work extended knowledge concerning ageing processes in the porcelain materials and high-alumina ceramics. There were identified and documented the successive stages of degradation of the structure, described as the preliminary, the subcritical and the critical ones. The starting point, for each of the examined materials, was a detailed description of the structure with the analysis of the content, size and distribution of grains and precipitates of crystalline phases as well as pores in the samples. This particularly concerned the quartz, whose attendance in the structure of porcelain materials is one of the main reasons for aging processes. The presence and influence of all kinds of structural defects and inhomogeneities on the effects of degradation were studied.

The influence of individual constituents in the porcelain structures on degradation process in the subsequent stages was recognized. There were described the factors which affect the increase or decrease of short and long-term mechanical strength of each of the tested materials and dispersion of their parameters. The large differences in the structure and properties, which have been identified for all examined types of the porcelain, were considered. A significant task of the study was to de-

termine the degree of materials homogeneity at the micro and semi-macro scales, especially considering the connection with the matrix and function of particular crystalline phases in the material. This concerned especially the effectiveness of the reinforcements of the structure, including the fibrous and dispersive kinds. They have a very important effect on the mechanical properties of the material resulting in slowing down of aging processes and increasing the material service life. It was also possible to compare the mechanical strength of the matrix of different materials. The study offered the opportunity to evaluate the estimated "life time" of various types of the porcelain.

The study enabled the assessment of the validity and application of major theories explaining the strength of porcelains – mullite hypothesis, matrix reinforcement (prestressing effect) and dispersion-strengthening. An explicit negative influence of cullet content on the properties of the porcelain was found. The effect of pores on the parameters of the tested materials was also evaluated. An important conclusion of the research was a statement that the aging process can seriously decrease material properties of the insulators stored as a reserve. As a consequence these objects can not be used in the place of the damaged ones.

The reasons for an unexpectedly large dispersion of the mechanical strength of specimens made of the high-alumina ceramics were explained. This effect occurred despite the use of modern manufacturing technology and high quality of granulated product. The performed study enabled to describe the stages of degradation and their relationship with the material microstructure. There were also specified features of the structure which reduce or increase the resistance to ageing processes.

Applied experimental mechanoacoustic method and data analysis constitute a new and original contribution to the field of investigation of the properties of ceramic materials and, especially, in ageing processes that occur in their structure.

1. Wstęp

Tworzywa porcelanowe należą do najbardziej złożonych materiałów ceramicznych. Mimo, że znane są od stuleci, odznaczają się trudną technologią wytwarzania z szeregu surowców. Wbrew pozornej jednorodności w przełamie, porcelana stanowi układ wielofazowy, o dużym stopniu niejednorodności. Jej struktura jest trudna do interpretacji, nawet przy wykorzystaniu nowoczesnych mikroskopów optycznych i elektronowych. Do obecnych w czerepie niejednorodności zalicza się, dostrzegalne okiem nieuzbrojonym, nieciągłości makroskopowe w rodzaju wtrąceń, większych inkluzji gazowych i rozwarstwień oraz strukturalne, obserwowane w zakresie powiększeń od kilku do wielu tysięcy razy. Do najważniejszych niejednorodności strukturalnych należą różne fazy krystaliczne, faza szklista, granice ziarn i wydzieleń, pory oraz mikropęknięcia.

Mimo długiego okresu badań, brak jest jednolitości poglądów odnośnie szeregu istotnych kwestii. Jedną z nich dotyczy związku pomiędzy wytrzymałością mechaniczną porcelany, a jej składem surowcowym i fazowym. Mikrostruktura porcelany w złożony sposób zależy od wielu czynników technologicznych, które mają wpływ na przebieg procesu jej wytwarzania. Do najważniejszych zalicza się rodzaj i uziarnienie surowców, technikę zagęszczania i formowania, przebieg temperatury oraz atmosferę procesu wypalania [Schüller 1964]. Porcelana należy do tworzyw wielofazowych, o nietrwałej równowadze pomiędzy poszczególnymi fazami. Nawet niewielkie zmiany ilościowe w składzie surowej masy lub w parametrach złożonego procesu technologicznego mogą spowodować istotne zmiany właściwości wypalnego tworzywa. Między innymi z tego powodu istnieją znaczne rozbieżności poglądów odnośnie tworzyw porcelanowych. Dotyczą one zwłaszcza budowy fazowej prawidłowo spieczonego czerepu oraz czynników wzmacniających mechanicznie materiał [Szymański 1997; Carty i Senapati 1998]. Różni autorzy publikacji prezentują niekiedy sprzeczne poglądy, jak to ma miejsce w przypadku oceny wpływu kwarcu lub mulitu na wytrzymałość mechaniczną tworzywa porcelanowego. Właściwości porcelany są wypadkowymi parametrami mieszaniny, składającej się z reliktyw surowców wyjściowych oraz nowo powstałych produktów. Te ostatnie są wynikiem termicznych przemian surowców, reakcji między surowcami oraz gazami stanowiącymi atmosferę wypalania. Naskicowane wyżej zagadnienia są wciąż przedmiotem badań, a prezentowana praca stanowi kolejny do nich przyczynek.

Rozpatrywane w pracy tworzywa należą do grupy ceramiki technicznej. Są to materiały znajdujące zastosowanie w technice i medycynie. Ceramikę techniczną dzieli się na funkcjonalną i konstrukcyjną. Jako funkcjonalne określa się te tworzywa, z których wykonane elementy spełniają konkretne funkcje np. elektroizolacyjną, magnetyczną, ferroelektryczną, lukooodporną, nadprzewodzącą lub inną specjalną. Do ceramiki konstrukcyjnej zalicza się te materiały, które przenoszą obciążenia mechaniczne – rozciągające, ściskające, zginające i skręcające.

Porcelana elektrotechniczna, jakkolwiek spełnia funkcje elektroizolacyjne, przenosi również obciążenia mechaniczne, łącząc elementy układu będące względem siebie pod napięciem. W nowoczesnej technice wysokich napięć, przy zastosowaniu izolatorów długopniowych, w których naprężenia elektryczne są stosunkowo niewielkie, najważniejszym ich zadaniem jest przenoszenie wysokich naprężeń mechanicznych. Dlatego porcelana elektrotechniczna zaliczana jest do ceramiki konstrukcyjnej [Raabe i Bobryk 1997].

Zalety tworzyw porcelanowych znane i cenione są od stuleci. Jednak do połowy XIX wieku porcelana wykorzystywana była jedynie do produkcji naczyń stołowych, rzadziej kuchennych i zasobowych, naczyń aptekarskich oraz przedmiotów ozdobnych. Przełom nastąpił, gdy Werner von Siemens skonstruował pierwsze izolatory teletechniczne do linii telegraficznej Berlin – Frankfurt nad Menem [Gavey 1978]. Niezależnie od walorów estetycznych, istotnych dla ceramiki stołowej lub dekoracyjnej, porcelana wykazuje właściwości klasyfikujące ją w grupie tworzyw technicznych, w tym – konstrukcyjnych. Charakteryzuje się ona dobrą odpornością na korozję, wysoką twardością, niskim współczynnikiem tarcia, przy dobrej odporności na ścieranie, niską gęstością oraz niewysoką przewodnością cieplną. Zawężając obszar zastosowań porcelany do elektrotechniki, wymaga się od tego materiału wysokiej wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej oraz odporności termicznej (termomechanicznej) i chemicznej [Bielecki i Dziadkowiec 1994; Oczóś 1996; Pampuch 2005].

Cechą materii, zwłaszcza w stanie stałym, jest postępujący w czasie proces degradacji – starzenie. Dotyczy to również tworzyw ceramicznych, w tym porcelanowych. Całkowita eliminacja procesów starzeniowych nie jest możliwa, ale można je znacząco ograniczyć, a przede wszystkim spowolnić. Efekty pogarszania się właściwości tworzyw ceramicznych znane są od dawna. Zabytkowe naczynia lub przedmioty dekoracyjne, wykonane z fajansu, biskwitu, półporcelany lub porcelany, są często bardzo kruche i po latach nie nadają się do praktycznego wykorzystania [Szymański 1976]. Ich wytrzymałość mechaniczna i termomechaniczna uległa w ciągu stuleci, a nawet tylko kilkudziesięciu lat, dużemu obniżeniu. Efektami starzeniowymi tłumaczy się fakt nie zachowania się do obecnych czasów żadnych fajansowych wyrobów z wytwórni w Korcu. Oceniane w końcu XVIII wieku jako lepsze od ówczesnych angielskich, nie przetrwały nawet do I Wojny Światowej [Kowecka i inni 1975]. Wyroby te zawierały grubo zmielony proszek kwarcowy. Mimo obecności mineralizatorów kwarcowych, nie ulegał on właściwemu obtopieniu. Zasto-

sowanie natomiast wyższej temperatury wypalania nie było możliwe, gdyż wyroby, wytwarzane przy wykorzystaniu dostępnych glin, ulegały deformacji. W czasie studzenia powstawały w czerepie silne naprężenia wewnętrzne i w konsekwencji materiał był nietrwały. Znane są również inne przypadki rozpadania się naczyń z upływem czasu. Nie przetrwały do dzisiaj wyroby fajansowe nie tylko z Korca, lecz i innych zakładów, mimo nawet wieloletniej i udokumentowanej ich produkcji.

Obecnie tworzywa ceramiczne znajdują bardzo szerokie zastosowanie i w ciągu dekady podwaja się wartość sprzedawanych artykułów. Największa część rynku przypada na budownictwo (około 30%) oraz naczynia stołowe i kuchenne (przeszło 20%) [Carty i Senapati 1998]. Tworzywa elektrotechniczne, jakkolwiek nie stanowią istotniejszej części rynku, służą do wyrobu bardzo odpowiedzialnych urządzeń. Dotyczy to zwłaszcza materiałów porcelanowych, wykorzystywanych do wytwarzania izolatorów pracujących w sieciach elektroenergetycznych – od niskich do najwyższych napięć, izolatorów trakcyjnych, osłon izolacyjnych, przepustów stacyjnych i aparatów oraz elementów konstrukcyjno-izolacyjnych osprzętu i aparatów [Mościcka Grzesiak 1996; Pohl 2003; IEC 672-1].

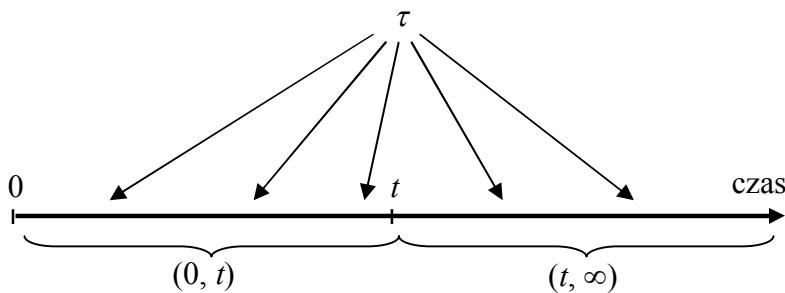
Większość z tych obiektów pracuje w złożonych warunkach i określenie wypadkowej sumy obciążeń eksploatacyjnych jest bardzo trudne. Zwłaszcza w przypadku izolatorów w liniach i stacjach elektroenergetycznych, występują skojarzone naprężenia mechaniczne i elektryczne oraz oddziaływania środowiskowe. Do statycznego obciążenia izolatora przewodem dodają się zmienne składowe dynamiczne. Są one wywołane drganiami przewodów i słupów, które powoduje wiatr, opady, różnice temperatur, naturalne trzęsienia gruntu oraz wibracje spowodowane przez ciężkie pojazdy oraz roboty górnicze. W czerepie powstają także krótkotrwałe naprężenia w wyniku zmian temperatury i wyładowań powierzchniowych, na które wpływ mają zabrudzenia. Występują ponadto losowe uderzenia w czasie transportu lub montażu. Wszystkie te elementy uniemożliwiają pełne oszacowanie narażeń izolatorów w warunkach ich użytkowania. Ponadto izolatory wykonane z porcelany, która jest materiałem kruchym, wykazują z zasady znaczący – zwykle kilkudziesięcioprocentowy – rozrzut krótkotrwałej wytrzymałości mechanicznej. Dodatkowo, z upływem czasu wytrzymałość ulega obniżeniu, a jej rozrzut dalszemu, dużemu powiększeniu [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2001; Liebermann 2003].

Obecne wymagania dotyczące niezawodności przesyłu energii (pewności zasilania) oraz bezpieczeństwa eksploatacji linii i stacji elektroenergetycznych powodują, że powinny być stosowane izolatory o najwyższym poziomie jakości i niezawodności. Jest to zgodne z ogólnymi założeniami współczesnej techniki. Niezawodność należy bowiem do podstawowych kryteriów oceny wyrobów. W poważnym stopniu decydują tu również względy ekonomiczne. Koszty awarii sieci elektroenergetycznych są bardzo wysokie i wykazują tendencję wzrostową. Wiąże się to z postępem gospodarczym i rosnącą wyceną szkód w środowisku, w tym porażeń ludzi i zwierząt. Stąd też zagadnienia związane z jakością, trwałością i niezawodnością izolatorów mają obecnie istotne znaczenie.

Termin „zapewnienie jakości” pojawił się w krajowej literaturze dopiero w końcu lat siedemdziesiątych. Określany też niekiedy jako „gwarancja jakości”, stanowił dosłowne tłumaczenie angielskiego „Quality Assurance”. Zapewnienie jakości oznacza zespół planowych i systematycznych działań niezbędnych do zdobycia odpowiedniego zaufania, że przedmiot lub obiekt (bardziej złożone urządzenie) będzie działał poprawnie. Samo pojęcie „jakości” jest jednak nieściśle i wielokrotnie wymaga bardziej obszernego wyjaśnienia. W odróżnieniu od niego, termin „niezawodność” może być ściśle zdefiniowany. Niezawodność jest związana z czasem istnienia i pracy obiektu. Zakładając, że każdy obiekt techniczny może istnieć w jednym z dwóch stanów – sprawny lub niesprawny, oznacza się moment uszkodzenia symbolem τ . Jest to zmienna losowa, która przyjmuje wartość z przedziału $(0, \infty)$. Wyznacza się przy tym postulowany okres pracy obiektu jako przedział czasowy $(0, t)$. Niezawodność określana jest jako prawdopodobieństwo powstania uszkodzenia w przedziale (t, ∞) , czyli poza postulowanym okresem pracy. Oznaczając to prawdopodobieństwo jako $Q(t)$ otrzymuje się definicję [Migdałski 1992]:

$$Q(t) = P(\tau > t). \quad (1.1)$$

Niezawodność jest zatem prawdopodobieństwem bezawaryjnej pracy obiektu w postulowanym przedziale czasu – rysunek 1.1. Stąd też nazywana bywa prawdopodobieństwem sukcesu (Probability of Success).



Rys. 1.1. Ilustracja pojęcia niezawodności, objaśnienia w tekście.

Pojęcie trwałości może być również łatwo zdefiniowane. Jest to cecha obiektu, wyrażająca zdolność zachowywania właściwości (parametrów technicznych), wraz z upływem czasu. Im obiekt jest trwalszy, tym wyższe jest prawdopodobieństwo jego bezawaryjnej pracy w postulowanym przedziale czasu – większa niezawodność. Biorąc pod uwagę, że jakość obiektów technicznych wiąże się z niezawodnością działania, stwierdzić można, że szczególnie w przypadku izolacji linii elektroenergetycznych, jakość jest bliskoznaczna pojęciom niezawodności i trwałości. Zapewniając zatem najwyższą jakość produkowanym izolatorom ceramicznym, należy przede wszystkim uwzględnić trwałość i niezawodność tworzywa porcelanowego.

Niniejsza praca stanowi podsumowanie wieloletnich badań ceramicznych tworzyw elektrotechnicznych, które służą do wytwarzania izolatorów. Badania te ukierunkowane były na głębsze poznanie procesów starzeniowych, które mają decydujący wpływ na trwałość i niezawodność, a zatem jakość tych odpowiedzialnych elementów sieci elektroenergetycznych. Badania prowadzone były na próbkach pobranych z izolatorów fabrycznie nowych, zdjętych z eksploatacji po różnym okresie pracy lub pochodzących z rezerwy magazynowej. Badano również obiekty znajdujące się w eksploatacji, z wykorzystaniem nieniszczącej techniki ultradźwiękowej.

Bardzo ważny element pracy stanowią badania próbek tworzyw metodą mechanoakustyczną. Jakkolwiek przykładane obciążenie miało charakter odmienny od naprężeń działających na izolatory w trakcie eksploatacji, stwierdzono duże analogie w procesie degradacji struktury porcelan. Badania materiałów po różnym okresie pracy stanowiły odniesienie i pozwoliły na weryfikację wyników uzyskanych w czasie przyspieszonej degradacji struktury próbek w warunkach laboratoryjnych.

2. Przedmiot, cel i zakres pracy

Przedstawione w pracy kompleksowe badania miały na celu rozpoznanie i udokumentowanie procesów degradacji w strukturze porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych oraz materiału korundowego. Badania wykonane zostały z wykorzystaniem metody mechanoakustycznej, uzupełnionej strukturalną analizą mikroskopową oraz pomiarami ultradźwiękowymi. Metoda mechanoakustyczna polega na przykładaniu do próbki obciążenia, z jednoczesną rejestracją deskryptorów emisji akustycznej (EA). Wykorzystując powolny, quasi-statyczny przyrost naprężenia ściskającego, uzyskano w znacznym stopniu, w relatywnie krótkotrwałej próbie laboratoryjnej, odzwierciedlenie długotrwałych procesów degradacji struktury. Podobna kolejność głównych efektów niszczenia struktury tworzyw porcelanowych zachodzi podczas wieloletniej eksploatacji obiektów elektroizolacyjnych, w wyniku procesów starzeniowych [Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03; Ranachowski P. i inni 2003 CERAMIKA; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE].

Uzyskanie prawidłowych wyników badań oraz właściwa ich interpretacja zależą od dobrego przygotowania powierzchni małogabarytowych próbek tworzyw, ze szczególnym uwzględnieniem płaskorównoległości boków przyłożenia sił ściskających. Równie istotną rolę odgrywa właściwy wybór deskryptorów emisji akustycznej oraz dokładne badania mikroskopowe tworzywa przed zastosowaniem obciążeń oraz po działaniu naprężeń ściskających. Procedury badań mechanoakustycznych, odpowiedniego przygotowania zglądów oraz badań mikroskopowych, przedstawione zostały w osobnych rozdziałach pracy.

Dla rozpoznania i udokumentowania efektów degradacji struktury, proces działania obciążeń ściskających zatrzymywano przy różnych wartościach naprężeń, a próbki – po przygotowaniu zglądów – poddawano badaniom mikroskopowym. W ten sposób możliwe było ustalenie etapów degradacji i procesów niszczenia poszczególnych faz w strukturze czerepu badanych tworzyw. Wyniki, w miarę możliwości, porównywane były z obrazami zbliżonych materiałów, które pochodziły z izolatorów po różnym okresie eksploatacji. W oparciu o tę formę analizy porównawczej, wyróżniono kolejne etapy starzenia porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych i towarzyszące im efekty degradacji struktury czerepu.

Szczegółowe badania porównawcze możliwe były w przypadku tworzyw wysokoglinowych rodzaju C 120. Materiał taki jest bowiem wykorzystywany od kilkudziesięciu lat do produkcji odpowiedzialnych obiektów elektroizolacyjnych, zwłaszcza wysokiego napięcia (WN). Oprócz mechanoakustycznych badań próbek tworzywa rodzaju C 120, dokonano analizy wyników badań ultradźwiękowych i strukturalnych, które od szeregu lat prowadzone były na obiektach elektroizolacyjnych w trakcie eksploatacji. Badane były liczne grupy izolatorów liniowych i wsporczych z lat 1970-tych i 1980-tych. Celem badań było ustalenie budowy fazowej czerepu, różnic w strukturze tworzywa izolatorów różnego typu i z różnych okresów, analiza procesów starzeniowych w obszarze pnia i kloszy oraz znalezienie niejednorodności i wad technologicznych wszelkiego rodzaju. Szczególnie interesującym aspektem była zawartość fazy kwarcowej, wielkość, kształt i rozłożenie oraz powiązanie ziarn kwarcu z osnową. Badany był wpływ powyższych parametrów struktury na efekty degradacji tworzywa izolatorów, eksploatowanych w okresie kilkunastu – kilkudziesięciu lat, jak również przechowywanych w magazynach, w charakterze rezerwy stacyjnej. Badano ponadto wpływ defektów, niejednorodności struktury oraz ogólnie podwyższonych naprężeń wewnętrznych na procesy starzeniowe w tworzywie oraz trwałość eksploatacyjną obiektów.

Wyniki badań strukturalnych i ultradźwiękowych, które uzyskano dla tworzywa eksploatowanych izolatorów, stanowiły odniesienie dla badań mechanoakustycznych próbek materiałów wysokoglinowych. Najważniejszym ich wynikiem było stwierdzenie podobieństw w procesie degradacji struktury, a następnie wyszczególnienie kolejnych jej etapów. Celem dalszych badań było stwierdzenie, na ile poszczególne etapy mają wspólny charakter dla różnych rodzajów porcelany elektrotechnicznej.

Szczególnie istotnym przedmiotem pracy było wzbogacenie wiedzy dotyczącej procesów starzeniowych w porcelanie wysokoglinowej rodzaju C 130. W przypadku tego materiału brak jest bowiem obserwacji efektów degradacji, które zachodzą w dłuższym przedziale czasowym. Wprawdzie wdrożenie masy do produkcji w przemyśle krajowym nastąpiło w 1979 roku (tworzywo oznaczone E-15), lecz w szerokim zastosowaniu znalazło się dopiero w latach 1990-tych [Gajewski i Majewski 1997; Kordek i inni 1998]. Tworzywa wysokoglinowe, mieszczące się w układzie potrójnym $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, mają ogólnie zbliżony skład surowcowy. Mimo to, porcelany rodzaju C 120 i C 130 różnią się w istotny sposób budową strukturalną i parametrami mechanicznymi. Jest to konsekwencją zastosowania innych surowców, zwłaszcza tlenku glinu, w składzie surowej masy. Wykonane badania wykazały wyraźnie odmienny charakter rozwoju pęknięć i mechanizm degradacji w tworzywie C 130, w stosunku do typowych materiałów glinokrzemianowych, w tym również porcelany rodzaju C 120 starszego typu. Jest to wynikiem skutecznego dyspersyjnego i włóknistego wzmocnienia struktury materiału rodzaju C 130.

Ważny był również fakt przeprowadzenia badań na próbkach tworzyw tego rodzaju, które pochodziły od różnych producentów. Miało to na celu porównanie od-

porności na procesy starzeniowe materiałów o znacząco różnej budowie strukturalnej. Na tej podstawie możliwe też było porównanie ich trwałości eksploatacyjnej oraz zwrócenie uwagi na szkodliwe czynniki w budowie czerepu.

Niezależnie od tego, badane były próbki porcelany rodzaju C 130 z wprowadzonymi defektami strukturalnymi, zwłaszcza o charakterze teksturalnym, o różnym natężeniu. Badania te miały na celu ocenę wpływu wad na doraźną wytrzymałość próbek oraz procesy degradacji struktury tworzywa. Inna grupa próbek poddawana była badaniom termomechanicznym w temperaturze 200°C. Podwyższona temperatura może wystąpić w czasie eksploatacji izolatorów, przy powierzchniowych prądach upływu i wyładowaniach elektrycznych. Badanie to umożliwiło szacowanie wpływu podwyższonej temperatury na wytrzymałość mechaniczną tworzywa, procesy relaksacji naprężeń wewnętrznych – zwłaszcza kwarcowych – oraz rozwój pęknięć w czerepie.

Obok tworzyw wysokoglinowych rodzaju C 120 i C 130, badaniom mekhanoakustycznym, mikroskopowym oraz ultradźwiękowym poddano porcelanę krzemionkową. Badania tworzywa rodzaju C 110, o znacząco wyższej zawartości fazy kwarcowej, miały na celu opis procesów starzeniowych w klasycznym materiale porcelanowym. Rozpatrywane były efekty degradacji w następstwie naprężeń wewnętrznych, zwłaszcza kwarcowych. Znajdowało to odniesienie do teorii wzmocnienia matrycy, w następstwie wprowadzenia naprężeń ściskających (prestressing effect) [Wiedmann 1959; Winterling 1961; Rado 1971; Carty i Senapati 1998]. Ponadto oceniono wpływ pozostałych składników, zwłaszcza stłuczki i mulitu oraz porów na rozwój pęknięć i odporność tworzywa krzemionkowego na procesy starzeniowe. Zbadano też wpływ wielkości i zespolenia z matrycą ziarn, kryształów i wydzieleń faz krystalicznych na trwałość tworzywa, którego budowa ogólnie zbliżona była do klasycznej ceramiki porcelanowej.

Na tworzywie krystobalitowym rodzaju C 112, które stanowiło odmianę porcelany krzemionkowej, wykonane zostały badania mikroskopowe, mechaniczne oraz ultradźwiękowe. Było to istotne w aspekcie sugerowanej podatności takiego tworzywa na procesy starzeniowe oraz wysokiej awaryjności wschodniemieckich izolatorów na krajowych liniach WN [Pohl 1995; Czaplak 1987; Kordek i inni 1998]. Badano wpływ wad i niejednorodności teksturalnych na obniżenie wytrzymałości mechanicznej izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 112. Analiza dotyczyła w szczególności wielkości ziarn kwarcu i krystobalitu, ich rozmieszczenia w czerepie oraz powiązania z osnową szklistą. Badano również modyfikacje składu fazowego i budowy strukturalnej tworzywa wschodniemieckich izolatorów, pochodzących z lat 1960-tych i 1970-tych. Szczegółowe badania grupy obiektów dały również możliwość oceny wpływu defektów produkcyjnych na doraźną wytrzymałość mechaniczną oraz obniżenie wytrzymałości długotrwałej. Brano przy tym pod uwagę wielkość wtrąceń i rozległość wad tekstury oraz ich umiejscowienie w przekroju pnia. Możliwe było ponadto uwidocznienie defektów na powierzchniach przelamów izolatorów, które poddano badaniom wytrzymałościowym na rozciąganie.

Niezależnie od badań poszczególnych typów tworzyw porcelanowych, które często porównywane są pod kątem doraźnej wytrzymałości mechanicznej i trwałości eksploatacyjnej, analizie poddano różne elementy budowy strukturalnej materiałów.

Bardzo istotnym parametrem był stopień jednorodności tworzywa w skali mikro i pół-makro, zwłaszcza w powiązaniu ze skutecznością wzmocnienia czerepu przez poszczególne fazy krystaliczne. Obecność wzmocnień o charakterze dyspersyjnym i włóknistym ma bowiem poważny wpływ na krótkotrwałą wytrzymałość mechaniczną materiału, jak również i długotrwałą, poprzez spowalnianie procesów starzeniowych. Zagadnienie to rozpatrywane jest w ramach teorii wzmocnienia dyspersyjnego tworzywa. Koncepcja ta jest dobrze udokumentowana i w odróżnieniu od innych nie budzi wątpliwości [Hasselman i Fulrath 1966; Carty i Senapati 1998; Liebermann 2001].

Szczególnie istotne było ustalenie efektywności działania fazy mulitowej, obecnej głównie w formie wydzieleń, we wszystkich rodzajach tworzyw porcelanowych. Kontrowersje dotyczące mulitowej teorii wzmocnienia wynikać mogą ze stopnia rozproszenia oraz rozmieszczenia mulitu w czerepie. W związku z tym badana była sumaryczna zawartość tej fazy oraz wielkość i rozłożenie wydzieleń, a także – w miarę możliwości – pojedynczych kryształów w tworzywie. Rola fazy mulitowej oraz jej wpływ na procesy starzenia badane były we wszystkich rodzajach porcelany elektrotechnicznej.

Pozytywny wpływ korundu na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzyw porcelanowych jest powszechnie znany [Blodgett 1961; Harada i inni 1996; Carty i Senapati 1998; Nowożeniuk i Migas 1997; Kordek i inni 1998; Liebermann 2001]. Niemniej, podjęto badania wpływu, jaki na proces degradacji ma ilość i rozłożenie fazy korundowej w czerepie tworzyw wysokoglinowych. Zasadnicze znaczenie miała w tym względzie jednorodność rozłożenia ziarn korundu w materiale, a zwłaszcza występowanie aglomeratów ziarn, ich wewnętrzna spistość oraz powiązanie z matrycą porcelany.

Bardzo istotnym zamierzeniem podjętych badań było udokumentowanie wpływu obecności ziarn kwarcu na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzyw porcelanowych. Badania te nawiązywały do teorii wzmocnienia struktury poprzez wprowadzenie naprężeń ściskających. Teoria ta do dziś wywołuje polemiki w przypadku klasycznych porcelan, jakkolwiek w przypadku tworzyw izolatorowych udowodniono brak jej słuszności [Kordek i inni 1998; Liebermann 2001; Liebermann 2003; Pohl 2003; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. Badania polegały na ocenie sumarycznej zawartości fazy kwarcowej, wielkości i rozłożenia ziarn w matrycy oraz ich połączenia z pozostałymi składnikami czerepu. Badano obecność pęknięć obrzeżnych i wewnętrznych w reliktach kwarcowych oraz przebieg procesu niszczenia fazy kwarcowej, we wszystkich etapach degradacji struktury. Interesującym problemem był również wpływ wielkości ziarn na ich zespolenie z matrycą oraz inicjację pęknięć. Zagadnienie to, jakkolwiek szeroko opisane w literaturze [Mattyasovsky-Zsolnay 1957; Warsaw i Seider 1967; Carty

i Senapati 1998; Stathis i inni 2004], było analizowane jedynie dla porcelan krzemionkowych, o składzie masy zbliżonym do klasycznego. W prezentowanej pracy podjęto również próbę oceny wpływu sumarycznej zawartości osnowy oraz bezpośredniego sąsiedztwa, na powiązanie reliktyw kwarcowych z pozostałymi składnikami czerepu.

Kolejnym ważnym celem badań była próba oceny roli stłuczki w procesach starzeniowych tworzyw porcelanowych. Zwłaszcza w początkowych stadiach degradacji struktury. Tym bardziej, że problem ten nie był szerzej rozważany w literaturze, a sama stłuczka traktowana była zwykle jako zamiennik kwarcu w składzie surowej masy [Masson 1956; Cyranowicz 1962]. W przypadku porcelan wysokoglinowych, stłuczka służy jako dodatek schudzający, którego obecność skutecznie podnosi wytrzymałość mechaniczną surowej masy. Jest to istotne przy skomplikowanej i wieloetapowej technologii produkcji odpowiedzialnych obiektów elektroizolacyjnych. Przeprowadzone badania miały wykazać czy drobiny stłuczki, które nie ulegają obtopieniu w czasie procesu wypalania (w tym spiekania), są dobrze zespolone z osnową i jaki jest ich wpływ na procesy degradacji struktury tworzyw porcelanowych.

Innym istotnym zamierzeniem była ocena odporności szklistej (szklisto-mulitowej) matrycy na procesy starzeniowe, w poszczególnych rodzajach porcelan elektrotechnicznych. Jak wiadomo, że wzrostem ilości tlenku glinu w składzie surowej masy, rośnie jego zawartość w osnowie. Ma to znaczący wpływ na jej moduł sprężystości oraz wytrzymałość mechaniczną i termomechaniczną [Kordek i inni 1998; Liebermann 2001; Liebermann 2003]. Badania tworzyw porcelanowych różnego rodzaju – kwarcowych, krystalitowych oraz wysokoglinowych – umożliwiły jakościowe porównanie odporności osnowy na powstawanie i propagację mikropeknięć. W konsekwencji możliwa była ocena roli matrycy w postępie efektów degradacji, dla poszczególnych rodzajów tworzyw elektrotechnicznych, w czasie kolejnych, zwłaszcza zaawansowanych jej stadiów.

W badaniach uwzględniono również wpływ porowatości na procesy starzeniowe w porcelanach elektrotechnicznych. Problem ten jest bardzo złożony, ponieważ należy wziąć pod uwagę charakter, rozmiary i kształt porów, wraz z fazą w której one występują. Nie ma też jednolitych poglądów, czy pory stanowią koncentratory, czy też elementy relaksujące naprężenia. W związku z tym, pole badań zawężono do szczególnie istotnego zagadnienia, dotyczącego roli porów w propagacji (hamowaniu) mikropeknięć w poszczególnych tworzywach. Dotyczyło to sytuacji, gdy porowatość pozostawała na niskim, najwyżej kilkuprocentowym poziomie, a jej parametry były prawidłowe.

Oddzielnym celem badań było potwierdzenie znanych z literatury różnic w trwałości eksploatacyjnej elektroizolacyjnych tworzyw porcelanowych różnego rodzaju. W oparciu o rozpoznany mechanizm degradacji materiałów, możliwe było określenie powodów, dla których tworzywa porcelanowe w tak dużym stopniu różnią się doraźną i co szczególnie ważne – długotrwałą wytrzymałością mechaniczną.

Przeanalizowano elementy budowy strukturalnej materiałów, które w zasadniczym stopniu wpływają na odporność tworzyw porcelanowych na procesy starzeniowe.

Oprócz badań materiałów porcelanowych różnego rodzaju, podjęto próbę wyjaśnienia niespodziewanie dużego rozrzutu właściwości wśród próbek tworzywa korundowego rodzaju C 799. Materiał taki, należący do ceramicznych tworzyw tlenkowych, wykorzystywany jest do wytwarzania rdzeni nośnych izolatorów hybrydowych [Wańkowicz i Bielecki 2000; Wańkowicz i Bielecki 2001]. Elementy te, mimo zastosowania do produkcji granulatu o wysokiej jakości i nowoczesnej technologii wytwarzania, z wykorzystaniem dogęszczania izostatycznego, wykazują duży rozrzut wytrzymałości mechanicznej. W związku z tym, wykonane zostały podobne badania, jak w przypadku tworzyw porcelanowych. Ich celem było dokładne rozpoznanie budowy strukturalnej, w tym szczególnie tekstury tworzywa, a następnie wyszczególnienie i udokumentowanie etapów degradacji oraz ich związku z mikrostrukturą. Badania te umożliwiły ocenę tych cech budowy strukturalnej materiału korundowego, które wyraźnie wpływają na odporność na procesy starzeniowe.

3. Stan wiedzy

3.1. Procesy starzeniowe w porcelanie elektrotechnicznej

Czynnikiem, który w zasadniczy sposób wpływa na trwałość i niezawodność materiałów ceramicznych, są procesy starzeniowe. Doraźną – krótkotrwałą wytrzymałość mechaniczną izolatorów ceramicznych wyznacza się w stosunkowo prosty sposób. Wytwórca określa ją na podstawie badań niszczących, które prowadzone są w czasie prób konstruktorskich i badań typu oraz w trakcie produkcji, na podstawie prób kontrolno-odbiorczych. Stosowana wówczas procedura badań opisana jest szczegółowo przez odpowiednie normy. Niestety, określenie doraźnej wytrzymałości mechanicznej izolatorów nie odzwierciedla trwałości eksploatacyjnej ich tworzywa. Właściwość ta jest bowiem związana ściśle z procesami starzeniowymi.

Przez termin starzenia rozumie się w technice postępującą z upływem czasu degradację właściwości użytkowych materiałów, elementów lub większych układów. W przypadku tworzyw ceramicznych, procesy starzeniowe polegają na stopniowym powiększaniu się rozmiarów defektów, na drodze kruchych pęknięć, pod wpływem istniejących w materiale naprężeń mechanicznych, które stanowią sumę naprężeń wewnętrznych oraz naprężeń wywołanych siłami zewnętrznymi [Dziadkowiec i Kupiec 1992; Kordek i inni 1998]. Wzrost wielkości mikropęknięć w czerepie następuje powoli. Rola tego procesu polega jednak na tym, że prowadzi on po dłuższym czasie do rozwinięcia się mikropęknięć w pęknięcia, o wymiarach krytycznych dla obciążeń eksploatacyjnych. Podkreślić przy tym należy fakt, że w wielu wypadkach, na zniszczenie obiektu ograniczony wpływ mają okoliczności zewnętrzne. Pęknięcie pnia izolatora często stanowi finał procesu starzeniowego, który zachodzi w materiale zawierającym rosnące w czasie pęknięcia, wywołane naprężeniami wewnętrznymi, wytworzonymi w procesie technologicznym. Naprężenia te osiągają najwyższe wartości w sąsiedztwie wad struktury, jak obce wtrącenia, duże pory i przede wszystkim defekty tekstury – zwłaszcza skręt masy ceramicznej [Richerson 2006].

W przypadku izolatorów, starzenie oznacza obniżanie z upływem czasu ich właściwości mechanicznych oraz elektrycznych. Te ostatnie istotne są jedynie w przypadku napięć stałych. Istnieją zasadnicze różnice w obrazach pola elektrycznego oraz rozkładach jego natężenia pomiędzy układami i elementami, które pracują przy

napięciu przemiennym oraz stałym [Gielniak i Nadolny 1999]. W przypadku napięcia stałego, pod wpływem długotrwałego działania jednokierunkowego silnego pola elektrycznego, może dochodzić do elektrolizy materiału ceramicznego. Następuje wówczas skrośny przepływ jonów i w konsekwencji przemieszczanie masy w wyniku prądu upływu o charakterze jonowym. W wyniku przepływu jonów oraz ich nagromadzenia i rozładowania przy elektrodach, dochodzi do trwałych zmian w strukturze porcelany. Z upływem czasu powstają rozgałęzione ścieżki prądowe, biegnące od elektrody ujemnej (okucia), mikropęknięcia oraz osady produktów reakcji aktywnych atomów, które powstają w wyniku neutralizacji jonów przewodzących. Prowadzi to do stopniowego obniżania się parametrów mechanicznych oraz wytrzymałości elektrycznej tworzywa. Wytworzenie cienkiej, zubożonej w jony dodatnie, wysokorezystywnej warstwy przy elektrodzie dodatniej powoduje niejednorodny rozkład napięcia wzdłuż obiektu [Pospieszna i Ruziewicz 1996]. Starzenie elektrolityczne w zwykłej temperaturze przebiega wolno, natomiast ulega dużemu przyspieszeniu wraz ze wzrostem temperatury. Szczególnie niebezpieczne jest dla konstrukcji przebijalnych i było przyczyną wielu awarii izolatorów kołpakowych na liniach wysokiego napięcia stałego. Podatność na starzenie elektryczne warunkuje rezystywność skrośna tworzywa. Zależy ona od liczby jonów, zwłaszcza ruchliwych Na^+ i w mniejszym stopniu K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} , obecnych w fazie szklistej. Wytwarzane obecnie izolatory, w szczególności długopniowe, z tworzywa o odpowiednim składzie surowcowym, odznaczają się wysoką odpornością na korozję elektrolityczną [Władymirskij 2000]. W przypadku napięcia przemiennego o częstotliwości sieciowej, efekty starzeniowe w izolatorach porcelanowych dotyczą w praktyce jedynie wytrzymałości mechanicznej.

Po wypaleniu, tworzywo porcelanowe stanowi ziarnisty kompozyt złożony z iarn, wydzielen i pojedynczych kryształów oraz porów i pewnej ilości mikroszczełlin, które spojone są szkłem skaleniowym, stanowiącym od około 30 do nawet 75% objętościowych czerepu. Powierzchnia porcelany pokryta jest szkliwem. Po wypaleniu, w następstwie studzenia, w układzie pozostają trwałe naprężenia mechaniczne. W zależności od skali można podzielić je na [Dziadkowiec i Kupiec 1992; Nowożeńnik i Migas 1997; Kordek i inni 1998]:

- Naprężenia w mikroobszarach otaczających ziarna kwarcu, które wywołane są dużą różnicą współczynników rozszerzalności termicznej kwarcu i otaczającej go fazy szklistej ($12,3 \cdot 10^{-6}$ wobec $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Istotne znaczenie ma efekt skurczu ziarn przy przemianie polimorfu kwarcu α w β – 2,4% przy 573°C .
- Naprężenia w skali pół-makro, powodowane anizotropią struktury (najczęściej jednokierunkową), jaka tworzy się przy formowaniu płoski masy porcelanowej w odpowietrzającej prasie pasmowej.
- Naprężenia w skali makro pomiędzy wnętrzem, a obszarami zewnętrznymi izolatora. Są one wywołane gradientem temperatury, jaki występuje przy studzeniu między powierzchnią a wnętrzem izolatora.

– Naprężenia ściskające w szkliwie i rozciągające w przyległej warstwie czerepu. Wywołane są one w sposób zamierzony i mają na celu podwyższenie wytrzymałości izolatora i odporności szkliva na pęknięcia.

Naprężenia wewnętrzne są dostatecznie wysokie, by z upływem czasu, bez udziału zewnętrznych obciążeń eksploatacyjnych, powodować stopniowy wzrost już obecnych mikropęknięć oraz powstawanie nowych. Dotyczy to zwłaszcza granic i w drugiej kolejności – samych ziarn kwarcu. W przypadku typowej izolatorowej porcelany kwarcowej, naprężenia strukturalne – w tym przede wszystkim kwarcowe – oszacowane zostały na co najmniej 4000 kg/cm^2 . Biorąc pod uwagę, że wytrzymałość fazy szklistej przyjmowana jest na około 1000 kg/cm^2 , naprężenia prowadzą do powstawania w otoczeniu ziarn kwarcu i w mniejszym stopniu krystobalitu, pęknięć o długości zbliżonej do ich rozmiarów [Weyl 1959]. Zagadnienie to jest jednak złożone i bardziej szczegółowo omówione zostało w rozdziale 7. Występowanie oraz wielkość pęknięć obrzeżnych, przechodzących niekiedy w głąb osnowy, jest ściśle związane z rozmiarami ziarn kwarcu [Winterling 1961; Warshaw i Seider 1967]. W przypadku optymalnej wielkości ziarn, naprężenia kwarcowe mogą stanowić istotny czynnik wzmacniający mechanicznie tworzywo porcelanowe (prestressing effect) [Carty i Senapati 1998; Stathis i inni 2004]. Podkreślić jednak należy, że dotyczy to klasycznego tworzywa porcelanowego – rodzaju C 110.

Najwyższą wartość naprężenia wewnętrzne mają krótko po wypaleniu. Oddziałują one w mikroobszarach ośrodka kruchego i nie mogą ulegać relaksacji na drodze deformacji plastycznej. W momencie przekroczenia lokalnej wytrzymałości zmęczeniowej, naprężenia powodują powiększenie już istniejącego lub powstanie nowego mikropęknięcia. Wówczas dopiero nastąpić może zanik naprężeń. Ich relaksacja dokonuje się zatem poprzez rozwój i powstawanie kolejnych mikropęknięć. Powoduje to spadek wytrzymałości mechanicznej tworzywa, a w konsekwencji całego obiektu. Efekt ten zachodzi bez działania obciążeń zewnętrznych lub gdy ich wartość nie ma większego wpływu na przyspieszenie procesu starzenia. Dzieje się tak gdy naprężenia eksploatacyjne nie przekraczają $0,3 \div 0,5$ wartości niszczącej [Sjöborg 1986]. Jeśli obciążenia zewnętrzne są wyższe, efekty degradacji tworzywa ulegają wyraźnej intensyfikacji. Rozwój mikropęknięć nie powoduje wówczas istotniejszego obniżenia naprężeń oddziałujących na czerep izolatora. Dominującym ich źródłem są bowiem obciążenia zewnętrzne. Postępujący z upływem czasu rozwój mikropęknięć stopniowo obniża pole przekroju pnia, które realnie przenosi te obciążenia. Samo zaś naprężenie nie ulega zmianie. W porcelanie utrzymuje się zatem ciągły przyrost mikropęknięć, a częstość ich propagacji wzrasta z rosnącym obciążeniem. W miarę jak tworzywo ulega ogólnemu osłabieniu, zewnętrzne obciążenia powodują zatem coraz bardziej intensywne generowanie naprężeń w strukturze.

Wykazano, że przy zewnętrznym obciążeniu, które stanowi 60% naprężenia niszczącego izolatora, dochodzi do dużego przyspieszenia powstawania i wzrostu długości mikropęknięć w tworzywie [Sjöborg 1986]. Wynika stąd, że próby mecha-

niczne przy badaniach wyrobu mogą mieć wpływ na osłabienie materiału. Innym ważnym wnioskiem, wypływającym z powyższych badań, jest konieczność stosowania odpowiednich współczynników bezpieczeństwa przy obciążaniu izolatorów w warunkach eksploatacji. Rzeczywiste obciążenie, z uwzględnieniem szadzi i drgań wiatrowych przewodów, nie powinno przekroczyć $1/3$ wartości znamionowej, co ujmowały postanowienia norm [PN-88/E-06313; PN-E-05100-1]. Oznacza to współczynnik bezpieczeństwa równy 3. Niezależnie od tego, w przypadku produkowanych izolatorów, realna siła niszcząca jest znacznie wyższa od wielkości znamionowej, obecnie nawet o kilkadziesiąt procent [Kordek i inni 1998; Krupa i Majewski 2000; Pohl 2003]. Stosuje się nawet wskaźnik jakości Q_s , będący ilorazem różnicy pomiędzy średnią wytrzymałością i wartością znamionową oraz odchylenia standardowego wyników prób niszczących [IEC 60591].

3.2. Defekty w porcelanie elektrotechnicznej

Bardzo istotną właściwością tworzyw ceramicznych jest ich kruchość. W przypadku materiałów plastycznych, naprężenia w pobliżu defektów niwelowane są przez lokalne odkształcenia. W tworzywach ceramicznych proces pękania ma charakter gwałtowny, bez fazy plastycznej. Uszkodzenie katastroficzne następuje przed odkształceniem plastycznym. Przyjmuje się, że w przypadku tworzyw kruchych, wytrzymałość na ściskanie jest co najmniej 8 razy wyższa niż na rozciąganie. Materiały ceramiczne są 10 ÷ 20 razy bardziej wytrzymałe w warunkach ściskania niż rozciągania [Pampuch 1977]. Dlatego też nawet przy bardzo dobrych właściwościach sprężystych, wykazują one najczęściej niższą wytrzymałość na rozciąganie aniżeli materiały metaliczne.

Tendencja do wykruszania się i kruchego pękania zależna jest przede wszystkim od twardości i ciągliwości tworzywa, czyli odporności na kruche pęknięcie. Definiuje się wskaźnik kruchości I_b (Indicator of brittleness, brittleness index) [Lawn i Marshall 1979]:

$$I_b = H / K_c, \quad (3.1)$$

gdzie H oznacza twardość, czyli opór stawiany odkształceniom plastycznym pod wpływem sił skupionych, natomiast K_c – odporność na kruche pęknięcie. Współczynnik ten proporcjonalny jest do modułu sprężystości Younga E oraz powierzchniowej energii pęknięcia γ , która ściśle związana jest z budową strukturalną czerepu, a zwłaszcza jego dyspersyjnym wzmocnieniem [Irwin 1958]:

$$K_c = \sqrt{2E\gamma} \quad \text{dla płaskiego stanu naprężeń} \quad (3.2a)$$

oraz

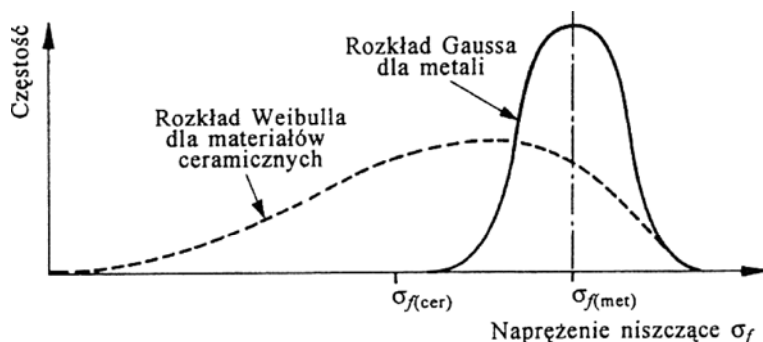
$$K_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{1-\nu^2}} \quad \text{dla płaskiego stanu odkształceń}, \quad (3.2b)$$

gdzie ν oznacza liczbę Poissona tworzywa. Zagadnienia związane ze współczynnikiem K_c oraz krótkotrwałą wytrzymałością tworzyw omówione zostały w dalszej części pracy.

Współczynnik kruchości ma jedynie wartość porównawczą. Zależy bowiem w znacznym stopniu od przyjętej metody pomiaru twardości oraz K_c . Niemniej, przy użyciu tych samych metod pomiarowych, może stanowić miarodajny wskaźnik kruchości materiału [Ranachowski J. i Malecki 1999].

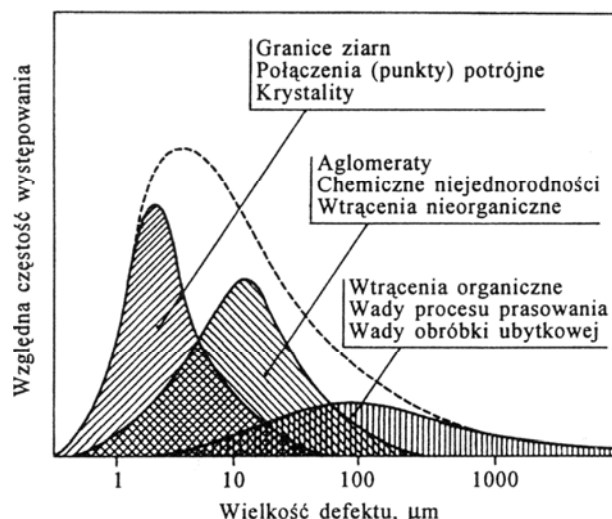
Kolejnym krytycznym czynnikiem, który odróżnia tworzywa ceramiczne od materiałów wykazujących znaczną plastyczność, jest duża zmienność właściwości. W przypadku metali i ich stopów, odkształcenie i zerwanie jest funkcją łącznego działania defektów w próbce. Stąd też najczęściej, wybrana próbka metalu posiada wytrzymałość reprezentatywną dla całej partii tworzywa. Jego parametry mechaniczne charakteryzuje symetryczny i relatywnie wąski rozkład normalny Gaussa.

Tworzywa ceramiczne nie są wytwarzane za pomocą topienia, lecz w wyniku złożonej, wieloetapowej technologii produkcji. Na każdym z etapów pojawić się mogą niejednorodności i defekty, które nie mogą być już skorygowane. Niejednorodności w skali mikro oraz wywołane procesem technologicznym defekty powodują, że każda próbka posiada określony rozkład wielkości wad. W konsekwencji, jej wytrzymałość może być poważnie oddalona od wartości średniej. Naprężenia niszczące mogą zmieniać się w szerokich granicach i co gorsza, wykazują niekiedy asymetryczny rozkład opisywany modelem Weibulla – rysunek 3.1. Kształt rozkładu wytrzymałości Weibulla wskazuje, że nawet przy działaniu niewielkich naprężeń, prawdopodobieństwo zniszczenia obiektu istnieje i może być nawet stosunkowo duże. Ponadto, zależność parametrów mechanicznych od pojawienia się krytycznego defektu, wymaga statystycznego podejścia do wytrzymałości tworzyw ceramicznych. Na rysunku 3.2 przedstawiono rozkład wielkości defektów, jakie mogą występować w tworzywie wytwarzanym metodą prasowania. Jakkolwiek w przypadku wyrobów elektrotechnicznych, zwłaszcza izolatorów długopniowych, stosuje się plastyczną technikę formowania, występujące wady mają podobne rozmiary.



Rys. 3.1. Rozkład częstości występowania naprężenia krytycznego w materiałach ceramicznych (rozkład Weibulla) oraz dla porównania częstość występowania takiego naprężenia w metalach (rozkład Gaussa). Zaznaczono wartości charakterystyczne rozkładów [Oczóś 1996].

W przypadku metali, defekty mogą mieć rozmiary nawet powyżej kilku milimetrów i pozostawać bez zauważalnych skutków dla właściwości materiału w całej jego objętości. W przypadku tworzyw ceramicznych, defekty które wykazują wpływ na ich wytrzymałość, mają wielkość zasadniczo od kilku do kilkuset mikrometrów. Najczęściej są one trudne do wykrycia. Jeżeli też w materiale, który nie jest poddany naprężeniom, można nie rejestrować jeszcze defektów o rozmiarach krytycznych, to już pod obciążeniem, z upływem czasu, może nastąpić ich wzrost do wartości podkrytycznych i poprzedzających katastroficzne zniszczenie. W tabeli 3.1 przedstawiono ważniejsze defekty, jakie mogą być wprowadzone do tworzywa w czasie operacji technologicznych oraz parametry użytkowe ulegające wówczas pogorszeniu.



Rys. 3.2. Rozkład wielkości defektów, jakie mogą występować w ceramice konstrukcyjnej wytwarzanej z proszków. Łączna krzywa rozkładu defektów, zaznaczona linią przerywaną, determinuje zmiany wytrzymałości obiektów [Oczos 1996].

Tabela 3.1. Ważniejsze defekty, które powstać mogą w czasie poszczególnych procesów technologicznych oraz ich wpływ na właściwości materiału ceramicznego [Librant i inni 1993].

Operacja technologiczna	Podstawowe defekty, które mogą być wprowadzone w wyniku procesu technologicznego	Podstawowe właściwości użytkowe ulegające degradacji
Przygotowanie surowców	Odstępstwa od stechiometrii, szkodliwe domieszki, niejednorodność składu chemicznego	Przewodnictwo elektryczne, przenikalność elektryczna, współcz. strat dielektr. $\tan \delta$, odporność na korozję
Formowanie	Niejednorodność gęstości, rozwarstwienia, niski stopień zagęszczenia	Wytrzymałość elektryczna, wytrzymałość mechaniczna
Wypalanie Rekrytalizacja	Niski stopień zagęszczenia, wtórna porowatość, niejednorodność rozłożenia faz, nadmierny rozrost ziarn, naprężenia wewnętrzne, makro- i mikropęknięcia	Parametry dielektryczne, parametry mechaniczne, wytrzymałość mechaniczna, odporność na korozję, przewodnictwo cieplne
Obróbka końcowa	Rysy powierzchniowe, spękanie szklwa	Wytrzymałość mechaniczna, odporność termomechaniczna

Defekty, które powodują obniżenie wytrzymałości mechanicznej materiału, w stosunku do wytrzymałości przewidywanej teoretycznie, można podzielić na nie związane ze strukturalną budową tworzywa oraz wady wewnętrznej budowy materiału. Niekiedy określa się je jako defekty odpowiednio – I oraz II rodzaju [Yokobori i Yoshida 1974]. Do defektów I rodzaju zalicza się koncentratory naprężeń o charakterze geometrycznym i dowolnym kształcie. Są to szczeliny, z reguły ostro zakończone oraz wcięcia – karby o zróżnicowanej głębokości. Poprzez defekty II rodzaju rozumie się mikropęknięcia na granicach fazowych, wszelkiego rodzaju wtrącenia obcych ciał, wady tekstury oraz dyslokacje (istotne w przypadku metali i stopów). Defekty te również określa się jako koncentratory naprężeń, często silnie działające w mikroobszarach i kontaktowo.

Przyjmuje się, że do najważniejszych defektów, które mają duży wpływ zarówno na doraźną, jak i zwłaszcza na długotrwałą wytrzymałość elektrotechnicznych wyrobów ceramicznych, należą obce wtrącenia, wady tekstury oraz porowatość i mikropęknięcia. Zagadnienie to jest szeroko opisane w literaturze [Ranachowski J. i inni 1970; Czaplak 1987; Pampuch i inni 1992; Librant i inni 1993; Pohl 2003; Richerson 2006].

Wtrącenia obcych ciał należą do najczęściej spotykanych wad, nawet obecnie, gdy ściśle przestrzegany jest reżim technologiczny. W przypadku drobin substancji organicznych, po wypaleniu tworzą się w miejscu wtrącenia inkluzje gazowe, niekiedy o znacznych rozmiarach. Wtrąceniami bywają również drobiny metali. Można także za wtrącenia uznać relikty źle przereagowanych surowców, zwłaszcza duże drobiny stłuczki lub kwarcu, w szczególności o płytkowej morfologii. W porównaniu z wymiarami obiektu, wtrącenia są z reguły bardzo małe, działają jednak jak ośrodki koncentracji naprężeń. Wokół nich powstają obszary rozwoju kruchych pęknięć, które wielokrotnie przewyższają wielkością samo wtrącenie. Obszar ten na przełamie wykazuje relatywnie płaską i gładką powierzchnię. Jest on zwyczajowo nazywany „lustrem” i wyraźnie różni się od prawidłowego, najczęściej silnie pofalowanego, obszaru przełamu – rysunek 3.3. Obniżenie wytrzymałości mechanicznej izolatora jest proporcjonalne do ilorazu powierzchni rozwoju pęknięć i całkowitego pola przekroju.

Najgroźniejsze są wtrącenia umiejscowione w pobliżu brzegu pnia izolatora, w obszarze który przenosi największe obciążenia. Rosnący w miarę upływu czasu obszar „lustra” powoduje znaczące obniżenie wytrzymałości obiektu, silniejsze niż w przypadku nawet znacznie większych inkluzji, lecz umiejscowionych w centralnej części pnia [Ranachowski P. i inni 2007 Przegląd Elektrotechniczny]. Jeśli zaburzenie obejmie warstwę graniczną czerep-szkliwo, może ponadto nabrać charakteru otwartego. Pęknięcia otwarte mają większą zdolność propagacji i co gorsza, może wówczas występować tzw. korozja naprężeniowa [Święcki i inni 1994-1995; Pampuch 1995; Ranachowski J. i Surowiak 1998]. Polega ona na działaniu cząsteczek pary wodnej lub wręcz otoczenia wodnego na szkło tlenkowe (również polikrystaliczny materiał tlenkowy). Pod wpływem działania dipolowych cząsteczek wody,

naprężone wiązania Si–O–Si ulegają zerwaniu i na wierzchołkach pęknięć pozostają grupy hydroksylowe w ugrupowaniu Si–O–H. Powoduje to przyspieszony proces propagacji pęknięć i duży spadek wytrzymałości mechanicznej – nawet o 50%. W zwykłych warunkach – gdy czerep, który nie posiada otwartej porowatości, pokryty jest szczelnie szkliwem, efekt korozji naprężeniowej nie ma wpływu na procesy starzeniowe w porcelanie.



Rys. 3.3. Przełam pnia izolatora z wtrąceniem i przylegającym do niego płaskim obszarem kruchych pęknięć – tzw. „lustrem”.

Wady tekstury, we współcześnie produkowanych izolatorach, spotykane są bardzo rzadko. W przeszłości jednak, zwłaszcza w latach 1960-tych, defekty takie należały do zasadniczych przyczyn awarii izolatorów długopniowych. Wady teksturalne spowodowane są przede wszystkim nieprawidłową pracą pasmowych pras próżniowych i wynikają z układów ziarn i drobin surowców lub częściej – większych warstw w gęstych masach plastycznych.

Przy plastycznej metodzie formowania wykorzystywana jest łatwość kształtowania, już przy użyciu niskich ciśnień, masy zawierającej kilkadziesiąt procent minerałów ilastych. Działanie sił zewnętrznych powoduje orientację spłaszczonych cząstek, głównie blaszkowatych minerałów ilastych. Obserwuje się wówczas wytwarzanie anizotropii jedno- lub wielokierunkowej. Najważniejszą konsekwencją tej niejednorodności jest anizotropia skurczu masy, zarówno przy suszeniu, jak i wypalaniu. Przy formowaniu wyrobów konieczne jest zatem uwzględnienie poprawek wymiarowych, które wyznacza się doświadczalnie.

O wiele groźniejszym defektem jest tekstura maszynowa, zwana również skretem masy. Wadliwa tekstura tego typu uwidoczniona może być metodą głębokiego trawienia zglądu przekroju pnia. W przypadku awarii, obserwuje się charakterystyczny przełam zerwanego izolatora. Spiralnie ułożone rozrzedzenia umiejscowione są najczęściej bliżej środka pnia. Powstające w masie szczeliny mają również stosunkowo duży promień krzywizny. Stąd też rozwój mikropęknięć w tworzywie nie jest zbyt szybki i mniej groźny niż umiejscowione przy brzegu pnia wtrącenie.

Istota powstawania tekstury maszynowej wynika z dużych oporów przepływu w cylindrze i głowicy prasy próżniowej. W wyniku tego, masa w środkowych i zewnętrznych warstwach pasma może płynąć z różnymi prędkościami. Na powierzchniach intensywnego ścinania masy powstają naprężenia, a nawet może dochodzić do rozerwania poszczególnych warstw. Wytworzony wówczas układ naprężeń i mikropęknięć znacząco obniża mechaniczną wytrzymałość izolatorów, szczególnie przy obciążeniach dynamicznych.

Podobny efekt powodować mogą niejednorodności w składzie masy, jak zróżnicowana zawartość wody lub oleju ceramicznego. Dochodzi wówczas do ślizgania się warstw masy i powstawania nawet rozległych zawirowań, a w konsekwencji dużych naprężeń w wypalonym czerepie i stopniowego wzrostu pęknięć.

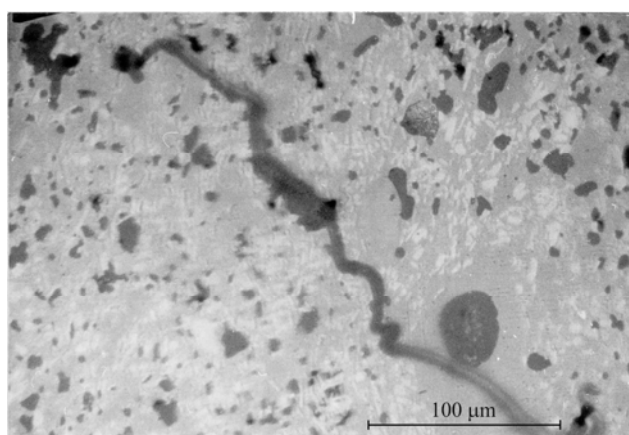
Inną wadą teksturalną jest spowodowane niewłaściwą pracą prasy próżniowej zdefektowanie środkowej części pnia. Wada tego typu odpowiada za awarię krajowego izolatora odłącznikowego z 1976 roku [Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza I]. Fakt, iż zdefektowana była jedynie środkowa część pnia, przy prawidłowej strukturze części obwodowej, opóźnił awarię w czasie. Złamanie nastąpiło dopiero po około 20-letnim okresie eksploatacji, w łagodnych jednak warunkach (rzadko dokonywane przełączenia). Obraz fragmentu pnia tego izolatora, z gęstą siecią dużych pęknięć, przedstawiony został na rysunku 9.23. Obraz mikroskopowy zaburzenia tekstury w skali pół-makro, w analogicznym izolatorze z 1975 roku przedstawiono na rysunku 9.22.

Porowatość i mikropęknięcia należą do czynników mających bardzo istotny wpływ na intensywność procesów starzeniowych. Występowanie porowatości jest typową cechą tworzyw ceramicznych, zwłaszcza glinokrzemianowych. Pory, które obecne są w materiałach kruchych, mogą być bardzo zróżnicowane. Zamknięte (izolowane) lub otwarte. Izometryczne (w przybliżeniu kuliste) oraz mniej lub bardziej wydłużone. W elektronice i elektrotechnice wymagane jest występowanie jedynie porowatości zamkniętej lub otwartej poniżej jednego procenta. Obok ilościowej zawartości porów, istotny wpływ na właściwości tworzywa ma rozkład wielkości średnic porów, ich kształt, umiejscowienie w poszczególnych fazach materiału oraz wzajemne położenie inkluzji gazowych. Pełna charakterystyka porowatości powinna uwzględniać wszystkie te parametry. Dodać należy, że rozkłady wielkości porów oraz objętościowy ich udział są często nierównomierne na średnicy, jak i wzdłuż długości izolatora. W prawidłowo wypalonych czerepach porcelanowych porowatość wynosi od ułamka do kilku procent, natomiast średnia wielkość poru nie przekracza 10 μm . Kształt porów jest w przybliżeniu sferyczny, szerokość rozkładu wielkości nie jest większa niż 20 μm . Inkluzje gazowe umiejscowione są z zasady w osnowie szklistej i rzadziej w wydzieleniach mulitu. Przyjmuje się, że największa dopuszczalna porowatość w tworzywie izolatorowym wynosi 8% [Sjöborg 1986].

Izolator, o wysokiej porowatości w przyosiowych częściach pnia, może wytrzymać próby na zginanie i skręcanie, gdyż nie powodują one większych naprężeń w tych obszarach. Izolator wytrzyma również testowe obciążenia rozciągające, jeśli

uwzględniono dostatecznie wysoki margines bezpieczeństwa. Zatem w chwili odbioru, obiekt odpowiadać będzie obowiązującym wymaganiom. Skutki nadmiernej porowatości ujawnić się mogą dopiero po wielu latach eksploatacji, gdy wskutek rozwoju mikropęknięć dojść może do zniszczenia izolatora. Porowatość była raportowana jako główna lub jedna z przyczyn awarii izolatorów liniowych WN [Bertrand i inni 1982; Czaplak 1987; Frese i Pohlmann 1999].

Jak stwierdzono, łączące się pory działają jak duże wady o charakterze szczelin [Kobayashi i inni 1992; Ece i Nakagawa 2002]. Sugerowany jest silny wpływ porów, szczególnie spłaszczonych, gdy usytuowane są w tworzywie pnia prostopadle do kierunku działania naprężenia (podobnie jak modelowe pęknięcia Griffitha). Nadmierna porowatość w obrębie kloszy nie jest tak niebezpieczna. Po latach pracy doprowadzić może jednak do odpadania ich fragmentów, zwłaszcza przy zmianach temperatury. Efekt taki obserwowano w przypadku krajowych izolatorów wsporczych z lat 1970-tych – rysunek 3.4 [Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza II].



Rys. 3.4. Struktura tworzywa odłamka klosza izolatora wsporczego z połowy lat 1970-tych w powiększeniu 300 razy. Widoczne jest pęknięcie w miejscu liniowego ułożenia porów.

Znane są zależności opisujące wpływ porowatości na moduł sprężystości Younga materiału [Święcki i inni 1994-1995]:

$$E = E_0 \exp(-k_1 p) \quad (3.3)$$

oraz

$$E = E_0(1 - k_2 p), \quad (3.4)$$

gdzie E oznacza moduł sprężystości Younga tworzywa porowatego, E_0 – moduł sprężystości Younga tworzywa nieporowatego, k_1 i k_2 – stałe materiałowe, p – porowatość (ułamek objętościowy).

Związany z tym jest spadek wytrzymałości mechanicznej tworzywa porowatego. Gdy porowatość wzrasta z 4 do 10%, wytrzymałość może ulec obniżeniu nawet o 50% [Kordek i inni 1998]. Zwykle obserwuje się, że spadek ma charakter wykładniczy [Kobayashi i inni 1992; Stathis i inni 2004]. Opisuje to zależność:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-k_3 p), \quad (3.5)$$

gdzie σ oznacza wytrzymałość na zginanie materiału porowatego, σ_0 – wytrzymałość na zginanie tworzywa bez porów, k_3 – współczynnik, p – porowatość.

Przy określonym kształcie porów i porowatości poniżej 10%, wytrzymałość polikrystalicznego ośrodka porowatego może być również opisana wzorem [Ryll-Nardzewska i Ranachowski J. 1982]:

$$\sigma = \sigma_0(1 - k_4 p), \quad (3.6)$$

gdzie σ oznacza wytrzymałość na rozciąganie materiału porowatego, σ_0 – wytrzymałość na rozciąganie tworzywa bez porów, k_4 – współczynnik, p – porowatość.

Jak się wydaje, nie należy jednak dążyć do całkowitego usunięcia porów zamkniętych z materiału ceramicznego. Dane doświadczalne wskazują na korzystny wpływ niewielkiej zawartości porów na właściwości mechaniczne i termomechaniczne tworzyw. Rosnące mikropęknięcia mogą być skutecznie zatrzymywane przez regularnie ukształtowane pory osnowy szklistej czerepu. Dowiedziono, że sferyczne i jednorodnie rozłożone pory o średnicy poniżej 20 μm pozytywnie wpływają na wytrzymałość porcelany na zginanie [Kobayashi i inni 1992; Ece i Nakagawa 2002]. Ponadto wiadomo, że maksymalna wytrzymałość tworzyw porcelanowych osiągnąca jest przy nasiąkliwości czerepu w granicach 0,1 ÷ 1%. Wytrzymałość czerepu nieporowatego jest niższa [Szymański 1997]. Z drugiej strony wykazano, że przy niskich wartościach porowatości zamkniętej (1 ÷ 3%) nie ma ona wpływu na wytrzymałość mechaniczną tworzywa porcelanowego. W przypadku porowatości otwartej, stwierdzono wyraźny wzrost parametrów mechanicznych, zwłaszcza wytrzymałości na zginanie, z obniżeniem jej zawartości od przeszło 9 do niecałych 2% [Martin-Marquez i inni 2010 I]. Zatem problem, czy pory stanowią centra koncentrujące, czy relaksujące naprężenia jest złożony i zależy od ich charakteru, wielkości, kształtu, rozłożenia i rodzaju ośrodka w którym występują [Święcki i inni 1994-1995].

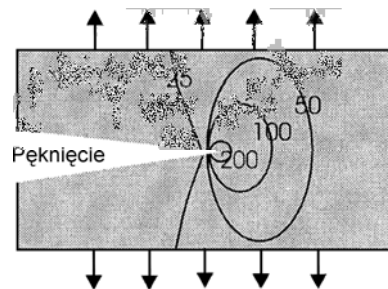
Bardziej niebezpieczne od porów są obszary ze spękaniami, nawet jeżeli ich długość jest niewielka, a obszar który pokrywają nieduży. Z czasem pęknięcia mogą się rozwijać i łączyć ze sobą, powiększając obszar zdefektowany. Do inicjacji naprężeń i mikropęknięć dochodzi niekiedy w wyniku błędów popełnionych na etapie wypalania wyrobów. Lokalne naprężenia, zarówno międzyfazowe, jak i w skali półmakro, a nawet makro, mogą być źródłem pęknięć i powstawania szczelin. Obecność pęknięcia lub rysy oznacza, że część łańcuchów wiązań uległa zerwaniu. W tej sytuacji przenoszenie zewnętrznych obciążeń wzdłuż przerwanych łańcuchów nie jest możliwe i musi odbywać się po innej trajektorii – wokół pęknięcia. Poprzez łańcuch atomów położonych u wierzchołka pęknięcia (rysy) przenosi się teraz o wiele większe obciążenie niż wówczas, gdy go nie ma. Materiały ceramiczne nie ulegają deformacji plastycznej i nie występuje rozpraszanie naprężeń na drodze przepływu plastycznego. Nie występuje również, obecny w metalach, różnorodny układ poślizgowy płaszczyzn krystalograficznych. W konsekwencji tego zachodzi

efekt koncentracji naprężeń. Naprężenia w wierzchołku są wielokrotnie większe od wartości oczekiwanych na podstawie wielkości obciążeń zewnętrznych. Ponieważ naprężenia koncentrują się w jednym, ciągłym łańcuchu wiązań międzyatomowych koło wierzchołka pęknięcia, rozprzestrzenia się ono mimo przyłożenia z zewnątrz obciążeń, które nie przewyższają wytrzymałości wiązań. Zatem, mimo ogólnie dużej wytrzymałości wiązań kryształów ceramicznych, nie przeciwdziała to kruchemu niszczeniu przez rozwój pęknięć, przy obciążeniach zewnętrznych nawet znacznie niższych od wytrzymałości teoretycznej. Na małym obszarze u wierzchołka pęknięcia występuje wzrost – koncentracja naprężenia, którego wartość maksymalna σ_{\max} wynosi [Świącki i inni 1994-1995]:

$$\sigma_{\max} = 2\sigma_{sr}\sqrt{C/r}, \quad (3.7)$$

gdzie σ_{sr} oznacza średnie naprężenie w próbce, równe przyłożonemu obciążeniu, z dala od wierzchołka pęknięcia i obszaru koncentracji, $2C$ – długość, r – promień krzywizny wierzchołka pęknięcia.

Zależność ta pochodzi z klasycznej teorii wytrzymałości materiałów i wyprowadzona została dla modelowej szczeliny Griffitha w kształcie elipsy – „soczewki” [Inglis 1913; Griffith 1921; Griffith 1924]. Naprężenie rozciągające działa prostopadle do średnicy $2C$.

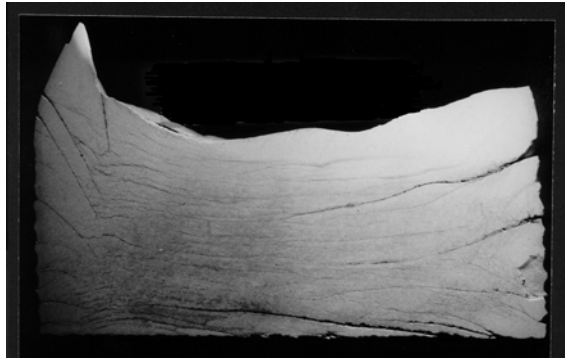


Rys. 3.5. Pola naprężeń w materiałach w pobliżu pęknięcia o długości $2 \mu\text{m}$ i promieniu równym $0,2 \text{ nm}$ [Pampuch 2005].

Przyjmuje się, że współczynnik koncentracji naprężeń k :

$$k = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{sr}} = 2\sqrt{C/r}, \quad (3.8)$$

na brzegu poru kulistego, w ośrodku ciągłym, jest równy 2. W pobliżu porów płaskich, współczynnik k może osiągać wartości od 5 do 10 [Dziadkowiec i Kupiec 1992]. W przypadku pęknięcia o długości $2 \mu\text{m}$ i szerokości równej dwóm odległościom międzyatomowym – czterem angstromom, czyli gdy promień $r=0,2 \text{ nm}$, na wierzchołku pęknięcia współczynnik koncentracji k równy jest 200 – rysunek 3.5. Zatem występujące naprężenia są o dwa rzędy wielkości większe od naprężeń w jednorodnych częściach materiału, oddalonych od mikropęknięcia.



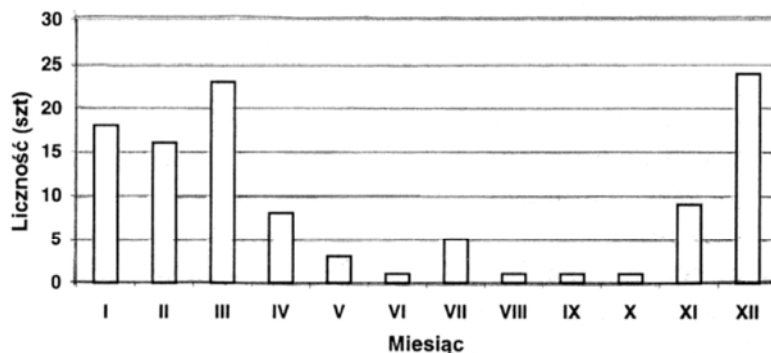
Rys. 3.6. Spękania w dolnej, okutej części pnia złamanego izolatora wsporczeo produkcji krajowej z lat 1970-tych. Awaria nastąpiła po kilkunastu latach eksploatacji. Obraz po wyjęciu z okucia i przecięciu zdefektowanego fragmentu.

Znaną przyczyną awarii izolatorów wsporczych różnych producentów były duże pęknięcia, występujące w ich dolnych, okutych częściach [Sjöborg 1986; Pohl 2003]. Powstanie tych pęknięć związane było między innymi z nieprawidłowościami w procesie wypalania. W wyniku tego, w tworzywie tworzyły się silne naprężenia wewnętrzne, skutkujące z czasem rozwojem dużych pęknięć i po latach pracy – awarią. Izolatory pękały najczęściej pomiędzy dolnym okuciem, a najniższym kloszem – rysunek 3.6.

3.3. Wpływ temperatury na awaryjność izolatorów

Obok defektów, istotny wpływ na awaryjność izolatorów ma temperatura. Zmiany temperatury i długotrwałe ostre mrozy szczególnie silnie oddziałują na zestarzone tworzywo izolatorów po dłuższym okresie eksploatacji. Przekonanie o destruktywnym działaniu mrozu wiąże się z możliwością rozsadzania mikroszczelin i otwartych porów w czerepie przez zamarzającą wodę. Pokryte szkliwem powierzchnie porcelany są wodoszczelne, lecz czołowe powierzchnie izolatorów pniowych, podobnie jak cylindryczne powierzchnie montażowe, są pozbawione szkliwa. Teoretycznie zatem, powierzchnie te są narażone na działanie wilgoci, a nawet wody, co jak wcześniej wspomniano, wzmacnia destrukcyjne działanie naprężeń mechanicznych. W rzeczywistości jednak, biorąc pod uwagę technikę montażu okuć, możliwość oddziaływania wody na niezaszkliwione powierzchnie pnia izolatora, wydaje się mało prawdopodobna. Występowanie takiego efektu nie zostało też potwierdzone doświadczalnie.

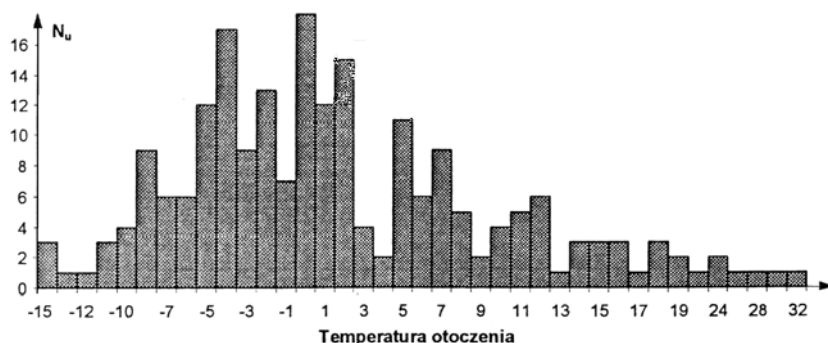
Wieloletnie doświadczenia eksploatacyjne jednoznacznie wskazują, że częstość zerwań izolatorów zależy od pory roku. Wykazuje zatem charakter sezonowy. Wyraźne nasilenie awarii występuje od schyłku jesieni do wczesnej wiosny – od grudnia do marca włącznie – rysunek 3.7 [Gacek i Kiś 1997; Gacek i Kiś 1999; Duda i inni 2000; Gacek i Kiś 2003; Wujec 2007]. Zerwania izolatorów występują najczęściej w godzinach rannych (6.00 ÷ 12.00) oraz wieczornych (18.00 ÷ 22.00) [Kucharski 1988; Kałużny i inni 2003].



Rys.3.7. Typowy rozkład zerwań izolatorów długopniowych w poszczególnych miesiącach roku [Gacek i Kiś 2003].

Najwięcej awarii występuje w temperaturze otoczenia z zakresu od -8 do $+3^{\circ}\text{C}$ – rysunek 3.8 – oraz przy dobowych zmianach temperatury w przedziale -8 ÷ $+6^{\circ}\text{C}$. Nasileniu zerwań sprzyjają nagłe wahania temperatury i duże dobowe jej różnice. Wiąże się z tym większe naprężenia termomechaniczne w tworzywie. Fakt, że awarie następują najczęściej wówczas, gdy temperatura niewiele różni się od 0°C , sugeruje

ruje związek z procesami zamarzania i rozmarzania wody. Nie zostało to jednak udowodnione. Niemniej nie ulega wątpliwości, że zmiany temperatury, zwłaszcza szybkie, mają wpływ na wartości naprężeń wewnętrznych w czerepie pracujących izolatorów.



Rys. 3.8. Typowy rozkład liczby zerwań izolatorów długopniowych w zależności od temperatury otoczenia [Gacek i Kiś 1999].

Duży wpływ na procesy starzeniowe, związane z wewnętrznymi naprężeniami w tworzywie, mają długotrwałe silne mrozy. W czasie wyjątkowo ostrej zimy 1986/1987 roku, nastąpiło niespotykane wcześniej nasilenie awarii izolatorów długopniowych. Dotyczyło to nie tylko linii napowietrznych, lecz i rozdzielni sieci 110 i 220 kV [Czaplak 1987]. Samoistne uszkodzenia (bez przyczyny zewnętrznej) następowały najczęściej – 65 ÷ 75% w zależności od typu – w czasie trwania silnych mrozów, bez znaczących zmian temperatury. Wszystkie niemal uszkodzenia miały miejsce przy dolnym lub górnym okuciu. Nie stwierdzono przy tym różnicy w awaryjności izolatorów pracujących w łańcuchach odciągowych i przelotowych. Co istotne, awarie dotyczyły w ogromnej większości izolatorów, które pracowały już od co najmniej kilkunastu lat. Zatem stopień zaawansowania procesów starzeniowych w ich tworzywie musiał być znaczny.

Udokumentowane zostało oddziaływanie warunków pogodowych na zmiany w temperaturze czerepu izolatorów linii napowietrznych [Schüpp i Gion 1951]. Badania te dotyczyły warunków klimatycznych Francji, jak się jednak wydaje, mogą być miarodajne również w przypadku Polski. W wyniku intensywnego nasłonecznienia, temperatura izolatora może osiągnąć 65 - 75°C. Oznacza to wzrost, w stosunku do temperatury powietrza, nawet o 45°C. Gwałtowne zmiany warunków meteorologicznych powodują, zdaniem autorów, szoki termiczne sięgające stu kilkadziesiąt stopni Celsjusza w ciągu godziny (nawet 170°C/h). To jednak nie wydaje się prawdopodobne, zwłaszcza w warunkach klimatu umiarkowanego. Niemniej, różnice w temperaturze porcelany, dochodzące w ciągu dnia do 40 - 45°C są zupełnie możliwe.

Poszczególne fazy budujące czerep tworzywa wykazują duże różnice współczynnika rozszerzalności termicznej α – tabela 3.2. Przy wzroście temperatury na-

stępuje wzrost objętości tworzywa, proporcjonalny do wartości współczynnika α . Najwyższy przyrost objętości następuje w nagrzewanej, zewnętrznej części izolatora, co powoduje naprężenia na poprzecznym przekroju pnia. Lokalnemu przyrostowi objętości tworzywa towarzyszy wzrost rozciągających naprężeń sprężystych, proporcjonalny do współczynnika α i modułu sprężystości Younga materiału oraz lokalnego przyrostu temperatury [Kucharski 1988]. Jeśli naprężenia rozciągające przekroczą wytrzymałość porcelany na rozciąganie, następuje inicjacja kolejnych mikropęknięć, niezależnie od wzrostu już istniejących. Znaczące wahania temperatur, przez wiele lat oddziałujące na materiał ceramiczny, mają zatem wpływ na wytrzymałość mechaniczną izolatorów. Zmieniające się naprężenia termomechaniczne przyspieszają wzrost mikropęknięć i są przyczyną powstawania nowych – zwłaszcza na granicach międzyfazowych. Tym samym, parametry mechaniczne tworzywa obniżają się. Zwłaszcza jeśli izolator poddany jest obciążeniom eksploatacyjnym, w tym o charakterze dynamicznym.

Tabela 3.2. Wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α dla poszczególnych faz w strukturze tworzyw porcelanowych [Liebermann 2001].

Faza	Osnowa szklista	Mulit	Korund	Kwarc	Krystobalit
α [$\times 10^{-6}/K$]	3,0	4,5	8,0	12,3	10,3

Udowodniony został wzrost odporności porcelany na zmiany temperatury wraz z dużą redukcją zawartości kwarcu, jaka dokonana się, gdy tworzywo rodzaju C 110 zostało zastąpione przez wysokoglinowe rodzaju C 120 [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2000; Liebermann 2003]. Zmiana ta miała bardzo istotne znaczenie nie tylko z punktu widzenia wzrostu doraźnej wytrzymałości mechanicznej materiału. Możliwe stało się również wykorzystanie do mocowania okuć spoiwa metalicznego (ołów-antymon). Dzięki jego plastycznym właściwościom uzyskano jednorodny rozkład naprężeń w okutych częściach pni izolatorów.

Należy też wspomnieć, że wysuwana była teza, iż proces starzenia się tworzyw izolatorowych, prowadzący z czasem do zerwania obiektu, zainicjowany jest silnopiędowymi wyładowaniami niepełnymi [Kałużny i inni 2003]. Pałają się wówczas łuki cząstkowe na powierzchni izolatora. Ich zapłon jest wynikiem zmian powierzchni izolatora w konsekwencji tworzącej się warstwy zabrudzeń [Wańkowicz 1995].

3.4. Krótkotrwała wytrzymałość mechaniczna

Efekt obniżania się wytrzymałości mechanicznej tworzywa porcelanowego w czasie eksploatacji izolatorów, powoduje konieczność stosowania odpowiednich współczynników bezpieczeństwa. W przypadku napowietrznych linii elektroenergetycznych przyjmuje się, jak wcześniej wspomniano, współczynnik bezpieczeństwa równy 3 [Pohl 2003]. Procesy starzeniowe są bowiem tym wolniejsze, im wyższy jest stosunek realnej wytrzymałości mechanicznej izolatorów do naprężeń eksploatacyjnych. W związku z tym, dążąc do podwyższenia trwałości eksploatacyjnej wyrobów, należy stosować tworzywo o możliwie wysokiej doraźnej wytrzymałości mechanicznej.

Parametr ten jest funkcją szeroko pojmowanej budowy strukturalnej. W przypadku tworzyw o analogicznym składzie surowcowym masy, o wytrzymałości decyduje zawartość poszczególnych faz i porowatości oraz ich geometria: wielkość, przestrzenne rozłożenie i kształt ziarn oraz wydzieleń składników krystalicznych; parametry porowatości oraz skład chemiczny osnowy szklistej. Powyższe parametry determinuje złożona i wieloetapowa technologia produkcji. Szczególnie istotny jest proces wypalania, kiedy tworzy się spieczony czerep materiału ceramicznego.

Do analizy czynników, które mają decydujący wpływ na wytrzymałość mechaniczną tworzyw, służą zależności łączące stałe materiałowe. Jak wspomniano, miarą stopnia koncentracji naprężeń na wierzchołku pęknięcia w kształcie elipsy, jest współczynnik k :

$$k = 2\sqrt{C/r}. \quad (3.8)$$

Promień krzywizny wierzchołka mikropęknięcia r wynika z budowy krystalicznej tworzywa. Długość średnicy $2C$ jest natomiast konsekwencją błędów technologicznych i naprężeń wewnętrznych, zwłaszcza pochodzących od ziarn kwarcu. Wartości promienia r są bardzo nieduże w porównaniu z długością $2C$, która może być zmierzona metodą mikroskopii optycznej. Spotykane w praktyce długości mikropęknięć, mają najczęściej długość odpowiadającą wielkości ziarn i wydzieleń krystalicznych – od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Stąd, tworzywa o strukturze drobnoziarnistej, są najczęściej mocniejsze od analogicznych, lecz gruboziarnistych. Zależność (3.8) może być jednak wykorzystywana jedynie jakościowo. W przypadku obserwowanych w rzeczywistości pęknięć, nie występuje zależność pomiędzy średnicą modelowej elipsy, a promieniem krzywizny na jej brzegu. Dla zwykłego mikropęknięcia, wielkość promienia r jest bardzo niewielka i w konsekwencji obliczanie współczynnika koncentracji naprężeń jest pozbawione sensu. Jego wartość dąży bowiem do nieskończoności.

Każde obciążenie materiału może być sprowadzone do sumy trzech różnych możliwości niszczenia. Jednak w przypadku tworzyw kruchych, proces niszczenia odbywa się przede wszystkim poprzez rozrywanie (schemat niszczenia oznacza-

ny I). Materiały tego rodzaju najmniej wytrzymałe są bowiem na naprężenia rozciągające. Efekty ścinania podłużnego i poprzecznego (ściananie ze zginaniem), istotne w przypadku metali i ich stopów, mogą tu być pominięte. Analizując schemat niszczenia materiału poprzez rozrywanie, Griffith wprowadził pojęcie „współczynnika intensywności (koncentracji) naprężeń K ” [Griffith 1924]. Współczynnik ten opisuje wzrost naprężeń σ , dla szczeliny w kształcie soczewki, która w przekroju poziomym ma kształt okręgu o średnicy $2C$:

$$K = \sigma \sqrt{\pi \cdot C} . \quad (3.9)$$

Współczynnik K wyraża wzrost naprężeń, bez odwołania do problematycznej wartości promienia r .

Griffith dokonał analizy energii ciała z elipsoidalną szczeliną, które poddawane jest naprężeniom mechanicznym. Uwzględnił zmianę energii pod wpływem działania obciążenia oraz tę, która potrzebna jest do utworzenia nowych powierzchni, w następstwie rozszerzania się szczeliny. Założył jednocześnie, że całkowita energia ciała nie ulega zmianie w czasie propagacji szczeliny. Niszczenie odbywa się poprzez rozrywanie – schemat oznaczony I. Ostatecznie, po dokonaniu pewnych uproszczeń, uzyskana została zależność na krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} , charakteryzujący odporność materiału na pękanie:

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi \cdot C_c} = \sqrt{\frac{2\gamma E}{1-\nu^2}} , \quad (3.10)$$

gdzie σ_c oznacza naprężenie krytyczne, $2C_c$ – krytyczna średnica szczeliny, γ – powierzchniowa energia pękania, E – moduł sprężystości Younga, ν – ułamek Poissona.

Teoria Griffitha opisuje gwałtowny wzrost szczeliny po przekroczeniu przez obciążenie wielkości krytycznej. Zniszczenie elementu w wyniku pęknięcia następuje bowiem w momencie, gdy wartość współczynnika koncentracji naprężeń osiąga wartość krytyczną $K = K_{Ic}$. Istotne jest, że wraz ze wzrostem długości szczeliny maleje wartość naprężenia krytycznego.

Współczynnik K_{Ic} – mierzony w warunkach krytycznych w chwili pęknięcia tworzywa – jest stałą materiałową. Po prawej stronie zależności (3.10) występują bowiem parametry tworzywa – powierzchniowa energia pękania, moduł Younga i stała Poissona. Wartość K_{Ic} charakteryzuje właściwości materiału kruchego. Tym większa jest odporność tworzywa na pękanie (zgodnie z mechanizmem rozrywania) im wyższa jest wartość K_{Ic} . W sensie fizycznym, współczynnik K_{Ic} może być traktowany jako miara energii odkształcenia sprężystego, która pochłaniana jest w czasie propagacji pęknięcia [Pampuch 1995].

W przypadku materiałów ceramicznych, K_{Ic} zawiera się w przedziale od ułamka do około 15 MPam^{1/2}. Porcelany elektrotechniczne wykazują wartości współczynnika w zakresie 1 – 2 MPam^{1/2}. [Ranachowski J. i inni 1996; Kordek i inni 1998; Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza].

Na podstawie zależności (3.10) stwierdzić można, że doraźna wytrzymałość mechaniczna materiału zależy od wielkości defektów wewnętrznych i powierzchniowych oraz stałych materiałowych – powierzchniowej energii pęknięcia i modułu sprężystości Younga. Wartość ułamka Poissona, który stanowi stosunek odkształcenia poprzecznego do odkształcenia wzdłużnego, przy osiowym stanie naprężenia, zmienia się dla tworzyw ceramicznych w zakresie $0,15 \div 0,30$ [Oczóś 1996]. W przypadku materiałów porcelanowych, ułamek można uznać za wielkość stałą $\nu = 0,23$ [Ranachowski J. i inni 1970].

Wielkość i charakter defektów wewnętrznych i powierzchniowych ma zasadniczy wpływ na doraźną wytrzymałość mechaniczną tworzyw ceramicznych. Rodzaje i wielkość defektów, jakie występują w tworzywach ceramicznych, zostały wcześniej omówione. Podobnie jak losowy charakter ich występowania i ścisły związek z technologią produkcji – rysunki 3.1 i 3.2, tabela 3.1. Wspomniano, że materiały ceramiczne należą do trudnych i mało przewidywalnych tworzyw konstrukcyjnych. Wynika to z faktu, że materiały te należą do kruchych, ulegających pęknięciu nagle i nie wykazujących przy tym żadnych odkształceń plastycznych.

Modelowo przyjmuje się, że o doraźnej wytrzymałości materiału kruchego decyduje wielkość defektu, jaki jest najbardziej niebezpieczny dla danej struktury. Rozrzut wytrzymałości próbek uwarunkowany jest rozłożeniem defektów, gęstością ich występowania i orientacją przestrzenną. Każda nieciągłość struktury wewnętrznej może być przy tym uznana za koncentrator naprężeń [Inglis 1913]. Ich obecnością tradycyjnie tłumaczono rozbieżności pomiędzy rzeczywistością, a teoretycznie przewidywaną wytrzymałością materiałów. W teorii zakłada się często, że wytrzymałość tworzywa ceramicznego zależy tylko od jednego, krytycznego defektu, w tym mikropęknięcia, które znalazło się w obszarze największego naprężenia kształtki. Dotyczy to zarówno wady nie związanej z budową i strukturą materiału (tzw. defekt I rodzaju), jak i wady budowy wewnętrznej tworzywa (defekt II rodzaju). W rzeczywistości, materiał zawiera wiele zróżnicowanych wad, w tym mikropęknięć o podobnym często charakterze. Ich wzajemne oddziaływanie jest w dużym stopniu uzależnione od rodzaju naprężenia oraz geometrii kształtki. W przypadku zginania, występuje wąska strefa działania wysokiego momentu gnącego, który spowodować może zniszczenie elementu. Przy rozciąganiu, zwłaszcza dużego obiektu (np. izolatora), defekty znajdują się w zbliżonym stanie naprężenia. Istotniejsze różnice wynikać mogą z przestrzennego usytuowania mikropęknięcia lub szczeliny w stosunku do kierunku obciążenia oraz z dyslokacji – w środkowej albo w brzegowej części pnia.

Powierzchniowa energia pęknięcia γ jest definiowana jako energia potrzebna na utworzenie jednostkowej powierzchni rozwinięcia przełamu. Pęknięcie, aby mogło się wydłużać, wymaga dostarczenia energii. Część tej energii zużywana jest na tworzenie się nowej powierzchni. W wyniku procesu dekohezji, atomy które wcześniej były wewnątrz struktury krystalicznej, znajdują się na powierzchni, która posiada dodatkową energię.

Parametr γ jest ściśle związany z budową strukturalną tworzywa. W szczególności dotyczy to wysokoglinowych tworzyw porcelanowych, które w istocie stanowią ziarnisty kompozyt, posiadający dyspersyjne i włókniste wzmocnienia strukturalne. W przypadku kompozytów ziarnistych oraz zbrojonych włóknami, jak również metali, doświadczalnie uzyskiwane wartości współczynnika K_{Ic} są wyższe od oczekiwanych, na podstawie analizy mechanizmu prostego wzrostu pęknięć o długości krytycznej C_c . Wskazuje to na występowanie procesów, które dodatkowo pochłaniają energię odkształceń sprężystych w czasie pęknięcia. W przypadku metali, dochodzi do lokalnych odkształceń plastycznych w pobliżu wierzchołka pęknięcia. W materiałach ceramicznych, o podwyższeniu powierzchniowej energii pęknięcia decyduje suma energii pochłanianych na takie efekty jak: lokalne odkształcenia plastyczne, rozgałęzianie się i tworzenie sieci mikropęknięć, mostkowanie pęknięć, odspojenie ziarn, wydzielenie lub nawet pojedynczych kryształów od osnowy, przemiany fazowe wywołane przez obciążenie mechaniczne oraz inne efekty strukturalne. Aby wszystkie powyższe efekty uwzględnić, używa się pojęcia efektywnej energii powierzchniowej lub efektywnej energii pęknięcia na określenie rzeczywistej powierzchniowej energii pęknięcia $\gamma = \gamma_{ef}$ [Pampuch 1995]. Wartość efektywna stanowi sumę energii pochłanianych na wspomniane efekty.

W przypadku porcelan elektrotechnicznych, rozproszone w osnowie igłowe kryształy mulitu wtórnego oraz drobnoziarnisty korund, skutecznie podwyższają wytrzymałość mechaniczną oraz sumaryczny moduł sprężystości tworzywa. Każda kolejna granica kryształu, ziarna lub wydzielenia to bariera, której pokonanie wymaga odpowiedniej energii. Wynika stąd relatywnie wysoka energia pęknięcia i wytrzymałość mechaniczna tworzyw rodzaju C 120, a szczególnie C 130.

Jak można zauważyć, proste przekształcenie wzoru (3.10) umożliwia uzyskanie zależności, pozwalającej wyznaczyć efektywną wartość powierzchniowej energii pęknięcia na podstawie pomiarów modułu Younga E oraz współczynnika K_{Ic} [Boniecki i Librant 1984]:

$$\gamma = (K_{Ic}^2(1 - \nu^2)) / 2E, \quad (3.11)$$

wartość liczby Poissona uznać można za stałą $\nu = 0,23$.

Kompleksowe badania tworzywa rodzaju C 130 typowego krajowego izolatora liniowego WN z 2005 roku pozwoliły na dokładne wyznaczenie efektywnej wartości γ materiału pnia [Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza]. Wielkości γ , wyznaczone na pięciu próbkach, zmieniały się w zakresie $11,2 \div 12,8 \text{ J/m}^2$. Wartość średnia równa była $12,1 \text{ J/m}^2$. Na podstawie wyników badań parametrów krajowych tworzyw izolatorowych z lat 1990-tych [Ranachowski J. i inni 1996; Kordek i inni 1998], możliwe było porównanie wartości γ dla dwóch rodzajów porcelany elektrotechnicznej. W przypadku tworzywa rodzaju C 130 uzyskano $\gamma = 11,5 \pm 1,1 \text{ J/m}^2$, natomiast dla materiału C 120 $\gamma = 11,3 \pm 1,3 \text{ J/m}^2$. Brak różnicy w przypadku tworzyw, które znacząco różnią się parametrami, wynika stąd, że

dla słabszej porcelany rodzaju C 120 niższy jest zarówno współczynnik K_{Ic} (o kilkanaście procent), jak i moduł Younga E (o ponad dwadzieścia procent). Wartości energii pękania, wyznaczone zostały dla tworzyw tego samego rodzaju, choć o nietypowej budowie fazowej, również w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [Kordek i inni 1998]. Uzyskane wielkości: 35 J/m^2 dla tworzywa C 130 i 20 J/m^2 dla C 120, jakkolwiek dobrze oddają różnicę w mechanicznej wytrzymałości materiałów, są jednak niespodziewanie wysokie jak na porcelany elektrotechniczne [Clarke i inni 1966].

Podsumowując rozważania dotyczące związku pomiędzy wytrzymałością mechaniczną, a powierzchniową energią pękania, dodać należy, że brak jest tu jednoznacznej korelacji [Pampuch 1988; Ranachowski J. i Surowiak 1998].

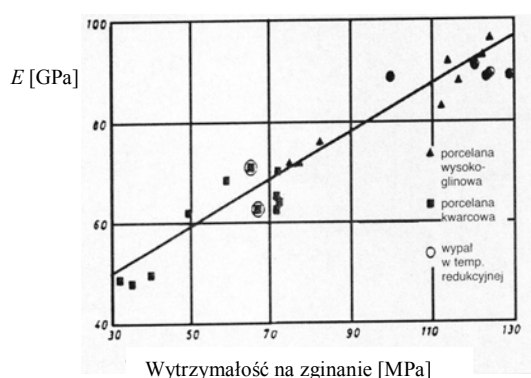
Charakter pękania ma, jak wiadomo, ścisły związek z wielkością ziarn. Przy małych ich rozmiarach (rzędu mikrometrów) przeważa pęknięcie międzyziarnowe – wzdłuż ich granic. W przypadku ziarn większych (kilkadziesiąt mikrometrów) więcej jest pęknięć wewnątrzziarnowych. Pęknięcie międzyziarnowe związane jest głównie z różnicą wydłużeń stykających się ze sobą ziarn, przy obciążeniu mechanicznym materiału. Sąsiadujące ziarna mogą wykazywać różne moduły sprężystości w kierunku działania obciążenia. Stąd różna jest tendencja do ich wydłużania się w tym samym kierunku. W tworzywie jednorodnym, mikropęknięcia rozmieszczone są statystycznie w całej objętości. Ich liczba rośnie przy tym wraz ze wzrostem wielkości ziarn. Powstawanie mikropęknięć powoduje rozpraszanie zmagazynowanej energii odkształceń sprężystych. Zatem efektywna energia pękania wzrasta z rozmiarami ziarn wówczas, gdy są one drobne i pęknięcie ma charakter przede wszystkim międzyziarnowy.

Gdy natomiast zachodzi pęknięcie wewnątrzziarnowe, o rozpraszaniu energii odkształceń sprężystych decyduje efekt rozgałęziania się pęknięć, po dojściu do granic międzyziarnowych. Ilość tych granic rośnie, gdy ziarna są mniejsze. Stąd, w przypadku większych ziarn, efektywna energia pękania maleje ze wzrostem rozmiarów ziarn.

Efektywna energia pękania rzeczywistych tworzyw polikrystalicznych jest wypadkową obu opisanych zależności. Najwyższa wartość γ_{ef} , jak również współczynnika K_{Ic} , występuje zatem przy określonej, optymalnej wielkości ziarn. Różniące się przy tym dla poszczególnych tworzyw polikrystalicznych. Dla drobno-krystalicznych materiałów tlenkowych, energia pękania rośnie ze wzrostem wielkości ziarn. Wytrzymałość mechaniczna tworzywa powinna być proporcjonalna do pierwiastka γ_{ef} . Zatem należałoby się spodziewać rosnącej wytrzymałości, ze wzrostem rozmiaru ziarn. Tymczasem w rzeczywistości tak nie jest. Wytrzymałość materiału bardziej zależy od powierzchniowej energii pęknięcia pojedynczych ziarn i ich granic, niż od wartości energii uśrednionej dla całego materiału polikrystalicznego. Ponadto najwyższe wytrzymałości mechaniczne uzyskuje się często w przypadku materiałów, wykazujących drobnoziarnistą strukturę powierzchni i gruboziarniste wnętrze [Pampuch 1988].

Niemniej, podkreślić należy, że wartości powierzchniowej energii pęknięcia przydatne są przy ocenie skutków działania wstrząsów mechanicznych oraz szoków termicznych i termomechanicznych [Ranachowski J. i Surowiak 1998].

Moduł sprężystości Younga, w odróżnieniu od powierzchniowej energii pęknięcia, wykazuje jednoznacznie korelację z wytrzymałością mechaniczną tworzywa. O tym, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy dynamiczną wartością modułu sprężystości, a wytrzymałością tworzyw ceramicznych, donoszono od dawna [Kröckel 1972]. Dowiedziono, że wytrzymałość na zginanie porcelany zarówno kwarcowej (C 110), jak i wysokoglinowej (C 120), wykazuje proporcjonalny wzrost wraz z rosnącą wartością modułu Younga [Szibor i Hennicke 1981; Liebermann 2001; Liebermann 2003] – rysunek 3.9. Również eksperymentalne badania różnych tworzyw ceramicznych, które wypalane były w szerokim przedziale temperatur oraz spiekane żelaza, potwierdziły liniową korelację wytrzymałości mechanicznej na zginanie i modułu Younga [Ryll-Nardzewska i Ranachowski J. 1982].



Rys. 3.9. Zależność pomiędzy dynamicznym modułem sprężystości E , wyznaczonym metodą akustyczną, a wytrzymałością na zginanie dla porcelany kwarcowej i wysokoglinowej [Liebermann 2003].

Rozproszone w czerepie porcelanowym fazy krystaliczne – igłowy oraz łuskowy mulit oraz szczególnie drobnoziarnisty korund – skutecznie podwyższają moduł sprężystości i wytrzymałość całego ziarnistego kompozytu. Przyjmuje się, że w przypadku materiału wielofazowego, wyższy moduł Younga składnika podnosi moduł sprężystości całego tworzywa. Jest to konsekwencją działania prawa Hooke'a. Jeśli odkształcenie wszystkich faz tworzywa, pod wpływem zewnętrznego obciążenia jest takie samo, to fazy o wyższym module Younga przenoszą większe obciążenia. W związku z tym, że moduł Younga jest proporcjonalny do wytrzymałości mechanicznej – wzrastają jednocześnie parametry tworzywa. Taki mechanizm wzmocnienia fazami krystalicznymi występuje w przypadku porcelan wysokoglinowych [Schulle 1989]. Stwierdzono, że dla porcelany elektrotechnicznej, ze wzrostem zawartości w składzie masy kalcyno-

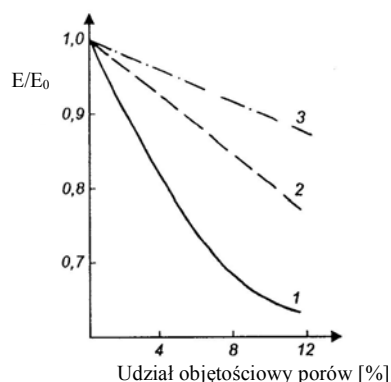
wanego tlenku glinu (prażonego korundu) z 20 - 25 do 40%, wytrzymałość mechaniczna na zginanie rośnie z około 140 do 210 MPa. Zależność ta ma w przybliżeniu charakter liniowy [Liebermann 2001; Liebermann 2003]. Najlepsze wyniki osiąga się przy tym wówczas, gdy wielkość ziarn korundu zawiera się w przedziale $4 \div 9 \mu\text{m}$.

Niezależnie od obecności ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pamiętać należy, że tlenek glinu ulega częściowo rozpuszczającemu działaniu szkła (stopu) skaleniowego w czasie wypalania. W wyniku tego powstaje mulit. Ponadto faza szklista ulega wzbogaceniu w tlenek glinu. Rośnie wówczas jej moduł sprężystości, wytrzymałość mechaniczna oraz odporność termiczna. Typowy skład szkła skaleniowego w porcelanie można ująć wzorem $\text{K}_2\text{O} \cdot 0,15 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{SiO}_2$ [Cyranowicz 1962]. Niemniej, przy wykorzystaniu w składzie masy tlenku glinu – jak w przypadku tworzyw wysokoglinowych – zawartość Al_2O_3 w osnowie jest znacznie wyższa. Jakkolwiek na skład i ilość szklistej matrycy mają wpływ także inne czynniki, jak reaktywność składników, ich granulacja, temperatura i czas wypalania, to ilość tlenku glinu i proporcja Al_2O_3 do SiO_2 w zestawie masy ma wpływ zasadniczy. Przy wysokiej, sięgającej nawet 75%, zawartości fazy szklistej w tworzywach porcelanowych, jej właściwości mają bardzo istotny wpływ na parametry – w tym mechaniczne i termomechaniczne materiału.

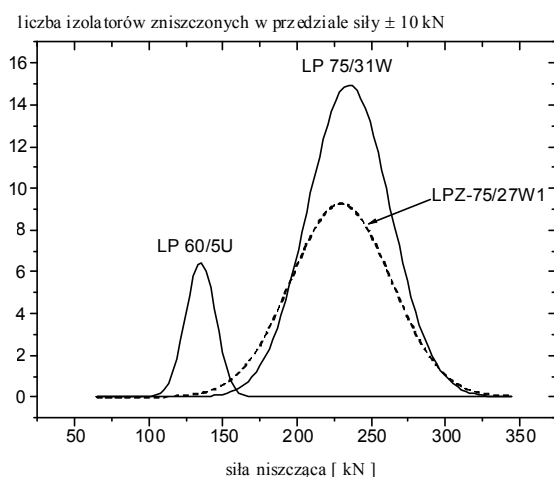
Pamiętać też należy, że w zależności od zastosowanego tlenku glinu, otrzymuje się inny skład fazowy tworzywa. Różne rodzaje tego surowca odznaczają się bowiem zróżnicowaną reaktywnością [Schüller 1970]. Pomijając przy tym nawet zasadnicze różnice, jak w przypadku hutniczego lub ceramicznego tlenku glinu. Wykazano, że różni producenci tego surowca stosują niewielkie, lecz różniące się dodatki środków ułatwiających spiekanie. Mają one istotny wpływ na warunki procesu, a w konsekwencji na mikrostrukturę oraz właściwości otrzymanego tworzywa [Liebermann 2001; Liebermann 2003].

Opisano już wcześniej wpływ porowatości na moduł Younga i wytrzymałość mechaniczną tworzywa oraz eksponencyjny lub liniowy spadek tych parametrów ze wzrostem porowatości (zależności 3.3 – 3.6). Dodać jednak należy, że największy wpływ na parametry tworzywa mają pory o silnie wydłużonym kształcie. Szczególnie, gdy ich dłuższa oś prostopadła jest do kierunku obciążenia – rysunek 3.10. W przypadku izolatorów istotne jest również rozmieszczenie porów na poprzecznym przekroju pnia. Znacznie większy wpływ na wytrzymałość mechaniczną izolatora mają pory rozmieszczone w brzegowych obszarach pnia, które przenoszą największe naprężenia zginające i skręcające.

Należy dodać, że niezależnie od stosowanego dla linii napowietrznych współczynnika bezpieczeństwa, rzeczywista wytrzymałość produkowanych izolatorów jest z zasady o kilkadziesiąt procent wyższa od wytrzymałości znamionowej. Na rysunku 3.11 przedstawiono rozkłady Gaussa obciążeń niszczących dla trzech grup krajowych izolatorów liniowych, o znamionowej wytrzymałości na rozciąganie równej 60 i 160 kN, z lat 1990-tych.



Rys. 3.10. Wpływ udziału objętościowego porów na względną wartość modułu Younga tworzywa porowatego E w stosunku do matrycy pozbawionej porów E_0 : 1 – dla porów o wydłużonym kształcie, przy dłuższej osi prostopadłej do kierunku obciążenia; 2 – dla porów kulistych; 3 – zależność wyznaczona z udziału objętościowego porów jako składnika mieszaniny [Pampuch 1995].



Rys. 3.11. Rozkłady Gaussa obciążeń niszczących dla grup: 107 izolatorów LP 75/31W, 76 izolatorów LPZ 75/27W1 oraz 20 izolatorów LP 60/5U z lat 1990-tych [Rejmund 1999].

W okresie lat 1990-tych wartości sił niszczących dla typowych krajowych izolatorów linii wysokich napięć (WN) i najwyższych napięć (NN) były średnio co najmniej 40% wyższe od wielkości znamionowych [Gajewski i Majewski 1997; Kordek i inni 1998; Krupa i Majewski 2000; Majewski 2003]. Po roku 2000 analogiczny zapas wytrzymałości wzrósł do przeszło 70%, w stosunku do wartości znamionowej. Dla typowych izolatorów liniowych WN produkcji krajowej średnie obciążenie niszczące wynosiło około 280 kN, w stosunku do wielkości znamionowej równej 160 kN [Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza].

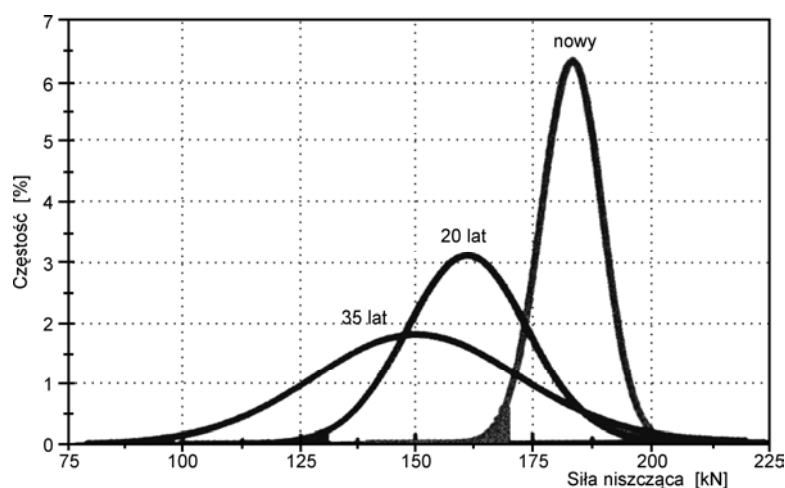
3.5. Długotrwała wytrzymałość mechaniczna

W odróżnieniu od szeregu innych tworzyw, materiały ceramiczne nie wykazują w normalnej temperaturze tzw. efektu płynięcia, czyli powolnych odkształceń plastycznych w polu naprężeń mechanicznych. W związku z tym, jednoznacznie rozróżnić można wytrzymałość krótkotrwałą oraz długotrwałą. Doraźną wytrzymałość mechaniczną określa się na podstawie badań niszczących, które wykonywane są na pewnej liczbie sztuk w czasie prób konstruktorskich i badań typu. Z kolei, w czasie prób kontrolno-odbiorczych, wytrzymałość sprawdzana jest na podstawie wrywkowych badań przeprowadzanych na tzw. próbcie. Stanowi ją niewielka liczba obiektów, które losowo pobiera się z partii wyrobów określonego typu. Procedurę takich badań dla izolatorów szczegółowo ujmują odpowiednie normy [PN-IEC 383-1; PN-EN 60168]. Wytrzymałość doraźna – krótkotrwałą nie świadczy jednak o trwałości eksploatacyjnej, która związana jest z odpornością na procesy starzeniowe. Niemniej, jak wspomniano, aby zapewnić wieloletnie działanie obiektów pod obciążeniem, stosunek ich doraźnej wytrzymałości do naprężeń eksploatacyjnych powinien być odpowiednio wysoki. Stąd też wynika rola stosowanych współczynników bezpieczeństwa oraz podnoszenie parametrów tworzyw przez wytwórców.

Interesujące badania, dotyczące wpływu procesów starzeniowych w tworzywie porcelanowym na wytrzymałość mechaniczną izolatorów, przeprowadzone zostały w Niemczech [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2000; Liebermann 2003]. Badania wykonane zostały na zbiorze kilkuset izolatorów liniowych, pochodzących od pięciu różnych producentów. Badane były obiekty wykonane w latach 1964 – 1966 z tworzywa rodzaju C 120. Porównane zostały rozkłady wytrzymałości mechanicznej izolatorów przed podjęciem pracy, po 20 oraz po 35 latach eksploatacji – rysunek 3.12. Na każdym z rozkładów zaznaczona została jednoprocetowa grupa najsłabszych izolatorów. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że z upływem czasu maleje średnia wytrzymałość izolatorów. Po 20 latach – z wyjściowej wartości 183 do 161 kN – spadek o 12%. Po 35 latach do 150 kN – spadek o 18%. Znacznie istotniejszy jest jednak wzrost rozrzutu uzyskanych wartości. Po 20 latach jest on niemal dwukrotnie większy – wzrost o 94%, natomiast po 35 latach przeszło trzykrotnie większy – wzrost o 206%. Oznacza to bardzo poważny spadek wytrzymałości najsłabszych obiektów z upływem czasu.

Autorzy przeprowadzili również pomiary zmian wytrzymałości 1% najsłabszych izolatorów, wykonanych z porcelany różnego rodzaju, które podzielone zostały na grupy w zależności od składu masy i technologii produkcji. We wszystkich przypadkach uzyskano liniowy spadek wytrzymałości mechanicznej izolatorów z upływem czasu. Różne były jednak nachylenia prostych dla poszczególnych grup. Najszybszy spadek stwierdzono dla obiektów starszego typu, wykonanych z tworzywa kwarcowego według dawnej technologii. Tworzywo tych izolatorów nie było dostatecznie dobrze wypalone. Czerep odznaczał się zbyt wysoką porowatością,

ponadto parametry tworzywa – zwłaszcza współczynnik rozszerzalności termicznej α – zmieniały się wzdłuż średnicy pnia. Przekroczenie dopuszczalnego limitu wytrzymałości stwierdzono już po upływie 15 lat. Szybki proces starzeniowy spowodował liczne awarie i konieczność wymiany izolatorów po krótkim okresie pracy na liniach. W przypadku izolatorów wykonanych według nowoczesnej technologii, z tworzywa wysokoglinowego rodzaju C 120, spadek wytrzymałości był powolny. Na podstawie ekstrapolacji uzyskanych prostych autorzy uznali, że w przypadku porcelany tego rodzaju, okres eksploatacji izolatorów może odpowiadać dwukrotnej trwałości przewodów, która wynosi około 40 lat [Frese i Pohlmann 1999].



Rys. 3.12. Rozkłady wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie izolatorów liniowych tego samego typu – nowe obiekty, po 20 oraz po 35 latach eksploatacji. Przedstawiono częstość zniszczenia dla danej siły w procentach [Liebermann 2003].

Jak zostało to przedstawione we wcześniejszym rozdziale, współczynnik intensywności naprężeń jest wielkością, przy pomocy której opisuje się naprężenie przy rozwieraniu elipsoidalnej szczeliny. Współczynnik oznacza się jako K_I , przyjmując schemat niszczenia poprzez rozrywanie. W momencie zapoczątkowania katastrofalnej propagacji szczeliny, maksymalna wartość współczynnika określana jest jako krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} (critical stress intensity factor) – wzór (3.10).

Tworzywo, które poddawane jest przez dłuższy czas obciążeniu o wartości nawet znacznie niższej od wytrzymałości doraźnej, może ulec zniszczeniu. Efekt ten związany jest z podkrytycznym rozrostem pęknięć i występuje przy wartościach K_I niższych od K_{Ic} . Wiąże się to z powolnym wydłużaniem się spękań. Mikropęknięcia, znajdujące się w obszarze podkrytycznym w stosunku do przyłożonego naprężenia, powiększają się z czasem, aż do osiągnięcia wielkości katastrofalnych. Tłumaczy się to dyfuzyjnym przepływem materiału od wierzchołka pęknięcia (podwyższona gęstość), ku jego dalszym częściom. Następuje wówczas stopniowe osłabianie sieci

w wierzchołku, w wyniku efektu samodyfuzji jonów lub nawet większych elementów. Prowadzi to do skokowego rozszerzania się wady. Stwierdzić jednak należy, iż przy obecnym stanie wiedzy mechanizm rozwoju pęknięć podkrytycznych rozpoznany jest w stopniu niewystarczającym [Boniecki i Librant 1984; Święcki i inni 1994-1995].

Długość mikropeknięć wzrasta w funkcji czasu. Ocenić zatem można prędkość ich wzrostu. Krytyczna wartość współczynnika intensywności naprężeń określa jedynie graniczną wartość obciążenia. Czas obciążania wielkościami podkrytycznymi uwarunkowany jest natomiast szeregiem różnych czynników. Przede wszystkim jednak wielkością i rozkładem defektów, które powstają podczas technologicznych etapów produkcji. Zależność prędkości wzrostu mikropeknięć od współczynnika koncentracji naprężeń jest złożona. Najczęściej jednak podaje się uproszczoną formułę [Ranachowski J. i inni 1984; Boniecki 1992; Święcki i inni 1994-1995]:

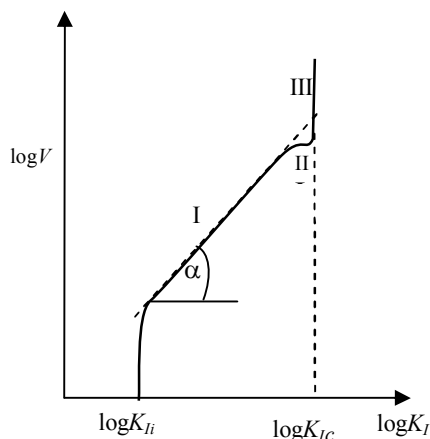
$$V = \frac{da}{dt} = AK_I^n \quad \text{lub} \quad \log V = \log A + n \log K_I. \quad (3.12)$$

Parametr prędkości wzrostu pęknięć podkrytycznych A oraz wykładnik n uzależnione są od rodzaju tworzywa, warunków badań, temperatury oraz otaczającego środowiska. Dlatego też muszą być one wyznaczone doświadczalnie. Empiryczny wykres zależności logarytmu V od logarytmu K_I można podzielić na trzy obszary [Evans i Langdon 1976] – rysunek 3.13. Zależność ta jest uogólnieniem danych doświadczalnych i nie ma obecnie dobrego uzasadnienia teoretycznego. Rozwój pęknięć podkrytycznych dobrze opisany jest tylko w obszarze średnich wartości K_I . Wartością współczynnika intensywności naprężeń, od której rozpoczyna się rozwój pęknięć podkrytycznych, jest K_{Ii} . Obszar oznaczony jako I (linia przerywana) jest opisany przez zależność (3.12). Wykładnik n z tego wzoru równy jest $\text{tg}\alpha$. Nie zawsze mierzalny doświadczalnie obszar oznaczony II, znajduje się tuż przed krytyczną wartością współczynnika intensywności naprężeń. Wówczas znaczącym zmianom K_I odpowiada stała prędkość rozwoju pęknięć podkrytycznych, a nawet ich zatrzymanie (tzw. efekt „crack arrest”). Po osiągnięciu K_{Ic} rozpoczyna się katastrofalny wzrost prędkości pęknięcia – niemal pionowa linia (obszar III).

Obszary II i III, w warunkach pokojowych, odpowiadają prędkościom V powyżej 10^{-4} m/s. Krytyczne długości pęknięcia a , w ceramicznych elementach konstrukcyjnych, zwykle nie przekraczają kilkuset mikrometrów. Zatem o tym, jak długo obiekt pracować będzie pod obciążeniem, decyduje rozwój pęknięcia w obszarze I. Na nim też najczęściej skoncentrowane są badania. Kształt opisanej zależności wskazuje, że wartość współczynnika intensywności naprężeń ma duży wpływ na prędkość propagacji mikropeknięć, a zatem i okres pracy tworzywa.

Wśród konstruktorów, tworzywa ceramiczne uchodzą niekiedy za „nieodpowiedzialne”, co wynika ze znacznej zmienności właściwości (rysunek 3.1) i związane jest ze zjawiskiem kruchego pęknięcia. Zniszczenie materiału następuje czasem losowo, przy naprężeniach eksploatacyjnych niższych niż mierzona,

doraźna wytrzymałość materiału. Losowe występowanie wad w tworzywie oraz trudny do opisu rozwój pęknięć podkrytycznych, utrudniają oszacowanie trwałości eksploatacyjnej materiałów. Niemniej, znane są metody pozwalające na szacowanie czasu pracy wyrobów ceramicznych. Prognozowania te mają charakter probabilistyczny.



Rys. 3.13. Uprozczone przedstawienie logarytmu prędkości wzrostu pęknięć podkrytycznych w funkcji logarytmu współczynnika intensywności naprężeń K_I . Wartości K_I oraz V otrzymane z pomiarów siła–odkształcenie dla trójpunktowego zginania próbek beleczkowych z karbem [Święcki i inni 1994-1995].

Przy prognozowaniu „czasu życia” obiektów ceramicznych wychodzi się z dwóch zależności – opisującej prędkość rozwoju pęknięć podkrytycznych (3.12) oraz dwuparametrowego rozkładu Weibulla. Przedstawia on prawdopodobieństwo zniszczenia kształtki P_f przy naprężeniu σ :

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right], \quad (3.13)$$

gdzie współczynnik m , zwany modułem Weibulla, jest miarą rozrzutu wytrzymałości, natomiast σ_0 oznacza charakterystyczne naprężenie w rozkładzie. Jest to naprężenie niszczące dla 63,2% populacji badanych próbek ($P_f = 63,2\%$).

Z punktu widzenia rozkładu wytrzymałości materiału, moduł Weibulla m ma bardzo istotne znaczenie. Jest on nawet nazywany współczynnikiem wiarygodności tworzywa. Wartość modułu, określając rozrzut wytrzymałości materiału, wiąże się z gęstością prawdopodobieństwa występowania defektu. Im wyższa jest wartość m , tym węższy jest przedział wielkości defektów. W tym defektów krytycznych. Przy wysokich wartościach modułu Weibulla (rzędu kilkudziesięciu), wytrzymałość przestaje być wielkością statystyczną i dąży do określonej wartości dla całej badanej populacji.

Metodyka wyznaczania „czasu życia” opisana jest w wielu publikacjach [Boniecki i Librant 1984; Boniecki 1992; Świącki i inni 1994-1995; Oczóś 1996; Kordek i inni 1998; Rejmund i Ranachowski P. 1998].

Mechanizm kruchego zniszczenia wykazuje, że istnieje zależność naprężenia niszczącego σ_f próbki (zwykle w postaci beleczki), od prędkości przyrostu naprężenia. Wyraża to wzór:

$$\sigma_f^{n+1} = R\sigma_c^{n-2} \frac{d\sigma}{dt}, \quad (3.14)$$

gdzie n jest jednym z parametrów propagacji pęknięć, występującym w zależności (3.12), σ_c - maksymalne naprężenie, przy którym nie zachodzi wzrost długości pęknięcia, $R = B(n+1)$, gdzie wielkość B określana jest przez zależność:

$$B = \frac{2}{[(n-2)AY^2K_{Ic}^{n-2}]}. \quad (3.15)$$

Wartość stałej Y , dla danej konfiguracji szczeliny, przyjmuje się jako równą 1.29.

Wartości K_{Ic} najłatwiej jest wyznaczyć metodą wgłębnikową Vickersa [Niihara i inni 1982; Raabe i Bobryk 1991; Malecki i Ranachowski P. 1996]. Jednakże, w przypadku porcelan elektrotechnicznych o złożonej budowie strukturalnej oraz przy porowatości przekraczającej 3%, metoda ta nie zawsze daje prawidłowe wyniki. W związku z tym stosuje się tradycyjną metodę trójpunktowego łamania beleczkowych próbek z karbem [Evans 1973].

Logarytmując równanie (3.14), przy podstawie logarytmu 10, otrzymuje się zależność:

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} \log \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) + \frac{1}{n+1} \log [B(n+1)\sigma_c^{(n-2)}]. \quad (3.16)$$

W układzie współrzędnych logarytmicznych $x = \log \sigma_f$ oraz $y = \log(d\sigma/dt)$, równanie (3.16) przedstawia linię prostą, o nachyleniu równym $(n+1)^{-1}$. Z nachylenia wyznaczyć można parametr wzrostu pęknięć (wykładnik) n . W tym celu wykonuje się badania wytrzymałości na zginanie, na czterech grupach próbek beleczkowych bez karbu. Liczność próbek w każdej z badanych grup powinna wynosić co najmniej 30 sztuk. Próbki powinny być niszczone w próbie 3-punktowego zginania, z prędkościami przemieszczenia trawersy maszyny wytrzymałościowej (dy/dt) równymi 0,001; 0,01; 0,1 i 1 mm/min. Z tych badań, dla każdej próbki w grupie, wyznacza się następujące wielkości:

$S_i = \sigma_i$ - naprężenie niszczące dla próbki o numerze i w grupie (w MPa);

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

$X_i = \log S_i$, $Y_i = \log \ln \left(\frac{1}{1-P_i} \right)$.

Próbki w każdej grupie są numerowane zgodnie z rosnącymi wartościami naprężenia niszczącego. Otrzymane z pomiarów wartości X_i i Y_i dają możliwość wyznaczenia, dla każdej z badanych grup próbek, parametrów Weibulla m oraz J , gdzie $J = -m \log \sigma_0$. Parametry te charakteryzują kąt nachylenia i współrzędne punktów przecięcia linii prostych z pionową osią współrzędnych, w układzie współrzędnych (X, Y) . Linie proste otrzymuje się poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów punktów (X_i, Y_i) . Znajomość parametrów rozkładu prawdopodobieństwa m , J i σ_0 umożliwia otrzymanie wartości mediany rozkładu prawdopodobieństwa Weibulla $\sigma_{0,5}$. Jest to wartości naprężenia niszczącego dla $P_i = 0,5$, odpowiednio dla różnych prędkości przyrostu naprężenia. Wartości parametrów n i A otrzymuje się z równania (3.16), przyjmując $\sigma_f = \sigma_{0,5}$. Równanie (3.16), przy takim podstawieniu, w układzie współrzędnych $\log \sigma_f$ versus $\log(d\sigma/dt)$, przedstawia linię prostą o nachyleniu $(n+1)^{-1}$, przy czym punkt przecięcia z osią rzędnych układu współrzędnych ma wartość:

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

Dla każdej prędkości przyrostu naprężenia wyznacza się wartości $\sigma_f = \sigma_{0,5}$ i $\log(d\sigma/dt)$. Za wartość σ_c przyjmuje się średnią wytrzymałość eksperymentalną, otrzymaną dla prędkości zginania 1 mm/min. Linia prosta, która aproksymuje cztery punkty, otrzymane w wyniku powyższej procedury, daje możliwość otrzymania wartości n i B , a następnie, na podstawie zależności (3.15), także wartości parametru A .

Znajomość wartości parametrów prognozowania „czasu życia” materiału ceramicznego: n , $\log A$, $\log B$, m , J oraz K_{Ic} umożliwia znalezienie minimalnego czasu do zniszczenia t_{\min} , w funkcji naprężenia eksploatacyjnego σ_a i dodatkowo przy określonym przeciążeniu (σ_p/σ_a) :

$$\log t_{\min} = \log B - 2 \log \sigma_a + (n-2) \log \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_a} \right). \quad (3.17)$$

Zależność ta określa, jaki powinien być dobrany stosunek naprężenia przeciążeniowego σ_p do naprężenia eksploatacyjnego σ_a , aby zagwarantować określoną trwałość minimalną t_{\min} . Opiera się na tym idea testu przeciążeniowego [Evans i Wiederhorn 1974; Evans i Langdon 1976].

Minimalny czas do zniszczenia, czyli „czas życia” tworzywa badanego obiektu, dla wybranej wartości prawdopodobieństwa P_i , jest określony równaniem:

$$\log t_f = \frac{n-2}{m} \log P_i - n \log \sigma_a - \frac{n-2}{m} J + \log B. \quad (3.18)$$

Przy graficznym przedstawianiu zależności (3.17) i (3.18) rozpatruje się zwykle wartość przeciążenia w zakresie od 1,5 do 3,0, a prawdopodobieństwo zniszczenia przyjmuje się jako $P_i = 0,01$ (1%) i $P_i = 0,001$ (1‰). Zakładając określony, minimal-

ny czas eksploatacji („czas życia”) oraz znając naprężenie eksploatacyjne (maksymalne obciążenie izolatora w sieci) można, przy zadanym poziomie ufności, stwierdzić jakie przeciążenia krótkotrwale musi wytrzymać tworzywo badanego izolatora. Na wykres nanosi się szereg równoległych prostych odpowiadających zależności (3.17) dla różnych wartości przeciążenia σ_p/σ_a . Następnie nanosi się równoległe proste odpowiadające zależności (3.18), dla różnych przyjmowanych poziomów ufności (zwykle $P_i \leq 0,01$). Punkt odpowiadający naprężeniu eksploatacyjnemu σ_a , rzutowanemu na prostą opisującą „czas życia” tworzywa, przy zadanym prawdopodobieństwie, pozwala na odczytanie wartości przeciążenia, a stąd naprężenia przeciążeniowego σ_p .

Powyższą metodą przeprowadzone zostało prognozowanie „czasu życia” tworzywa rodzaju C 130 izolatora długopniowego. Do badań posłużył typowy krajowy izolator dla linii WN – LP 75/31W z 1995 roku [Kordek i inni 1998; Rejmund i Ranachowski P. 1998] Wybrane wartości wyznaczonych doświadczalnie parametrów do prognozowania czasu eksploatacji izolatora podano w tabeli 3.3.

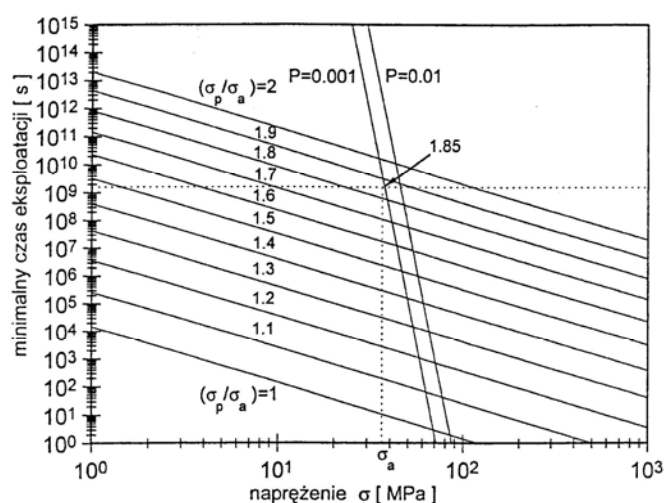
Tabela 3.3. Parametry prognozowania trwałości krajowego izolatora LP 75/31W z 1995 roku.

Parametr	n	$\log A$	$\log B$	m	J [MPa]	K_{Ic} [MPa $m^{0,5}$]
Wartość	32,4	-10,9876	3,5461	11,14	-23,6654	1,51 \pm 0,08

Dla wybranej wartości naprężenia eksploatacyjnego σ_a i wybranego przeciążenia (σ_p/σ_a), można uzyskać minimalny czas do zniszczenia z danym prawdopodobieństwem. Przyjmując znamionową wytrzymałość na rozciąganie dla izolatora równą 160 kN – co odpowiada naprężeniu $\sigma_a = 36,2$ MPa oraz przeciążenie w zakresie wartości 1,5 \div 1,9 – uzyskuje się prognozowany minimalny „czas życia” izolatora, przy założonym prawdopodobieństwie 1‰ – rysunek 3.15. Z obliczeń wynika, że przy założonym przeciążeniu 1,85 i podanym przez producenta dopuszczalnym naprężeniu równym 160 kN, uzyskuje się prognozowany minimalny „czas życia” izolatora równy około 50 lat. Według innych źródeł, wartość próby przeciążeniowej, dla minimalnego okresu eksploatacji izolatora z tworzywa ceramicznego tego rodzaju, wynosi od 1,75 do 2,4 [Vattenfall Report 1987; Oczko 1996]. Potwierdza to prawidłowość przeprowadzonej procedury prognozowania.

W roku 2006 wykonano podobne prognozowanie dla izolatora tego samego typu – LP 75/31W, pochodzącego z 2005 roku [Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza]. Parametry prognozowania rozwoju pęknięć podkrytycznych, występujące we wzorach (3.17 i 3.18), wyznaczone zostały również na podstawie badań mechanicznych próbek wyciętych z izolatora. Z obszaru pnia pobranych zostało pięć kształtek, pochodzących z różnych miejsc na całej jego długości. Z kształtek tych wycięto 25 próbek, przeznaczonych do pomiarów wytrzymałościowych – metodą trójpunktowego zginania – oraz 15 próbek do pomiarów relaksacyjnych (współczynnika K_{Ic}

oraz parametrów rozwoju pęknięć podkrytycznych) [Fett i Munz 1992]. Wszystkie próbki miały takie same wymiary $40 \times 4 \times 1,5$ mm. W przypadku próbek do badań relaksacyjnych, jako wysokość służyły boki o długości 4 mm. Na ich środku wykonano prostopadłe nacięcie – karb, który zapoczątkowuje kontrolowany rozwój pęknięć. Karb miał łączną głębokość 1,1 mm. Szerokość jego wierzchołka wynosiła 0,025 mm (25 μ m). Wykazano bowiem, że dopiero przy tak małej szerokości karbu, nie rejestruje się jej wpływu na otrzymywane wartości K_{Ic} [Nishida i inni 1992]. Przy pomiarach wytrzymałościowych próbki odkształcane były z prędkością 1 mm/min, natomiast przy badaniach relaksacyjnych – 1 μ m/min. Rejestracja siły oraz odkształcenia odbywała się co 0,02 s. Wartości parametrów rozwoju pęknięć podkrytycznych, otrzymane na podstawie badań relaksacyjnych, przedstawiono w tabeli 3.4.



Rys. 3.15. Wykres prognozowania „czasu życia” tworzywa rodzaju C 130 izolatora LP 75/31W z 1995 roku, z uwzględnieniem prawdopodobieństwa zniszczenia [Kordek i inni 1998; Rejmund i Ranachowski P. 1998].

Wytrzymałość znamionowa izolatora LP 75/31W wynosi 160 kN. Wartość ta odpowiada naprężeniu $\sigma_p = 36,2$ MPa. Przyjmuje się, że obciążenie obliczeniowe (projektowe), czyli robocze w linii, nie może dla izolatora przekroczyć $1/3$ wielkości znamionowej – $\sigma_p/\sigma_e = 3$. Stąd wartość $\sigma_e = 12,1$ MPa. Wartość $\log(t_{min})$ można oszacować graficznie jako równą 9,5 czyli $3,16 \cdot 10^9$ sekund, co odpowiada okresowi około 100 lat. Szacowanie graficzne nie jest dostatecznie dokładne. Obliczona na podstawie zależności prognozowania wartość analityczna minimalnego „czasu życia” jest równa 89,4 lat – rysunek 3.16. Prawdopodobieństwo zniszczenia jest jednak wtedy wysokie i wynosi 10^{-2} , co oznacza możliwość zerwania jednego ze stu pracujących izolatorów. Zakładając prawdopodobieństwo awarii na przyjmowanym w praktyce eksploatacyjnej pozio-

mie zerwań, w ciągu roku w grupie 10^5 izolatorów poniżej jednego, uzyskuje się wartość minimalnego czasu do zniszczenia około 50 lat. Wyniki badań z lat 1996 oraz 2006 mogą być zatem uznane za zgodne [Kordek i inni 1998; Rejmund i Ranachowski P. 1998; Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza].

Tabela 3.4. Parametry rozwoju pęknięć podkrytycznych oraz wielkości przyjęte przy wyznaczaniu „czasu życia” tworzywa izolatora LP 75/31W z 2005 roku.

Parametr	Wartość
Stała A	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Wykładnik n	25
Stała Y^2 ¹⁾	3,14
Wielkość B	4,672
Współczynnik K_{Ic} [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$] ²⁾	1,69
Naprężenie eksploatacyjne σ_e [MPa]	12,1
Naprężenie znamionowe σ_p [MPa]	36,2

1) dla zamkniętych wad – szczelin przyjmuje się wartość $Y^2 = \pi$

2) wartość średnia z 15 pomiarów

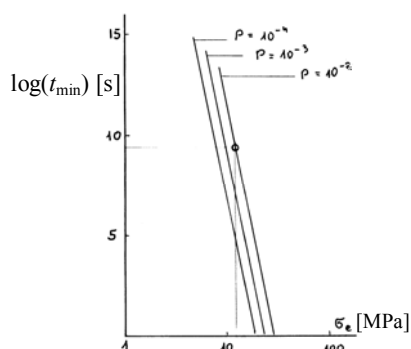
Badania, które przeprowadzono w 2004 roku potwierdziły dobre wyniki prognozowania trwałości krajowych izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 130 [Ranachowski P. i inni 2004 Przegląd Elektrotechniczny]. Na podstawie wyników pomiarów wytrzymałości na rozciąganie licznych grup izolatorów liniowych z lat 1994 – 1996 (łącznie 342 obiekty), wyznaczono progową wartość naprężenia niszczącego izolatory. Obliczona została wartość σ_u w trójparametrowym rozkładzie wytrzymałości Weibulla [Weibull 1939; Weibull 1951]:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right]. \quad (3.19)$$

Wartość σ_u stanowi naprężenie progowe. Jeżeli przyłożone do obiektu naprężenie jest mniejsze od progowego, wówczas prawdopodobieństwo zniszczenia elementu jest równe zero. Do opisu wytrzymałości materiałów najczęściej stosowany jest rozkład dwuparametrowy (3.13) – gdzie zakłada się $\sigma_u = 0$. Tymczasem wyznaczenie naprężenia progowego, dla serii wyrobów, ma duże znaczenie praktyczne. Naprężenie σ_u może być bowiem traktowane jako graniczne naprężenie eksploatacyjne.

Biorąc pod uwagę, że znamionowa wytrzymałość na rozciąganie badanych izolatorów LP 75/31W wynosi 160 kN, maksymalne obciążenie izolatora na linii nie powinno być większe niż 1/3 tej wartości, czyli 53,3 kN. Wyznaczone wartości progowe σ_u , dla trzech grup izolatorów z lat 1994 – 1996, wynoszą odpowiednio 103,5; 133,2 oraz 79,5 kN. Oznacza to, że izolatory tego typu pracują na linii w bezpiecznym, ze statystycznego punktu widzenia, zakresie obciążeń. Wykazują one znaczący

zapas wytrzymałości, co potwierdza prognozowany około 50-letni okres eksploatacji.



Rys. 3.16. Wykres minimalnego „czasu życia” izolatora LP 75/31W z 2005 roku z uwzględnieniem prawdopodobieństwa zniszczenia. Parametry rozkładu wytrzymałości Weibulla przyjęto jako $\sigma_0 = 56$ MPa, $m = 9$ (typowe dla populacji zrywanych izolatorów) [Ranachowski P. i inni 2006 ekspertyza].

W przypadku słabszych rodzajów porcelany elektrotechnicznej, trudne jest dokładniejsze szacowanie trwałości eksploatacyjnej. Opisane wcześniej pomiary zmian wytrzymałości mechanicznej z upływem czasu dla 1% najsłabszych obiektów, z badanych grup izolatorów, dały zróżnicowane wyniki [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2000; Liebermann 2003]. Trwałość eksploatacyjną izolatorów z tworzywa kwarcowego (C 110) oceniono na 15 lat. Również tworzywo wysokoglinowe rodzaju C 120 starszego typu wykazywało stosunkowo szybki spadek wytrzymałości i w dodatku duży oraz pogłębiający się z czasem rozrzut parametrów. Bezpieczny okres eksploatacji izolatorów z takiej porcelany nie powinien znacznie przekraczać 20 lat. Bardzo optymistycznie oceniono natomiast trwałość izolatorów, wykonanych według nowoczesnej technologii, z tworzywa rodzaju C 120. Autorzy uznali, że czas ich pracy może być dwukrotnie dłuższy niż w przypadku przewodów, które przewidywane są na okres 40 lat eksploatacji.

Istotne wyniki przyniosły również badania relaksacji naprężeń na płytkowych próbkach z naciętą szczeliną inicjującą, które obciążane były metodą podwójnego skręcania [Boniecki i Librant 1984; Ranachowski J. i inni 1984]. Metoda ta, z dodatkowym wykorzystaniem emisji akustycznej, pozwoliła na wyznaczenie parametrów prędkości wzrostu pęknięć w porcelanie elektrotechnicznej z różnych izolatorów [Ranachowski J. i inni 1985; Bertrand i inni 1984-1987]. Biorąc pod uwagę, że maksymalne naprężenie eksploatacyjne (27,5 kN dla badanych izolatorów) było czterokrotnie niższe niż średnia wytrzymałość obiektów, oszacowano „czas życia” nowych izolatorów krajowych na co najmniej 10 lat. W praktyce, jak wynikało z badań, oznaczałoby to kilkanaście lat pracy

w łańcuchach odciągowych wielorzędowych i przynajmniej 20 lat w łańcuchach przelotowych. Wyniki te, otrzymane dla typowego krajowego tworzywa rodzaju C 120, z różnych względów, traktowano jednak jako mało wiarygodne [Czaplak 1987]. Badania takie, wykonane na próbkach pobranych z izolatorów różnych producentów – krajowych i zagranicznych – wykazały duże różnice we właściwościach i odporności na propagację pęknięć podkrytycznych tworzyw porcelanowych. Również wyniki późniejszych badań ultradźwiękowych i porównawczych strukturalnych, potwierdziły zróżnicowanie parametrów krajowego tworzywa rodzaju C 120 starszego typu [Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. W poważnym stopniu utrudnia to szacowanie trwałości eksploatacyjnej tworzywa.

Niemniej, na podstawie szeregu wykonanych badań oraz awaryjności izolatorów w liniach napowietrznych, przyjąć można „czas życia” izolatorów z tworzywa rodzaju C 110 na nie więcej niż 20 lat, co najwyżej 35 lat dla porcelany rodzaju C 120 i około 50 lat dla C 130 [Czaplak 1987; Kordek i inni 1998; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. Dodać jednak należy, że w łagodnych warunkach pracy, trwałość eksploatacyjna izolatorów, zwłaszcza wysokiej jakości, może być dłuższa, co udowodniono w przypadku tworzywa rodzaju C 120. Ponadto powyższe trwałości eksploatacyjne są wiarygodne pod warunkiem, że izolator nie zawiera znaczących niejednorodności struktury lub defektów technologicznych.

Badania wpływu mechanicznych obciążeń cyklicznych na wytrzymałość porcelany elektrotechnicznej, jakie prowadzone były w kraju w latach 2001 - 2006, pozwoliły na pogłębienie wiedzy odnośnie odporności zmęczeniowej porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych [Bielecki 2003 Przegląd Elektrotechniczny; Bielecki 2003 Energetyka; Bielecki i Wańkiewicz 2006]. Badany był wpływ zmiennego rozciągającego obciążenia mechanicznego, z harmonicznym przebiegiem zmian amplitudy, na długotrwałą wytrzymałość próbek. Próby zmęczeniowe kształtek wykonywane były dla dwóch częstotliwości zmian obciążenia cyklicznego – 7 oraz 20 Hz. Częstotliwości te uznano bowiem za najistotniejsze w widmie drgań przewodów.

Stwierdzono, że zmienne rozciągające obciążenie mechaniczne, o harmonicznym przebiegu zmian amplitudy, obniża wytrzymałość porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych. Degradacja tworzywa o dobrej jakości następuje jednak dopiero przy wysokich naprężeniach, bliskich doraźnej wytrzymałości próbek materiału. W przypadku porcelany rodzaju C 130, trwała odporność na obciążenia cykliczne występuje na poziomie 85% jej wytrzymałości statycznej. Biorąc zatem pod uwagę stosowane zapasy wytrzymałości, wpływ obciążeń cyklicznych na obniżenie trwałości izolatorów wykonanych z tego tworzywa, wydaje się nieistotny. Stwierdzono przy tym, że stopień degradacji zależy głównie od naprężenia maksymalnego, natomiast amplituda drgań odgrywa mniej istotną rolę. Zgodnie z oczekiwaniami, najtrudniejsze warunki próby obciążeń cyklicz-

nych wytrzymuje tworzywo rodzaju C 130. Wytrzymałości porcelany rodzaju C 120 odpowiadają niższe parametry próby (maksymalna wartość naprężenia i amplituda zmian obciążenia). Naprężenia niszczące niższe są o kilkanaście procent. Tworzywo kwarcowe rodzaju C 110 wykazuje niskie parametry. W stosunku do porcelany rodzaju C 120, wartości naprężeń niszczących są o połowę niższe. Obecność wszelkich wad w tworzywie (głównie defektów tekstury i wtrąceń), powoduje duże obniżenie liczby cykli, jakie próbka może wytrzymać. Obniżeniu ulega naprężenie niszczące, ponadto istotną rolę odgrywa wówczas amplituda drgań.

Dla częstotliwości zmian obciążenia cyklicznego równej 7 Hz, zerwanie kształtek następowało znacznie szybciej niż dla częstotliwości 20 Hz. Tworzywo ulega zatem degradacji w wyższym stopniu przy częstotliwości obciążeń cyklicznych 7 Hz niż przy 20 Hz. Jakkolwiek ta ostatnia częstotliwość jest najczęściej występującą na liniach, zakres częstotliwości drgań przewodów jest szeroki. Każdy łańcuch izolatorów ma własną, charakterystyczną wartość rezonansową. Częstotliwość równa 7 Hz może być tym bardziej niebezpieczna, że stosowane na liniach napowietrznych tłumiki drgań typu Stockbridge'a działają dla zakresu drgań przewodów od 8 do 60 Hz.

3.6. Teorie wzmocnienia porcelany

Badania wytrzymałości mechanicznej tworzyw porcelanowych różnego rodzaju, jakie prowadzone są już od XIX wieku, doprowadziły do wyróżnienia kilku najważniejszych teorii dotyczących możliwości wzmocnienia materiału. Niezależnie od analizy wpływu wad, które mają bardzo istotny wpływ na wytrzymałość, wyróżnia się trzy zasadnicze teorie, które opisują wpływ budowy fazowej czerepu na właściwości mechaniczne porcelany [Carty i Senapati 1998; Stathis i inni 2004; Carbajal i inni 2007].

Teoria mulitowa, zaproponowana jeszcze na początku XX wieku [Zöllner 1908], wskazuje na związek mechanicznej wytrzymałości porcelany i zawartości igłowego mulitu w czerepie. Mulit odznacza się dobrą wytrzymałością mechaniczną, elektryczną i chemiczną oraz odpornością na szoki termiczne. Dowiedzono, że ze wzrostem ilości tej fazy, obecnej w formie drobnych igłowych kryształów, rośnie wytrzymałość mechaniczna tworzywa na zginanie [Sane i Cook 1951; Mattyasovsky-Zsolnay 1957; Palatzky i Werner 1958]. Wytrzymałość materiału jest przy tym uzależniona od czynników, które mają wpływ na ilość i wielkość kryształów mulitu. Przy wyższych temperaturach wypalania (spiekania), drobne igłowe kryształki łączą się tworząc większe, lecz w mniejszej ilości. Maleje przy tym efektywność wzmocnienia matrycy fazą mulitową. Właściwy dobór surowców i parametrów procesu wypalania ma zatem zasadniczy wpływ na wytrzymałość mechaniczną czerepu. Podkreśla się ponadto, że igłowy mulit wtórny stanowi silniejsze wzmocnienie tworzywa niż pierwotny luskowy [Carty i Senapati 1998].

Istnieje jednak szereg prac, których autorzy nie stwierdzili wzrostu wytrzymałości tworzywa z rosnącą zawartością fazy mulitowej [Cook i Khandelwal 1968; Ece i Nakagawa 2002; Stathis i inni 2004]. Dowiedziono przy tym, że istotniejszy wpływ od ilości mulitu mają parametry mikrostruktury jak ilość, rozłożenie, rozkład wielkości i kształt ziarn oraz wydzieleń poszczególnych składników czerepu [Khandelwal i Cook 1970]. Niemniej, w innych publikacjach jednoznacznie wykazano wzrost wytrzymałości materiału, ze wzrostem ilości wtórnego mulitu [Wiedmann 1959; Cyranowicz 1962; Leonelli i inni 2001; Martin-Marquez i inni 2010 I i II].

Zatem, jak się wydaje, decydujący wpływ na parametry wytrzymałościowe tworzywa porcelanowego, ma nie tyle sumaryczna zawartość fazy mulitowej, co jej rozłożenie w matrycy. Autorzy publikacji najczęściej nie dokonują głębszej analizy, wiadomo jednak, że inny wpływ mają pojedyncze igłowe kryształy, mniej lub bardziej równomiernie rozłożone w szklistej matrycy, a inny wydzielania fazy mulitowej. Podkreślając przy tym wagę problemu ilości i wielkości kryształów mulitu, które rozproszone są w osnowie tworzywa. Dodać też należy, że przedmiotem badań było klasyczne tworzywo porcelanowe (C 110), które

obecnie znajduje ograniczone zastosowanie w produkcji odpowiedzialnych elementów elektroizolacyjnych.

W przypadku tworzyw wysokoglinowych, również wskazuje się na potrzebę utrzymania w czerepie igłowych kryształów mulitu wtórnego o jak najmniejszej wielkości. Rozproszone, igłowe kryształy mulitu stanowią dodatkowe, włókniste wzmocnienie czerepu. Jego rolę porównać można do zbrojenia w żelazobetonie [Nowożeniuk i Migas 1997]. Efekt ten jest jednak ograniczony, na skutek skłonności kryształów mulitu do rozrostu i aglomeryzacji [Carbajal i inni 2007]. Niemniej, proces tworzenia się fazy mulitowej w wyniku reakcji Al_2O_3 i SiO_2 należy zminimalizować. W strukturze powinna bowiem pozostać jak największa ilość korundu [Liebermann 2001; Liebermann 2003].

Teoria wzmocnienia matrycy wskazuje na rolę naprężeń ściskających, które występują w fazie szklistej. Wynikają one z różnicy współczynników rozszerzalności termicznej α szklistej osnowy oraz rozproszonych kryształów, ziarn lub wydzieleni faz krystalicznych – tabela 3.2. W ostatniej fazie procesu wypalania – podczas studzenia – fazy krystaliczne kurczą się szybciej niż szklista osnowa. Powoduje to powstanie w matrycy strukturalnych naprężeń ściskających, opisywanych szeroko w literaturze jako *prestressing effect* [Wiedmann 1959; Winterling 1961; Rado 1971; Carty i Senapati 1998].

Naprężenia w mikroobszarach, promieniowe i styczne, są wprost proporcjonalne do różnicy współczynników α graniczących ze sobą faz [Davidge 1979]. Przyjmuje się, że im większe są te naprężenia, tym wytrzymałość tworzywa jest wyższa [Hamano i inni 1991; Tomizaki i Sugiyama 1995]. Jakkolwiek efekt ten dotyczy wszystkich faz krystalicznych, z zasady rozpatrywany jest jedynie w zakresie ziarn kwarcu – zatem kwarcowych naprężeń w czerepie. Niekiedy jedynie podkreśla się pozytywną rolę naprężeń na granicach fazy mulitowej [Leonelli i inni 2001]. Teoria wzmocnienia matrycy ściśle wiąże się z wielkością rezydualnych ziarn kwarcu [Mattyasovsky-Zsolnay 1957; Warsaw i Seider 1967; Carty i Senapati 1998; Stathis i inni 2004]. Zagadnienie to szerzej przedstawione zostało w rozdziale 7, wraz z kontrowersjami dotyczącymi samej teorii naprężeń ściskających. Istnieje bowiem szereg udokumentowanych badań świadczących o jej słuszności [Rado 1971; Hamano i inni 1991; Tomizaki i Sugiyama 1995; Stathis i inni 2004, Carbajal i inni 2007], jak i przeciwnie – dowodzących albo braku jasnych zależności, albo negatywnego wpływu rezydualnego kwarcu w czerepie typowych tworzyw porcelanowych [Warsaw i Seider 1967; Maity i Sarkar 1996; Correia i inni 2006; Martin-Marquez i inni 2010 I]. Niezależnie od tego stwierdzono, że o ile teoria strukturalnych naprężeń ściskających może być słuszna dla tworzyw bogatych w kwarc, czyli tradycyjnej porcelany rodzaju C 110, o tyle do mas bogatych w substancje ilaste (ok. 60%) i ogólnie do tworzyw wysokoglinowych, nie stosuje się [Cyranowicz 1962]. Negatywna rola kwarcu, w izolatorowych porcelanach wysokoglinowych, została potwierdzona jednoznacznie [Kordek i inni 1998; Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2001, Liebermann 2003; Pohl 2003; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I].

Dotyczy to w szczególności odporności tworzyw na procesy starzeniowe, podczas wieloletniej eksploatacji izolatorów.

Teoria wzmocnienia dyspersyjnego wskazuje na ograniczenie wielkości wad Griffitha, przez drobne ziarna krystaliczne rozproszone w tworzywie. Koncepcja ta zaproponowana została przez Hasselmana i Fulratha, którzy badali efekt wzmocnienia szklistej matrycy ziarnami tlenku glinu [Hasselman i Fulrath 1966]. Badania takich kompozytów szklano-ceramicznych dowiodły, że przy niskim udziale fazy rozproszonej, wytrzymałość jest liniową funkcją jej ułamka objętościowego w całości tworzywa. W przypadku dużego udziału fazy zdyspergowanej, obok ułamka objętościowego, istotną rolę odgrywa również wielkość jej ziarn.

W przypadku tworzyw porcelanowych, do wzmocnienia czerepu wykorzystuje się przede wszystkim tlenek glinu [Blodgett 1961; Cyranowicz 1962; Harada i inni 1996; Carty i Senapati 1998; Kordek i inni 1998; Liebermann 2001, Liebermann 2003]. Idea polega na wprowadzeniu do masy porcelanowej i utrzymaniu w czerepie po wypaleniu dużej ilości ziarn krystalicznych. Jeśli są one równomiernie rozproszone, stanowią gęsto rozłożone granice faz, które hamują wzrost mikropęknięć. Spełniają one swoje zadanie jeśli odległości międzyziarnowe nie są większe niż kilkadziesiąt mikrometrów. Wówczas odstęp między ziarnami stają się wielkościami wad Griffitha. Pamiętać przy tym należy, że współczynnik odporności tworzywa na pęknięcie K_{Ic} proporcjonalny jest do pierwiastka długości pęknięcia (wzór 3.10).

Wzmocnienie dyspersyjne skuteczne jest wówczas, gdy ziarna zdyspergowane i osnowa mają zbliżone współczynniki rozszerzalności termicznej. Zapobiega to powstawaniu naprężeń w czerepie po ostygnięciu w procesie wypalania, jak ma to miejsce w przypadku fazy kwarcowej. Najlepiej też, by rozproszone ziarna były małe, miały możliwie regularny (kulisty) kształt oraz cechy izotropowe. Szczególnie przy tym ważne jest ich równomierne rozproszenie. Zgodnie z teorią Weibulla, odstęp międzyziarnowe powinny być jak najmniejsze, przy możliwie najwyższej jednorodności materiału ceramicznego. Ujmuje to zależność [Gion 1971]:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1/m}, \quad (3.20)$$

gdzie σ_1 i σ_2 oznaczają naprężenia niszczące dwóch próbek tego samego materiału, o objętości odpowiednio V_1 i V_2 , m – współczynnik jednorodności materiału.

Z powyższego wzoru wynika, że im wyższa jest wartość m , czyli jednorodność tworzywa – tym bardziej zbliżona jest wytrzymałość wyrobów przemysłowych i małych próbek laboratoryjnych. Tym mniejsza rolę odgrywa zatem efekt skali. Podkreślić tu należy, że wpływ na jednorodność tworzywa ceramicznego, a zwłaszcza porcelany elektrotechnicznej, mają wszystkie etapy złożonego procesu produkcyjnego [Ranachowski J. i inni 1970; Carty i Senapati 1998; Kordek i inni 1998; Pohl 2003; Richerson 2006].

Po wprowadzeniu do masy porcelanowej i utrzymaniu po wypaleniu dużej ilości drobnych ziarn krystalicznych (kwarc i korund), tworzywo stanowi kompozyt ziarnisty. Są w nim gęsto rozmieszczone granice faz. Rozwijające się mikropęknięcia mogą częściowo ulegać relaksacji przez lokalne odkształcenia mikroplastyczne. O wiele istotniejszą jednak rolę przy zatrzymywaniu lub rozgałęzianiu mikropęknięć odgrywają granice międzyfazowe i międzyziarnowe. Każda z granic stanowi próg energetyczny, którego pokonanie wymaga określonej energii. Jeśli próg ten jest dostatecznie wysoki może pochłonąć całą energię pęknięcia i mikropęknięcie może zostać zatrzymane. Jeśli tak nie jest, zahamowanie wzrostu mikropęknięcia może nastąpić na jednej z kolejnych granic. Do rozzerwania pnia izolatora konieczne jest pokonanie wielu granic fazowych w czerepie, co przy zwykłych warunkach eksploatacyjnych trwa dziesiątki lat.

Jak wcześniej wspomniano, kwarc nie jest właściwą fazą wzmacniającą porcelanę elektrotechniczną. Ze względu na naprężenia strukturalne, ziarna kwarcu same stanowią generatory mikropęknięć. Piezoelektryczne właściwości kwarcu mogą teoretycznie powodować również drgania mechaniczne w zmiennym polu elektrycznym [Nowożeniuk i Migas 1997; Kordek i inni 1998]. Efekt ten jednak nie został udokumentowany w praktyce. Wzmocnienie czerepu porcelany tlenkiem glinu, pozwala blisko trzykrotnie podwyższyć doraźną wytrzymałość mechaniczną (tworzywo rodzaju C 130 w stosunku do C 110). Tlenek glinu w postaci korundu, mimo znacznej różnicy współczynnika rozszerzalności termicznej (tablica 3.2), nie wywołuje dodatkowych naprężeń na granicy z osnową szklistą. Wysoki moduł sprężystości Younga i twardość tlenku glinu dają pewność, że rozwijający się defekt zatrzyma się lub rozgałęzi na granicy ziarna, a nie przejdzie przez nie na wskroś.

Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), który wprowadza się do czerepu porcelan elektrotechnicznych, obecny jest w składzie masy jako drobno zmielony, kalcynowany tlenek glinu. Obecnie wykorzystuje się przede wszystkim ceramiczny tlenek glinu, o ściśle określonym składzie chemicznym i uziarnieniu (95% odmiany $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, zawartość ziarn powyżej $45\ \mu\text{m}$ nie przekracza 5%, całkowita zawartość Na_2O poniżej 0,5%). Ziarna pierwotne powinny mieć średnią wielkość $4 \div 9\ \mu\text{m}$. Zarówno aglomeraty, jak i pojedyncze kryształy są niekorzystne [Liebermann 2001; Liebermann 2003]. Wprowadzenie do masy większej ilości tlenku glinu, wraz ze ściśle dobranym zestawem innych składników i odpowiednią technologią wypalania, powoduje również korzystne zmiany w składzie chemicznym fazy szklistej oraz powstanie w tworzywie większej ilości rozproszonego mulitu. Krystalizuje on w postaci igłowych kryształów w wyniku reakcji z kwarcem. Jak wspomniano, drobne kryształy mulitu tworzą dodatkowe, włókniście wzmocnienie czerepu. Jakkolwiek mulitowa teoria wzmocnienia porcelany budzi kontrowersje, nie ulega wątpliwościom pozytywna rola rozproszonych w osnowie kryształów mulitu.

4. Mechanoakustyczna metoda badań tworzyw ceramicznych

Opracowana metoda mechanoakustyczna polega na badaniu zmian struktury materiału, podczas działania powoli narastającego obciążenia ściskającego, przy jednoczesnym pomiarze naprężenia ściskającego i deskryptorów emisji akustycznej.

Pomiar emisji akustycznej (EA) stanowi cenne narzędzie monitorowania wewnętrznych zmian strukturalnych w tworzywach ceramicznych. Technika ta pozwala na uzyskanie szeregu danych dotyczących procesów dynamicznych, zachodzących przy zmieniających się naprężeniach. Sam termin emisja akustyczna może być rozumiany w dwojaki sposób – jako zjawisko fizyczne oraz jako metoda badawcza. Zjawiskiem fizycznym jest gwałtowne wyzwalenie energii sprężystej zakumulowanej w materiale, w wyniku działania bodźców zewnętrznych lub przemian wewnętrznych [Caugh 1987]. Zanikająca fala sprężysta jest najczęściej efektem gwałtownego uwolnienia nagromadzonej w materiale energii. Przede wszystkim wyzwalana jest energia wiązań międzycząsteczkowych w następstwie odkształceń, pękania i przemian fazowych.

Każdy z materiałów lub wykonany z niego element posiada pierwotny lub nabyty w trakcie eksploatacji niejednorodny rozkład energii sprężystej. Jeśli pojawi się zewnętrzna przyczyna zmieniająca ten stan, w rodzaju bodźców mechanicznych, termicznych, chemicznych lub radiacyjnych, to w obszarze materiału zapoczątkowane zostają procesy deformacyjne. W ich następstwie, część zakumulowanej energii może być wypromieniowana w postaci fal sprężystych. Obszar materiału, w którym zachodzi proces deformacyjny, staje się źródłem emisji akustycznej.

Istnieje wiele źródeł sygnałów emisji akustycznej, generujących fale sprężyste o częstotliwościach od kilku kiloherców do kilku megaherców. Do najważniejszych z nich należą takie procesy jak [Malecki i Ranachowski J. 1994; Ranachowski J. i Malecki 1999]:

- powstawanie i wzrost mikropeknięć oraz krytycznych makropeknięć;
- ruchy wakansów i dyslokacji;
- efekty tarcia wewnętrznego;
- reakcje chemiczne oraz przemiany fazowe w strukturze krystalicznej materiału;
- wewnętrzne wyładowania elektryczne w porach i nieciągłościach tworzywa w silnych polach elektrycznych;
- niektóre procesy biologiczne.

W przypadku pomiarów EA w tworzywach ceramicznych oraz kompozytowych, poddanych działaniu zewnętrznych naprężeń mechanicznych lub gradientom temperatury, jako potencjalne źródła emisji wymieniłem należy wspomnianą generację i wzrost mikropeknięć oraz efekty tarcia wewnętrznego. Jest to tym bardziej istotne, że sygnały EA pojawiają się już przy naprężeniach progowych, przy których generacja mikropeknięć w materiale nie daje się praktycznie wykryć innymi metodami. Procesy mogą być monitorowane z dużą czułością, w czasie rzeczywistym [Malecki i Ranachowski J. 1994; Ranachowski Z. 1997]. Zazwyczaj istnieje dogodna możliwość umieszczenia sensora emisji akustycznej na powierzchni badanego obiektu. Rejestruje się przy tym efekty zachodzące w znacznej jego objętości. Technika EA pozwala na ocenę kumulacji uszkodzeń oraz intensywności ich powstawania. Przy monitorowaniu wielopunktowym, metoda umożliwia także lokalizację i badanie uszkodzeń dużych obiektów lub konstrukcji, które nie występują w mniejszych próbkach, które pobiera się specjalnie do badań. W przypadku metali i ich stopów, przy naprężeniach eksploatacyjnych, procesy pęknięcia zwykle nie zachodzą. W obciążonych materiałach ceramicznych i kompozytowych rejestruje się natomiast ciągle narastanie uszkodzeń, zarówno przy naprężeniach stałych, jak i zmiennych. Uszkodzenia te stanowią źródło sygnałów EA i mogą być efektywnie monitorowane [Malecki i Ranachowski J. 1994; Gołaski i inni 1986]. Zatem metoda rejestracji i analizy sygnałów EA jest dobrym narzędziem do badań fizycznych procesów niszczenia materiałów oraz narzędziem wykrywania wad i defektów wewnętrznych, które obniżają wytrzymałość mechaniczną obiektu. Wystąpienie emisji akustycznej uznać należy za sygnał degradacji właściwości materiału i wykonanego z niego elementu.

W prezentowanej pracy metoda mechanoakustyczna stosowana jest do badań próbek ceramicznych o małych gabarytach, z wykorzystaniem techniki EA, w specjalnym dwukanałowym układzie pomiarowym. Próbki poddawane są wolnonarastającemu obciążeniu ściskającemu. Jednocześnie prowadzona jest rejestracja działającego naprężenia – w kanale mechanicznym oraz deskryptorów EA – w kanale akustycznym. Umożliwia to korelację pomiędzy rosnącym obciążeniem wewnętrznym oraz procesem degradacji struktury tworzywa, który monitorowany jest metodą akustyczną. Jak wspomniano, efekty degradacji związane są przede wszystkim z powstawaniem i propagacją mikropeknięć. Poprzedzają one pojawienie się makropeknięcia lub większej ich liczby (nawet sieci), co prowadzi do zniszczenia obiektu. Procesy towarzyszące degradacji stanowią jedno z głównych źródeł sygnałów EA – aktywności akustycznej w materiałach kruchych, do których należą badane tworzywa ceramiczne [Pilecki i inni 1982]. Badania ceramicznych materiałów porcelanowych [Evans i Linzer 1973] oraz korundowych [Evans i inni 1974] pozwoliły na stwierdzenie, iż deskryptory EA, stanowią dobrą miarę intensywności procesów pęknięcia. Składają się one na makroskopowy proces dekohezji materiału próbki [Evans i Langdon 1976; Ranachowski J. i inni 2000]. Szczególną użytecz-

ność wykazuje liniowa zależność pomiędzy prędkością wzrostu szczeliny a tempem emisji akustycznej.

Wychodząc ze związku, jaki istnieje pomiędzy prędkością propagacji pęknięcia, a tempem EA, możliwe jest rejestrowanie procesów generacji i wzrostu mikropeknięć w prosty eksperymentalnie sposób. W przetworniku piezoelektrycznym, wzbudzone w wyniku generacji lub wzrostu mikropeknięć fale sprężyste, zamieniane są na impulsy elektryczne, w kształcie tłumionej sinusoidy. Aparatura analizująca sygnały EA rejestruje poszczególne przebiegi jako zliczenia, jeśli amplituda napięcia sygnału przekracza próg dyskryminacji x_0 . Liczba zliczeń n_c , dla każdego sygnału emisji powyżej progu dyskryminacji, dana jest zależnością [Ranachowski J. i Rejmund 1994]:

$$n_c = \frac{\omega_0}{2\pi\alpha} \ln\left(\frac{x_p}{x_0}\right), \quad (4.1)$$

gdzie ω_0 oznacza częstotliwość kątową fali sprężystej, α - współczynnik tłumienia badanego układu, x_p - maksymalną amplitudę sygnału.

Maksymalna amplituda sygnału jest zależna od energii ΔE , która jest wyzwalamą podczas pojedynczego zdarzenia. Energia ta proporcjonalna jest do kwadratu amplitudy:

$$\Delta E \approx x_p^2. \quad (4.2)$$

Wynika stąd związek liczby zliczeń n_c z energią ΔE w postaci:

$$n_c \approx \ln\left(\frac{\sqrt{\Delta E}}{x_0}\right). \quad (4.3)$$

Powyższa zależność wskazuje, że liczba zliczeń n_c sygnałów emisji akustycznej na jedno zdarzenie jest stosunkowo słabą funkcją energii ΔE . Ma to miejsce wówczas, gdy próg dyskryminacji jest znacznie niższy od maksymalnej amplitudy $x_p \gg x_0$. W przypadku materiałów ceramicznych, dla szeregu zdarzeń, średnia liczba zliczeń na zdarzenie \bar{n}_c wykazuje słabą zależność od naprężenia zewnętrznego oraz współczynnika intensywności naprężeń. Natomiast liczba zdarzeń emisji akustycznej N_z jest dobrą miarą mikroskopowych procesów pęknięcia, które składają się na makroskopowy obraz zniszczenia próbki [Evans i Langdon 1976]. Przy uwzględnieniu zależności \bar{n}_c od wyzwalamanej energii oraz czynników zewnętrznych, uzyskuje się związek podstawowych deskryptorów emisji akustycznej – tempa zliczeń i tempa zdarzeń w postaci:

$$\frac{dN}{dt} = \bar{n}_c \frac{dN_z}{dt}, \quad (4.4)$$

przy czym \bar{n}_c jest w przybliżeniu stałe.

Powyższa właściwość emisji akustycznej pozwala na wykorzystanie parametrów N i N_z , czyli sumy zliczeń i sumy zdarzeń, w badaniach procesów generacji i wzrostu mikropęknięć w tworzywach ceramicznych. W ocenie procesu degradacji wykorzystuje się korelację pomiędzy tempem emisji akustycznej, a prędkością wzrostu pęknięcia. Tempo zdarzeń, w czasie propagacji mikropęknięcia w tworzywie ceramicznym, można przedstawić w postaci:

$$\frac{dN_z}{dt} = \frac{dN_z}{da} \left(\frac{da}{dt} \right), \quad (4.5)$$

gdzie $\frac{da}{dt}$ oznacza prędkość wzrostu szczeliny.

Wielkość $\frac{dN_z}{da}$ proporcjonalna jest do takich parametrów mikrostruktury jak średnia wielkość ziarn lub odległość międzyziarnowa [Knehans i inni 1983]:

$$\frac{dN_z}{da} \approx \frac{1}{G_m}, \quad (4.6)$$

gdzie G_m oznacza średnią wielkość ziarn.

Po wstawieniu zależności (4.6) do (4.5) otrzymujemy:

$$\frac{dN_z}{dt} \approx \frac{1}{G_m} \left(\frac{da}{dt} \right), \quad (4.7)$$

gdzie $\frac{da}{dt}$ oznacza prędkość wzrostu szczeliny, G_m - średnia wielkość ziarn.

Wstawiając powyższą proporcję do równania (4.4) uzyskuje się:

$$\frac{dN}{dt} \approx \frac{\bar{n}_c}{G_m} \left(\frac{da}{dt} \right). \quad (4.8)$$

Oznacza to, że tempo emisji akustycznej, której źródłem jest rozwój mikropęknięć, związane jest bezpośrednio z prędkością ich wzrostu.

Prędkość propagacji pęknięcia da/dt wiąże się ze współczynnikiem intensywności naprężeń K_I poprzez równanie (3.12). Korzystając z zależności (3.12) oraz (4.8) otrzymujemy:

$$\frac{dN}{dt} = \bar{n}_c \frac{A}{G_m} K_I^n. \quad (4.9)$$

Znaczenie praktyczne powyższej zależności polega na tym, że wiąże przebieg tempa zliczeń EA ze zmianami współczynnika intensywności naprężeń K_I . Pomiarowe dane dla porcelany elektrotechnicznej [Evans i Linzer 1973] oraz tworzywa korundowego [Evans i inni 1974] wykazały podobny przebieg zależności prędkości pęknięcia i tempa zliczeń EA w funkcji rosnącej wartości K_I .

Geometria próbek ma istotny wpływ na otrzymywane charakterystyki mechaniczno-akustyczne. Powierzchnia kształtek nie może zawierać defektów, które mogą inicjować powstawanie pęknięć i obniżać wytrzymałość mechaniczną próbek. Powierzchnie górna i dolna, na które oddziałuje naprężenie ściskające, muszą być płaskorównoległe na poziomie 10^{-1} mm. Jeśli warunek ten nie jest spełniony, w trakcie procesu ściskania występują duże niejednorodności rozkładu naprężeń w poprzecznym przekroju kształtki. W wyniku tego mogą powstać pęknięcia, które łączą się niekiedy w całą rozległą sieć. Powoduje to odłupanie rogów lub nawet ścian i większych fragmentów próbki. W skrajnych wypadkach próbka ulega rozdzieleniu na kilka części. Efektom takim towarzyszą uskoki na krzywej wzrostu naprężenia oraz silne sygnały akustyczne, które nie wynikają z naturalnego procesu degradacji tworzywa i zafalszowują jego rzeczywisty przebieg. Jednocześnie znacznemu obniżeniu ulega wytrzymałość kształtki na ściskanie i uzyskany wynik nie może być traktowany jako miarodajny.

Prędkość przyrostu naprężenia stanowi bardzo istotny czynnik w mechanoakustycznych badaniach procesów degradacji tworzyw ceramicznych. Istnieje zależność pomiędzy rejestrowaną aktywnością akustyczną, a prędkością zmian naprężeń mechanicznych lub termomechanicznych. Jest ona jednak trudna do określenia ilościowego, a tempo EA i energia sygnałów nie wykazują liniowej zależności od zmian naprężeń [Malecki i Ranachowski J. 1998; Ranachowski J. i Malecki 1999]. Pomiar deskryptorów EA, zwłaszcza tempa zdarzeń, przy bardzo powolnym – quasi-statycznym wzroście odkształcenia, rzędu 0,01 mm/min, pozwala w dużym stopniu uniezależnić badania EA od wpływu czynników eksperymentalnych na obraz procesu degradacji materiału. Potwierdziły to badania zarówno tworzyw glinokrzemianowych (porcelanowych i kordierytowych), jak i tlenkowych (tworzywo korundowe) [Pawełek i inni 2001; Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03; Ranachowski P. i inni 2007 AMM; Ranachowski P. i inni 2004 OSA'04; Ranachowski P. i inni 2008 AMM].

Aby zminimalizować wpływ warunków eksperymentalnych na aktywność akustyczną próbek, należy zatem stosować możliwie powolny wzrost obciążenia. Niemniej istotny jest fakt, że przyrost siły o charakterze quasi-statycznym, o wiele lepiej odzwierciedla warunki eksploatacyjne, gdy obiekt przez wiele lat pozostaje pod obciążeniem roboczym. Warunki takie sprzyjają powstawaniu i propagacji pęknięć międzyfazowych i międzyziarnowych. Przy wysokich prędkościach przyrostu odkształcenia, rzędu $10^0 - 10^1$ mm/min, łatwiej zachodzą pęknięcia transkrystaliczne, wewnątrz ziarn i wydzieleni faz krystalicznych [Futakawa i inni 1997; Ranachowski J. i Surowiak 1998]. Niskie prędkości, rzędu 10^{-2} mm/min, sprzyjają wzrostowi pęknięć międzyziarnowych i międzykrystalicznych. W strukturze zestarzonych tworzyw izolatorów, które badano po wieloletniej eksploatacji, zdecydowanie dominują pęknięcia międzyfazowe, na granicach ziarn i wydzieleni krystalicznych oraz osnowy szklistej [Liebermann 2001; Pohl 2003; Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. Potwierdza to celowość badań procesów de-

gradacji tworzyw elektroceramicznych przy możliwie niskiej prędkości przyrostu obciążenia.

Prędkość wzrostu naprężenia ma także istotny wpływ na wytrzymałość mechaniczną badanych kształtek, jak również – w mniejszym stopniu – na rozrzut wyników, co przedstawiono w tabeli 4.1 [Ranachowski J. i inni 1996]. Wynika to ze zróżnicowania mechanizmów degradacji struktury przy różnych warunkach pomiarowych. Wytrzymałość mechaniczna tworzywa przy większych prędkościach jest wyższa i wykazuje niższy rozrzut niż przy powolnym przyroście obciążenia. Taki tryb badań jest właściwy przy badaniu doraźnej – krótkotrwałej wytrzymałości materiału. Przy niskich prędkościach, wytrzymałość mechaniczna tworzywa jest niższa i posiada większy rozrzut. Istotniejszą rolę odgrywają wszelkie niejednorodności, defekty i obszary o podwyższonych naprężeniach wewnętrznych. Stąd tryb powolnego wzrostu naprężenia znajduje zastosowanie do badania długotrwałej wytrzymałości tworzyw ceramicznych [Ranachowski J. i inni 1996; Fett i Munz 1992; Ranachowski P. i inni 2006 Ekspertyza].

W czasie mechanoakustycznych badań procesów degradacji tworzyw ceramicznych wykorzystywana była prędkość przesuwu tawersy maszyny wytrzymałościowej równa 0,02 mm/min. Pozwalało to na uzyskanie miarodajnych wyników i jednocześnie efektywne przeprowadzenie pomiarów na dużej liczbie próbek różnych tworzyw. Część z nich obciążano do całkowitego zniszczenia, w celu ustalenia średniej wartości oraz rozrzutu wytrzymałości na ściskanie. Obciążanie pozostałych zatrzymywane było przy różnych wartościach naprężenia, w celu wykonania badań mikroskopowych.

Tabela. 4.1. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej próbek porcelany z izolatora linowego WN w próbie zginania trójpunktowego, przy różnych prędkościach przyrostu naprężenia [Ranachowski J. i inni 1996].

Prędkość przesuwu tawersy maszyny wytrzymałościowej [mm/min]	0,001	0,01	0,1	1
Liczba próbek	20	20	20	30
Zakres wytrzymałości [MPa]	79,2÷121,6	80,4÷148,5	100,4÷150,2	102,3÷150,9
Średnia wytrzymałość [MPa]	104,6	111,7	124,0	127,4
Odchylenie standardowe [MPa]	10,6	22,6	16,1	12,6
Rozrzut względny [%]	40,5	61,0	40,2	38,1

Rozrzut względny = $100\% \times (\text{wartość}_{\max} - \text{wartość}_{\min}) / \text{wartość}_{\text{średnia}}$

Deskryptory emisji akustycznej rejestrowane są w akustycznym torze pomiarowym, równoległe z zapisem parametrów mechanicznych. W tworzywach ceramicznych, jako typowo kruchych, sygnały akustyczne powstają jak wspomniano

przede wszystkim w wyniku generacji oraz propagacji pęknięć w strukturze. Stąd, punktem wyjścia zastosowań technicznych metody emisji akustycznej było stwierdzenie faktu, że każde mikropęknięcie generuje fale sprężyste, które są rejestrowane jako impulsy [Evans i Linzer 1973].

Rzeczywiste układy, źródło EA – ośrodek – odbiornik sygnału, charakteryzują się złożonością, która utrudnia modelowanie matematyczne procesu propagacji sygnałów EA. Przyczyną tego jest pojawienie się w torze pomiarowym odbić i transformacji fal sprężystych w ośrodku oraz zniekształcenie charakterystyki widmowej funkcji źródła EA. Wynika stąd konieczność charakteryzowania źródła EA przez generowane w torze pomiarowym deskryptory, które są wynikiem obróbki rejestrowanego sygnału. Decydujące znaczenie przy pomiarach EA ma uzyskanie takich deskryptorów sygnałów, które zawierają najbardziej istotne informacje dla oceny badanych procesów [Wade i inni 1991]. O wyborze optymalnego dla danego rodzaju pomiarów deskryptora decydują następujące kryteria:

1. Liniowa zależność w czasie deskryptora D i mierzonej wielkości C , przy maksymalnej wrażliwości deskryptora Q . Określa ją stosunek względnej różnicy wartości deskryptora $\Delta D/D$ do powodującej tę zmianę różnicy ΔC mierzonej wielkości C :

$$Q = \left(\frac{\Delta D}{D} \right) \left(\frac{\Delta C}{C} \right)^{-1}; \quad (4.10)$$

2. Możliwie dobra dokładność i powtarzalność pomiarów, czyli mały rozrzut wyników przy testowaniu dużej liczby próbek tego samego materiału (jak najniższe odchylenie standardowe);

3. Jak najmniejszy wpływ zależności wyników od arbitralnie ustalanych warunków pomiaru, np. poziomu dyskryminacji sygnałów EA na wartości deskryptora;

4. Możliwie mały wpływ zakłóceń zewnętrznych i tła szumów na wartości deskryptora.

W praktyce pomiarowej stosuje się deskryptory punktowe, które charakteryzują próbkę sygnału EA, zarejestrowaną w określonym przedziale czasowym, za pomocą deskryptora liczbowego. Wykorzystuje się również deskryptory, które charakteryzują próbkę sygnału EA za pomocą zbioru liczb (wektory cech).

Istnieją cztery klasy deskryptorów, które pozwalają na dokładniejsze określenie rejestrowanej aktywności akustycznej. Należą do nich pochodne zmian w czasie, jak tempo lub suma zliczeń oraz zdarzeń; pochodne przebiegów czasowych, jak maksymalna i średnia amplituda sygnału; pochodne energii jak wartość maksymalna, wartość średnia i suma U_{RMS} oraz energia pojedynczego impulsu lub zdarzenia; pochodne rozkładu częstotliwościowego jak częstotliwość maksymalnej intensywności w widmie mocy, średnia częstotliwość w widmie amplitud, czy energia w wybranych pasmach częstotliwości [Malecki i Opilski 1994].

W praktyce pomiarowej, z zastosowaniem typowej aparatury, najczęściej rejestruje się takie deskryptory sygnałów EA jak tempo i suma zliczeń lub zdarzeń, wartość szczytowa mocy sygnału oraz wartość skuteczna sygnału U_{RMS} . Analizując zjawiska z wykorzystaniem tempa i sumy zliczeń EA stwierdzono, że są one mniej zależne od oddalenia źródła sygnału od przetwornika oraz bardziej czułe na sygnały krótkotrwałe, lecz dają niewiele informacji odnośnie energii procesu. Służyć zatem mogą głównie do oceny aktywności EA. Tempo i suma zliczeń lub zdarzeń rejestrowane są zwłaszcza w celu porównania różnych procesów lub właściwości badanych obiektów [Kimura i inni 1997].

W zależności od procesu zachodzącego w źródle, wyróżnia się ciągły oraz dyskretny charakter sygnałów emisji akustycznej. W powyższych rozważaniach zakładano, że emisja akustyczna generowana jest w postaci dających się wyodrębnić, następujących po sobie impulsów. Ten typ emisji określane jest jako dyskretna emisja akustyczna (burst type emission) [Lord 1981]. W przypadku emisji dyskretniej, odstęp między impulsami są większe niż czas ich trwania. Inny typ sygnału EA określa się mianem emisji ciągłej lub typu szumowego (continuous type emission). Wtedy czas trwania sygnału – wzrostu oraz zaniku – jest dłuższy niż odstęp między impulsami. Interpretacja odcinków czasowych, o minimalnym natężeniu sygnału EA, implikuje zakwalifikowanie sygnału do jednego z wymienionych wyżej typów. W przypadku emisji ciągłej, chwilowy spadek natężenia sygnału jest interpretowany jako fluktuacje poziomu mocy emitowanej przez źródło. W tym ostatnim przypadku, w sygnale nie wyróżnia się zdarzeń EA, a sygnał jest opisany za pomocą charakterystyki widmowej i rozkładu amplitudowego w kolejnych próbkach czasowych. Stąd analiza sygnałów dostarcza informacji o źródłach emisji oraz o charakterze i właściwościach procesu ich generacji [Bejger i Burnos 2003].

Analizatory emisji akustycznej, oprócz wyznaczania amplitudy sygnałów, wyposażone są w bloki funkcjonalne określające energię mierzonych sygnałów lub wielkości pokrewne funkcji energii. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest realizowane elektronicznie przekształcenie zbioru wartości chwilowych napięć mierzonego sygnału $U(t)$ na wartość skuteczną U_{RMS} w przedziale czasu T według wzoru:

$$U_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T U^2(t) dt}, \quad (4.11)$$

przy czym energia sygnału EA jest proporcjonalna do kwadratu U_{RMS} . Wartość skuteczna sygnału, jako proporcjonalna do pierwiastka z rejestrowanej mocy sygnału, wykazuje zależność od odległości sensor – źródło EA.

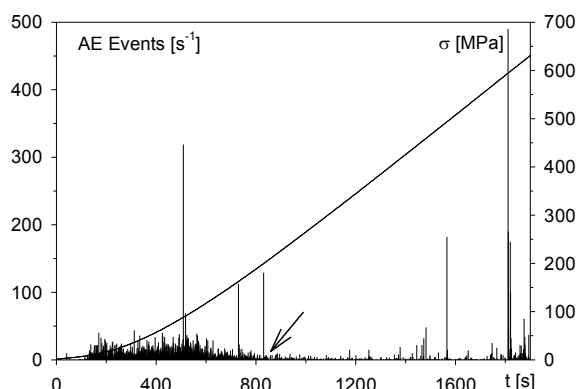
Poziom zerowy wartości skutecznej sygnału ustalić można na poziomie szumów i wówczas przebieg U_{RMS} odwzorowuje jedynie aktywność akustyczną źródeł w badanym obiekcie. Średnia wartość skuteczna sygnału elektrycznego nie daje możliwości oceny bezwzględnej wartości energii sygnału EA. Zawiera jednak informacje o zmianach tej energii w czasie i nie jest obciążona pewną dowolnością, jaką przy

rejestracji tempa i sumy zliczeń lub zdarzeń powoduje konieczność przyjęcia pewnego poziomu dyskryminacji. W przypadku emisji dyskretnej, na wartość U_{RMS} istotny wpływ ma wybór podstawy czasu. Zwykle przyjmuje się czas trwania pojedynczego zdarzenia. Parametrem podobnym do średniej wartości skutecznej, jest energia pojedynczego impulsu, proporcjonalna do U_{RMS}^2 .

Wyżej wymienione deskryptory sygnału EA, oparte są o pomiar zliczeń przy wybranym poziomie dyskryminacji amplitudowej lub w oparciu o wartość chwilową rejestrowanego przebiegu $U(t)$. Pierwszy z deskryptorów jest wyznaczany w wyniku przekształcania zależności czasowych, określanych w mierzonym sygnale EA. Osobną grupę deskryptorów otrzymuje się w wyniku analizy parametrów widmowych sygnału. Najczęściej stosowane metody pomiarowe, związane z przetwarzaniem przebiegu analogowego na postać cyfrową (próbkiwanie), stosuje się do wybranych próbek sygnału. Stanowią one zwykle kilka procent odcinka czasowego, w którym rejestruje się emisję akustyczną.

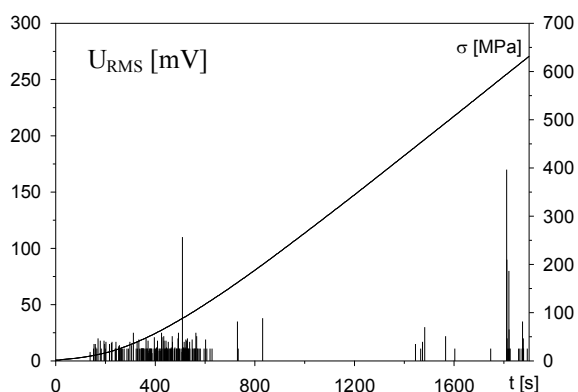
Niezależnie od wspomnianych kryteriów wyboru deskryptorów EA, istnieje jeszcze jeden bardzo istotny czynnik. Badania wykazały, że deskryptory powinny być dobrane optymalnie dla danego materiału. Doświadczalnie stwierdzono, że inne deskryptory należy stosować w przypadku tworzyw glinokrzemianowych, a inne dla materiałów tlenkowych. Obciążane ceramiki glinokrzemianowe, jak tworzywa porcelanowe różnego rodzaju, steatyt lub kordieryt, charakteryzują się dużą ilością sygnałów o niskiej energii i bardzo krótkim, mikrosekundowym czasie trwania. W tym przypadku najbardziej efektywnym deskryptorem jest tempo zdarzeń. Dotyczy to zwłaszcza wstępnego i podkrytycznego etapu degradacji struktury tworzywa. W przypadku zastosowania deskryptorów opartych na energii sygnałów, znacząca ich część może pozostać nie zarejestrowana, nawet przy niskim poziomie dyskryminacji. Na rysunkach 4.1 oraz 4.2 przedstawiono charakterystyki akustyczno-mechaniczne próbki porcelany rodzaju C 130, bez etapu krytycznego, z wykorzystaniem jako deskryptorów tempa zdarzeń oraz wartości skutecznej sygnału w funkcji czasu U_{RMS} . W przypadku drugiego z wykresów, znacząca część sygnałów pozostaje niewidoczna. Wynika to przede wszystkim z niskiej energii efektów akustycznych, które towarzyszą degradacji fazy kwarcowej i aglomeratów korundu.

W przypadku tworzywa korundowego, również stwierdzono występowanie dużych różnic w energii sygnałów, które rejestrowane są dla różnych etapów degradacji struktury tworzywa. Wstępny etap charakteryzuje się propagacją licznych, drobnych pęknięć o niskiej energii progowej, które są konsekwencją występowania niejednorodności struktury, w tym defektów tekstury i wtrąceń. Powstające mikropęknięcia mają charakter międzyziarnowy i odznaczają się krótkim czasem propagacji. Efektem akustycznym takich efektów jest duża liczba sygnałów o bardzo małej najczęściej amplitudzie. Dotyczy to zarówno rejestracji z wykorzystaniem tempa zdarzeń, jak i wartości skutecznej sygnału U_{RMS} . W przypadku tworzywa korundowego, nieco lepszą efektywność stwierdzono jednak dla U_{RMS} .



Rys. 4.1. Typowy przebieg tempa zdarzeń w funkcji wzrostu naprężenia ściskającego dla próbki porcelany rodzaju C 130. Wytrzymałość kształtki wynosiła 635 MPa. Przedstawiono jedynie wstępny i podkrytyczny etap degradacji w zakresie $0 \div 631$ MPa. Strzałką zaznaczono przybliżoną granicę pomiędzy etapami.

Innym deskryptorem, który w wielu wypadkach dobrze odzwierciedla liczne pęknięcia, dające sygnały o niskiej amplitudzie i bardzo krótkim czasie trwania, jest energia zdarzeń. Wykorzystanie tego deskryptora ułatwia niekiedy pogłębioną analizę poszczególnych etapów degradacji, a zwłaszcza zakresów naprężeń przy których występują one [Ranachowski P. i inni 2009 AMM IV].

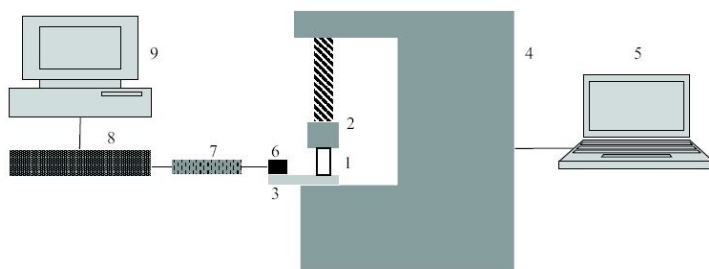


Rys. 4.2. Przebieg wartości skutecznej sygnału U_{RMS} w funkcji wzrostu naprężenia ściskającego dla próbki porcelany jak na Rys. 4.1. Znaczna część sygnałów nie jest widoczna z powodu niskiej energii.

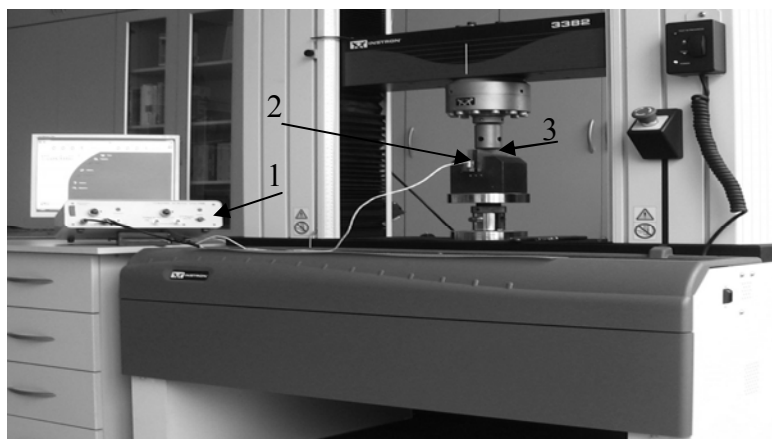
Układ pomiarowy do badań mechanoakustycznych został specjalnie zaprojektowany i skonstruowany. Cechą charakterystyczną zestawu jest to, że zawiera dwa sprzężone ze sobą tory pomiarowe – mechaniczny i akustyczny – rysunki 4.3 i 4.4.

Tor mechaniczny obejmuje maszynę wytrzymałościową INSTRON 3382, z komputerowym sterowaniem oraz rejestracją siły obciążającej i działającego na próbkę naprężenia. Badaną próbkę umieszczano na specjalnie przygotowanej pod-

stawie z hartowanej stali, o wydłużonym kształcie. Podstawa ta pełniła jednocześnie funkcję falowodu akustycznego. Próbką znajdowała się w czasie badań w metalowej obudowie, która zapewniała jednoosiowe przyłożenie obciążenia. Kształtki do badań przygotowywano najczęściej w formie sześciątów o długości boku około 1 cm. Jak zostało to wcześniej opisane, górne i dolne powierzchnie kształtek, które poddawane były oddziaływaniu naprężeń ściskających, doszlifowane były do uzyskania płaskorównoległości na poziomie 10^{-1} mm. W celu wyeliminowania niepożądanych efektów tarcia o ścianki obudowy, każdą próbkę pokrywano folią teflonową. Zakres prędkości przesuwu trawersy maszyny wytrzymałościowej wynosił od 10^{-3} do 10^1 mm/min. W pomiarach, jak wspomniano, stosowano prędkość $V = 0,02$ mm/min, która zapewniała quasi-statyczne warunki badań i jednocześnie umożliwiała efektywne pomiary znacznej liczby próbek.



Rys. 4.3. Schemat dwutorowego układu pomiarowego do mechanoakustycznych badań próbek: 1 – kształtka ceramiczna, 2 – trawersa maszyny wytrzymałościowej, 3 – stalowa podstawa służąca jako falowód akustyczny, 4 – maszyna wytrzymałościowa INSTRON 3382, 5 – komputer sterujący pracą maszyny, 6 – szerokopasmowy przetwornik akustyczny WD PAC, 7 – przedwzmacniacz (opcjonalnie), 8 – standaryzowany analizator EA, 9 – komputer rejestrujący deskryptory EA.



Rys. 4.4. Zdjęcie dwutorowego układu pomiarowego. Zaznaczono: 1 – analizator EA, 2 – przetwornik akustyczny, 3 – obudowę próbki.

Równoległe z pomiarem działającej na próbkę siły F i naprężenia σ , w drugim torze prowadzona była rejestracja deskryptorów EA. Akustyczny tor pomiarowy zawierał przetwornik szerokopasmowy WD PAC, o paśmie przenoszenia $80 \div 1000$ kHz, który umieszczony był na stalowej podstawie. Wykorzystywano typowy ośrodek sprzęgający, stosowany w ultrasonografii. W celu uzyskania lepszego kontaktu akustycznego, przetwornik dociskano do podstawy za pomocą gumki. Przetwornik połączony był ze standaryzowanym analizatorem EA oraz drugim komputerem, rejestrującym przebiegi deskryptorów akustycznych [PN-EN 1330-9]. W związku z tym, że w torze mechanicznym, rejestracja siły i naprężenia odbywała się w odstępach jednosekundowych, zastosowano również jednosekundowy okres sumowania sygnałów EA. Całkowite wzmocnienie toru akustycznego równe było 60 dB. Częstotliwość próbkowania sygnałów wynosiła 44,1 kHz. Analiza rejestrowanych sygnałów wykonana została przy pomocy oryginalnego oprogramowania opracowanego w IPPT PAN [Lewicki i inni 2009].

5. Metoda ultradźwiękowa w badaniach właściwości materiałów ceramicznych

Metody ultradźwiękowe (Ultrasonic Testing – UT) polegają na wykorzystaniu energii akustycznej, w postaci fal o częstotliwości, powyżej 20 kHz. Służą one przede wszystkim do nieniszczących badań właściwości materiałów oraz ich stanu (np. pomiar naprężeń), wykrywania i oceny wad, pomiarów grubości obiektów, badania złóż geologicznych oraz diagnostyki i terapii medycznej. Nieniszczące metody UT znajdują szerokie zastosowanie w badaniach takich ośrodków jak metale i ich stopy, złącza spawane, tworzywa kompozytowe, drewna, tworzywa sztuczne, szkła, betony oraz gumy. Technika ultradźwiękowa służy również w badaniach tworzyw ceramicznych, szczególnie porcelan technicznych, materiałów ogniotrwałych i balistycznych [Lewińska-Romicka 2001]. W kraju, od lat 1950-tych, metoda UT wykorzystywana jest do badań izolatorów ceramicznych [Ranachowski J i Wehr 1955; Ranachowski J i Wehr 1958]. Prace, w odniesieniu do wyrobów z porcelany elektrotechnicznej, można przedstawić w następującym porządku chronologicznym [Pohl 2003]:

- Defektoskopia ultradźwiękowa obejmująca wykrywanie nieciągłości ośrodka w skali makroskopowej, oparta na odbiciach impulsów od wad typu wtrąceń, rozwarstwień lub pęcherzy. Stosowana jest głównie do badania izolatorów pełnopniowych;
- Badanie cech struktury czerepu jak porowatość i jej parametry oraz uziarnienie poprzez pomiary prędkości propagacji i tłumienia fal ultradźwiękowych;
- Elastometria, czyli wyznaczanie dynamicznych wartości stałych sprężystych na podstawie pomiaru prędkości propagacji podłużnych i poprzecznych fal ultradźwiękowych;
- Oznaczanie wilgotności suszonych mas ceramicznych w płószkach przed formowaniem (obróbką toczeniem);
- Ocena wytrzymałości elektrycznej i mechanicznej tworzyw poprzez korelację tych parametrów z prędkością propagacji i tłumieniem fal ultradźwiękowych.

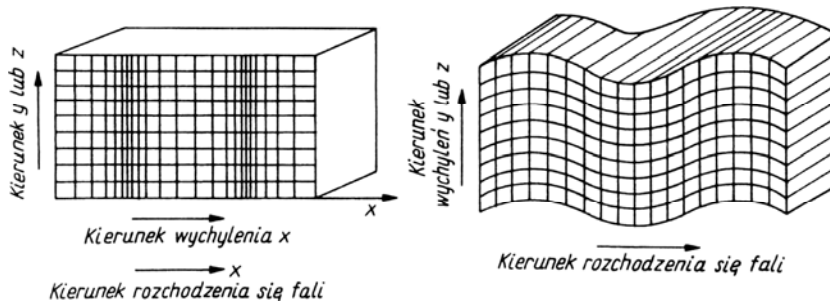
Propagacja fal ultradźwiękowych jest mechanicznym zjawiskiem falowym, o częstotliwości wyższej niż granica słyszalności ucha ludzkiego, która przyjmowana jest na $16 \div 20$ kHz. W badaniach materiałów stosuje się fale o częstotliwości około 30 kHz \div 300 MHz. Jednak w przypadku badań tworzyw metalicznych, cera-

micznych i kompozytowych, wykorzystywany zakres zawiera się w przedziale około $0,1 \div 12$ MHz. Dopiero przy tak wysokich częstotliwościach drgania wprowadzane do badanego obiektu rozchodzą się w postaci ukierunkowanych wiązek. Umożliwia to m. in. lokalizację defektów. Parametry propagacji fal akustycznych zależą od właściwości ośrodka, w którym się rozchodzą. W przypadku ciał stałych uzależnione są od właściwości sprężystych, gęstości, budowy strukturalnej, w tym niejednorodności, naprężeń zewnętrznych i wewnętrznych w ośrodku oraz temperatury. Wynika stąd wspomniana możliwość badań parametrów różnych tworzyw, często uzupełniających i trudnych do uzyskania innymi metodami. Podkreślić należy, że w materiałach anizotropowych parametry fal zależą od kierunku w jakim się rozchodzą. Ma to znaczenie w przypadku badania pni izolatorów ceramicznych, które w konsekwencji specyficznej technologii formowania masy, odznaczają się wyraźną anizotropią jednokierunkową.

Falę ultradźwiękową opisuje się jako zjawisko przenoszenia ruchu drgającego. Cząstki ośrodka, które wychylone zostają z położenia równowagi przez siły zewnętrzne, wracają następnie z powrotem, w rezultacie działania wewnętrznych sił sprężystych. Wskutek bezwładności, cząstki wychylają się w drugą stronę do momentu, gdy ich energia kinetyczna nie zamieni się w sprężystą energię potencjalną. Energia cząstek drgających przekazana zostaje cząstkom sąsiednim. Te z kolei zaczynają drgać i przekazują energię następnym. Każda z cząstek zaczyna drgać z pewnym opóźnieniem względem poprzedniej. Zatem zaburzenie propagowane jest z określoną prędkością. Takie zjawisko rozchodzenia się drgań określa się jako ruch falowy, natomiast prędkość propagacji – prędkością fal. Poszczególne rodzaje fal ultradźwiękowych różnią się od siebie kierunkiem drgań cząstek – w stosunku do kierunku propagacji fali – oraz prędkością rozchodzenia się w danym materiale. W ośrodkach przestrzennie nieograniczonych rozchodzą się fale podłużne i poprzeczne. Wzdłuż prętów mogą rozchodzić się fale dylatacyjne, skrętne i w pewnych warunkach giętne. Na powierzchni swobodnej rozchodzą się fale powierzchniowe (Rayleigha), na granicy rozdziału dwu ośrodków fale Stonleya, natomiast w układach płytowych lub warstwowych – fale Lamba (płytowe) i Lovego [Śliwiński 2001].

W przypadku badań tworzyw ceramicznych, metody ultradźwiękowe opierają się przede wszystkim na dokładnych pomiarach czasu przejścia impulsów ultradźwiękowych przez badaną próbkę lub obiekt oraz amplitudy przechodzących sygnałów. Do mierzonych parametrów należy prędkość fal ultradźwiękowych – w szczególności podłużnych i poprzecznych – oraz tłumienie fal podłużnych. W stałym ośrodku ciągłym mogą rozchodzić się niezależnie dwa rodzaje fal płaskich – podłużna o prędkości c_L i poprzeczna o prędkości c_T . Fala podłużna jest szczególnym przypadkiem fali dylatacyjnej bezwirowej, polegającej na lokalnych zmianach gęstości ośrodka. Na przemian powstają zagęszczenia i rozrzedzenia. Cząstki wykonują drgania w kierunku rozchodzenia się fal – rysunek 5.1. Występuje wówczas jedynie odkształcenie objętościowe ośrodka, przy braku odkształcenia postaci. Fale po-

dłużne rozchodzą się mogą w ośrodkach stałych, ciekłych i gazowych. Fala poprzeczna odpowiada fali ścinającej, polegającej na tworzeniu się wirów, bez zmiany gęstości ośrodka. Cząstki wykonują drgania w kierunku prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali – rysunek 5.1. Fale poprzeczne są spolaryzowane, gdyż cząstki ośrodka wykonują drgania tylko w jednej płaszczyźnie. Rozchodzą się mogą jedynie w ośrodkach wykazujących sprężystość postaci, a zatem w ciałach stałych i bardzo lepkich płynach. Występują wówczas odkształcenia postaci, przy braku odkształceń objętościowych. Prędkość rozchodzenia się fal poprzecznych c_T jest zawsze niższa niż podłużnych c_L . Przy tej samej częstotliwości mają one zatem mniejszą długość fali.



Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie w ujęciu trójwymiarowym fali podłużnej – z lewej oraz poprzecznej – z prawej [Śliwiński 2001].

W przypadku zastosowań technicznych, właściwości sprężyste materiałów izotropowych opisywane są przez moduł sprężystości wzdłużnej Younga E oraz liczbę (ułamek) Poissona ν . Przy rozpatrywaniu właściwości fizycznych izotropowych ciał liniowo-sprężystych, wykorzystuje się również parę modułów sprężystości, określanych jako stałe lub współczynniki Lamé λ oraz μ . Poprzez stałe Lamé wyrazić można prędkości propagacji fal podłużnych i poprzecznych [Śliwiński 2001]:

$$c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad (5.1)$$

$$c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad (5.2)$$

gdzie ρ oznacza gęstość ośrodka.

Pomiędzy modułami λ oraz μ , a modułem Younga i liczbą Poissona zachodzą zależności [Malecki 1964]:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad (5.3)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (5.4)$$

Wyrażając prędkości propagacji fal c_L i c_T poprzez moduł Younga i liczbę Poissona uzyskuje się:

$$c_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (5.5)$$

$$c_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}. \quad (5.6)$$

Zależności te dotyczą ośrodka, którego wymiary są nieograniczone. W przypadku obiektu, w którym wymiary prostopadłe do kierunku rozchodzenia się fal są ograniczone i porównywalne z długością fali (pręt), powyższe równania przyjmują uproszczoną postać. W cienkich płytach, o grubości zbliżonej do długości fali, występują różne mody drgań symetrycznych i asymetrycznych względem przekroju poprzecznego płyty. Mają one różne prędkości propagacji, silnie zależne od częstotliwości (fale Lamba). Na granicy ciał stałych mogą rozchodzić się fale Stonleya.

Stosunek prędkości rozchodzenia się fal podłużnych i poprzecznych zależy jedynie od liczby Poissona ośrodka [Obraz 1983]:

$$\frac{c_T}{c_L} = \sqrt{\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}}. \quad (5.7)$$

Wartość ułamka Poissona zmienia się dla tworzyw ceramicznych w zakresie $0,15 \div 0,30$ [Oczóś 1996]. W przypadku materiałów porcelanowych, ułamek można uznać jednak za wielkość stałą $\nu = 0,23$ [Ranachowski J. i inni 1970]. W związku z tym, dla porcelan elektrotechnicznych $c_T = 0,59c_L$, co potwierdzono doświadczalnie. Pozwala to w badaniach tych tworzyw uniknąć kłopotliwych pomiarów prędkości propagacji fal poprzecznych.

W związku z tym, że prędkość propagacji fal ultradźwiękowych zależy od porowatości ośrodka (poprzez zmiany w wartości modułu Younga), możliwy jest akustyczny pomiar porowatości tworzyw ceramicznych. W rozważaniach teoretycznych wykorzystuje się metodę statyczną, która polega na zastąpieniu ośrodka z inkluzjami gazowymi, przez hipotetyczny ośrodek ciągły. Posiada on podane przez Mac Kenziego zastępcze moduły sprężystości [Mac Kenzie 1950]. Po odpowiednich przekształceniach wzoru (5.1) otrzymuje się następującą zależność na prędkość rozchodzenia się ultradźwiękowych fal podłużnych w ośrodku porowatym [Ranachowski J. 1975]:

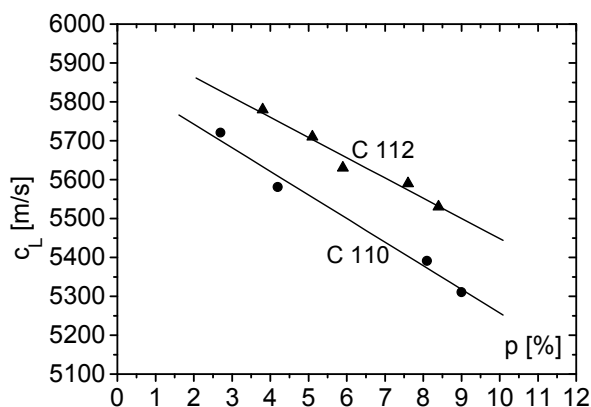
$$c_L = \left(\frac{2E}{3(1+\nu)\rho} \left[\frac{1+\nu}{2(1-2\nu) + p(1+\nu)(1+GQ^2)} + \frac{1-Gp}{1-p} \right] \right)^{1/2}, \quad (5.8)$$

gdzie G oznacza stałą Mac Kenziego, Q^2 – odchylenie standardowe rozkładu objętości porów, p – porowatość (ułamek objętościowy).

Przy rozwiązywaniu zagadnienia poczyniono szereg założeń, które ogólnie odpowiadają warunkom rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w ceramice. Zastos-

wanie do rozważań zastępczego ośrodka ciągłego, mogło być dokonane z uwagi na to, iż częstotliwość pomiarowa wynosi zwykle kilka megaherców, co odpowiada fali o długości λ rzędu milimetrów, podczas gdy średnia wielkość poru najczęściej pozostaje poniżej 10 μm . Spełniany jest zatem warunek, by długość fal ultradźwiękowych była przynajmniej dziesięciokrotnie wyższa od średnicy porów. Porowatość w tworzywach konstrukcyjnych z zasady nie przekracza 10%, zatem inkluzje rozłożone są stosunkowo rzadko i wzajemnie nie oddziałują na propagację fali. Ponadto pory mają kształt z zasady zbliżony do kulistego. Uznano też, że tłumienie jest na tyle niskie, że może być w rozważaniach pominięte (w rzeczywistości często tak nie jest).

Zależność (5.8), dla tworzyw ceramicznych o różnych wartościach modułu Younga i gęstości, ma charakter prostoliniowy. Różnice dotyczą przesunięcia prostych względem siebie oraz niewielkich zmian nachylenia [Ranachowski J. 1975, Ryll-Nardzewska i Ranachowski J. 1982]. Przykładowe zależności eksperymentalne $c_L = f(p)$, ustalone dla porcelany kwarcowej i krystobalitowej, przedstawiono na rysunku 5.2. W przybliżeniu, wzrost porowatości o 1% powoduje spadek prędkości rozchodzenia się fal podłużnych o 80 m/s. Praktyczne wykorzystanie takich zależności, ustalonych na podstawie porównawczych badań ultradźwiękowych i mikroskopowych, jest jednak ograniczone. Z uwagi na słabą powtarzalność parametrów tworzywa izolatorów starszej generacji, dla każdego obiektu należałoby wyznaczać oddzielny związek pomiędzy porowatością, a prędkością c_L . Ponadto, wklęsłość międzykloszowych powierzchni pnia izolatora powoduje niekiedy znaczny i trudny do oszacowania błąd pomiarów akustycznych.



Rys. 5.2. Zależność prędkości propagacji podłużnych fal ultradźwiękowych od porowatości, ustalona doświadczalnie dla typowej krajowej porcelany kwarcowej (C 110) oraz krystobalitowej (C 112) z izolatora liniowego WN produkcji byłej NRD [Pohl 2003].

Wykorzystując korelację pomiędzy wytrzymałością mechaniczną a porowatością (rozdział 3.2), uzyskuje się możliwość szacowania wytrzymałości metodą pomiarów prędkości c_L [Ryll-Nardzewska i Ranachowski J. 1982]. Podobnie, jeśli

znana jest korelacja pomiędzy porowatością a wytrzymałością elektryczną tworzywa, możliwa jest ocena tego parametru poprzez wyznaczenie porowatości na podstawie pomiarów ultradźwiękowych [Ranachowski J. 1981]. Niezależnie od tego, można porównawczo określić rozkład porowatości, a zatem i w pewnym stopniu – niejednorodności występujących wzdłuż pnia izolatora.

Bardzo istotnym parametrem pomiarowym jest – obok prędkości propagacji – tłumienie fal akustycznych. Jest to również wielkość charakterystyczna dla danego ośrodka. Obserwując amplitudę fali, przechodzącej coraz dłuższą drogę w ośrodku, widać jej rosnące osłabienie. Jest ono wynikiem zarówno tłumienia samego ośrodka, jak i efektu związanego z rozbieżnością wiązki, wytworzonej przez źródło fali w postaci przetwornika ultradźwiękowego (tzw. straty geometryczne). Pole wytworzone przez przetwornik dzieli się na pole bliskie (strefa Fresnela) – gdzie na ciśnienie fali w danym punkcie silny wpływ mają różnice faz fal generowanych w różnych punktach powierzchni przetwornika – oraz pole dalekie (strefa Fraunhofera), gdzie pojawia się rozbieżność wiązki. Parametry pola ultradźwiękowego – długość pola bliskiego i kąt rozbieżności wiązki – zależą od średnicy i częstotliwości drgań przetwornika oraz prędkości rozchodzenia się fali w danym ośrodku. W polu dalekim, ciśnienie na osi głównej przetwornika zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do odległości od źródła i zjawisko to należy uwzględnić przy pomiarze właściwości tłumiących badanego ośrodka.

Rozpatrując prędkość rozchodzenia się fal ultradźwiękowych zakłada się, że ośrodek jest doskonale sprężysty. Wówczas potencjalna energia sprężysta przechodzi bez strat w energię kinetyczną ruchu drgającego cząstek ośrodka i na odwrót. W rzeczywistości jednak, wskutek różnych efektów fizycznych, część energii jest podczas takiej przemiany tracona. W wyniku tego natężenie (amplituda) fali maleje w funkcji przebytej odległości, co oznacza że jest ona tłumiona. Tłumienie definiuje się również jako przemianę części energii rozchodzących się fal o danej częstotliwości na energię drgań o innych częstotliwościach (również cieplnych). Przemianę taką powodują procesy rozpraszania i pochłaniania, charakterystyczne dla każdego materiału. Tłumienie powoduje szereg efektów [Deputat 1979; Obrab 1983; Śliwiński 2001; Lewińska-Romicka 2001]. Straty wynikające z rozpraszania (odbicie, załamanie, dyfrakcja), spowodowane są przez procesy rozpraszania fal na granicach międzyfazowych i międzyziarnowych, na wtrąceniach, porach i mikropeknięciach. Rozproszona część energii wiązki fal rozchodzi się w różnych kierunkach. Straty związane z pochłanianiem, wynikają z nieodwracalnej zamiany mechanicznej energii fal na ciepło (tarcie wewnętrzne), ponadto mogą drgać jony, elektrony i dyslokacje, zachodzić zjawiska relaksacyjne oraz straty związane z histerezą.

Tłumienie fal podłużnych jest większe od tłumienia fal poprzecznych. Wynika to stąd, że w przypadku fal podłużnych dochodzi do adiabatycznych zmian objętości ośrodka.

W przypadku wielofazowych tworzyw ceramicznych zasadnicze znaczenie ma efekt rozpraszania i w mniejszym stopniu pochłaniania. Wynika to z obecności nie-

jednorodności strukturalnych, będących konsekwencją złożonej budowy w skali mikro, pół-makro i makro. Dotyczy to także obszarów naprężeń i szczególnie sieci spękań. Przy stosowanych częstotliwościach badawczych rzędu kilku megaherców, fale ultradźwiękowe mają na tyle małą długość, że nieciągłości w tworzywie znajdują wyraźne odbicie w tłumieniu ich amplitudy. Ponadto zniekształceniu ulega sinusoidalny kształt fal. Rejestracja sygnałów na ekranie oscyloskopu oraz analiza ich wielkości i przebiegu umożliwia zatem uzyskanie szeregu istotnych informacji porównawczych co do mikrostruktury badanych tworzyw. Dodać należy, że procesy rozpraszania nasilają się przy rosnącej częstotliwości fal (maleje ich długość) oraz ze wzrostem wielkości kryształów, ziarn i wydzieleni faz oraz porów w ośrodku ceramicznym.

Tłumienie w ośrodku rzeczywistym, czyli zmniejszanie amplitudy fali wzdłuż drogi propagacji, określa się za pomocą amplitudowego lub energetycznego współczynnika tłumienia [Śliwiński 2001]. Amplitudowy współczynnik tłumienia α określa względny zanik amplitudy na jednostkę przebytej drogi:

$$\frac{dA}{A} = -\alpha dx, \quad (5.9)$$

gdzie A oznacza amplitudę fali sprężystej, dA – zmianę amplitudy na drodze dx . Znak ujemny we wzorze oznacza, że amplituda maleje.

Energetyczny współczynnik tłumienia γ definiowany jest analogicznie – jako względny zanik natężenia fali I na jednostkę przebytej drogi:

$$\frac{dI}{I} = -\gamma dx. \quad (5.10)$$

Całkując równania (5.9) i (5.10) otrzymuje się wzory:

$$A = A_0 \exp(-\alpha x) \quad (5.11)$$

oraz

$$I = I_0 \exp(-\gamma x), \quad (5.12)$$

gdzie A_0 oraz I_0 oznaczają odpowiednio początkową wartość amplitudy i natężenia dla $x = x_0 = 0$. Zachodzi przy tym zależność, która wynika z faktu, że natężenie fali proporcjonalne jest do kwadratu amplitudy:

$$I \sim A^2 = A_0^2 \exp(-2\alpha x), \text{ a zatem } \gamma = 2\alpha. \quad (5.13)$$

W związku z tym, że w ciałach stałych straty energii fali związane są jak wspomniano z rozpraszaniem i pochłanianiem, współczynnik tłumienia α opisany jest sumą:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \quad (5.14)$$

gdzie α_1 oznacza współczynnik rozpraszania, przy którym spadek energii fal ultradźwiękowych następuje głównie w wyniku jej odbić i załamania w różnych kierunkach, α_2 – współczynnik pochłaniania, związany z zamianą energii mechanicznej na ciepło.

Współczynnik tłumienia fal ultradźwiękowych silnie zależy od częstotliwości. Najczęściej podaje się zależność obowiązującą dla długości fal znacznie (przynajmniej trzykrotnie) przekraczającej wielkość ziarn [Lewińska-Romicka 2001]:

$$\alpha = af^2 + bf^4, \quad (5.15)$$

gdzie a oznacza współczynnik strat energii fali związanych z pochłanianiem, b – współczynnik strat wywołanych rozpraszaniem, f – częstotliwość przetwornika. Przy niskich częstotliwościach przeważa tłumienie przez pochłanianie ($a > b$). Przy rosnącej częstotliwości fal (maleje ich długość) i wzrastającej wielkości ziarn ośrodka, większej roli nabierają procesy rozpraszania. Straty wynikające z rozpraszania są najwyższe, gdy długość fali jest 3 – 4 razy większa od rozmiarów ziarn [Deputat 1979]. Tłumienie ma istotny wpływ na rozchodzenie się fal, gdy ich długość porównywalna jest z wymiarami ziarn. Straty z powodu rozbieżności wiązki i związane z tłumieniem fal w materiale obiektu sumują się i w różny sposób zależą od drogi przebywanej przez fale.

W praktyce pomiarowej, przy metodzie echa, najczęściej wyznaczany jest amplitudowy współczynnik tłumienia fal podłużnych. Jest on wielkością charakterystyczną dla danego materiału i częstotliwości. Nieznacznie też rośnie ze wzrostem temperatury. Współczynnik wyznacza się obserwując na ekranie oscyloskopu szereg zanikających impulsów, odbitych wewnątrz próbki. Porównując wysokość dwóch kolejnych impulsów A_I i A_{II} , można określić stopień zaniku amplitudy fali w Neperach [N], na odcinku równym podwojonej odległości od reflektora l [Śliwiński 2001]:

$$\alpha = \frac{1}{2l} \ln \frac{A_{II}}{A_I}. \quad (5.16)$$

W powyższym wzorze, przechodząc od logarytmów naturalnych do dziesiętnych, otrzymuje się współczynnik tłumienia wyrażony w dB/m lub dB/cm:

$$\alpha = 8,686 \frac{1}{2l} \log \frac{A_{II}}{A_I}. \quad (5.17)$$

Opisany powyżej bezpośredni pomiar współczynnika tłumienia może być wykonany, jeśli możliwe jest uzyskanie kilku sygnałów pomiarowych – po przejściu fali przez kolejne krotności drogi pomiarowej. Mierzy się wówczas amplitudy kolejnych sygnałów. W przypadku ośrodków o silnym tłumieniu i przy dłuższej drodze fali, uzyskanie przynajmniej dwóch sygnałów nie jest możliwe. Tłumienie ocenić można wówczas metodą pośrednią – porównując amplitudy sygnałów w kolejnych punktach pomiarowych, oczywiście z uwzględnieniem długości drogi fali w tworzywie. Amplituda mierzonych w ten sposób sygnałów jest odwrotnie proporcjonalna do tłumienia. Informacji o strukturze materiału obiektu dostarczyć wówczas może również zniekształcenie kształtu sygnałów. Badania takie umożliwiają ocenę jednorodności oraz pośrednio jakości i stopnia degradacji materiału w obrębie obiektu, zwłaszcza wzdłuż pnia izolatora. Pomiar prędkości fal podłużnych oraz

amplitudy przechodzących sygnałów, przeprowadzone zostały na licznych grupach izolatorów WN, liniowych i wsporczych, po różnych okresach eksploatacji. W powiązaniu z porównawczymi badaniami mikroskopowymi materiału wybranych obiektów, pozwoliły one wyciągnąć szereg istotnych wniosków odnośnie stopnia degradacji porcelany i oceny możliwości dalszej eksploatacji izolatorów [Rejmund i inni 2001; Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2004 Engng. Trans.; Fle-szyński i inni 2005; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I].

Do głównych celów pomiarów prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych należy wyznaczanie właściwości obiektów, w których fale te się rozchodzą. W szczególności dotyczy to parametrów sprężystych materiałów. W uproszczeniu, które jednak słuszne jest dla większości przypadków, zakłada się, że prędkość propagacji płaskich fal ultradźwiękowych w ośrodku jednorodnym nieograniczonym zależy tylko od właściwości sprężystych oraz gęstości ośrodka. Nie zależy natomiast od tłumienia. Ogólna zależność pomiędzy prędkością fali w materiale c , jego gęstością ρ oraz stałą sprężystości C_{ij} wyrażona jest równaniem:

$$c = \sqrt{\frac{C_{ij}}{\rho}}. \quad (5.18)$$

Dla fal podłużnych i poprzecznych oraz wybranych stałych ujmują to podane wcześniej zależności (5.1) i (5.2) oraz (5.5) i (5.6). Po dokonaniu odpowiednich przekształceń uzyskuje się zależności, pozwalające obliczyć wartości modułu Younga i liczby Poissona na podstawie zmierzonych prędkości propagacji fal c_L i c_T , przy znanej gęstości tworzywa:

$$E = \frac{\rho c_T^2 (3c_L^2 - 4c_T^2)}{c_L^2 - c_T^2} \quad (5.19)$$

oraz

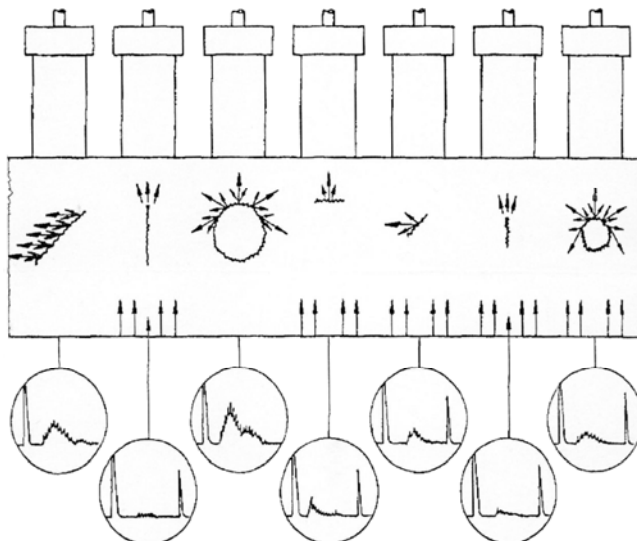
$$\nu = \frac{c_L^2 - 2c_T^2}{2(c_L^2 - c_T^2)}. \quad (5.20)$$

Należy pamiętać, że moduły sprężystości mierzone metodami dynamicznymi (technika UT) w warunkach adiabatycznych, różnią się nieco od wartości modułów, zmierzonych mechanicznymi metodami statycznymi w warunkach izotermicznych. Ponadto różnice te wzrastają w miarę rosnącej niejednorodności tworzyw. W przypadku materiałów ceramicznych rozbieżności nie są duże i wynoszą od kilku do kilkunastu procent [Ranachowski J. i Malecki 1999 Prace IPPT]. Ultradźwiękowa technika wyznaczania wartości stałych sprężystych jest przy tym prosta i obciążona niewielkim błędem. Nie wymaga też kłopotliwego wycinania starannie obrobionych kształtek, jak przy metodach mechanicznych. Stąd metoda ultradźwiękowa od lat wykorzystywana jest w pomiarach elastometrycznych, szczególnie materiałów ceramicznych.

Defektoskopia ultradźwiękowa – wykorzystanie ultradźwięków do wykrywania defektów w materiałach i konstrukcjach – stanowi jedną z ważniejszych nieniszczą-

cych metod badania ich jakości. Jest też rutynowo wykorzystywana w różnych gałęziach przemysłu i budownictwa. Pojęcie wady w defektoskopii rozumiane jest bardzo szeroko. W przypadku materiałów ceramicznych, dotyczy ono niejednorodności struktury w skali makro i pół-makro, takich jak pęknięcia, szczeliny, inkluzje gazowe (duże pory) i wtrącenia obcych ciał. W ogólnym ujęciu, metoda polega na wprowadzeniu do materiału wiązki fal i stwierdzeniu odbicia jej części lub nawet całej wiązki od granicy niejednorodności, która stanowi tzw. reflektor, czyli powierzchnię odbijającą fale ultradźwiękowe – rysunek 5.3.

W ultradźwiękowych badaniach defektoskopowych zakłada się stałą prędkość propagacji fal w materiale badanego obiektu. Wykrywanie nieciągłości prowadzi się najczęściej metodą echa oraz przepuszczania. Pierwsza z nich polega na wykorzystaniu głowicy nadawczo-odbiorczej na jednej tylko powierzchni obiektu. Na ekranie defektoskopu obserwuje się echo dna obiektu i ewentualnie sygnał pochodzący od nieciągłości – rysunek 5.3. Metodę przepuszczania (cienia) stosuje się do materiałów silnie tłumiących fale ultradźwiękowe – gdy nie można zastosować metody echa oraz do wykrywania nieciągłości położonych blisko powierzchni obiektu. Metoda ta wymaga zastosowania pary głowic – nadawczej i odbiorczej, umieszczonych naprzeciwko siebie, na przeciwległych powierzchniach obiektu.



Rys. 5.3. Ilustracja wykrywania wad w materiale metodą defektoskopii ultradźwiękowej [Pohl 2003].

Zjawisko odbicia fal ultradźwiękowych następuje wówczas, gdy fala pada na granicę ośrodków, które różnią się od siebie tzw. impedancją akustyczną, zwaną też impedancją charakterystyczną lub akustyczną opornością falową – Z . Parametr ten charakteryzuje właściwości akustyczne materiału i opisywany jest zależnością:

$$Z = \rho c, \quad (5.21)$$

gdzie ρ oznacza gęstość ośrodka, natomiast c – prędkość rozchodzenia się danego rodzaju fali.

Granicą ośrodków jest zarówno ściana obiektu, jak i nieciągłość materiałowa. Współczynnik odbicia k fali płaskiej, biegnącej i padającej prostopadle na granicę innego ośrodka lub wtrącenia wyraża się wzorem [Obraz 1983]:

$$k = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}, \quad (5.22)$$

gdzie: Z_1 – impedancja falowa ośrodka nośnego, Z_2 – impedancja falowa wtrącenia. Zależność ta wynika z ciągłości ciśnień akustycznych oraz prędkości akustycznych cząstek na granicy ośrodków. W przypadku gdy nieciągłością jest szczelina lub pęcherz wypełniony gazem, wartość bezwzględna współczynnika odbicia jest dla fali płaskiej zbliżona do jedności, co zapewnia dużą czułość defektoskopii ultradźwiękowej przy wykrywaniu tego typu wad w ośrodku stałym. Stąd metoda ultradźwiękowa stosowana jest jako podstawowa próba wyrobu we wszystkich wytwórniach izolatorów ceramicznych. Izolatory pełnopniowe, jako posiadające dwie równoległe powierzchnie, po odcięciu naddatków technologicznych (bomz) dobrze nadają się do wykrywania wad wewnątrz pnia. Trudności stwarzać mogą jedynie mniejsze wtrącenia położone blisko brzegu.

Podstawowymi parametrami metody wykrywania wad jest czułość i rozdzielczość. W przypadku techniki UT, obie te właściwości związane są z długością fali. W danym ośrodku, o określonej prędkości propagacji fal, przyjmuje się, że nieciągłość lub defekt, który może być wykryty z zadawalającym prawdopodobieństwem, musi mieć rozmiary większe niż połowa długości fali. Długość fali opisana jest znaną zależnością:

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (5.23)$$

gdzie λ oznacza długość fali, c – prędkość danego rodzaju fali, f – częstotliwość. Stąd czułość oraz rozdzielczość metody rośnie ze wzrostem częstotliwości fal. Stosowanie fal stosunkowo krótkich wymaga zatem użycia głowic ultradźwiękowych o wysokich częstotliwościach pracy. W przypadku badań porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych, o prędkości propagacji fal podłużnych c_L w zakresie $5400 \div 7000$ m/s, wykorzystanie głowic o częstotliwości 0,5 MHz daje możliwość detekcji wad o wielkości co najmniej 6 mm. Dopiero zastosowanie przetworników o częstotliwości co najmniej 2,7 MHz umożliwia wykrycie nieciągłości o wielkości poniżej 1 mm. Czynnikiem, który stanowi główne praktyczne ograniczenie przy zwiększaniu częstotliwości pomiarowych, jest jednak tłumienie fal ultradźwiękowych. Jak wcześniej wspomniano, współczynnik tłumienia wykazuje silny wzrost z rosnącą częstotliwością fal – wzór (5.15).

Dodać należy, że istnieje szereg czynników, które mają wpływ na wysokość echa pochodzącego od nieciągłości, przy określonym wzmocnieniu defektoskopu –

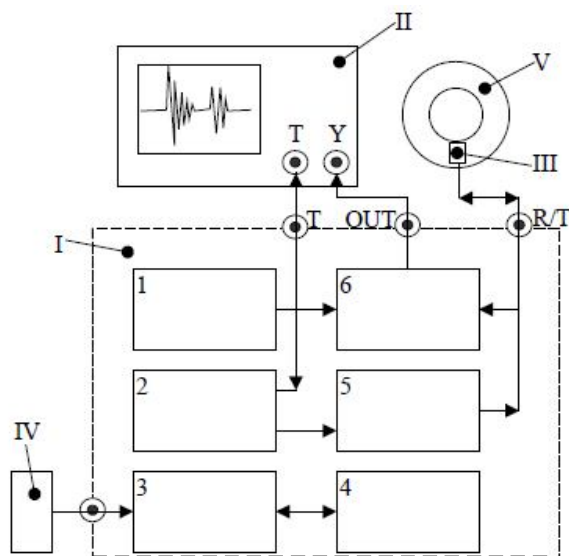
rysunek 5.3. Należą do nich: rodzaj i kształt wady, jej pole powierzchni, orientacja względem osi wprowadzanej wiązki fal ultradźwiękowych, odległość wady od głowicy, właściwości sprężyste, jednorodność i anizotropia materiału [Lewińska-Romicka 2001]. Należy też zwrócić uwagę, że w przeciwieństwie do metody radiologicznej, bardzo słaba jest wykrywalność nieciągłości płaskich, które położone są wzdłuż osi wiązki ultradźwiękowej.

Pomiary ultradźwiękowe prowadzone były na układzie, który zestawiono pod kątem badań elementów ceramicznych i kompozytowych o różnej wielkości i posiadających tworzywo o różnym stopniu degradacji struktury. W tym szczególnie izolatorów ceramicznych, po różnym okresie eksploatacji. Konstrukcja układu umożliwiała zarówno badania w laboratorium, jak i w warunkach terenowych. Zapewniały to niewielka masa i gabaryty zestawu oraz własne zasilanie z akumulatorów. Układ służył do pomiarów fal podłużnych i poprzecznych metodą echa (z jedną głowicą nadawczo-odbiorczą) oraz metodą przepuszczania (w układzie dwóch głowic).

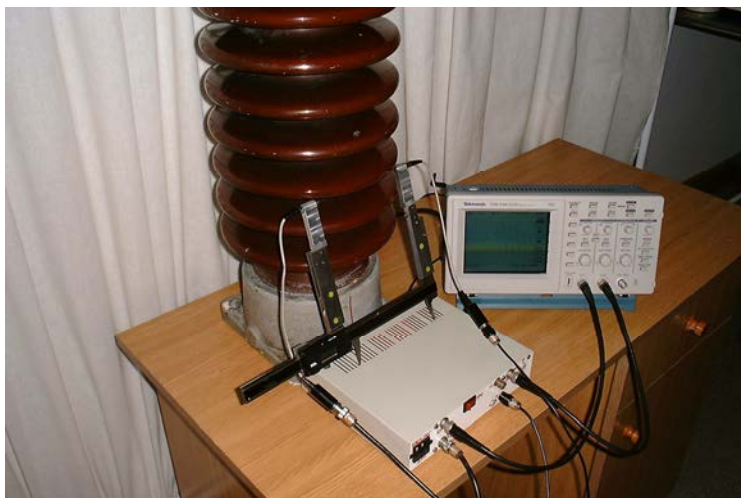
Na rysunku 5.4 przedstawiono schemat układu, w trybie pracy metodą echa. Zestaw składał się z następujących elementów: moduł nadawczo-odbiorczy (I); oscyloskop cyfrowy (Tektronix TDS 210) lub karta oscyloskopowa do PC (II); głowica nadawczo-odbiorcza, przystosowana do badań międzykloszowych tworzywa izolatorów (III) oraz zasilacz sieciowy (IV). Badany izolator (V) przedstawiono w przekroju poprzecznym. Pomiary prowadzone były najczęściej metodą echa, która zapewniała wyższą dokładność rejestrowanych parametrów akustycznych tworzywa. Zasadniczym elementem układu był zaprojektowany i wykonany w IPPT PAN moduł nadawczo-odbiorczy (I), przystosowany do precyzyjnych badań laboratoryjnych i terenowych. Moduł zawierał układ sterowania i synchronizacji – czasoster (1), który nadzorował pracę pozostałych układów oraz wyzwał oscyloskop cyfrowy. Kluczowany generator impulsów nadawczych (2), wraz z impulsowym wzmacniaczem mocy (5), był źródłem impulsów elektrycznych. Pobudzały one cyklicznie głowicę nadawczo-odbiorczą (III). Sygnał echa z badanej próbki lub izolatora (V) trafiał powtórnie do głowicy nadawczo-odbiorczej i po wzmacnieniu w kluczowanym przedwzmacniaczu sygnałów (6) podawany był na wejście oscyloskopu cyfrowego (II). Wszystkie elementy modułu współpracowały z zasilaczem (3), który w przypadku pracy terenowej mógł być zasilany z akumulatorów (4). Istniała możliwość regulacji amplitudy impulsu nadawczego oraz wyzwalania podstawy czasu oscyloskopu. Precyzyjne pomiary czasu przejścia sygnału przez element umożliwiały tzw. lupa czasowa oraz funkcja uśredniania sygnałów, dostępna w oscyloskopie. Dokładność odczytu czasu przejścia impulsu wynosiła 5 ns, natomiast amplitudy sygnałów 5 mV.

W przypadku badań próbek, wykorzystywany był specjalnie wykonany układ do współosiowego mocowania głowic do kształtek. Przy badaniach izolatorów, najczęściej stosowano głowice montowane współosiowo, w suwmiarce elektronicznej, w odpowiednich wysięgnikach szczepek – rysunek 5.5. Zestaw głowic pomiarowych obejmował pary głowic nadawczo-odbiorczych do generacji fal podłużnych o czę-

stotliwościach 0,5; 1; 2; 4,7; 6; 8 i 10 MHz. W przypadku międzykloszowych pomiarów tworzywa pni izolatorów, wykorzystywano specjalnie wykonane głowice o częstotliwości 4,7 MHz i średnicy zmniejszonej do 8 mm. Częstotliwość głowic do fal poprzecznych wynosiła 2 i 4 MHz.



Rys. 5.4. Schemat układu pomiarowego do badań ultradźwiękowych próbek oraz izolatorów ceramicznych, opis w tekście.



Rys. 5.5. Widok układu pomiarowego, przygotowanego do badań krajowego izolatora wsporczeego z lat 1970-tych metodą przepuszczania. Widoczny jest moduł nadawczo-odbiorczy, oscyloskop i suwmiarka elektroniczna z zamontowaną w wysięgnikach szczęk parą głowic do fal podłużnych.

W celu określenia możliwej do uzyskania dokładności pomiaru, wykonano kalibrowanie układu na ultradźwiękowych wzorcach stalowych W1 i W2 (UW-1 i UW-2) [Obraz 1983; Lewińska-Romicka 2001]. Na tej podstawie stwierdzono, że niepewność pomiaru c_L i c_T wynosi ± 10 m/s, pod warunkiem płaskorównoległości próbek na poziomie co najmniej 0,05 mm. Zakres mierzonych wartości współczynnika tłumienia α określono na $0,2 \div 16,0$ dB/cm, dla próbek o długości rzędu kilkadziesiąt milimetrów.

6. Metody mikroskopowe w badaniach struktur i właściwości tworzyw ceramicznych

Techniki mikroskopowe należą do najważniejszych metod badania tworzyw ceramicznych – glinokrzemianowych, tlenkowych i nietlenkowych. Dotyczy to zarówno tworzyw pozbawionych defektów struktury, kształtek zawierających wady, jak i próbek pobranych z elementów, zwłaszcza izolatorów po różnym okresie pracy. W tym ostatnim przypadku, gdy materiał narażony był na działanie sił destrukcyjnych w różnych formach, często w wieloletnich przedziałach czasowych, wymagany jest szczególny rodzaj preparatyki. Przewiduje się, że wieloletnie oddziaływania sił fizycznych i niekiedy również oddziaływań chemicznych, pozostawiły w tworzywie widoczne ślady. Tymczasem, na początku badań trudno jest ocenić rodzaj i skalę degradacji tworzywa. Nakazuje to szczególną ostrożność w traktowaniu materiału na każdym etapie przygotowania oraz samych badań. Procedury analityczne nie powinny bowiem zmieniać rzeczywistego obrazu efektów starzeniowych. To samo dotyczy próbek, które poddawane były badaniom mechanoakustycznym, z działaniem wolno narastającego naprężenia ściskającego. Obciążanie kształtek zatrzymywane było przy różnych wartościach naprężenia i różny też był stopień degradacji ich tworzywa.

Proces badań strukturalnych tworzywa rozpoczyna się pobraniem próbek z obiektu. Zazwyczaj wyrób znacznie przewyższa objętościowo próbki, które potrzebne są do badań. Dlatego też, najczęściej stosowaną metodą ich pozyskania jest wycięcie z wyrobu. Wykorzystuje się w tym celu piły szerokotarczowe z zewnętrznym nasypem diamentowym. Grubość takich pił jest rzędu milimetrów, natomiast ziarno diamentowe ma granulację czynną (wystającą ponad osnowę) rzędu $d = 90 \mu\text{m}$. Biorąc pod uwagę fakt, że ziarno ostrza zmienia mechanicznie strukturę przecinanego materiału na głębokość nie mniejszą niż $2,5 d$, powierzchnia zdefektowana zostaje na głębokość nawet $230 \mu\text{m}$. Występuje ponadto wysokogradientowe pole termiczne obszaru cięcia oraz efekt wibracji. Oczekiwać zatem można uszkodzeń przypowierzchniowej warstwy cięcia na poziomie milimetrów. Obszar ten musi być całkowicie wyłączony z badań.

Przygotowanie powierzchni obserwacyjnych – tzw. zglądów – jest niezbędne dla prawidłowego przeprowadzenia badań mikroskopowych. Odcięte fragmenty tworzyw ceramicznych można następnie ciąć na mniejsze próbki precyzyjnymi piłami, z wewnętrznym nasypem diamentowym. Średnia grubość takich pił nie przekracza 0,5 mm, a diamentowe ziarno w nich użyte ($60 \div 90 \mu\text{m}$), nie wystaje ponad spoiwo więcej niż na $30 \mu\text{m}$. Stąd też, warstwa uszkodzona cięciem, uwzględniając gradienty termiczne i drgania, nie przekracza grubości $200 \mu\text{m}$. Po cięciu, powierzchnie tworzyw zawierają zazwyczaj wykruszenia elementów struktury. Najczęściej nie wykazują również płaskorównoległości, która jest niezbędna do prawidłowego polerowania próbek. Wówczas stosuje się operację szlifowania. Współcześnie, szlifowanie prowadzone jest na tarczach szklanych bez tkaniny, z wykorzystaniem wodnych zawiesin środków poślizgowych i proszków ściernych – najczęściej SiC – o granulacji zwykle nie większej niż $5 \mu\text{m}$. W trakcie szlifowania usuwa się całą warstwę materiału, uszkodzoną wcześniej wskutek cięcia. Niemniej, operacja szlifowania również wprowadza defekty na głębokość około $20 \mu\text{m}$. Najistotniejszą wadą szlifowania jest zjawisko wbijania się ziarn ściernych w strukturę materiału. Odnosi się to zwłaszcza do zestarzonych tworzyw glinokrzemianowych, które najczęściej zawierają dużą ilość osnowy szklistej oraz pory. W takim przypadku usuwa się ziarna ściernie myjąc powierzchnie w wodnych roztworach detergentów o zasadowym odczynie ($\text{pH} \geq 12$), w płuczkach ultradźwiękowych. Jednak operacja mycia z zastosowaniem płuczki ultradźwiękowej niesie ze sobą pewne ryzyko, zwłaszcza w przypadku zestarzonego tworzywa. Może bowiem pogłębić defekty, które są przedmiotem badań. Dlatego też, często stosuje się międzyoperacyjne trawienie powierzchni tworzywa w 4 – 5% wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego. Trawienie takie powoduje usunięcie około 20% grubości warstwy uszkodzonej szlifowaniem i jednocześnie wbitych ziarn materiału ściernego. Ostatnim etapem preparatyki tworzyw ceramicznych jest proces polerowania powierzchni obserwacyjnej, zarówno dla potrzeb mikroskopii optycznej jak i elektronowej odbiciowej.

W tradycyjnej preparatyce tworzyw ceramicznych – glinokrzemianowych i jednofazowych – do polerowania wykorzystuje się olejowe zawiesiny diamentowych proszków ściernych. Proces polerowania jest wieloetapowy. Stosuje się kolejne fazy, z udziałem coraz drobniejszej frakcji proszku diamentowego, poczynając od $1 \mu\text{m}$. Należy podkreślić, że ta metoda polerowania ma charakter czysto mechaniczny. Z punktu widzenia fizyki procesów zachodzących w czasie jego trwania, niczym nie różni się od szlifowania. Tego typu polerowanie zazwyczaj kończy się na frakcji diamentowej o granulacji $0,25 \mu\text{m}$. Odpowiada to wielkości ziarn ścierniwa równej w przybliżeniu średniej grubości spękań, jakie często obserwuje się w zestarzonych tworzywach ceramicznych. W związku z tym, taki rodzaj polerowania może być mało efektywny przy analizie defektów, które wynikają z procesów degradacji mate-

riału ceramicznego. Powyższy sposób polerowania określa się mianem optycznego, to jest takiego, które dopuszcza obecność rys na powierzchni. Jej chropowatość po zakończeniu procesu pozostaje na poziomie mikrometrów.

Nowocześniejszy sposób polerowania tworzyw ceramicznych, określany jest jako proces mechaniczno-chemiczny. Jest on oparty na technologii przygotowania podłoża, jaka stosowana jest dla materiałów półprzewodnikowych. W ich przypadku wymagana jest mikrochropowatość powierzchni na poziomie nanometrów. Rolę mechanicznego czynnika polerującego pełni koloidalny roztwór krzemionki (SiO_2), o wielkości cząstek nie większej obecnie niż 50 nm. Jako czynnik aktywny chemicznie wykorzystywany jest zazwyczaj chloran (I) sodu – NaClO . Roztwór polerujący alkalizowany jest wodorotlenkiem potasu (KOH) do poziomu $\text{pH} \approx 13,5$. Mieszanka taka służy przede wszystkim do polerowania materiałów monokrystalicznych, począwszy od bardzo twardych jak SiC czy szafir, a kończąc na miękkich jak InAs lub InSb . Proces prowadzony jest na specjalnych wysokoporowatych tkaninach poliuretanowych. Szybkość polerowania tworzyw ceramicznych pozostaje na poziomie $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Mechanizm polerowania mechaniczno-chemicznego polega na radykalnym zmniejszeniu sił wiązań chemicznych w obszarze kilku warstw atomowych (w granicach 20 nm), a następnie usunięciu luźno zespolonej warstwy poprzez oddziaływania mechaniczne. Jakość powierzchni uzyskiwanych z wykorzystaniem tej metody jest nieporównywalnie lepsza niż przy konwencjonalnym polerowaniu na mediach diamentowych. Należy zaznaczyć, że przygotowanie zglądu tworzywa ceramicznego metodą polerowania mechaniczno-chemicznego, nawet przy usuwaniu przez ostrożność głębokiej warstwy – około $200 \mu\text{m}$ – nie trwa dłużej niż polerowanie konwencjonalne – około 3,5 godziny. Dzięki wykorzystaniu tej techniki polerowania, uzyskane powierzchnie obserwacyjne zestarzonych tworzyw ceramicznych są w dużo mniejszym stopniu zniekształcone. Efekty wynikające z procesów obróbki są obniżone do minimum. Ponadto delikatny mechanizm usuwania kolejnych warstw tworzywa lepiej pozwala ujawnić subtelne defekty starzeniowe.

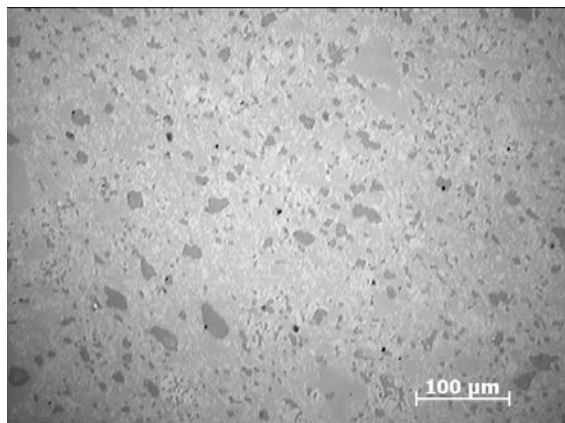
W przypadku materiałów glinokrzemianowych, najczęściej rezygnuje się ze szlifowania i tradycyjnego polerowania na diamentowych proszkach ściernych. Po delikatnym cięciu piłą z wewnętrznym nasypem diamentowym, warstwa zdefektowana niewiele przekracza $100 \mu\text{m}$. Wówczas, stosując od razu polerowanie mechaniczno-chemiczne, usuwa się warstwę o głębokości około $200 \mu\text{m}$. Należy jednak dodać, że zbyt długo prowadzony proces polerowania może negatywnie wpłynąć na jakość zglądu. Powoduje bowiem powstawanie wgłębień w miejscach, gdzie występują fazy o mniejszej twardości.

Mimo, że metoda ta jest nowoczesna i bardzo ogranicza wprowadzanie dodatkowych defektów, niekiedy okazuje się niewystarczająca. Dotyczy to zwłaszcza próbek tworzyw glinokrzemianowych, badanych metodą mechanoakustyczną. W trakcie polerowania mechaniczno-chemicznego, elementy struktury słabo zespolone z matrycą, choć w mniejszym stopniu, ulegają jednak wykruszeniu. Dobrym przykładem są drobi-

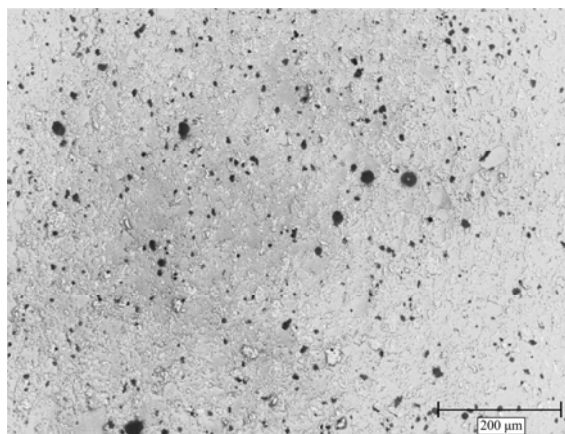
ny stłuczki w materiale porcelanowym, które nie ulegają obtopieniu w procesie wypalania i słabo się wiążą ze szklistą matrycą. Często nie mogą być one obserwowane na powierzchniach przygotowanych metodą mechaniczno-chemiczną. W trakcie polerowania, w dużej większości ulegają wykruszeniu i pozostają po nich jedynie puste (wglębnione) obszary. Podobny efekt zachodzi w przypadku części ziarn kwarcu, w szczególności o płytkowej morfologii. Dokładna analiza obrazów materiału porcelanowego, zwłaszcza po oddziaływaniu naprężeń ściskających w badaniach mechanoakustycznych, wymaga zmodyfikowanej metody przygotowania powierzchni.

W ramach tej metody, przeznaczone do badań próbki są indywidualnie zalewane specjalną, szybko żelującą żywicą epoksydową (np. firmy Struers). Następnie próbki przetrzymywane są 20 minut w suszarce próżniowej, bez podnoszenia temperatury. Inkludowanie w żywicy stanowi proces przygotowawczy do automatycznego polerowania. Wieloetapowy proces polerowania prowadzi się na miękkiej tkaninie polerskiej. Przed właściwym polerowaniem powierzchni próbki, usuwa się wierzchnią warstwę żywicy. Pierwszy etap polerowania – zgrubny (coarse) odbywa się w kilku fazach, z wykorzystaniem wodnych zawiesin diamentowych o granulacjach kolejno: 9, 6 lub 5, 1 oraz 0,1 μm . Drugi etap – końcowy (final) prowadzony jest przy pomocy koloidalnej zawiesiny krzemionkowej o średniej granulacji cząstek równej 50 nm. Czas trwania poszczególnych faz polerowania wydłużany jest stopniowo w taki sposób, aby kolejny proces likwidował zniekształcenia zglądu, wywołane wcześniejszą fazą. Po każdej fazie procesu polerowania, próbki myte są w wodzie dejonizowanej i alkoholu izopropylowym, w płuczkach ultradźwiękowych. Suszenie prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze 35 $^{\circ}\text{C}$.

Dopiero wykorzystanie takiej procedury pozwala na uniknięcie wprowadzenia dodatkowych defektów i minimalizuje efekt wypadania słabo związanych elementów struktury. Jako przykład podać można badania zagranicznej porcelany rodzaju C 130 z izolatora NN – rysunki 6.1 i 6.2. Analiza mikroskopowa przygotowanych według powyższej procedury powierzchni próbek wykazała obecność stłuczki, która nie została wykryta w trakcie wcześniejszych – tradycyjnych badań. Ilość wykruszonych w wyniku polerowania elementów struktury obniżona została o przeszło 40%. Drobinę stłuczki, pozostałe po polerowaniu stanowiły 2,6% powierzchni. Ubytki po wykruszonych elementach struktury zajmowały średnio 4,1%, w tym do 1,5% po stłuczce, której powiązanie z matrycą było bardzo słabe. W badanym tworzywie zdecydowanie przeważały małe drobinę stłuczki, o wielkości poniżej 5 μm . Jej całkowita zawartość wynosiła około 4%. Na rysunku 6.1 przedstawiono obraz powierzchni próbki porcelany, przygotowanej z wykorzystaniem standardowej mechaniczno-chemicznej metody polerowania. Ciemne pola, pozostałe po wykruszonych drobinach stłuczki i ziarnach kwarcu stanowiły 7,0% powierzchni. Na rysunku 6.2 przedstawiono obraz powierzchni tego samego tworzywa, przygotowanego według procedury polerowania z wykorzystaniem żywicy. Specjalne oświetlenie pozwala na wyróżnienie słabo widocznych drobin stłuczki w strukturze tworzywa.



Rys. 6.1. Obraz struktury zagranicznej porcelany izolatorowej rodzaju C 130, w powiększeniu 200 razy. Powierzchnia przygotowana została według standardowej metody polerowania. Wykruszone elementy struktury obejmują 7,0% powierzchni – całkowitą zawartość stłuczki (około 4%) oraz część fazy kwarcowej. Drobne pory stanowią ułamek procenta powierzchni zglądu.



Rys. 6.2. Obraz struktury tej samej porcelany izolatorowej, powierzchnia przygotowana z wykorzystaniem żywicy, w powiększeniu 100 razy. Pozostałe w zglądzie białe drobinny stłuczki stanowią 2,6%, z wyjściowej zawartości około 4%. Całkowita ilość ubytków struktury wynosi 4,1%.

Mikroskopia optyczna (MO) obejmuje badania w świetle odbitym, odbitym spolaryzowanym oraz przechodzącym. Opiera się ona na wykorzystaniu widzialnego pasma światła – w zakresie fal o długości $0,36 \div 0,78 \mu\text{m}$. Do badań wykorzystuje się obecnie mikroskop optyczny sprzężony z komputerowym analizatorem obrazu. Stosowana moc obiektywu zawiera się w szerokim przedziale od 1 do 50 razy. W przypadku glinokrzemianowych tworzyw elektrotechnicznych, wystarczająca jest rozdzielczość na poziomie $10^{-1} \mu\text{m}$. Wykorzystywana jest zatem najczęściej moc

obiektywu równa 10 – 20 razy. Ilościowe pomiary zawartości poszczególnych faz, a także wielkości ziarn i porów z obróbką statystyczną, wykonywane są metodą zliczeniową w kontraście interferencyjno-fazowym Nomarskiego [Pluta 1982]. Użycie kontrastu powoduje wyróżnienie poszczególnych faz czerepu. Fazy krystaliczne w różnych odcieniach szarości oraz czarne pory i ciemne obszary wykruszeń, zostają wyraźnie uwidocznione na tle jednolitej osnowy szklisto-mulitowej. Pozwala to na ocenę jednorodności materiału i stopnia przereagowania surowców. Widoczne jest przestrzenne rozłożenie faz, a zatem tekstura tworzywa. Niekiedy stosuje się ponadto barwienie próbki fioletem metylowym, który nadaje kolor jedynie matrycy. Ułatwia to badanie zawartości i rozłożenia osnowy w czerepie.

Obserwacje techniką MO struktury porcelan elektrotechnicznych prowadzone są przy powiększeniu 100, 200 i 500, rzadko 50 lub 20 razy. Często uśrednia się wyniki pomiarów ilościowych, uzyskanych dla kilku, a nawet kilkudziesięciu badanych obszarów tworzywa. Porównanie wyników badań w poszczególnych polach obserwacji, pozwala na określenie różnic w budowie strukturalnej oraz jednorodności materiału w skali mikro, pół-makro oraz makro. Badania różnych defektów wymagają wybrania odpowiedniego pola obserwacji i powiększenia. Przykładowo – 100 razy przy długich pęknięciach i dużych wtrąceniach oraz 500 razy przy mikropęknięciach obrzeżnych lub wewnątrz-ziarnowych.

Lekkie trawienie powierzchni próbek, zwyczajowo stosowane przy badaniach w świetle odbitym, uwidacznia granice poszczególnych ziarn i wydzielen. Jest to konsekwencją niższej odporności chemicznej, a zatem łatwiejszego wytrawiania obszarów granicznych. Występujący tam układ atomów wykazuje brak uporządkowania i wyższą energię wewnętrzną. Także obszary wewnętrznych naprężeń, będące konsekwencją wad technologicznych, ulegają szybszemu wytrawieniu. Z uwagi na to, że obszary silniej wytrawione położone są poniżej powierzchni zglądu, powodują większe rozpraszanie światła. Wydają się przez to ciemniejsze i lepiej wyróżniają się z otoczenia. Skutkiem tego zjawiska jest obserwowany fakt, że materiał drobno-krystaliczny wydaje się być ciemniejszy niż to samo tworzywo, lecz grubokrystaliczne – zawierające duże ziarna.

Analiza parametrów porowatości, obejmująca zawartość, wielkość, kształt oraz rozłożenie inkluzji gazowych, prowadzona jest najczęściej bez kontrastu interferencyjno-fazowego Nomarskiego. Oznacza to wykorzystanie światła odbitego spolaryzowanego. Odpowiednia polaryzacja lub ciemne pole oświetlenia uwidacznia czarne pory i obszary wykruszeń na tle czerepu o jednolitym szarym zabarwieniu. Wyróżniają się przy tym jasne granice obszarów inkluzji, które położone są poniżej poziomu zglądu. Ułatwia to obserwację i poprawia dokładność pomiarów. Nie jest również potrzebne, stosowane jeszcze do niedawna, dekorowanie czernią węglową badanej powierzchni tworzywa.

O ile badania w świetle odbitym umożliwiają jedynie monochromatyczną obserwację zglądu, o tyle w świetle przechodzącym możliwa jest analiza barwnego obrazu. Pozwala to na bardzo dokładną obserwację poszczególnych ziarn i wydzie-

leń faz krystalicznych oraz porów. Szczególnie dobrze uwidocznione są wszelkie inkluzje i zanieczyszczenia materiału, pęknięcia na granicy oraz wewnątrz ziarn, wydzieleni i osnowy, a także punkty ich inicjacji. Spękania widoczne są trójwymiarowo, co jest pomocne zwłaszcza przy analizie procesów starzeniowych. Łatwa jest również ocena stopnia obtopienia i przereagowania drobin różnych surowców. Najlepszy efekt osiąga się przy jednoczesnym zastosowaniu kontrastu interferencyjno-fazowego oraz polaryzacji światła.

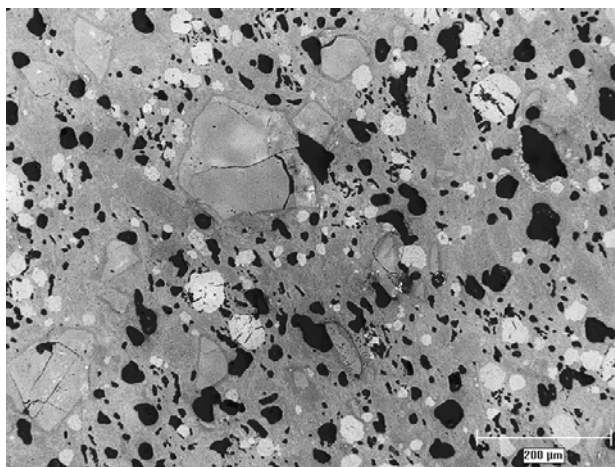
Metoda badań w świetle przechodzącym wiąże się jednak z uciążliwą preparatyką próbek i stosowana jest bardzo rzadko. Cienkie płytki tworzywa o centymetrowych rozmiarach, przyklejone do szkiełka preparatowego, poleruje się do osiągnięcia grubości kilkudziesięciu mikrometrów. Dopiero taka grubość umożliwia transmisję światła. Polerowana strona musi być następnie zabezpieczona przyklejonym szkiełkiem nakrywkowym. Wymagana rozdzielczość, związana z mocą obiektywu mikroskopu optycznego, jest taka sama jak w przypadku opisanej powyżej metody badań w świetle odbitym.

Wykorzystanie mikroskopii optycznej w badaniach struktury tworzyw ceramicznych przedstawić można na przykładzie porcelany kwarcowej (C 110), po wieloletnim okresie eksploatacji [Ranachowski P. i Rejmund 2007]. Obiektem badań był materiał pękniętego izolatora odciągowego nn, produkcji krajowej z lat 1970-tych. Interpretacja obrazów mikroskopowych była poważnie utrudniona, ze względu na wykruszenie pewnej części elementów struktury, po których pozostały jedynie ciemne wgłębienia. Uniknięcie tego efektu nie było możliwe, mimo zastosowania odpowiednio delikatnej procedury przygotowania zglądów. Pomiar ilościowy obarczone były niepewnością około 1,5%.

W strukturze tworzywa obserwowane były procesy degradacji starzeniowej, odpowiadające zaawansowanemu etapowi podkrytycznemu. Badany materiał wykazywał dosyć dobrą jednorodność i nietypową budowę fazową – rysunek 6.3. Do produkcji tworzywa wykorzystano aż kilkanaście procent stłuczki, obserwowanej w postaci białych, najczęściej spękanych drobin, o różnej wielkości i zwykle regularnym kształcie. Pozostałe w strukturze fragmenty stłuczki stanowiły około 9% powierzchni. Jakkolwiek średnia ich wielkość nie przekraczała 10 μm , wiele było dużych drobin, osiągających nawet 100 μm . Z pierwotnej zawartości, szacowanej na 14%, około 5% uległo wykruszeniu. Zdecydowana większość z pozostałych fragmentów, zwłaszcza dużych, odznaczała się charakterystycznymi pęknięciami wewnętrznymi. Część z nich posiadała także obrzeżne odspojenia od matrycy. Również około 5% kwarcu, z wyjściowej ilości dochodzącej do 20%, wypadło w trakcie przygotowywania zglądów. Średnia wielkość ziarn wynosiła około 20 μm , lecz największe z nich osiągały nawet 200 μm – rysunek 6.3. Większe ziarna kwarcu z zasady wykazywały spękania wewnętrzne i często również odspojenia od osnowy. Stwierdzono jednak, że łatwiej wykruszeniu ulegają mniejsze ziarna. Incydentalnie obserwowano też ziarna posiadające wewnątrz całą sieć mikropęknięć i wykruszone

fragmenty. Widoczne w strukturze pory przekraczały 3% powierzchni. Miały one najczęściej prawidłowy obły kształt i wielkość, która jednak wykazywała znaczne zróżnicowanie. Odzwierciedlone na zglądach ciemne pola, pochodzące od wykruszonych drobin stłuczki, ziarn kwarcu oraz porów, stanowiły łącznie średnio 13,5%. Faza mulitowa, podobnie jak pozostałe, rozłożona była w czerepie dosyć równomiernie. Stanowiła prawie 20% powierzchni zglądów, przy średniej wielkości wydzieleń około 20 μm . Wewnątrz większych wydzieleń mulitu obserwowano często pory. W szklistej matrycy, której zawartość wynosiła około 45%, rejestrowano również dosyć nieliczne pęknięcia. Dokładna analiza zglądów wykazała, że ich inicjacja miała miejsce zarówno przy dużych ziarnach kwarcu, jak i drobinach stłuczki. Sporadycznie też przy większych porach. Obecność pęknięć dowodziła niewysokiej wytrzymałości mechanicznej osnowy.

Efekty starzeniowe, wynikające z wieloletniej eksploatacji oraz naprężeń wewnętrznych, głównie kwarcowych, dotyczyły wszystkich poza mulitem elementów składowych czerepu. Wyjątkowo silne spękanie wewnętrzne i niekiedy brzegowe wykazywały licznie występujące w materiale drobinę stłuczki. Przeszło 1/3 z nich uległa wykruszeniu. Było to konsekwencją bardzo słabego oddziaływania stopu szklatego na stłuczkę, w czasie procesu wypalania. Wykruszeniu uległa również przeszło 1/4 ziarn kwarcu, zwłaszcza mniejszych, a pozostałe posiadały w większości pęknięcia wewnętrzne i rzadziej obrzeżne. Pęknięcia o różnej wielkości występowały również w matrycy. Świadczyło to o zaawansowanym podkrytycznym charakterze degradacji struktury porcelany. Znaczące obniżenie jej wytrzymałości mechanicznej, w następstwie wieloletnich procesów starzeniowych, potwierdzał stonkowo gładki, słabo pofałdowany charakter przełamów.



Rys. 6.3. Obraz mikroskopowy tworzywa izolatora odciągowego nn z lat 1970-tych, w powiększeniu 100 razy. Uwagę zwracają dwa wielkie, spękane ziarna kwarcu. Widoczne są liczne białe drobinę stłuczki – najczęściej również popękane – oraz ciemne pola po wykruszonych elementach struktury i nieliczne, drobne pory.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) opiera się na wykorzystaniu ukierunkowanej wiązki elektronów, które tworzą obraz powierzchni badanej próbki, omiatając ją linia po linii. Przy zapisywaniu obrazu o typowej rozdzielczości 1024x760 pikseli, skanowanie trwa zwykle kilkadziesiąt sekund. Dla uzyskania wysokiej rozdzielczości i dużej liczby pikseli, konieczne jest powolne skanowanie, trwające nawet kilkadziesiąt minut. Możliwość regulacji napięcia przyspieszającego elektrony pozwala na otrzymanie szerokiego przedziału powiększeń – rzędu od 10^1 do 10^5 razy. Zwiększenie napięcia na cewkach przyspieszających elektrony powoduje obniżenie długości fali, podwyższenie głębokości prześwietlanej warstwy i wzrost zdolności rozdzielczej. O granicznej zdolności rozdzielczej mikroskopu decydują w praktyce niedoskonałości układu optycznego i elektronicznego. Zmieniając energię wiązki elektronów regulować można głębię ostrości obrazu. Z uwagi na zastosowanie określonej długości fali, uzyskiwane obrazy są czarno-białe. Technika SEM daje możliwość badania próbek o bardzo małych wymiarach, z rozdzielczością rzędu od 10^{-1} mikrometrów do kilku nanometrów. Zastosowanie różnych detektorów pozwala na uzyskanie wszechstronnych danych odnośnie składu fazowego, morfologii i tekstury, krystalograficznej struktury poszczególnych faz, a nawet składu chemicznego elementów czerepu (mikrosonda elektronowa). Uzyskiwanie tych informacji jest stosunkowo szybkie, a otrzymywane obrazy cyfrowe mogą podlegać dalszej analizie.

Metoda SEM odgrywa bardzo istotną rolę w badaniach tworzyw ceramicznych. Tym bardziej, że nie zawsze potrzebne jest przygotowanie zglądów – zwłaszcza gdy badane są przełamy. Trójwymiarowość obrazu jest szczególnie cenna w badaniach tworzyw o złożonej budowie fazowej – jak w przypadku materiałów glinokrzemianowych. Duże powiększenia obrazów SEM dają możliwość szczegółowej analizy pojedynczych elementów struktury, jak inkluzje gazowe lub relikty minerałów ilastych, kwarcu albo topników. Pozwala to na ocenę zaawansowania procesów technologicznych oraz ustalania się stanów równowagi, zwłaszcza podczas spiekania masy.

Materiały ceramiczne mają z zasady charakter dielektryków. Odprowadzenie nadmiaru elektronów, które uległy wzbudzeniu wiązką skanującą, wymaga pokrycia badanej powierzchni cienką warstwą przewodnika, o grubości rzędu najczęściej kilkudziesięciu nanometrów. Wprawdzie zastosowanie mikroskopów o zmiennej próżni nie wymaga napyłania próbek, jednak uzyskiwane wówczas obrazy mają najczęściej zbyt niską rozdzielczość, a zatem również powiększenie i jakość. Z zasady stosuje się zatem pokrywanie powierzchni próbki materiałem przewodzącym, w specjalnych napyłarkach próżniowych. Najczęściej wykorzystywanym materiałem pokryciowym jest węgiel. Szczególnie wówczas, gdy badane są wnętrza inkluzji gazowych lub przełamy, wymagające pokrycia złożonych powierzchni o dużym stopniu rozwinięcia. W przypadku bardziej płaskich powierzchni, stosuje się również mniej kłopotliwe w napyłaniu aluminium. Złoto, które dobrze uwidacznia granice faz, znajduje często wykorzystanie przy preparatyce zglądów.

Oddzielnym problemem jest napylenie powierzchni zawierających pęknięcia. Analiza spękań, dobrze widocznych w mikroskopii optycznej, jest w przypadku techniki SEM bardzo utrudniona. Otrzymywane obrazy odznaczają się dużą głębią i pęknięcia przestają być widoczne wśród licznych odcieni szarości. Uwidocznienie spękań wymaga specjalnego doboru materiału pokryciowego i parametrów jego nanoszenia. Zależy to bowiem od rodzaju tworzywa, szerokości szczelin, sposobu przygotowania powierzchni, porowatości oraz lokalnych nieciągłości w zewnętrznej warstwie. Chcąc najlepiej uwidocznić wszystkie subtelnosci powierzchni używa się najczęściej grafitu. Niekiedy jednak wykorzystuje się złoto, które pokrywa obszary wykruszeń, pory i pęknięcia płaską warstwą, dobrze oddającą jednak granice ziarn i wydzieleni poszczególnych faz oraz szklistej matrycy.

Zmienna geometria ustawienia detektorów, w połączeniu z wysoką ich czułością, umożliwia rozseparowanie widma elektronowego na odbite oraz wtórne. Do badania morfologii powierzchni tworzywa wykorzystywane są elektrony wtórne. Są one emitowane z atomów, które uległy wzbudzeniu w czasie bombardowania elektronami wiązki skanującej. Jak wspomniano, głębokość wnikania elektronów w materiał jest tym większa, im wyższa jest energia wiązki pierwotnej. Ze wzrostem tej energii obraz uzyskuje zatem bardziej przestrzenny charakter. W przypadku materiałów ceramicznych, obrazy otrzymywane z płytkiego obszaru, wiązką o niskiej energii, nie są wyraźne i przez to trudne w interpretacji.

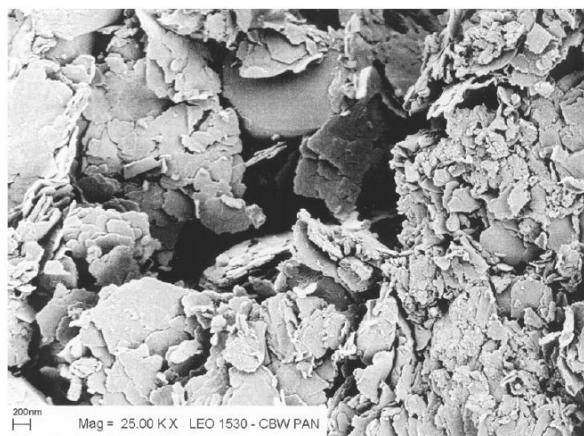
Oddzielny problem stanowi zależność intensywności fazy szarości od liczby atomowej pierwiastków, które występują w badanym obszarze. Im większa jest liczba atomowa pierwiastka, tym jego obraz SEM jest jaśniejszy. Obraz analizowanej struktury stanowi zatem złożenie różnych faz szarości. Przedstawiają one jednak nałożone na siebie odwzorowanie składu fazowego czerepu oraz kształtu powierzchni próbki.

Obrazy SEM uzyskać można również poprzez detekcję widma elektronów odbitych. Elektrony odbite tworzą jednak obraz, który jest znacznie bardziej czuły na liczbę atomową pierwiastków budujących poszczególne fazy czerepu. Aby dokonać prawidłowej analizy morfologii tworzywa potrzebne jest wykonanie zglądu. W przeciwnym wypadku uzyskuje się obraz zawierający dodatkowe fazy szarości, które odwzorowują nierówności powierzchni. Powoduje to, że obrazy widma elektronów odbitych są bardzo trudne w interpretacji.

Do licznych zalet metody SEM zaliczyć można również tę, że badane powierzchnie nie wymagają trawienia. Granice poszczególnych faz czerepu są dobrze widoczne, dzięki różnej zawartości pierwiastków. Najważniejszą wadą mikroskopii SEM jest to, że uzyskiwane obrazy bardzo trudno jest wykorzystać do analizy ilościowej. Trójwymiarowość obrazu jest źródłem dużej ilości faz szarości. Obecnie stosowane mikroskopy rejestrują cyfrowe obrazy powierzchni i wyposażone są w złożone systemy analizy obrazów. Mimo to, komputerowa analiza zliczeniowa daje wyniki obarczone dużym błędem. Do badań zawartości poszczególnych faz oraz pomiarów granulometrycznych stosuje się zatem mikroskopy optyczne, sprzę-

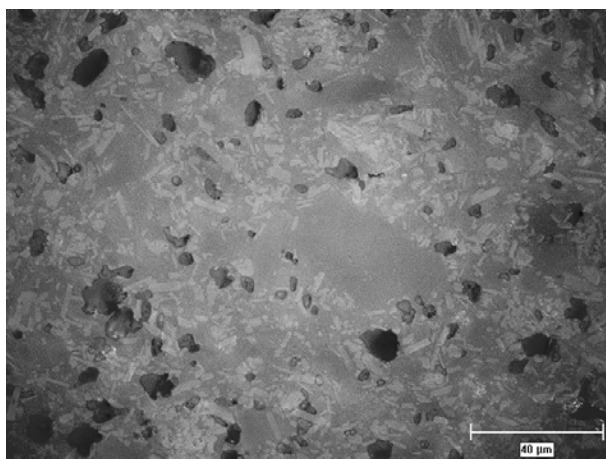
żone z komputerowymi analizatorami obrazów. Ponadto badania ilościowe wykonuje się na starannie przygotowanych zglądach.

Na rysunku 6.4 przedstawiono obraz SEM krajowej surowej masy rodzaju C 130. Widoczne są blaszkowate ziarna mineralów ilastych i skalenia oraz ziarna tlenku glinu. Rozwinięcie powierzchni wynosi $12,4 \text{ m}^2/\text{g}$, zaglomeryzowanie składników masy jest prawidłowe.

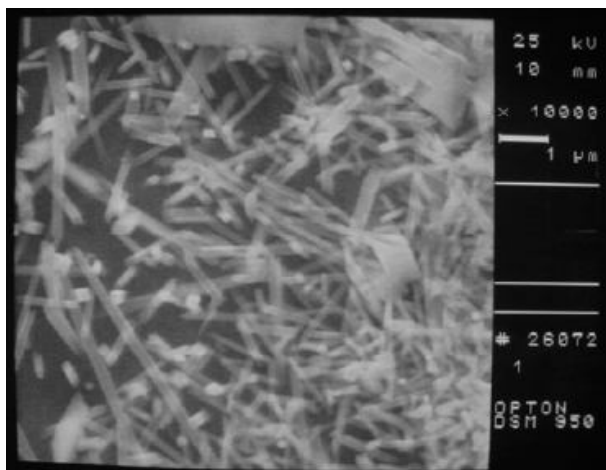


Rys. 6.4. Obraz mikroskopowy SEM surowej masy rodzaju C 130, w powiększeniu 25 000 razy, napięcie przyspieszające elektrony 8 kV. W górnej części obrazu widoczne jest obłe ziarno korundu w otoczeniu drobniejszych, płytkowych krystalitów ilastych.

Często w badaniach tworzyw ceramicznych wykorzystuje się jednocześnie obie techniki mikroskopowe – MO i SEM. Jako przykład posłużyć może porcelana wysokoglinowa o dużej wytrzymałości. Skład fazowy oraz jednorodność czerepu ustalone są na podstawie obserwacji mikroskopem optycznym, sprzężonym z komputerowym analizatorem obrazu – rysunek 6.5. Pełne uwidocznienie elementów, które stanowią strukturalne wzmocnienie tego ziarnistego kompozytu ceramicznego, wymaga jednak zastosowania techniki SEM. Typowe krajowe tworzywo rodzaju C 130, szczegółowo opisane w rozdziale 10, zawiera jako najważniejszą fazę krystaliczną – drobnodziarnisty korund, w ilości około 19%. Pełni on rolę dyspersyjnego wzmocnienia czerepu. Wytrzymałość tworzywa rośnie ze wzrostem zawartości tlenku glinu, zarówno w formie krystalicznej, jak i rozpuszczonego w osnowie szklistej. Jak się wydaje, wydzielenia mulitu o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów, obecne w ilości około 25%, nie mają pozytywnego wpływu na wytrzymałość tworzywa [Cook i Khandelwal 1968; Khandelwal i Cook 1970]. Faza kwarcowa oraz stłuczka (w sumie około 13%) wykazują negatywny wpływ na wytrzymałość mechaniczną porcelany. Drobne pory (około $6 \mu\text{m}$) mają prawidłowy, regularny kształt i występują w ilości poniżej 1%. Przyjmuje się, że takie pory wykazują działanie relaksacyjne w polu naprężeń mechanicznych oraz termomechanicznych i mogą hamować wzrost mikropęknięć [Kobayashi i inni 1992; Ece i Nakagawa 2002].



Rys. 6.5. Typowy obraz krajowego tworzywa rodzaju C 130, w powiększeniu 500 razy. Widoczne są szare wydzielania mulitu, słabo wyróżniające się z osnowy, białe wydłużone ziarna korundu i jasne, obłe ziarna kwarcu. Ciemne ubytki powstały po wyruszeniu drobin słuczki i części ziarn kwarcu. Występują ponadto nieliczne czarne pory o małych rozmiarach.



Rys. 6.6. Igłowe kryształy mulitu stanowiące włókniste wzmocnienie matrycy krajowego tworzywa rodzaju C 130. Widoczny jest obszar graniczny – matryca (po lewej stronie) – wydzielanie mulitu (po prawej stronie). Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 10 000 razy, po wytrawieniu osnowy szklistej w 10% kwasie fluorowodorowym, w czasie 20 minut.

Porcelana rodzaju C 130 posiada podwójne wzmocnienie strukturalne. Dyspersyjne – w postaci licznych i drobnych ziarn korundu oraz włókniste – poprzez rozproszone w osnowie kryształy mulitu – w ilości około 10%. Dopiero obserwacja wypreparowanej matrycy szklistej, z wykorzystaniem techniki SEM, uwidacznia

włókniste wzmocnienie czerepu – rysunek 6.6. Sieć niewielkich, igłowych kryształów mulitu tworzy się podczas wypalania, w wyniku reakcji chemicznej tlenku glinu i krzemionki. Ich rolę w matrycy, stanowiącej ponad 40% materiału, porównać można do funkcji zbrojenia w żelazobetonie.

Pełna analiza ilościowa i jakościowa tworzywa porcelanowego rodzaju C 130 wymaga zatem wykorzystania zarówno techniki MO jak i SEM. Wówczas dopiero zobrazowane zostają elementy struktury decydujące o wysokiej trwałości i niezawodności eksploatacyjnej materiału, stosowanego do wyrobu odpowiedzialnych elementów elektrotechnicznych [Kordecki inni 1998; Pohl 2003].

7. Badania procesów starzeniowych w porcelanie kwarcowej rodzaju C 110

Skład europejskiej porcelany twardej ostatecznie opracowany został około 1720 roku. Obejmował on w przybliżeniu 50% minerałów ilastych, 25% schudzającego masę kwarcu i tyle samo topnika skaleniowego. Skład ten pozostał dla typowej, krzemionkowej porcelany aktualny do dzisiaj, z wahaniami zawartości składników rzędu $\pm 10\%$, w zależności od potrzeb. Zestaw surowej masy tak dobrano, by zapewnić pełne spieczenie w temperaturze $1380 \div 1410^\circ\text{C}$. Porowatość nie przekracza wówczas kilku procent. Porcelana rodzaju C 110 wykorzystywana jest przede wszystkim do wyrobu izolatorów teletechnicznych oraz liniowych niskich napięć (nn), a także przepustów stacyjnych i aparatów (transformatorowych). Są to elementy przeznaczone do eksploatacji przy niskich obciążeniach mechanicznych [IEC 672-1; IEC 672-3].

Typowy skład surowcowy mas porcelanowych rodzaju C 110 obejmuje:

kaoliny $30 \div 38\%$	skalenie $20 \div 26\%$
gliny plastyczne ogniotrwałe $12 \div 20\%$	piasek kwarcowy $22 \div 25\%$

W przypadku tworzyw elektroizolacyjnych, zazwyczaj jednak redukuje się zawartość surowca kwarcowego do kilkunastu procent, na korzyść większej ilości minerałów ilastych.

Wyjściowa masa składa się z ziarn kwarcu i skalenia, rozmieszczonych w drobnoziarnistej substancji ilastej. Po wypaleniu, klasyczna porcelana twarda stanowi konglomerat kryształów, porów oraz pewnej ilości mikroszczelin, które spojone są szkłem skaleniowym. Jego ilość zawiera się w szerokich granicach, z zasady jednak nie przekracza 70%. Kryształy mulitu w formie wydzielen stanowią zwykle około 20%, więcej jest reliktowych ziarn kwarcu. Zamknięta porowatość nie przewyższa kilku procent [Szymański 1987; Szymański 1997; Kordek i inni 1998]. Wytworzona duża ilość szkła likwiduje anizotropię ułożenia ziarn minerałów ilastych, która wynika z procesu formowania masy plastycznej. W rzadkich wypadkach anizotropię mogą zachowywać wydłużone ziarna kwarcu. Krystalizujący mulit wtórny tworzy iglaste skupiska (wydzielenia), których kształt wyraźnie nie jest związany z anizotropią nabytą przy formowaniu. Podkreślić też należy, że istnieją duże różnice w morfologii kryształów mulitu. W pseudomorfozach poskaleniowych występują igłowe kryształy wtórnego mulitu o wielkości nawet kilkudziesięciu mikrometrów.

W podstawowej masie czerepu, kryształy mulitu mają wymiary kilku mikrometrów. Dotyczy to pierwotnego, łuskowego mulitu z reliktywów minerałów ilastych, jak i wtórnego w postaci drobnych igieł [Schüller 1964; Schüller 1984; Klug i inni 1990].

Wypalanie porcelany prowadzi się do temperatury, w której pory czerepu ulegają zamknięciu, przy czym materiał jeszcze nie ulega deformacji plastycznej. Zachodzi to w interwale temperatur, który wynosi w przybliżeniu 100°C – od około 1300 do 1410°C. Biorąc pod uwagę parametry użytkowe, za optymalną temperaturę wypalania uznać należy taką, przy której uzyskuje się najwyższą gęstość pozorną czerepu. Dotyczy to początku przedziału. Podwyższenie temperatury może spowodować niekorzystne efekty – wzrost tzw. wtórnej porowatości oraz procesy rekryształizacji.

Składnikiem schudzającym masę oraz stanowiącym, według jednej z teorii, czynnik wzmacniający porcelanę krzemionkową jest kwarc. Niezależnie od tego, kwarc reguluje proces rozpuszczania skalenia i wpływa na mikrostrukturę czerepu. Wpływ obecności ziarn kwarcu w mikrostrukturze tworzywa na jego właściwości mechaniczne jest dyskusyjny. Zagadnienie to obejmuje teoria wzmocnienia matrycy, opisana w rozdziale 3.6. Wiele lat temu podjęto próby wytwarzania porcelany technicznej o zwiększonej zawartości kwarcu, w celu podwyższenia jej wytrzymałości mechanicznej. Idea polegała na tym, że zahamowanie skurczu ziarn kwarcu, przez jego silne powiązanie w trakcie wypalania ze szklistą matrycą, prowadzi do powstawania naprężeń rozciągających [Krause i Klempin 1942; Marzahl 1955; Wiedmann 1959; Winterling 1961; Cyranowicz 1962]. Wymuszają one tworzenie się w matrycy strukturalnych naprężeń ściskających (prestressing effect). W wyniku ich działania, przy przyłożeniu zewnętrznych sił rozrywających, najpierw muszą być pokonane wewnętrzne naprężenia ściskające, a wówczas dopiero siły spoiwości tworzywa. Ponadto, zmniejsza się skłonność do wzrostu powierzchniowych wad Griffitha obiektu wykonanego z porcelany (mikropęknięcia i nieciągłości). W ten sposób, zgodnie z teorią wzmocnienia matrycy (matrix reinforcement hypothesis), można uzyskać poprawę wytrzymałości na rozciąganie i odporności na pękanie materiału porcelanowego. Wytrzymałość tworzywa jest tym większa, im wyższe są naprężenia kwarcowe w czerepie [Rado 1971; Hamano i inni 1991; Tomizaki i Sugiyama 1995; Stathis i inni 2004].

Wieloletnie badania nie potwierdziły jednoznacznie tych założeń. Stwierdzano często albo brak wzrostu wytrzymałości z rosnącą ilością rezydualnego kwarcu, albo wręcz przeciwną zależność [Warshaw i Seider 1967, Maity i Sarkar 1996; Correia i inni 2006; Martin-Marquez i inni 2010]. Powstawanie w ziarnach kwarcu naprężeń rozciągających spowodowane jest przede wszystkim raptowną kontrakcją kwarcu w temperaturze 573°C, w czasie studzenia wypalanego czerepu. Dochodzi wówczas do przemiany polimorficznej minerału – heksagonalna odmiana α przechodzi w trygonalną β , z 2,4% skurczem, który towarzyszy obniżeniu symetrii sieci krystalicznej. Lepkość osnowy szklistej jest już wtedy tak duża, że masa nie może przemiesz-

cząc się za kurczącym się kwarcem. Powstające naprężenia są na tyle znaczące, że przekraczają niekiedy siły spoiwości ziarn kwarcu. Różnica rozszerzalności termicznej kwarcu i osnowy szklistej powoduje w trakcie ochładzania dalszy wzrost naprężeń w ziarnach – zarówno promieniowych, jak i stycznych. Współczynnik rozszerzalności termicznej kwarcu wynosi $\alpha = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, natomiast matrycy $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Liebermann 2001]. Naprężenia w mikroobszarach są wprost proporcjonalne do różnicy współczynników α [Davidge 1979]. W związku z tym, w ziarnach mogą powstawać pęknięcia, czasem przechodzące nawet do osnowy. Obserwowany także bywa efekt wyseparowania ziarn z matrycy – poprzez pęknięcie ich wzajemnego połączenia. Ze względu na obecność w mikroobszarach znacznych naprężeń mechanicznych, ziarna kwarcu uważa się niekiedy za swoiste generatory mikropeęknięć.

Stwierdzono, że ilość pęknięć rośnie wraz z wielkością ziarn kwarcu wprowadzonego do masy. Duże ziarna, o wielkości przekraczającej $50 \mu\text{m}$, wykazują wyraźne spękania obrzeżne, często związane ze spękaniem matrycy. Ziarna o wielkości $25 \div 50 \mu\text{m}$ odznaczają się mniejszymi spękaniem obrzeżnymi, rzadko przechodzącymi do osnowy. Dopiero przy wielkości ziarn poniżej $10 \mu\text{m}$ pęknięcia na granicy występują rzadko, a w otaczającej matrycy w ogóle [Warshaw i Seider 1967]. Już wcześniej wykazano podwyższoną tendencję do pęknięcia ziarn o wielkości powyżej $50 \mu\text{m}$ i dużo korzystniejsze właściwości mniejszych ziarn [Wiedmann 1959]. Wiadomo również, że najwyższą wytrzymałość mechaniczną wykazują tworzywa zawierające ziarna kwarcu o wielkości $10 \div 30 \mu\text{m}$ [Mattyasovsky-Zsolnay 1957; Winterling 1961; Cyranowicz 1962], $25 \mu\text{m}$ [Warshaw i Seider 1967; Carty i Senapati 1998], względnie – według nowszych badań – $5 \div 20 \mu\text{m}$ [Stathis i inni 2004]. Autorzy tej ostatniej publikacji stwierdzili liniowy wzrost wytrzymałości mechanicznej tworzywa ze wzrostem naprężeń kwarcowych. Podkreślali też wpływ granulacji kwarcu (parametr PSD – particle size distribution) na wykształcenie właściwej mikrostruktury, a zwłaszcza porowatość czerepu. Tym bardziej, że kwarc pełni nie tylko rolę środka schudzającego masę, lecz ma wpływ na proces spiekania z udziałem fazy ciekłej [Szymański 1997].

Szczegółowe badania efektów wykruszania kwarcu w czasie badań mekanoakustycznych, przeprowadzone dla porcelan wysokoglinowych (rozdziały 9 i 10) wykazały, że najpierw powstają pęknięcia obrzeżne, a w drugiej kolejności wewnątrz ziarn kwarcu. Najlepiej związane z matrycą okazały się ziarna o wielkości powyżej $20 \mu\text{m}$. Najłatwiej wyseparowaniu z matrycy ulegały ziarna małe, nie przekraczające $10 \mu\text{m}$. Podkreślić też należy, że szczególnie szkodliwa jest płytkowa odmiana kwarcu. Jest ona odporna na działanie stopu skaleniowego i nadtopieniu ulegają jedynie krawędzie ziarn. W czasie studzenia wypalanej masy, na powierzchni kryształitów powstają naprężenia powodujące najczęściej wyseparowanie, zwłaszcza większych ziarn, z osnowy. Ponadto ziarna te wykazują tendencję do pęknięcia wzdłuż płaszczyzn łupliwości. Problem negatywnego wpływu kwarcu na właściwo-

ści porcelan elektrotechnicznych został szczegółowo opisany w pracach Liebermana [Liebermann 2001; Liebermann 2003].

Jakkolwiek otoczone przez szklistą matrycę ziarna kwarcu stanowią źródło naprężeń i mikropęknięć, to przy odpowiedniej granulacji oraz dużym zagęszczeniu, stanowią fazę która stanowi skuteczne dyspersyjne wzmocnienie czerepu. Dzięki odpowiedniej technologii, stosując jednorodnie rozdrobnioną fazę kwarcową, można uzyskać podwyższenie doraźnej wytrzymałości tworzywa nawet o 50%. W Japonii wiele lat wytwarzana była wysokokwarcowa oraz krystobalitowa porcelana elektrotechniczna (rozdział 8). Wykonane z niej izolatory cieszyły się bardzo dobrą opinią i nie wykazywały podwyższonej tendencji do zmian starzeniowych w czerepie [Cyranowicz 1962; Ranachowski J. i Hermanski 1972].

Wielkość ziarn kwarcu – jak wspomniano – stanowi bardzo istotny czynnik przy wytwarzaniu tworzywa porcelanowego. Zmniejszenie ich wielkości do postaci nanometrycznej, a nawet wystarczająco do wielkości poniżej 5 μm , pozwoliłoby na całkowite ich rozpuszczenie w stopie skaleniowym w procesie wypalania i zanik omówionych powyżej problemów. Tym samym jednak również i porzucenie idei wzmacniania porcelany tymi ziarnami [Kursawe i inni 1998]. Dotychczasowe technologie przewidują jednak uziarnienie do 60 μm , co pozwala na uzyskanie dobrych parametrów reologicznych przy wytwarzaniu mas i formowaniu z nich przedmiotów. Zatem porcelana, zwłaszcza kwarcowa, może zawierać względnie duże ziarna kwarcu. W stanie pękniętym lub odspojone od matrycy szklanej działają one podobnie jak pory i prowadzą do osłabienia mechanicznego, a nawet pewnego obniżenia odporności na przebicie elektryczne. Występujące w mikrostrukturze porcelany kryształy mulitu nie nastęrczają takich problemów. Nie przechodzą przemian polimorficznych przy schładzaniu i dopasowują się dobrze rozszerzalnością termiczną do szkła skaleniowego ($\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ wobec $3,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). W przypadku porcelany kwarcowej stanowią one zasadnicze wzmocnienie strukturalne czerepu.

Problemy z trwałością i niezawodnością elementów wykonanych z tworzywa rodzaju C 110 występują do dzisiaj. Wynika to zwłaszcza z powszechnego do lat 1980-tych wykorzystania porcelany tego rodzaju do produkcji izolatorów liniowych średniego napięcia (SN). Problemy ze stojącymi izolatorami LSP, stosowanymi w kraju od połowy lat 1960-tych, dotyczyły ponad 7,5 miliona zainstalowanych elementów. Były nawet przedmiotem zainteresowania najwyższych władz. Najgorzej oceniane były eksploatowane na naszych liniach SN izolatory z Korei i b. Czechosłowacji. Wartości wskaźnika uszkodzeń tych elementów dochodziły w ciągu roku nawet do 98 awarii na 10^5 zainstalowanych izolatorów. [Rakowska i Hajdrowski 1999; Rakowska i Hajdrowski 2000]. Krajowe izolatory LWP miały zdecydowanie wyższą jakość. Niemniej, średnie wskaźniki ich awaryjności przekraczały w latach 1990-tych wartość 20 uszkodzeń na 10^5 eksploatowanych elementów. Do najważniejszych przyczyn uszkodzeń zaliczano ogólnie niewysoką doraźną wytrzymałość mechaniczną oraz stosunkowo szybką degradację starzeniową tworzywa

rodzaju C 110 [Rakowska i Hajdrowski 1999; Rakowska i Hajdrowski 2000]. Należy jednak zakładać, że najistotniejszą przyczyną samoistnych złamań pni izolatorów były wady technologiczne – głównie pęknięcia, defekty teksturalne oraz wtrącenia obcych ciał [Rejmund i inni 2005].

Istotnych danych odnośnie trwałości tworzyw porcelanowych starszej generacji, w tym krzemionkowych, dostarczyły prace badawcze wykonane w latach 1980-tych w Instytucie Energetyki oraz w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie [Bertrand i inni 1985]. „Czas życia” tworzywa kwarcowego, ostrożnie szacowany wówczas na podstawie badań mechanicznych i akustycznych próbek, wynosił kilkanaście lat. Obecnie ocenia się, że trwałość izolatorów wykonanych z porcelany tego rodzaju wynosi około 20 lat (rozdział 3.5). Wskazują na to krajowe statystyki awaryjności [Pohl 2003, Gacek 1994, Rakowska i Hajdrowski 1999, Rakowska i Hajdrowski 2000]. Niemieccy badacze, na podstawie analizy awaryjności oraz porównania wytrzymałości mechanicznej izolatorów po różnym okresie eksploatacji, stwierdzili, że już po 15 latach pracy elementy z tworzywa kwarcowego powinny być wymienione [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2001; Liebermann 2003].

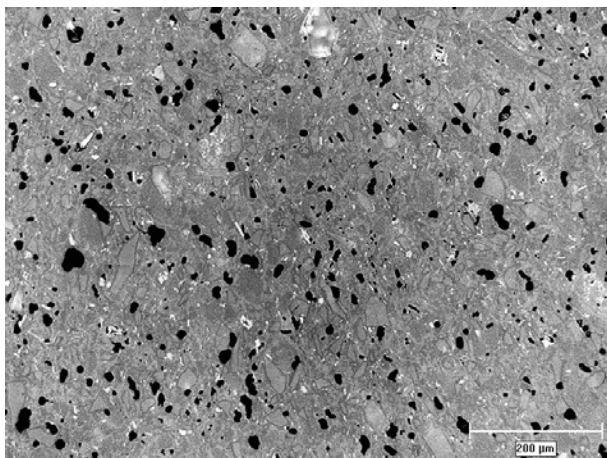
Właściwości krajowej porcelany kwarcowej elementów niskonapięciowych są od lat przedmiotem szczegółowych badań. Ze względu na zastosowanie, tworzywo to nie musi odznaczać się wygórowanymi parametrami [Ranachowski P. 1999; Pohl 2003]. Typowa porcelana izolatorów niskiego napięcia (nn), zarówno z lat 1990-tych, jak i produkowanych obecnie, posiada gęstość $\rho = 2,31 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Parametry materiału, wyznaczone metodą ultradźwiękową w kierunku równoległym oraz prostopadłym do wysokości izolatora, przedstawiono w tabeli 7.1. Uzyskane wartości uznać należy za stosunkowo wysokie. Nie tylko przewyższają wymagania norm, lecz odpowiadają właściwościom tworzywa wysokoglinowego rodzaju C 120 izolatorów wsporczych z lat 1970-tych i 1980-tych [Ranachowski P. i inni 2009 AMM I], które opisane zostały w rozdziale 9.

Tabela 7.1. Parametry tworzywa C 110 typowego izolatora nn produkcji krajowej, wyznaczone metodą ultradźwiękową: prędkość propagacji fal podłużnych c_L i poprzecznych c_T , amplitudowy współczynnik tłumienia α (częstotliwość $f = 5 \text{ MHz}$) oraz moduł sprężystości Younga E , w kierunku równoległym (||) oraz prostopadłym (\perp) do wysokości izolatora.

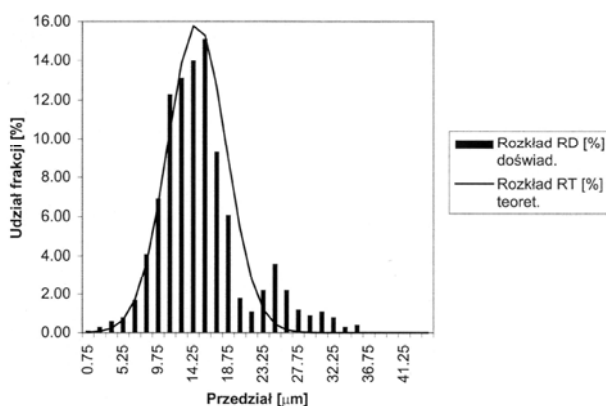
Parametr	Kierunek	Kierunek \perp	Niepewność pomiaru
c_L [m/s]	5880	5750	± 30
c_T [m/s]	3470	3390	± 30
α [dB/cm]	0,6	0,7	$\pm 0,1$
E [GPa]	69	66	$\pm 3,0$

Badania struktury tworzywa typowego krajowego izolatora nn przeprowadzono pod kątem jednorodności rozłożenia i zawartości faz krystalicznych, zwłaszcza

kwarcu, osnowy szklistej, a także ilości, wielkości i rozmieszczenia porów. Strukturę porcelany ilustruje rysunek 7.1.



Rys. 7.1. Obraz struktury pnia typowego krajowego izolatora nn z tworzywa rodzaju C 110, w powiększeniu 100 razy. Widoczne są jasne relikty kwarcowe, białe drobinny szałczki oraz ciemniejsze wydzielenia mullitu na tle szarej osnowy szklistej. Czarne ubytki po wykruszonych ziarnach kwarcu lub ich fragmentach oraz drobinach szałczki stanowią około 5% powierzchni. Drobne pory nie przekraczają 0,5%.



Rys. 7.2. Rozkład wielkości ziarn kwarcu w krajowym tworzywie rodzaju C 110 izolatora nn. Dominują dwie frakcje – o wielkości kilkunastu oraz 20 - 30 μm. Wartość średnia wynosi 15,5 μm.

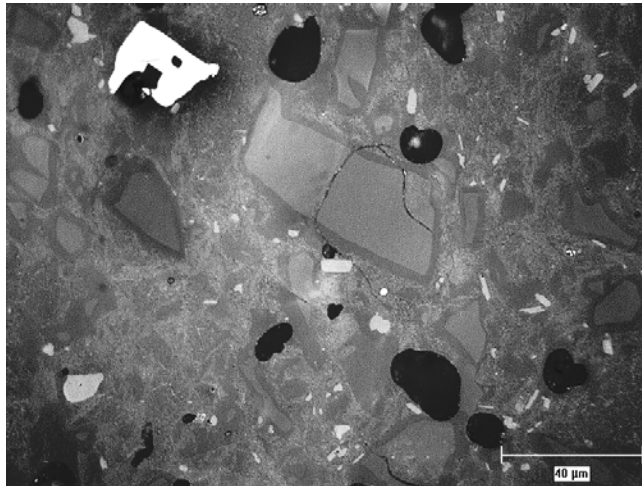
Tworzywo było bardzo dobrze wypalone i wykazywało dostateczną jednorodność w skali pół-makro. Dotyczyło to również rozłożenia fazy kwarcowej. Jaśniejsze pola na zdjęciu 7.1 przedstawiają ziarna kwarcu o bardzo szerokim, wielomodalnym rozkładzie wielkości, pokazanym na rysunku 7.2. Widoczne są dwie dominujące frakcje – o wielkości kilkunastu oraz 20 ÷ 30 μm. Średnia wielkość ziarn

równa jest 15,5 μm , przy czym ponad 90% z nich mieści się w zakresie 4 ÷ 25 μm . Sumaryczna ilość kwarcu wynosiła $20 \pm 2\%$, z tego wykruszeniu uległo około 4%. Średnia wielkość ubytków (14 μm) oraz ich kształt wskazuje, że usunięciu w trakcie przygotowywania zgładów uległy przede wszystkim relikty kwarcowe. Duża część ziarn wykazywała płytkową morfologię. W konsekwencji wiele z nich, zwłaszcza większych, zawierało wewnętrzne pęknięcia, które jednak zupełnie wyjątkowo przechodziły do osnowy – rysunek 7.3. W odróżnieniu od tworzyw wysokoglinowych, pęknięcia obrzeżne ziarn kwarcu występowały wyraźnie rzadziej niż wewnętrzne. Ubytki większych ziarn dotyczyły często ich fragmentów. Obecna w strukturze stłuczka porcelany wysokoglinowej pochodziła z mielników i wykładziny młyna. Widoczne na zgładach jasne drobiny, o wielkości od ułamka mikrometra do 15 μm i o zróżnicowanym kształcie, stanowiły ponad 1,5%. Pozostała część – około 1% – uległa wykruszeniu w czasie polerowania. Pory, o prawidłowym obłym kształcie, zajmowały poniżej 0,5% powierzchni. Miały one najczęściej wielkość 2 - 3 μm . Wykruszone elementy struktury – głównie ziarna płytkowego kwarcu i ich fragmenty oraz pory stanowiły łącznie około 5%. Wykazywały przy tym dosyć jednorodne rozłożenie. Równomiernie rozłożona faza mulitowa występowała w postaci wydzieleń, o średniej wielkości 10 μm . Rzadko przekraczały one 30 μm i były bardzo dobrze zespolone ze szklistą matrycą. Faza mulitowa stanowiła $22 \pm 3\%$ czerepu. Jej dosyć gęsto rozłożone, nieduże wydzielienia były istotnym wzmocnieniem strukturalnym tworzywa. Faza szklista zajmowała $55 \pm 4\%$ powierzchni. Zawierała ona niewielką ilość rozproszonych kryształów igłowego mulitu. Pęknięcia, jak na rysunku 7.3, występowały zupełnie wyjątkowo.

Badania dowiodły obecności kilku negatywnych efektów w strukturze tworzywa, które było fabrycznie nowe. Ujednorodnienie fazy kwarcowej w skali mikro było niezadowalające. Występowały skupiska większych ziarn. Duża część ziarn kwarcu wykazywała niekorzystną płytkową morfologię. Znacząca część fazy kwarcowej była źle związana z matrycą i w konsekwencji około 4% powierzchni zgładów stanowią wgłębienia po wykruszonych ziarnach i ich fragmentach. Wiele ziarn, zwłaszcza większych, posiadało pęknięcia wewnętrzne. Mniejsze ziarna wykazywały niekiedy pęknięcia obrzeżne. Ogólnie jednak, pęknięcia obrzeżne obserwowano rzadziej, a przechodzenie pęknięć do osnowy (rysunek 7.3) – zupełnie incydentalnie. Ponadto, mimo stosunkowo dużej ilości fazy szklistej, zespolenie drobin stłuczki z matrycą było słabe. Wykruszeniu uległo około połowy z obecnych w czerepie jej fragmentów. Stłuczka nie stanowiła jednak intencjonalnego dodatku do masy i było jej niedużo.

Opisany materiał współczesnego krajowego izolatora nn wykorzystany został do badań mechanoakustycznych, jako typowa porcelana kwarcowa rodzaju C 110. Badania przeprowadzone zostały na kształtkach prostopadłościennych o wymiarach 9,5×9,5×11 mm, których górna i dolna powierzchnia została doszlifowana do uzyskania płaskorównoległości na poziomie 0,1 mm. Zastosowano typową procedurę

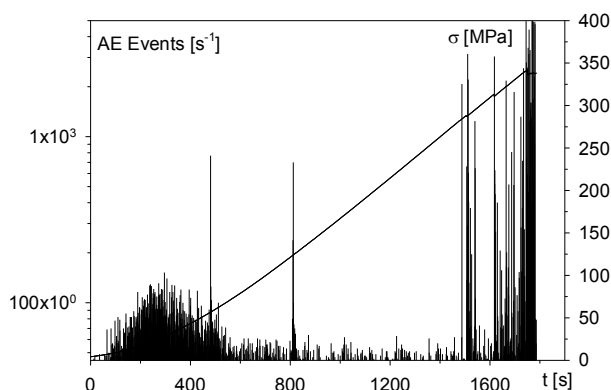
badania mechanoakustycznych, przedstawioną w rozdziale 4. Prędkość trawersy przy quasi-statycznym przyroście naprężenia ściskającego wynosiła $v = 0,02$ mm/min. Do zniszczenia obciążonych było 5 próbek. Uzyskano wartości wytrzymałości na ściskanie równe 342, 351, 360, 397 oraz 469 MPa. Średnia wytrzymałość wynosiła 384 MPa, natomiast rozrzut względny 33,1%. Uzyskane naprężenia niszczące są zaskakująco wysokie i niewiele tylko ustępują wartościom rejestrowanym dla małogabarytowych próbek porcelany rodzaju C 120 (około 400 MPa – rozdział 9).



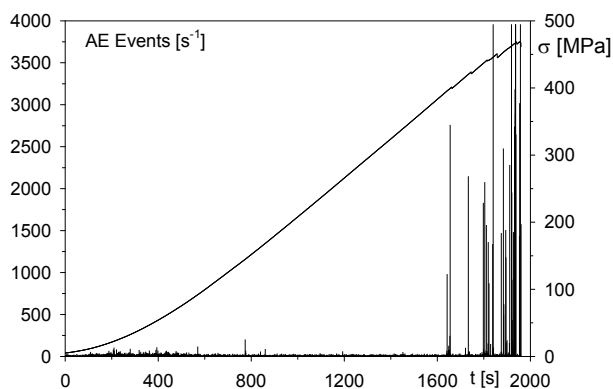
Rys. 7.3. Obraz struktury pnia krajowego tworzywa rodzaju C 110 izolatora nn, w powiększeniu 500 razy. Uwagę zwracają białe drobiny stłuczki, o różnej wielkości i kształcie. Wewnętrzne pęknięcia w dużym kwarcu przechodzą do osnowy. Efekt ten jednak występuje w materiale zupełnie incydentalnie. Pęknięcia z zasady ograniczają się do wnętrza ziarn, z których duża część ma płytkową morfologię.

Otrzymane dla poszczególnych próbek charakterystyki mechanoakustyczne wykazywały znaczne zróżnicowanie. Nie było ono jednak tak duże jak w przypadku próbek tworzyw izolatorowych z porcelan wysokoglinowych. Wyraźnie wyróżnić można było trzy etapy niszczenia struktury, przy narastającym powoli naprężeniu ściskającym. Na rysunkach 7.4 i 7.5 przedstawiono przebieg tempa zdarzeń emisji akustycznej w funkcji przyrostu naprężenia dla najsłabszej oraz najmocniejszej ze zniszczonych próbek. Na rysunku 7.6 zobrazowano zmiany energii zdarzeń, rejestrowane w przedziałach jednosekundowych. Wykresy z wykorzystaniem tego dekodera często ułatwiają wyróżnienie poszczególnych etapów niszczenia. Na krzywych przyrostu naprężenia często widoczne są charakterystyczne uskoki, którym odpowiadają silne sygnały EA. Efekty te odzwierciedlają odłamywanie się fragmentów – naroży lub nawet całych ścianek ściskanych próbek. Procesy kruszenia się bocznych fragmentów kształtek obserwowane były w przypadku porcelany rodzaju C 110 częściej niż dla tworzyw wysokoglinowych i były one zwykle związane z

rozwojem pęknięć w czasie ostatniego – krytycznego etapu, poprzedzającego rozpadnięcie się kształtki.



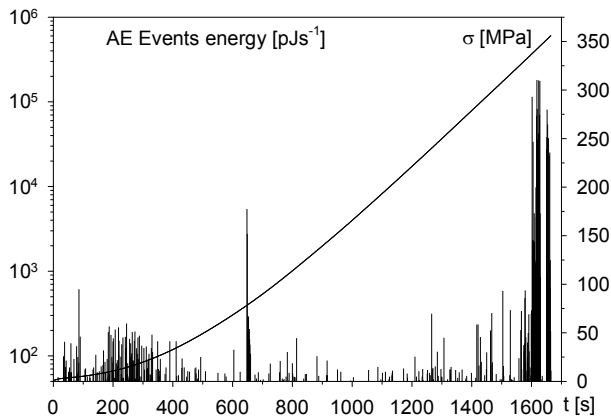
Rys. 7.4. Charakterystyka mechanoakustyczna najsłabszej próbki tworzywa C 110 o wytrzymałości 342 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawiono w skali logarytmicznej.



Rys. 7.5. Charakterystyka mechanoakustyczna najmocniejszej próbki tworzywa C 110 o wytrzymałości 469 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawiono w skali liniowej.

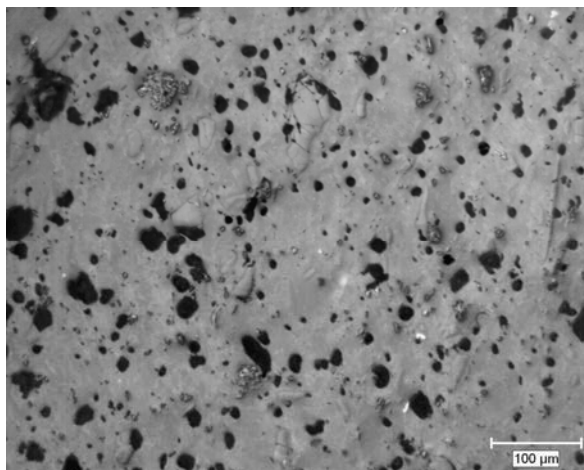
Mikroskopowe badania porównawcze efektów wywołanych przez naprężenia ściskające wykonane zostały na próbkach, których obciążanie zatrzymano przy 60, 111, 200, 285 oraz 387 MPa. Ostatnia z badanych kształtek doprowadzona została do krytycznego etapu degradacji struktury. Ponadto badane były większe fragmenty najmocniejszej z próbek, która została zniszczona przy 469 MPa. Przeznaczone do badań kształtki oraz ich fragmenty zalewane były szybko żelującą żywicą epoksydową, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6. Dla lepszego zobrazowania słabo widocznych efektów degradacji, zastosowano żywicę z dodatkiem środka fluoryzującego w świetle UV. Było to podyktowane tym, że wstępnie przeprowadzone obserwacje, wbrew oczekiwaniom, nie pozwoliły na wyróżnienie istotniejszych różnic w obrazach powierzchni próbek, które obciążane były do różnych wartości naprężeń. Dopiero pogłębione badania mikroskopowe, z wykorzystaniem oświetlenia

w paśmie UV, uwidoczniły efekty postępującego rozluźnienia struktury i wzrostu pęknięć w obszarach charakterystycznych centrów – skupisk większych ziarn kwarcu. Na tej podstawie możliwy był pełny opis poszczególnych etapów degradacji struktury.



Rys. 7.6. Tempo energii zdarzeń w przedziałach jednosekundowych (pJ/s) w funkcji przyrostu naprężenia dla próbki zniszczonej przy naprężeniu 351 MPa. Zastosowano logarytmiczną skalę dla deskryptora EA.

Etap wstępny był dla poszczególnych próbek relatywnie mało zróżnicowany i odznaczał się wyższą niż w kolejnym etapie intensywnością rejestrowanych sygnałów. Dla części próbek zawierał się w przedziale od kilku do około 100 MPa – rysunek 7.5, dla pozostałych był krótszy i nie wykraczał poza 60 - 80 MPa – rysunki 7.4 i 7.6. Obserwacje struktury próbek obciążanych do 60 i 111 MPa wykazały, że ilość wykruszonych elementów struktury, z pierwotnej wartości około 5% wzrosła do przeszło 10%. Destrukcji uległy przede wszystkim płytkowe ziarna kwarcu, zwłaszcza o średniej wielkości – kilkunastu mikrometrów. Wypadały one wyraźnie łatwiej niż większe ziarna, najczęściej nie wykazujące płytkowej morfologii i które lepiej były związane z matrycą, mimo często występujących wewnętrznych pęknięć. Ilość pęknięć wzrosła w stosunku do stanu wyjściowego. Było to widoczne zwłaszcza w próbce obciążanej do 111 MPa. W przypadku większych ziarn kwarcu dominowały pęknięcia wewnętrzne, w wypadku mniejszych – obrzeżne. Sygnały EA etapu wstępnego odpowiadały degradacji znaczącej części fazy kwarcowej. Jej ubytki wzrosły do około 8% powierzchni obserwacyjnych. Ponadto wykruszeniu uległa niemal cała pozostała w strukturze stłuczka. Widoczne drobiny stanowiły zaledwie około 0,1%. Degradacji stłuczki, która nie ulega obtopieniu i bardzo słabo związana jest z matrycą, prawdopodobnie nie towarzyszyły możliwe do zarejestrowania efekty akustyczne. Nie obserwowano jakichkolwiek efektów degradacji fazy mulitowej. Również pęknięcia matrycy występowały jedynie incydentalnie i w sąsiedztwie splekanych ziarn kwarcu – jak na rysunku 7.3. Obraz struktury próbki, która obciążana była do 60 MPa przedstawiono na rysunku 7.7.

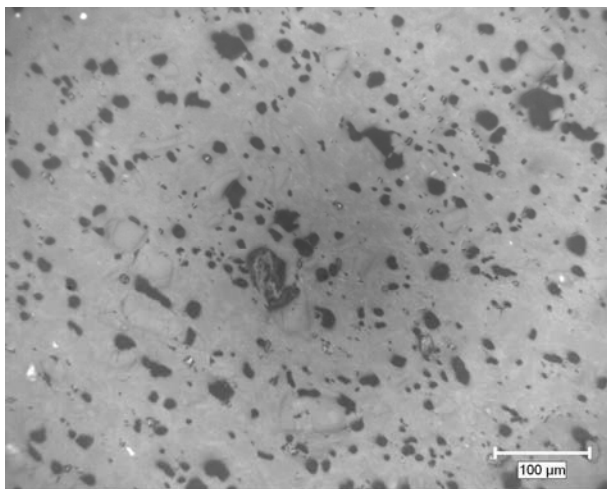


Rys. 7.7. Obraz struktury tworzywa rodzaju C 110 na wstępnym etapie degradacji, w powiększeniu 200 razy. Próbka obciążana była do 60 MPa. Widoczne są liczne uszkodzenia i wykruszenia ziarn kwarcu. Ciemne ubytki zajmują około 10% powierzchni, natomiast pozostałe w strukturze białe drobiny stłuczki stanowią zaledwie około 0,1%.

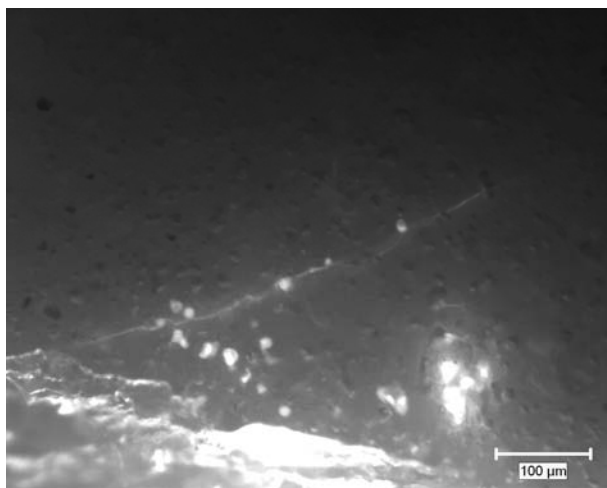
Etap podkrytyczny był dla wszystkich badanych próbek długotrwały i odznaczał się niskim poziomem aktywności akustycznej. Występowały jedynie pojedyncze sygnały o wyróżniającej się z tła intensywności lub najwyżej krótkie ich serie. Analiza obrazów struktury próbki obciążanej do 285 MPa, jak również 387 MPa wykazała, że dalszej, relatywnie niewielkiej degradacji – w szerokim zakresie naprężeń – ulega jedynie faza kwarcowa. Wykruszone elementy struktury – ziarna kwarcu i ich fragmenty oraz drobiny stłuczki stanowią w tworzywie obu próbek około 11% – rysunek 7.8. Wprawdzie powiększyła się ilość pęknięć – zarówno wewnętrznych, jak i obrzeżnych – jednak dobrze związane z osnową ziarna kwarcu nie wykazywały tendencji do wykruszania się. Dotyczyło to zwłaszcza większych ziarn. Mniejsze i średnie, szczególnie o płytkowej morfologii, wypadły z matrycy. Nie zaobserwowano również tworzenia się nawet małych pęknięć w wydzieleniach mulitu lub osnowie, co musiałoby znaleźć odbicie w aktywności akustycznej ściskanych kształtek.

Pogłębiona analiza mikroskopowa, z wykorzystaniem światła w paśmie UV, wykazała że w tworzywie obecne są centra spękań – obszary poluzowanej struktury, będące skupiskami większych ziarn, które przy rosnącym naprężeniu pękają i wyseparowują się z matrycy. Obszary te, obserwowane już w próbce obciążanej do 200 MPa, powiększają się w miarę wzrostu obciążenia i pojawia się ich coraz więcej. Czasem też, w czasie etapu podkrytycznego, dochodzi do oderwania fragmentów ścian lub naroży próbki. Towarzyszą temu silniejsze sygnały EA i najczęściej także uskoki na krzywej przyrostu naprężenia. W sąsiedztwie odłamanych fragmentów kształtki występują wówczas duże pęknięcia, które jednak typowe są dla etapu krytycznego. Na rysunku 7.9 przedstawiono brzegowy obszar próbki obciążanej do

285 MPa, w obszarze przyległym do oderwanego fragmentu ściany. Widoczne są duże pęknięcia, które jednak nie są typowymi efektami etapu podkrytycznego, a także typowy obszar poluzowanej struktury.



Rys. 7.8. Obraz struktury środkowej części próbki tworzywa rodzaju C 110, której ściskanie zatrzymano przy 285 MPa, w powiększeniu 200 razy. Ciemne ubytki po wykruszonych ziarnach kwarcu, ich fragmentach i drobinach sfluczki zajmują około 11% powierzchni. Widoczne są liczne pęknięcia wewnętrzne i obrzeżne ziarn kwarcu. Faza mulitowa oraz szklista matryca nie wykazują efektów degradacji.



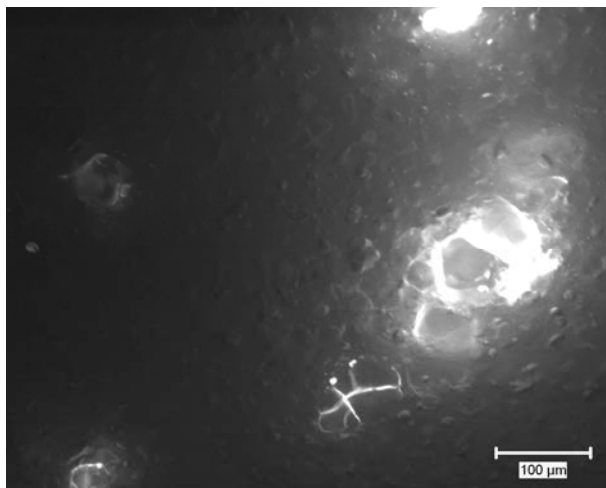
Rys. 7.9. Obraz mikroskopowy w świetle UV tworzywa próbki obciążanej do 285 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczny jest obszar w bezpośrednim sąsiedztwie odłamanego fragmentu kształtki. Poza pęknięciami, uwagę zwraca charakterystyczny obszar poluzowanej struktury w prawej, dolnej części obrazu. Jest on dobrze widoczny dzięki zastosowaniu żywic z dodatkiem środka fluoryzującego w świetle UV.

Etap krytyczny występował w szerokim zakresie naprężeń, obejmującym kilkadziesiąt megapaskali przyrostu obciążenia i dla prawie wszystkich zniszczonych próbek odznaczał się występowaniem kilku efektów wykruszania fragmentów ścian lub naroży. Znajdowało to odbicie w postaci uskoków o różnej wielkości na krzywej przyrostu naprężenia – rysunki 7.4 i 7.5. W ciągu całego etapu krytycznego występowały, z krótkimi zwykle przerwami, silne sygnały emisji akustycznej. Do rozpoznania efektów degradacji struktury posłużyły badania mikroskopowe próbki, której obciążenie zatrzymano przy 387 MPa – we wcześniejszym stadium etapu krytycznego. Dalszych informacji dostarczyły badania większych fragmentów najmocniejszej z kształtek, która zniszczona została przy naprężeniu 469 MPa. Stwierdzono, że obszary poluzowanej struktury, które powiększały się w czasie etapu podkrytycznego, były źródłem dużych pęknięć. Istotą procesu degradacji struktury etapu krytycznego był stosunkowo długotrwały rozwój tych pęknięć w matrycy i tworzenie całych bloków spękanego czerepu, które łatwo ulegały odłamaniu. Wydzielenia mulitu, dosyć liczne, posiadające nieduże rozmiary i bardzo dobrze zespolone z osnową, nie ulegały degradacji. Skutecznie odchyłały powstające pęknięcia i hamowały ich rozwój. Propagację pęknięć ułatwiały natomiast spękanne ziarna kwarcu i wykruszone elementy struktury, które stanowiły przeszło 11% powierzchni zglądów. Oddzieleniu od matrycy uległa niemal cała stłuczka (około 2,5%) i blisko połowa fazy kwarcowej (8 – 9%), szczególnie ziarna o płytkowej morfologii i mniejszych rozmiarach.

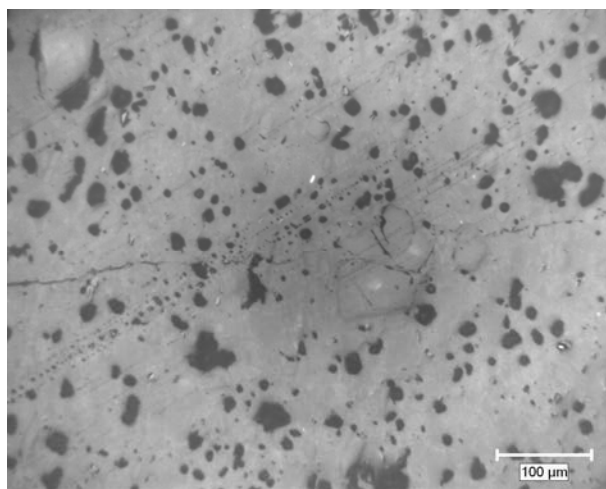
W przypadku próbki o najwyższej wytrzymałości, skupiska większych ziarn kwarcu, tworzące centra poluzowanej struktury, występowały bardzo rzadko. Dobra była jednorodność tworzywa, w skali mikro i zwłaszcza pół-makro. Rozłożenie fazy mulitowej było najbardziej korzystne, mimo niedużej ilości pojedynczych kryształów mulitu w osnowie szklistej. Taka struktura wykazywała wytrzymałość niewiele ustępującą wzmocnionej porcelanie rodzaju C 120 (tworzywo MG – rozdział 9). Na rysunku 7.10 przedstawiono obszar poluzowanej struktury – centrum dużych spękań w tworzywie próbki obciążanej do 387 MPa. Na rysunku 7.11 widoczna jest silnie spękana struktura fragmentu najmocniejszej próbki, zniszczonej przy naprężeniu 469 MPa. Obok wyraźnego makropęknięcia, widoczne są liczne równoległe spękania matrycy.

Badania mechanoakustyczne wykazały zaskakująco wysoką odporność badanego tworzywa kwarcowego na procesy degradacji. Zniszczenie następowało przy relatywnie wysokich wartościach naprężeń, po długotrwałych etapach niszczenia. Duża ilość płytkowych ziarn kwarcu oraz pewna zawartość stłuczki – w sumie przeszło 10% czerepu, wbrew oczekiwaniom, nie spowodowała znaczącego obniżenia wytrzymałości tworzywa. Bardzo istotną rolę odegrało jednorodne rozłożenie faz w skali pół-makro. Matryca okazała się odporna na rozwój pęknięć powstających wewnątrz i na obrzeżach ziarn kwarcu. Jej degradacja następowała dopiero w etapie krytycznym. Faza mulitowa, w postaci niedużych i dosyć gęsto rozmieszczonych wydzieleni, skutecznie wzmocniała szklistą osnowę. Obie te fazy stanowiły

łącznie blisko 80% czerepu i one decydowały o parametrach mechanicznych materiału. Podkreślić należy znacznie wyższą wytrzymałość mulitu od osnowy szklistej i całkowity brak efektów degradacji wydzielen tej fazy w czasie procesu ściskania próbek. Najbardziej szkodliwe okazały się skupiska dużych ziarn kwarcu, tworzące centra pęknięć. Stanowiły one najistotniejszy czynnik limitujący wytrzymałość próbek tworzywa kwarcowego.



Rys. 7.10. Obraz mikroskopowy w świetle UV tworzywa próbki tworzywa rodzaju C 110, obciążanej do 387 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczny jest obszar poluzowanej struktury – skupisko dużych ziarn kwarcu oraz charakterystyczne spękanie ziarn. Wykorzystano żywicę z dodatkiem środka fluoryzującego w świetle UV.



Rys. 7.11. Silnie spękana struktura fragmentu próbki, która uległa zniszczeniu przy naprężeniu 469 MPa, w powiększeniu 200 razy. Zwraca uwagę duże, popękane ziarno kwarcu. Równoległy kierunek pęknięć osnowy wynika z kierunku działania obciążenia.

Uwagę zwraca fakt, iż ilość wykruszonych elementów struktury prawie nie wykazywała wzrostu w czasie podkrytycznego i krytycznego etapu degradacji. Zatem w szerokim zakresie naprężeń. Po wykruszeniu ziarn kwarcu, które słabo zespolone były z matrycą (płytkowe i drobne) oraz fragmentów stłuczki, pozostałe ziarna nie wykazywały już tendencji do wypadania. Wpływ na to miała niewątpliwie stosunkowo duża ilość fazy szklistej w czerepie porcelany – około 55%.

Istotnych wiadomości odnośnie składu fazowego, jednorodności, występowania defektów oraz procesów degradacji w tworzywie kwarcowym dostarczyły szczegółowe badania krajowego izolatora LWP 6-30 [Rejmund i inni 2005]. Element ten, pochodzący z 1981 roku, zdjęty został z linii SN po przeszło dwudziestoletnim okresie pracy. W związku z tym, niezależnie od parametrów tworzywa i jego budowy strukturalnej, przedmiotem badań było zaawansowanie procesów starzeniowych w materiale pnia oraz kloszy. Badaniom poddano dwie próbki: „dolną” – pobraną z najniższej, okutej części pnia oraz „górną” – wyciętą z izolatora w 3/4 jego wysokości.

Badania ultradźwiękowe wykazały wyraźne różnice parametrów porcelany we wzdlużnym i poprzecznym kierunku pomiaru oraz w mniejszym stopniu – pomiędzy pobranymi próbkami. Widoczne jest to zwłaszcza dla prędkości propagacji fal podłużnych c_L – tabela 7.2. Różniły się również obliczone wartości modułu sprężystości Younga materiału – tabela 7.3.

Tabela 7.2. Prędkości propagacji fal podłużnych c_L [m/s] wyznaczona dla tworzywa próbek izolatora LWP w kierunku równoległym (||) oraz prostopadłym (\perp) do wysokości izolatora. Niepewność wykonanych pomiarów wynosiła ± 30 m/s.

Próbka	$c_{L }$	$c_{L\perp}$	$c_{T }$	$c_{T\perp}$
dolna	6120	5690	3610	3360
górna	6050	5660	3570	3340

Tabela 7.3. Wartości modułu sprężystości Younga E tworzywa próbek izolatora LWP, obliczone na podstawie pomiarów ultradźwiękowych (tabela 7.2). Błąd pomiaru nie przekraczał $\pm 3,1$ GPa. Gęstość tworzywa próbki dolnej wynosiła $\rho_d = 2,37 \pm 0,01$ g/cm³, natomiast górnej $\rho_g = 2,35 \pm 0,01$ g/cm³.

Próbka	Kierunek	E [GPa]
Dolna	równoległy	76
	prostopadły	66
Górna	równoległy	74
	prostopadły	64

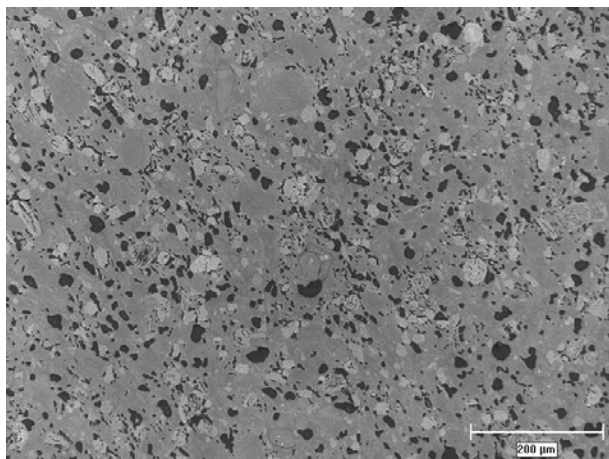
Różnice w parametrach tworzywa, mierzonych w obu kierunkach, są typowe dla izolatorów formowanych z mas plastycznych i są konsekwencją wykształconej wówczas anizotropii jednokierunkowej. Różnice we właściwościach tworzywa na

długości pnia są natomiast konsekwencją nieprawidłowości w technologii produkcji. Parametry akustyczne materiału, gęstość i moduł Younga były nieco wyższe niż w przypadku typowych porcelan kwarcowych [Ranachowski P. 1999; Pohl 2003]. Mogło to wynikać z innego składu surowej masy, z wysoką zawartością kwarcu.

Tłumienie fal ultradźwiękowych w tworzywie badanego izolatora, z przyczyn geometrycznych, wyznaczyć można było jedynie w kierunku równoległym do osi pnia. Wartości amplitudowego współczynnika tłumienia α , rejestrowane dla próbki górnej w pięciu różnych punktach, miały typowe wartości. Zawierały się one w zakresie $0,3 \div 0,5 \pm 0,15$ dB/cm (częstotliwość $f = 4,7$ MHz). Wielkość średnia równa była $0,4$ dB/cm. Nie stwierdzono zniekształceń sygnałów, które mogłyby być skutkiem obecności istotnych defektów strukturalnych. Odmiennie wyniki zarejestrowano w przypadku próbki dolnej. Obserwowane sygnały były często zniekształcone i towarzyszyły im liczne drobne odbicia, wynikające z obecności defektów struktury. Efekty takie powodują pęknięcia, rozwarstwienia, szczeliny oraz duże inkluzje gazowe. Wartości amplitudowego współczynnika tłumienia były poważnie zróżnicowane. W niektórych punktach na obwodzie wynosiły one $0,4 \div 0,5$ dB/cm. Częściej jednak rejestrowano wielkości w zakresie $0,8 \div 1,0$ dB/cm. W centralnej części dolnej próbki współczynnik tłumienia miał wartość około $0,9$ dB/cm. Z uwagi na zniekształcenia sygnałów, wykonanie pomiarów było często utrudnione i obciążone większym błędem.

Tworzywo porcelanowe obu próbek wykazywało obecność tzw. muszki – drobnych, ciemnych zabrudzeń masy. W trakcie odcinania mniejszej części od próbki górnej, rozpadła się ona na kilkanaście drobnych części. Dowodziło to niskiej wytrzymałości mechanicznej tworzywa izolatora. Wskazywał na to również charakter powierzchni fragmentów zniszczonej kształtki. Przełamy były z reguły płaskie i bardzo słabo pofałdowane.

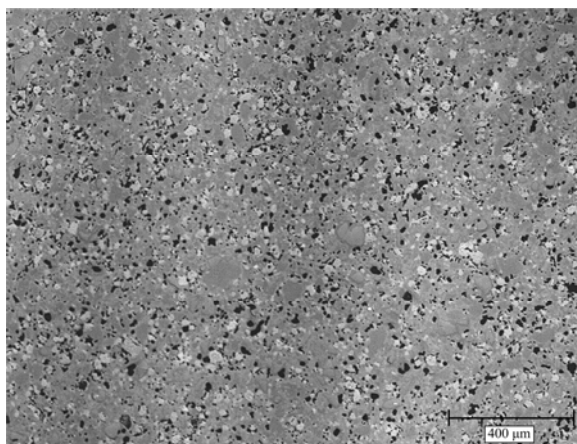
Stwierdzono, że rozłożenie faz w kloszach było zdecydowanie bardziej jednorodne niż w pniu, co sugeruje lepsze wypalenie materiału kloszy. Nie wykryto obecności defektów teksturalnych, silniej zaznaczonej anizotropii oraz dużych wtrąceń obcych ciał. Niemniej, jednorodność materiału była niedostateczna, przede wszystkim w skali pół-makro. Na rysunku 7.12 przedstawiono typowy obraz struktury tworzywa w obszarze pnia izolatora. Materiał pnia wykazywał znacznie silniej zaznaczone procesy degradacji starzeniowej oraz gorszą jednorodność w porównaniu do porcelany klosza – rysunek 7.13. Poważne różnice występowały pomiędzy materiałem próbki dolnej oraz górnej. Obserwacja obrazów mikroskopowych ujawniła obecność w dolnej próbce licznych pęknięć, które rozchodziły się pomiędzy ziarnami kwarcu oraz porami. W próbce górnej występowały one rzadko, podobnie jak makropory oraz duże szczeliny o przekroju rzędu nawet $150 \mu\text{m}$, ułożone w pionowej osi próbki dolnej – rysunek 7.14. Pomiedzy próbkami obserwowano również wyraźne różnice w zawartości poszczególnych faz – przede wszystkim kwarcu. W czerepie badanego izolatora nie stwierdzono obecności sfluczki.



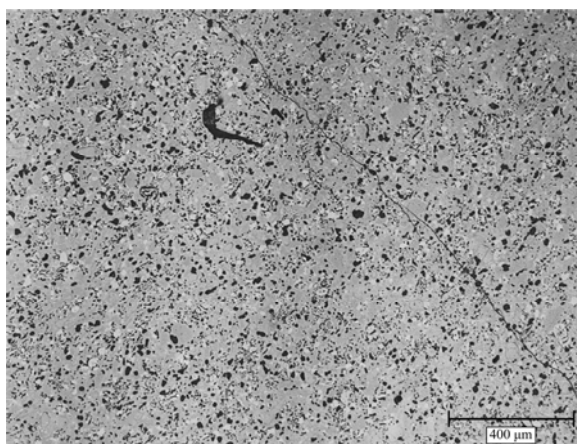
Rys. 7.12. Obraz struktury pnia próbki „górnej” izolatora LWP 6-30 z 1981 roku, w powiększeniu 100 razy. Widoczne jest silne spękanie pozostałych w czerepie jasnych ziarn kwarcu. Stanowi on przeszło 20% powierzchni zglądu, wykruszeniu uległo niecałe 10%. Drobne pory nie przekraczają 2%.

Kwarc stanowił główną fazę krystaliczną. W dolnej próbce stanowił on początkowo nawet do 41% (zwykle około 36%), z czego duża część uległa wykruszeniu – w granicach 12%. W materiale pnia próbki górnej zawartość kwarcu była wyraźnie niższa – do 32%, z czego wypadło około 10%. Podkreślić należy, że ilość wykruszeń fazy kwarcowej w obszarze kloszy nie przekraczała 7%, nawet jeśli jego początkowa ilość dochodziła aż do 39%. Ziarna miały najczęściej wydłużony kształt i niedużą wielkość – 90% z nich nie przekraczało 15 μm . W materiale górnej próbki stwierdzono jednak występowanie dużych zgrupowań ziarn kwarcu, osiągających wielkość rzędu 150 μm . Ziarna kwarcu w tworzywie pnia wykazywały silne spękanie wewnętrzne i były słabiej związane z matrycą niż w przypadku materiału kloszy. W strukturze kloszy, które nie przenosiły obciążeń eksploatacyjnych, ziarna kwarcu pozostawały w wyraźnie lepszym stanie. Dotyczyło to przede wszystkim pęknięć wewnętrznych – rysunek 7.13. Jak wspomniano, o połowę mniej ziarn uległo również wykruszeniu. Stwierdzono, że wypadały ze struktury przede wszystkim mniejsze ziarna, o wielkości kilku mikrometrów. Wykruszeniu ulegały też łatwiej ziarna, które sąsiadowały z fazą mulitową.

W dolnej próbce obserwowano liczne długie pęknięcia, które ulegały propagacji wzdłuż ziarn kwarcu (również wykruszonych) i porów – rysunek 7.14. W strukturze próbki dolnej częściej obecne były również większe ziarna lub ich skupiska, zawierające charakterystyczne „cećki” – mikropęknięcia o dużym zagęszczeniu. Wszystkie obserwowane efekty są skutkiem zaawansowanych procesów degradacji starzeniowej, której zasadniczym źródłem były silne naprężenia kwarcowe w strukturze porcelany. W przypadku pnia, zwłaszcza próbki górnej, ważny udział w procesie degradacji tworzywa miały również naprężenia eksploatacyjne.



Rys. 7.13. Obraz struktury klosza próbki „górnej” izolatora LWP 6-30 z 1981 roku, w powiększeniu 50 razy. Pozostałe w strukturze ziarna kwarcu stanowią przeszło 25%, ubytki po fazie kwarcowej zajmują około 5% powierzchni zglądu.



Rys. 7.14. Obraz struktury pnia próbki „dolnej” izolatora LWP 6-30 z 1981 roku, w powiększeniu 50 razy. Występuje długie pęknięcie oraz makro-szczelina, wydłużona w kierunku równoległym do osi izolatora. Około 1/3 ziarn kwarcu uległo wykruszeniu.

Zawartość fazy mulitowej w tworzywie pnia zmieniała się od 17 do 25% (średnio 18% w próbce dolnej i 21% w górnej), przy dosyć niejednorodnym rozłożeniu przestrzennym. W tworzywie kloszy mulit rozłożony był bardziej homogenicznie i stanowił również około 20% powierzchni. Faza mulitowa tworzyła najczęściej duże wydzielania o wielkości dochodzącej nawet do przeszło 100 μm . Stąd mulit widoczny był na zglądach w postaci charakterystycznych dużych „wysp”. W tworzywie kloszy wydzielania mulitu wykazywały dosyć jednorodne rozłożenie. Miały też korzystniejszą wielkość – najczęściej nie przekraczały 60 μm . Wydzielania muli-

tu znakomicie łączyły się z osnową szklistą, natomiast słabo powiązane były z ziarnami kwarcu. Ziarna te były szczególnie narażone na wykruszenie wówczas, gdy w dużym stopniu sąsiadowały z fazą mulitową.

Zawartość porów mieściła się w granicach 2 - 4% powierzchni zgładów. Inkluzje gazowe miały z zasady prawidłowy obły kształt i nie budzący zastrzeżeń rozkład wielkości. Z reguły nie przekraczały 5 μm , były zwykle równomiernie rozłożone w materiale i najczęściej sąsiadowały z fazami krystalicznymi. Stwierdzono jednak obecność makrodefektów w postaci dużych inkluzji gazowych o wydłużonym, nieregularnym kształcie. Występowały one głównie w próbce dolnej. Szczeliny, o średnicy nawet 150 μm , usytuowane były w kierunku równoległym do osi izolatora – rysunek 7.14. Brązowe wykwity, widoczne przy niektórych inkluzjach, sugerują iż mogły one powstać w wyniku wypalenia dużych wtrąceń organicznych (np. gumy z taśmociągu). Część dłuższych pęknięć, obserwowanych w dolnej próbce, miała początek na granicy porów. Być może wynikało to z faktu, że najczęściej sąsiadowały one z fazami krystalicznymi.

Faza szklista występowała w badanym izolatorze w zróżnicowanej ilości, około 38 ÷ 50%. Jednak uśredniona ilość osnowy w obu próbkach była zbliżona i wynosiła 42 – 45%. O ile szklista matryca była bardzo dobrze zespolona z wydzieleniami mulitu, o tyle obserwowano liczne drobne pęknięcia na granicy osnowy z ziarnami kwarcu. Jak wspomniano, w próbce dolnej obecne były długie nitkowate pęknięcia w matrycy, łączące z reguły ziarna kwarcu (wykruszone lub pozostałe) i pory. Wynikało to z ogólnie niskiej wytrzymałości mechanicznej osnowy szklistej oraz jej słabej odporności na propagację pęknięć. Zbyt duże wydzielenia mulitu, niejednorodnie rozłożone w obszarze pnia, nie stanowiły dostatecznego wzmocnienia struktury, która okazała się podatna na procesy degradacji.

Silne naprężenia kwarcowe, w połączeniu ze słabym powiązaniem ziarn z wydzieleniami mulitu, były zasadniczym źródłem zaawansowanych procesów starzeniowych w czerepie. Procesy degradacji w obszarze pnia izolatora pogłębione zostały w poważnym stopniu przez obciążenia eksploatacyjne. Świadczy o tym zły stan materiału pnia. Około 1/3 ziarn uległo wykruszeniu podczas przygotowywania zgładów, pozostałe wykazywały charakterystyczne silne spękanie wewnętrzne oraz w mniejszym stopniu pęknięcia obrzeżne – rysunki 7.12 i 7.14. Posunięta degradacja porcelany była przyczyną rozpadnięcia się górnej próbki w czasie przecinania.

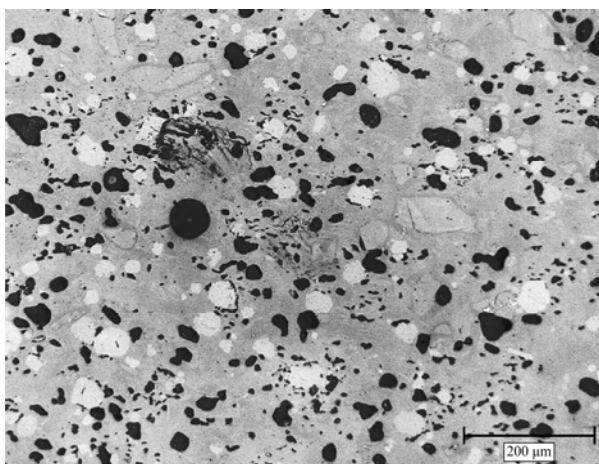
Jakkolwiek parametry ośrodka w próbce dolnej były nieco wyższe niż w przypadku górnej próbki, stwierdzono tam jednak występowanie istotnych wad. Dotyczyło to przede wszystkim obecności licznych pęknięć oraz makroszczelin w okutej części izolatora. W istotny sposób obniżały one i tak niską wytrzymałość mechaniczną tworzywa. Poważnie podwyższały również prawdopodobieństwo awarii. Pęknięcia w dolnych okutych częściach wsporczych izolatorów liniowych oraz stacyjnych izolatorów wsporczych obserwowane były często i stanowiły jedną z ważniejszych przyczyn awarii [Sjöborg 1986; Pohl 2003]. Wystąpiły ponadto

znaczne różnice w budowie strukturalnej i co za tym idzie w parametrach technicznych tworzywa różnych fragmentów izolatora. Przyczyną ich było niedostateczne ujednorodnienie masy.

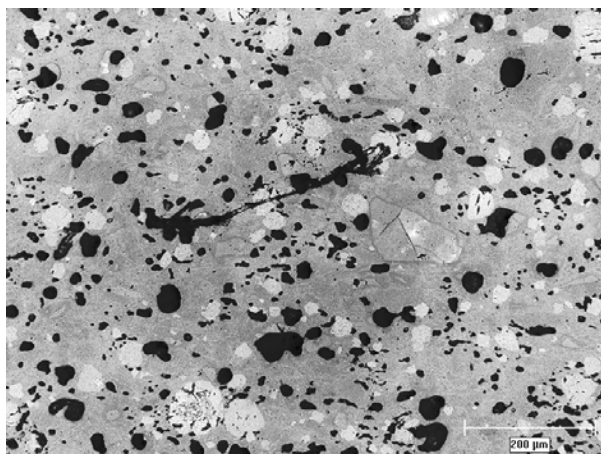
Zaawansowane procesy degradacji starzeniowej obserwowane były również w tworzywie pękniętego izolatora odciągowego nn produkcji krajowej z lat 1970-tych. Awarii uległ on po około 20-letnim okresie eksploatacji. Ze względu na uzyskanie do badań jedynie fragmentu izolatora, nie było możliwe ustalenie przyczyn awarii. W zestawie masy izolatora wykorzystano bardzo wysoką, blisko 15% zawartość stłuczki. Była ona widoczna w postaci białych, najczęściej spękanych fragmentów, o różnej wielkości i kształcie. Pozostała w strukturze stłuczka zajmowała około 9% powierzchni zglądów, przy średniej wielkości drobin poniżej 10 μm . Obserwowano jednak znaczną ilość fragmentów o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów i zwykle dosyć regularnym kształcie – rysunki 7.15 i 7.16. Ubytki po drobinach stłuczki stanowiły około 5%, co przekraczało 1/3 ich zawartości wyjściowej. Wykruszeniu uległa podobna ilość kwarcu. Tworzyła ona około 1/4 pierwotnej zawartości, szacowanej na 20%. Ziarna kwarcu posiadały najczęściej korzystną wielkość około 20 μm , lecz największe z nich osiągały nawet dziesięciokrotnie większą długość. Wykruszeniu ulegały przede wszystkim małe ziarna – poniżej 10 μm . Pozostałe w strukturze ziarna najczęściej wykazywały pęknięcia obrzeżne i wewnętrzne. Sporadycznie obserwowano duże ziarna zawierające wewnątrz całą sieć mikropęknięć i wykruszone fragmenty – rysunek 7.15. Pory, o prawidłowej najczęściej wielkości i kształcie, stanowiły ponad 3% powierzchni. Faza mulitowa składała się z wydzieleni o średniej wielkości około 20 μm , zajmujących poniżej 20% powierzchni zglądów. Większe z wydzieleni zawierały niekiedy wewnątrz pory. Ilość fazy szklistej przekraczała 45%, przy czym osnowa zawierała pęknięcia – rysunek 7.16. Nie były one jednak długie i liczne. Powstawanie i propagacja pęknięć ułatwiona była przez obecne w strukturze oraz wyseparowane z matrycy ziarna kwarcu i fragmenty stłuczki. Degradacja tworzywa po wieloletniej eksploatacji miała charakter, który można ocenić na zaawansowany podkrytyczny. Efekty starzeniowe obejmowały nie tylko słabo związaną z matrycą stłuczkę, ziarna kwarcu, o korzystnej jednak zazwyczaj wielkości, lecz i samą osnowę szklistą. Niemniej, rejestrowane w matrycy pęknięcia nie miały jeszcze krytycznego charakteru i nie było ich wiele. Zasadniczą przyczyną awarii z pewnością nie były zatem procesy starzeniowe. Najprawdopodobniej tworzywo zawierało defekt technologiczny o niewielkim jednak nasileniu, biorąc pod uwagę że pęknięcie nastąpiło po około 20 latach pracy.

Słabsze efekty starzeniowe obserwowano w porcelanie pękniętego niskonapięciowego izolatora liniowego, produkcji krajowej, z końca lat 1970-tych. Struktura tworzywa przedstawiona została na rysunku 7.17. Izolator uległ awarii po kilkunościeletniej eksploatacji, pod małym naprężeniem mechanicznym (praktycznie tylko ciężar i drgania przewodu nn). Przyczyną złamania była wada technologiczna w postaci dużego wtrącenia. Jak się wydaje, procesy starzeniowe nie miały istotniej-

szego wpływu na wystąpienie awarii, zaś widoczne pęknięcie mogło powstać w jej wyniku. Świadczyć o tym może liniowy i nie rozgałęziony charakter pęknięcia (rysunek 7.17).



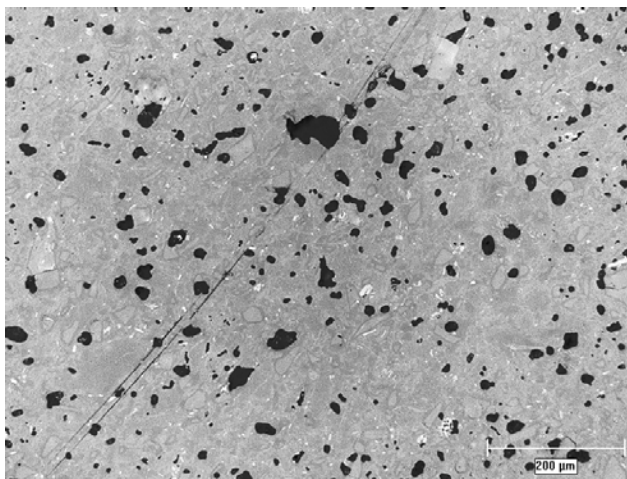
Rys. 7.15. Struktura pękniętego izolatora odciągowego nn z lat 1970-tych, w powiększeniu 100 razy. Widoczne na zglądach ciemne pola, pochodzące od wykruszonych drobin stłuczki, ziarn kwarcu oraz porów, stanowią aż około 13%. Uwagę zwracają wielkie ziarna kwarcu zawierające sieć mikropeęknięć oraz wykruszone fragmenty. Białe drobinny stłuczki zajmują około 9% powierzchni.



Rys. 7.16. Struktura pękniętego izolatora odciągowego nn z lat 1970-tych, w powiększeniu 100 razy. Widoczne jest jedno z nielicznych pęknięć przechodzących do osnowy szklistej. Spękanie wykazuje większość pozostałych w strukturze jasnych drobin stłuczki i ziarn kwarcu.

Stłuczka, widoczna w postaci białych drobin o średniej wielkości poniżej 10 μm , obejmowała 1,5% zglądów. Część fragmentów, zwłaszcza większych,

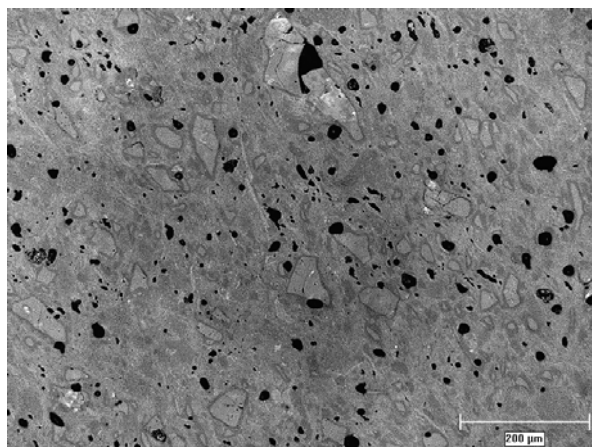
wykazywała spękania i odspojenia od matrycy. Wykruszeniu uległy drobiny zajmujące nie więcej niż 1% powierzchni. Obecne w strukturze ziarna kwarcu stanowiły około 25% zglądów i podobnie jak pozostałe fazy rozłożone były jednorodnie w matrycy. Niemniej, ubytki po wykruszonych ziarnach obejmowały średnio niemal 10% powierzchni. Pierwotną zawartość fazy kwarcowej oceniać można zatem na blisko 35%. Średnia wielkość obserwowanych ziarn wynosiła około 20 μm . Większą podatnością na wykruszenie odznaczały się małe ziarna, o wielkości kilku mikrometrów. Jednak zarówno między pozostałymi w strukturze, jak i wśród wykruszonych ziarn, znajdowały się duże płytkowe, o długości rzędu 100 μm . Rozkład wielkości ziarn był szeroki, wielomodalny i świadczył o obecności kilku frakcji w surowcu kwarcowym. Znaczną część stanowiły ziarna o płytkowej morfologii, odznaczające się odpornością na obtopienie przez stop szklisty. Wynikać stąd mogło wykruszenie blisko 30% fazy kwarcowej w czasie przygotowywania zglądów. Obrzędne pęknięcia pozostałych w strukturze ziarn spotykane były stosunkowo rzadko. Wewnętrzne pęknięcia i odkruszenia fragmentów obserwowano w przypadku dużych ziarn, zwłaszcza o płytkowej morfologii. Porowatość nie przekraczała 3%. Inkluzje gazowe miały obły kształt i wielkość najczęściej kilku mikrometrów. Prawidłową wielkość – średnio około 20 μm – i rozłożenie wykazywała również faza mulitowa. Obecna w postaci wydzieleń, stanowiła ona około 20% tworzywa. Poza odspojeniami niektórych ziarn kwarcu i drobin stłuczki, pęknięć o charakterze starzeniowym w szklistej osnowie tworzywa nie znaleziono. Matryca stanowiła niecałe 40% materiału.



Rys. 7.17. Struktura pękniętego izolatora liniowego nn z końca lat 1970-tych, w powiększeniu 100 razy. Prostoliniowe pęknięcia prawdopodobnie powstały w momencie awarii. Ubytki po wykruszonych ziarnach kwarcu stanowią niecałe 10%, natomiast po wykruszonej stłuczce – poniżej 1% zglądu. Drobne pory zajmują około 2% powierzchni. Tworzywo wykazuje dobrą jednorodność.

Umiarkowane efekty degradacji w materiale obejmowały zatem tylko fazę kwarcową oraz stłuczkę. Ta ostatnia występowała jednak w niedużej ilości i nie miała większego znaczenia, w przeciwieństwie do kwarcu, którego istotna część uległa wykruszeniu w trakcie przygotowywania zgładów. Wynika stąd duża liczba czarnych pól widocznych na obrazach mikroskopowych, podobnie jak w przypadku opisanego wcześniej tworzywa o wysokiej zawartości stłuczki.

Na rysunku 7.18 przedstawiono strukturę niskonapięciowego izolatora liniowego produkcji czechosłowackiej z lat 1970-tych. Element ten uległ zniszczeniu wskutek wyładowania, prawdopodobnie piorunowego, po kilkunastu latach eksploatacji. Uwagę zwraca wielkie ziarno kwarcu o długości aż 230 μm . Fragment jego uległ wykruszeniu, pozostała zaś część posiada duże pęknięcia. Faza kwarcowa, która pozostała w strukturze, stanowiła ponad 20%. Wykruszone ziarna oraz ich fragmenty zajmowały przeszło 6% powierzchni zgładów. Biorąc pod uwagę całkowity brak stłuczki oraz typową ilość mulitu, zawartość schudającego masę kwarcu uznać można za niewysoką. Wielkość ziarn kwarcu była bardzo zróżnicowana i posiadała wielomodalny rozkład. Mimo licznej obecności ziarn przekraczających 100 μm , przeważała drobniejsza frakcja i średnia wielkość ziarn kwarcu wynosiła około 30 μm . Relikty kwarcowe były zatem nieco większe niż zazwyczaj w porcelanie rodzaju C 110. Mimo tego, ich zespolenie z matrycą uznać należy za dosyć dobre. Tym bardziej, że tylko nieliczne z ziarn wykazywały płytkową morfologię. Być może więcej z nich uległo wykruszeniu. Procesy degradacji ograniczone były do fazy kwarcowej i obejmowały głównie spękania wewnętrzne ziarn oraz wyseparowanie i wykruszenie blisko 1/4 z nich z osnowy.



Rys. 7.18. Struktura pękniętego izolatora liniowego nn produkcji czechosłowackiej z lat 1970-tych, w powiększeniu 100 razy. Widoczne jest wielkie ziarno kwarcu (około 230 μm), zawierające pęknięcia oraz wykruszony fragment. Ubytki po ziarnach kwarcu zajmują ponad 6% powierzchni zgładu, przeszło 20% stanowią pozostałe ziarna. Bardzo drobne pory obejmują około 1%. W strukturze czerepu nie występuje stłuczka.

Nasilenie efektów degradacji ocenić więc można w tworzywie na dosyć niskie i odpowiadające etapowi wstępnemu. Wydzielenia mulitu, o wydłużonym zwykle kształcie zajmowały około 20% i miały średnią wielkość poniżej 25 μm . Pory były z reguły bardzo drobne – poniżej 3 μm i obejmowały około 1% tworzywa. Pęknięcia ziarn kwarcu rzadko przechodziły do matrycy, której zawartość była wysoka i sięgała 55%. Mimo znacznej wielkości ziarn kwarcu materiał wykazywał ogólnie dobrą odporność na procesy starzeniowe. Niewątpliwie miała na to wpływ duża ilość fazy szklistej. Duże znaczenie miała również dobra jednorodność tworzywa. Można też przypuszczać, że naprężenia eksploatacyjne izolatora na linii były niskie. Widoczny na zglądach efekt anizotropii jednokierunkowej nie miał istotniejszego wpływu na długotrwałą wytrzymałość materiału.

Szczegółowym badaniom poddane zostało tworzywo dużego wsporczo-osłonowego izolatora produkcji zagranicznej z 1980 roku. Element zdjęty został po ponad 25-letnim okresie eksploatacji na wyłączniku 400 kV i oddany do badań w celu określenia rodzaju tworzywa oraz zakresu degradacji jego struktury. Zupełnie gładki i nie pofałdowany charakter uzyskanych przełamów świadczył o niskiej wytrzymałości mechanicznej oraz o zaawansowanych procesach starzeniowych, co potwierdziły wyniki badań [Rejmund i inni 2007].

Na wyciętym fragmencie pnia izolatora wykonane zostały pomiary ultradźwiękowe. Ze względów geometrycznych, miarodajne wyniki uzyskano jednak tylko dla kierunku prostopadłego do osi wzłużnej. Prędkość propagacji fal podłużnych c_L , dla różnych miejsc pomiaru, mieściła się w granicach 5730 ÷ 5810 m/s. Uśredniona dla pięciu pomiarów wartość równa była $c_L = 5790 \pm 40$ m/s. Średnia prędkość fal poprzecznych wynosiła $c_T = 3420 \pm 30$ m/s. Dysponując wyznaczoną gęstością tworzywa $\rho = 2,38 \pm 0,02$ g/cm³, możliwe było obliczenie wartości modułu sprężystości Younga. Jego uśredniona wartość równa była $E = 69 \pm 3,3$ GPa. Powyższe parametry były zatem nieco wyższe niż zazwyczaj rejestrowane dla tworzywa kwarcowego, zwłaszcza w kierunku prostopadłym do osi pnia izolatora, o dużych przy tym gabarytach. Tłumienie fal ultradźwiękowych w badanym tworzywie wykazywało duży rozrzut dla poszczególnych punktów pomiarowych. Ponadto, z uwagi na zniekształcenia sygnałów, pomiary były utrudnione i obciążone znacznym błędem. Obecność dodatkowych sygnałów oraz obserwowana deformacja ich kształtów, wskazywała na obecność pęknięć w strukturze materiału. Wartości amplitudowego współczynnika tłumienia α , mierzone przy częstotliwości fal podłużnych $f = 4,7$ MHz, zawierały się w szerokim zakresie od 0,9 do 2,1 dB/cm. Najniższa wielkość, zarejestrowana w miejscu, w którym materiał nie zawierał żadnych pęknięć, wynosiła $\alpha = 0,7 \pm 0,15$ dB/cm.

Budowa fazowa tworzywa była nieco nietypowa. Obejmowała ona w obszarze pnia poniżej 30% kwarcu, około 19% mulitu, przeszło 40% osnowy szklistej i w granicach 1% porów. Uwagę zwracał dosyć wysoki udział stłuczki, której ilość przekraczała pierwotnie 8%. Ziarna kwarcu były najczęściej duże, ich średnia wiel-

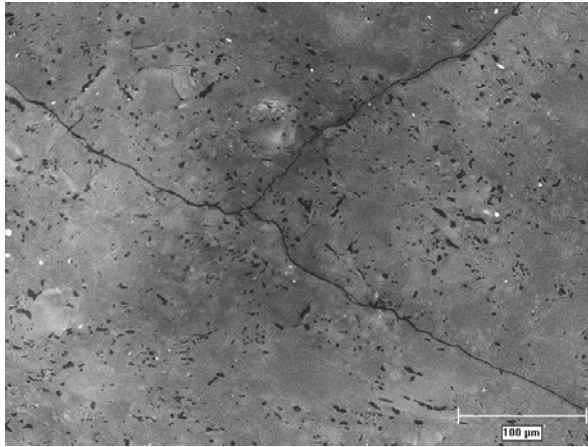
kość wynosiła około 40 μm . Jednak wykruszenia fazy kwarcowej były nieznaczne i nie przekraczały 1% powierzchni. Dobrze świadczy to o powiązaniu ziarn ze szklistą matrycą. Podkreślić przy tym należy, że prawie nie występowały małe ziarna kwarcu (poniżej 10 μm), które łatwo ulegają wykruszeniu. Jednorodność rozłożenia fazy kwarcowej była niska i relikty silnie różniły się kształtem i wielkością. W obszarze kloszy, gdzie tworzywo było w lepszym stopniu dopalone, zawartość kwarcu wynosiła około 20%, przy znikomej ilości wykruszeń. Więcej ziarn uległo bowiem rozpuszczeniu w stopie skaleniowym, a pozostałe zostały lepiej obtopione. Rozkład wielkości ziarn był węższy niż w przypadku pnia i wartość średnia wynosiła niecałe 30 μm .

Wydzielenia mulitu miały zróżnicowaną wielkość – średnio około 70 μm i były niejednorodnie rozłożone, zwłaszcza w obszarze pnia izolatora. Tam też ich ilość nie przekraczała 20%, podczas gdy w kloszach mulit stanowił około 25%, przy znacznie wyższej jednorodności rozłożenia. Dowodzi to dużej różnicy w stopniu dopalenia materiału pnia oraz kloszy. Zespolecie mulitu z osnową było bardzo dobre. Nietypowa była zawartość stłuczki. Drobinę które pozostały w czerepie stanowiły średnio tylko 1,2%, natomiast obszary po wykruszonych fragmentach przedstawiały najczęściej aż 7% powierzchni zglądów. Przeszło 90% fragmentów stłuczki (pozostajej i wykruszonej) wykazywało wielkość w zakresie 0,2 ÷ 9,8 μm (średnio 5,9 μm). Pozostałe kilka procent stanowił niedostatecznie zmielony materiał o wielkości sięgającej nawet 80 μm . Porowatość tworzywa nie przekraczała 1%. Poza nielicznymi dużymi inkluzjami wewnątrz wydzielen mulitu, pory z reguły nie były większe niż 5 μm i były równomiernie rozłożone w czerepie.

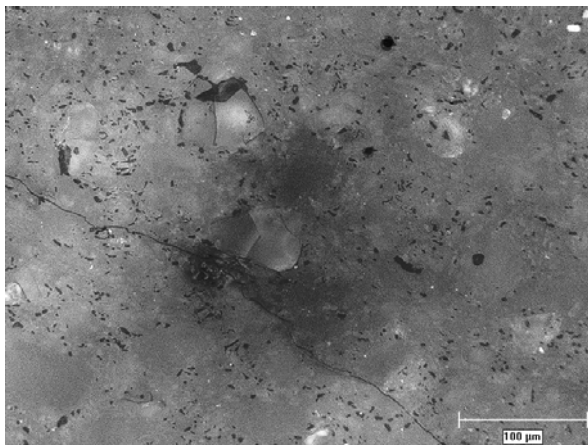
Czynnikiem, który w istotny sposób obniżał wytrzymałość mechaniczną badanej porcelany, była nadmierna zawartość stłuczki oraz stosunkowo liczne wtrącenia (charakterystyczna muszka). Ponadto jednorodność porcelany w skali mikro była niska i również niedostateczna w skali pół-makro. Zbyt duże były wydzielenia mulitu, a cała faza rozłożona niejednorodnie. Wbrew oczekiwaniom, relikty kwarcowe w zdecydowanej większości były dobrze zespolone z osnową i wykazywały niedużą ilość spękań obrzeżnych i wewnętrznych. Mniejsze ziarna o wielkości 10 ÷ 30 μm rzadko zawierały jakiegokolwiek pęknięcia.

Podczas wieloletniej eksploatacji izolator poddany był naprężeniom mechanicznym o złożonym charakterze. Było to działające skośnie duże obciążenie przez wyłącznik, ciśnienie robocze równe 2,6 MPa oraz drgania. W wyniku tego, w strukturze materiału powstały długie, często rozgałęzione pęknięcia – rysunek 7.19. Na rysunku 7.20 widoczne jest pęknięcie biegnące poprzez obszar zabrudzenia masy wtrąceniem organicznym oraz duże popękane ziarna kwarcu. Pęknięcia, o długości rzędu kilkuset mikrometrów, tak dalece osłabiły tworzywo, że kruszyło się ono podczas cięcia piłą w celu pobrania próbek. Charakter pęknięć odpowiada krytycznej degradacji wytrzymałości tworzywa. Jego dalsza eksploatacja groziła awarią. Tym bardziej, że w okresie kilku lat poprzedzających podjęte badania, uszkodzeniu ule-

gły trzy analogiczne elementy, po około 25-letnim okresie pracy. Wykorzystanie porcelany rodzaju C 110 do produkcji tak odpowiedzialnych elementów jak izolatory wsporczo-osłonowe NN należy jednoznacznie uznać za niewłaściwe.



Rys. 7.19. Duże, rozgałęzione pęknięcie w strukturze wsporczo-osłonowego izolatora produkcji zagranicznej z 1980-tego roku, w powiększeniu 200 razy. Z pierwotnej zawartości stłuczki, przekraczającej 8%, około 7% uległo wykruszeniu. Ubytki po fazie kwarcowej stanowią zaledwie 1% powierzchni. Podobna jest zawartość drobnych porów.



Rys. 7.20. Pęknięcie w strukturze wsporczo – osłonowego izolatora produkcji zagranicznej z 1980-tego roku, w powiększeniu 200 razy. Widoczne jest zabrudzenie masy wtrąceniem organicznym oraz duże ziarna kwarcu ze spękaniem wewnętrznymi, obrzeżnymi i wykruszonymi fragmentami.

Opisane w tym rozdziale badania wykonane zostały na tworzywie rodzaju C 110, pochodzącym z różnych izolatorów produkcji krajowej i zagranicznej. Materiał wykazywał duże zróżnicowanie w zakresie składu surowcowego – i w konsekwencji – w budowie strukturalnej. Zawartość kwarcu zmieniała się od około 20 do

nawet 41%. Słuczka występowała w ilości $0 \div 15\%$. Również zawartość osnowy szklistej różniła się znacząco – od niecałych 40 do przeszło 55%. Przy niskiej zawartości i wielkości porów, stałą ilością odznaczała się faza mulitowa, stanowiąc około 20% badanych materiałów. Muli, obecny w postaci wydzielen, wykazywał z zasady bardzo dobre powiązanie ze szklistą osnową. Dlatego może być uważany za szczególnie istotny składnik, tworzący podstawowe i w praktyce jedyne wzmocnienie strukturalne czerepu. Jego efektywność była jednak mocno ograniczona wskutek niskiego rozproszenia. Igłowe kryształy mulitu występowały bowiem niemal wyłącznie w postaci wydzielen, zwykle o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów i przy zróżnicowanej jednorodności rozłożenia. Na tym tle pozytywnie wyróżnia się obecnie produkowana krajowa porcelana, która badana była metodą mechanoakustyczną. Dostyc gęsto i jednorodnie rozłożone, nieduże wydzielenia mulitu były skutecznym wzmocnieniem strukturalnym czerepu. Szczegółowe badania próbek, obciążanych do różnych wartości naprężeń, potwierdziły to jednoznacznie. Podobnie jak nadspodziewanie wysoka wytrzymałość mechaniczna na ściskanie.

Badane tworzywa kwarcowe najczęściej odznaczały się słabą jednorodnością w skali mikro oraz zróżnicowaną w skali pół-makro, a nawet makro. Dotyczyło to zwłaszcza fazy kwarcowej. Podkreślić należy z reguły lepszą homogeniczność tworzywa w obszarze kloszy. Było ono lepiej wypalone, a ziarna kwarcu i nawet drobiny słuczki były silniej zespolone z fazą szklistą. Miało to wpływ na podatność na procesy starzeniowe. Zestarzenie materiału pnia było z zasady znacznie wyższe niż w przypadku kloszy. Tym bardziej, że jak stwierdzono, duży wpływ na postęp degradacji strukturalnej tworzywa mają naprężenia eksploatacyjne.

Badania dowodzą, że zasadniczym źródłem procesów starzeniowych są wewnętrzne naprężenia mechaniczne w mikroobszarach. Obejmują one przede wszystkim warstwę graniczną ziarn kwarcu. Rolę swoistych ośrodków koncentracji naprężeń mogą również odgrywać duże pory, które jednak występują incydentalnie. Ilość pęknięć w tworzywie zazwyczaj rośnie, gdy w jego strukturze występują duże ziarna kwarcu. Badania mechanoakustyczne wykazały, że szczególnie szkodliwie działają skupiska dużych ziarn, tworzące – w miarę postępu procesów degradacji – centra poluzowanej struktury. Są one źródłem dużych pęknięć przechodzących do matrycy. Pęknięcia te, o podkrytycznym charakterze, mogą się z czasem rozwijać i łączyć, powodując degradację struktury o krytycznym już natężeniu. Zatem zgrupowania dużych ziarn kwarcu, tworzące w wyniku procesów starzeniowych centra spękań, mogą stanowić jeden z najistotniejszych czynników limitujących długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzywa porcelanowego.

Szkodliwie działają również ziarna kwarcu o płytkowej morfologii. Są one odporne na działanie stopu skaleniewego. Obtopieniu ulegają praktycznie tylko na krawędziach i w efekcie są słabo związane ze szklistą osnową. Ponadto wykazują tendencję do pęknięcia wzdłuż płaszczyzn łupliwości (rysunek 9.26 w rozdziale 9). Jakkolwiek łatwiej pękają wewnątrz duże ziarna kwarcu i pęknięcia z nich mogą przechodzić do osnowy, słabiej związane są z matrycą małe relikty – o wielkości

kilku mikrometrów. One najczęściej ulegają wykruszeniu i stanowią czynnik oddziałujący zdecydowanie niekorzystnie na zwartość i wytrzymałość mechaniczną tworzywa. W odróżnieniu od tworzyw wysokoglinowych, w reliktach kwarcowych obserwowano więcej pęknięć wewnętrznych niż obrzeżnych. W przypadku porcelan wysokoglinowych kwarc jednak nie jest surowcem, a jego relikty pochodzą jedynie ze skaleni i minerałów ilastych. Wysoka zawartość osnowy szklistej, w powiązaniu z bardziej jednorodnym rozłożeniem przestrzennym ziarn, sprzyja lepszemu powiązaniu kwarcu z matrycą. Obserwuje się wówczas zdecydowanie niższą liczbę reliktyw, które ulegają wyseparowaniu z czerepu i wykruszeniu w czasie przygotowania zglądu. Kwarc można uznać za fazę stanowiącą wzmocnienie strukturalne tworzywa krzemionkowego tylko wówczas, gdy ziarna mają regularny kształt, optymalną wielkość – w granicach $20 \div 30 \mu\text{m}$, są równomiernie rozłożone w czerepie i wysoka jest zawartość szklistej osnowy – co najmniej 50%. Wiąże się to z ograniczeniem do minimum zawartości stłuczki w surowej masie. Ziarna o płytkowej morfologii, niezależnie od wielkości, powodują osłabienie tworzywa. Stwierdzono ponadto, że łatwiej wypadają te ziarna kwarcu, które sąsiadują z wydzieleniami mulitu.

Drobiny stłuczki prawie w ogóle nie ulegają obtopieniu w czasie procesu wypalania. W konsekwencji bardzo słabo łączą się ze szklistą matrycą. Niezależnie od tego posiadają niekiedy wewnętrzne pęknięcia. Mimo, iż jest to obok kwarcu składnik istotny technologicznie, skutecznie schudzający masę w stanie surowym – działa wybitnie niekorzystnie na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną czerepu. Drobiny stłuczki działają w strukturze jak pustki, co gorsza o bardzo zróżnicowanej wielkości i posiadające w odróżnieniu od porów nieregularny kształt. Stąd też mogą inicjować rozwój pęknięć w matrycy i ułatwiają ich propagację. Ponadto, rosnący udział stłuczki wiąże się z obniżaniem procentowej ilości osnowy szklistej i pogorszeniem powiązania fazy kwarcowej w czerepie. W obecnie produkowanych elektrotechnicznych tworzywach krzemionkowych, stłuczka najczęściej nie znajduje zastosowania i nie występuje w surowcowym składzie masy. Czynnikiem, który zapewnia dostateczną wytrzymałość kształtkom w stanie surowym, jest kwarc. Obecność drobin stłuczki w czerepie wynika z wykorzystania młyników i wyściółki młynów, które wykonane są z porcelany. Zatem, aby do minimum ograniczyć ilość niekorzystnej stłuczki w masie, do produkcji tych elementów powinna być wykorzystywana porcelana wysokoglinowa rodzaju C 130, odznaczająca się najwyższą twardością.

Na szczególne podkreślenie zasługuje wysoki wpływ jednorodności rozłożenia faz krystalicznych w szklistej matrycy, zarówno w skali makro, pół-makro, jak i mikro. Choć zwłaszcza w tym ostatnim przypadku jest to trudne do realizacji w praktyce. Czynnikiem jednorodności w bardzo poważnym stopniu warunkuje zarówno krótkotrwałą wytrzymałość tworzywa, jak i jego odporność na procesy starzeniowe (rozdział 3). Materiał o jednorodnej, zwartej strukturze, z niewielką ilością wykruszonych ziarn kwarcu i z niską zawartością stłuczki, wykazuje z reguły znacznie słabsze efekty działania zarówno naprężeń wewnętrznych w czerepie, jak

i obciążeń eksploatacyjnych. Najmocniejsza z próbek badanych metodą mechanoakustyczną, swą relatywnie bardzo wysoką wytrzymałość (469 MPa), około 100 MPa wyższą od pozostałych kształtek, zawdzięczała dobrej jednorodności tworzywa, zwłaszcza w skali pół-makro. Wynikało stąd najbardziej korzystne rozłożenie fazy mulitowej, w postaci wydzielen o niewielkich rozmiarach. Skupiska większych ziarn kwarcu, które tworzą centra poluzowanej struktury, występowały bardzo rzadko. Jak się wydaje, osiągnięcie wyraźnie lepszych parametrów, byłoby w przypadku tworzywa rodzaju C 110 bardzo trudne.

Osnowa porcelany krzemionkowej ma niewysoką wytrzymałość i wewnętrzne oraz obrzeżne spękania ziarn kwarcu mogą przechodzić w głąb czerepu, zwłaszcza w przypadku działania zewnętrznych obciążeń eksploatacyjnych. Jedynym istotnym wzmocnieniem matrycy są wydzielenia mulitu. Działają one tym skuteczniej im są mniejsze, bardziej gęsto i jednorodnie rozłożone w czerepie. Brak efektywnego dyspersyjnego wzmocnienia osnowy powoduje, że mikropeknięcia mogą się dosyć szybko rozszerzać. Szczególnie pomiędzy licznymi obecnymi w osnowie i źle z nią związanymi lub wręcz oddzielonymi drobinami stłuczki i ziarnami kwarcu – rysunek 7.16. W miarę postępu procesów starzeniowych, peknięcia w matrycy rosną, osiągając podkrytyczne i wreszcie krytyczne rozmiary – rysunki 7.11, 7.19 i 7.20. Stanowią one końcowy i najbardziej niebezpieczny efekt degradacji struktury. Ich kształt oraz występowanie rozgałęzień dowodzą niewysokiej wytrzymałości mechanicznej osnowy. O obecności peknięć i niskiej odporności na dalszy ich wzrost świadczy również płaski, słabo pofałdowany charakter przełamów, zwłaszcza zestarczonych tworzyw izolatorów.

Dodatkowy problem stanowią obserwowane często nieprawidłowości technologiczne, które powodują powstawanie wad, niezadawalająca jednorodność materiału oraz zabrudzenie masy, w tym widoczna gołym okiem muszka. Dodać też należy, że stosowana jeszcze w latach 1990-tych technologia nie zapewniała dobrej jednorodności tworzywa w obrębie całego, zwłaszcza większego obiektu oraz pełnej powtarzalności parametrów porcelany kolejnych izolatorów. Badania potwierdzają około 20-letnią trwałość eksploatacyjną izolatorów z tworzywa rodzaju C 110, które pracują pod znacznym obciążeniem mechanicznym. W przypadku jednak materiału o strukturze mniej podatnej na procesy starzeniowe i niższych obciążeniach eksploatacyjnych, okres pracy może się znacznie wydłużyć. Powyższe rozważania dotyczą oczywiście tylko obiektów, które nie zawierają wad technologicznych. Te bowiem są źródłem dużych naprężeń wewnętrznych, a w konsekwencji peknięć lub rozwarstwień i stanowią zasadniczą przyczynę samoistnych awarii izolatorów.

8. Badania procesów starzeniowych w porcelanie krystobalitowej rodzaju C 112

Tworzywo krystobalitowe rodzaju C 112, zbliżone składem surowcowym do tradycyjnej porcelany kwarcowej (C 110), odznacza się większą zawartością wolnej krzemionki. W przeważającej części wprowadzana jest ona do masy w formie drobnych ziarn krystobalitu. Najczęściej jest on uzyskiwany w wyniku spiekania (kalcytacji) bardzo drobno zmielonego kwarcu, z dodatkiem środków katalizujących powstawanie krystobalitu, jak fosforan boru (BPO_4) [Szymański 1997]. Krystobalit można też wprowadzić do masy w postaci składnika minerałów ilastych, np. japońskich kaolinów liparytowych. Tworzywo rodzaju C 112 produkowane było w Japonii oraz NRD. W materiale tym, wolna krzemionka występuje w postaci drobnych ziarn krystobalitu, o wielkości najczęściej kilkunastu mikrometrów. Dlatego też, przy podobnej sumarycznej zawartości krystalicznej fazy SiO_2 , jest ich zwykle o wiele więcej niż ziarn kwarcu w tworzywie rodzaju C 110. Są również gęsto i jednorodnie rozmieszczone w czerepie, stanowiąc skuteczne dyspersyjne wzmocnienie materiału. Powoduje to około 50% wzrost doraźnej wytrzymałości mechanicznej w porównaniu do porcelany kwarcowej [Kordek 1992; Kordek i inni 1998]. Efekt ten tłumaczy się nie tylko zastąpieniem kwarcu, o zróżnicowanej wielkości, przez drobne ziarna krystobalitu. Jak wspomniano (rozdziały 3.6 i 7) relikty kwarcowe stanowią źródło naprężeń wewnętrznych w mikroobszarach. Znaczna różnica współczynnika rozszerzalności termicznej krystobalitu i szkła ($10,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ wobec $3,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, tabela 3.2) powoduje, że kryształy tej fazy również mogą stanowić źródło lokalnych naprężeń i w konsekwencji – mikropęknięć. Jednak przejście fazowe krystobalitu odmiany α w β zachodzi w niższej temperaturze 225 - 250°C, w porównaniu do kwarcu - 573°C. W związku z tym, naprężenia wewnętrzne, które tworzą się w czasie procesu studzenia wypalanej masy, są niższe [Carty i Senapati 1998]. Potwierdziły to doświadczenia eksploatacyjne. Krystobalitowa porcelana produkcji japońskiej (firma NGK) znana jest z wysokiej trwałości i niezawodności. Mimo, iż tworzywo to produkowane było z zawierających krystobalit japońskich kaolinów liparytowych, jego struktura zbliżona była do porcelany wschodnioniemieckiej. Jak wspomniano, liczne prace wskazują, że obłe ziarna kwarcu, a tym bardziej krystobalitu – o wielkości około $10 \div 30 \mu m$ – skutecznie wzmacniają tworzywo krzemion-

kowe i nie wykazują podwyższonej tendencji do pęknięcia lub wyseparowania z matrycy [Mattyasovsky-Zsolnay 1957; Winterling 1961; Cyranowicz 1962; Warsaw i Seider 1967; Schüller 1979; Stathis i inni 2004].

Tańsza porcelana krystalitowa niewiele ustępuje parametrami mechanicznymi i elektrycznymi tworzywu wysokoglinowemu rodzaju C 120. Proces jej wytwarzania jest jednak trudny, zwłaszcza w zakresie rozdrabniania surowca krzemionkowego oraz wypalania. Jak zawsze, przy produkcji odpowiedzialnych wyrobów elektrotechnicznych, konieczne jest zachowanie ścisłego reżimu, wysokiej czystości technologicznej oraz użycie dobrze działających urządzeń na każdym etapie procesu wytwarzania.

Do końca lat 1980-tych, wybór producenta i dostawcy izolatorów dla krajowych linii elektroenergetycznych nie wynikał w pełni ze względów technicznych i ekonomicznych. Wobec niewystarczającego potencjału wytwórczego polskich fabryk, konieczny był import izolatorów. Głównym zagranicznym dostawcą, na zasadzie decyzji politycznej, pozbawionej rzeczowej analizy kosztów i w imię źle pojętych oszczędności, pozostawała NRD. Zakłady KWH-EKW Sonneberg, w ramach narzuconej w RWPG specjalizacji produkcji, stały się generalnym dostawcą izolatorów liniowych dla polskiej energetyki. W tej sytuacji, od końca lat 1960-tych, krajowa izolacja wysokonapięciowa zdominowana została przez wschodniemieckie izolatory długopniowe typu: VKLF 75/16 i VKLS 75/21 z lat 1966 - 69; LF 75/16 i LS 75/21 wytwarzane od 1970 roku oraz LF 75/16/105 i LS 75/21/105 produkowane od 1980 roku. Izolatory te stosowane były jako podstawowe w sieciach 110 i 220 kV, na obszarach przemysłowych, zaliczanych do II i III strefy zabrudzeniowej [Pohl 1995; Czaplak 1987; Kordek i inni 1998].

Jakkolwiek przewidywany był co najmniej 30-letni okres pracy niemieckich izolatorów, pierwsze symptomy ich zawodności zarejestrowano już w kilka lat po zainstalowaniu. Gdy w latach 1970-tych ilość awarii zaczęła gwałtownie rosnać, podjęto decyzję o reklamacji u producenta. Nie przyniosło to jednak zdecydowanej poprawy. Jak przypuszczano, wynikało to z niewłaściwej koncepcji materiałowej, którą realizowano w niemieckiej fabryce [Pohl 1995; Kordek i inni 1998]. Izolatory produkowano tam bowiem wykorzystując porcelanę krystalitową rodzaju C 112.

Duża liczba awarii w pierwszej połowie lat 1980-tych, spowodowała zlecenie szeregu ekspertyz, mających na celu ustalenie przyczyn samoistnych zerwań izolatorów, głównie wschodniemieckiej produkcji. Szczególnie wysoki udział w awariach miały obiekty typu VKLF 75/16 z lat 1966 - 69, a zwłaszcza z 1967 roku. Gdy awaryjność izolatorów na niektórych liniach, szczególnie 220 kV, przybrała katastrofalne rozmiary – wskaźnik uszkodzeń przekroczył $70 \cdot 10^{-5}$ – problem ten stał się przedmiotem wnikliwych badań [Czaplak 1984]. W czasie wyjątkowo surowej zimy 1986/87, na krajowych liniach uszkodzeniu uległo około 180 izolatorów długopniowych, z czego ponad 100 stanowiły obiekty produkcji NRD. Analiza danych, z wykonanych wówczas badań, potwierdziła wyniki wcześniejszych ekspertyz [Bertrand i inni 1982]. Ujawniły one obecność licznych wad technologicznych w izolatorach

VKLF 75/16 z 1967 roku i były podstawą wniosku o całkowite przeizolowanie zagrożonych dalszymi awariami linii WN. Przyczyną większości zerwań okazały się wtrącenia obcych ciał. W pozostałych zniszczonych izolatorach znaleziono defekty tekstury. Powodowały one silne naprężenia wewnętrzne w czerepie i w konsekwencji powstanie rozwarstwień i spękań w obszarze pnia. Część z tych wad miała charakter skrętu masy. Zwrócono też uwagę na lokalne zaburzenia w rozkładzie faz oraz wadliwe rozłożenie porów w strukturze niektórych izolatorów. Badania dużej części niemieckich izolatorów, zniszczonych w czasie wspomnianej ostrej zimy, ujawniły ponadto niestaranny – nie centryczny montaż okuć w stosunku do osi pnia. W niektórych obiektach, stwierdzono niedopuszczalną porowatość otwartą (0,3 - 0,5%), związaną z tym nasiąkliwość fuksynową i wodną (około 0,2%) oraz rezystywność skrośną materiału o rząd wielkości niższą od wymaganej. Po niecałych 20 latach eksploatacji, średnia wytrzymałość na rozciąganie, z wyjściowej wartości około 120 kN, spadła do 89 kN. Niemniej, badania nowszych izolatorów – z lat 1980-tych – wykazały ich w pełni zadawalającą doraźną wytrzymałość mechaniczną, z zasady przekraczającą 100 kN [Czaplak 1987].

Jakkolwiek wyniki przeprowadzonych badań nie wskazywały na to jednoznacznie, uznano, że istotną przyczyną awarii jest przyspieszona degradacja starzeniowa tworzywa krystalicznego, wynikająca z silnych naprężeń na granicach ziarn krystalitu (lub kwarcu) i osnowy szklistej porcelany. Bardziej wnikliwa analiza wykonanych wówczas badań, zwłaszcza strukturalnych [Bertrand i inni 1982; Ranachowski J. i Hermanski 1972], nie potwierdza jednak podwyższonej podatności tworzywa na procesy starzeniowe. Poza obszarami defektów technologicznych, porcelana krystalitowa wykazywała jednorodną drobnoziarnistą strukturę, z dobrym zespoleniem ziarn i wydzieleń faz krystalicznych z osnową szklistą. Zniszczenie izolatora zawsze było następstwem poważnych wad produkcyjnych, zanieczyszczeń, które dostały się do masy porcelanowej oraz niestarannej kontroli jakości.

Prace przeprowadzone w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w latach 1980-tych wykazały, że w porównaniu do tworzywa izolatorów krajowych (ZPE ZAPEL) oraz importowanych z RFN (RWI) i Danii (Norden), porcelana krystalitowa wykazuje wyraźnie niższą doraźną oraz długotrwałą wytrzymałość mechaniczną [Bertrand i inni 1984-1987]. Wynik ten nie jest jednak zaskakujący, gdyż materiał wschodniemieckich izolatorów porównywany był z nowocześniejszym tworzywem wysokoglinowym rodzaju C 120 lub nawet jeszcze mocniejszym, jak w przypadku mulitowo-spinelowej porcelany firmy Norden [Ranachowski P. i inni 2006 Przegląd Elektrotechniczny]. Bardziej niepokojący był natomiast znaczny rozrzut uzyskiwanych parametrów, wskazujący na nie w pełni powtarzalny proces produkcji izolatorów.

W 2004 roku przeprowadzono ultradźwiękowe badania dwóch izolatorów VKLF 75/16 z 1967 roku, które pracowały przez około 35 lat, w łańcuchu odciągowym linii 110 kV. Pomiary przeprowadzone w poprzecznej osi ich pnia dowiodły, że jakkolwiek prędkości propagacji fal wykazują umiarkowany rozrzut, to jednocześnie

wskazują na niskie parametry tworzywa. Prędkość fal podłużnych c_L pozostawała w zakresie 5390 – 5530 m/s (średnio 5450 ± 40 m/s). Wyznaczony na tej podstawie moduł sprężystości tworzywa wynosił $E = 60 \pm 3,0$ GPa, przy gęstości materiału $\rho = 2,34 \pm 0,01$ g/cm³. Podwyższone i zróżnicowane tłumienie świadczyło o obecności niejednorodności w strukturze pni badanych obiektów, co potwierdziły przeprowadzone później badania mikroskopowe. Amplitudowy współczynnik tłumienia zawierał się w przedziale $0,9 - 1,1 \pm 0,1$ dB/cm (przy częstotliwości $f = 4,7$ MHz). Znalaziono jednak obszary, w których ulegał on podwyższeniu do około 2 dB/cm.



Rys. 8.1. Izolatory LS 75/21 z lat 1970 - 71 na linii 220 kV, widoczny jest izolator zerwany w 2005 roku. Na dole pozostałe izolatory z łańcucha po demontażu.

W ramach badań licznych grup izolatorów wsporczych oraz liniowych, pracujących na stacjach transformatorowo-rozdzielczych 110/6 kV KGHM Polska Miedź S.A., w 2004 roku przeprowadzone zostały terenowe pomiary ultradźwiękowe tworzywa pni 6 izolatorów LS 75/21 z 1976 roku [Rejmund i inni 2004]. Trzy spośród nich pracowały jako odciągowe, trzy pozostałe jako wiszące. Na podstawie pomiarów wykonanych w kierunku poprzecznym pni stwierdzono, że obiekty badanej grupy wykazywały ogólnie dobrą jednorodność tworzywa. Prędkość fal podłużnych c_L zmieniała się w zakresie od 5640 do 5800 m/s (średnio 5720 ± 40 m/s). Rozrzut względny był zatem niewielki i wynosił 2,8%. Dostyć duży rozrzut wykazywała natomiast amplituda przechodzących sygnałów. Zróżnicowanie tłumienia wskazy-

wało na prawdopodobne różnice w efektach degradacji oraz obecność niejednorodności w tworzywie niektórych izolatorów. Wyznaczony na podstawie przeprowadzonych pomiarów moduł sprężystości Younga zawierał się w zakresie $64 \div 68$ GPa (średnio $66 \pm 3,2$ GPa). Wyznaczone parametry odpowiadały zatem wartościom typowym dla tworzywa kwarcowego rodzaju C 110 (rozdział 7) [Ranachowski P. 1999; Pohl 2003]. Nieco gorsze, lecz ogólnie zbliżone wyniki uzyskiwane były również przy okazji wcześniejszych badań izolatorów tego samego typu, z połowy lat 1970-tych [Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza II].

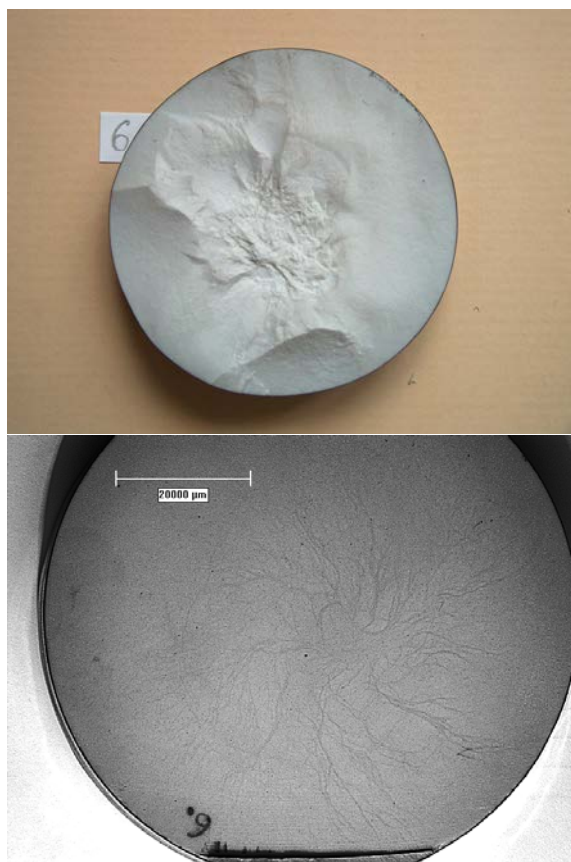
W związku z uszkodzeniem izolatora LS 75/21 z 1970 r., na słupie odporowym linii 220 kV, w 2005 roku z eksploatacji zdjęto zerwany obiekt oraz 5 analogicznych izolatorów z lat 1970 - 71, które pracowały w tym samym potrójnym łańcuchu izolacyjnym – rysunek 8.1. Zerwany izolator oznaczony został numerem 6, natomiast pozostałe cyframi od 1 do 5. Badania ultradźwiękowe, wykonane w poprzecznej osi pnia wykazały, że tworzywo izolatorów może być uznane za jednorodne, choć nieco gorsze niż w przypadku wspomnianej grupy młodszych obiektów, badanych na stacjach KGHM [Rejmund i inni 2004]. Prędkość propagacji fal podłużnych c_L zmieniała się w zakresie od 5540 do 5630 m/s (średnio 5590 ± 30 m/s). Rozrzut względny wynosił zatem zaledwie 1,6%. Obliczone wartości modułów sprężystości można w granicach błędu uznać za jednakowe $E = 63 \pm 3,1$ GPa. Rejestrowane wartości tłumienia wykazywały pewne różnice wynikające z obecności lokalnych niejednorodności. Najczęściej mieściły się w zakresie $0,8 \div 1,3$ dB/cm ($f = 4,7$ MHz).

Na zdjętych z linii izolatorach oznaczonych 1 – 5, w Instytucie Energetyki w Warszawie, wykonane zostały pomiary wytrzymałości mechanicznej. Wyniki przedstawiono w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Zestawienie wyników badań mechanicznych izolatorów LS 75/21 z lat 1970 - 71. Wytrzymałość znamionowa równa 100 kN (22,6 MPa).

Ozn. izolat.	Rok produkcji	Siła niszcząca [kN]	Naprężenie niszczące [MPa]	Miejsce pęknięcia i opis przelamu
1	1971	133	30,1	Pod górnym okuciem, słabo zaznaczony defekt tekstury w środku pnia
2	1970	125	28,3	Nad pierwszym kloszem od dołu, wtrącenie na brzegu pnia, niewielki obszar „lustra”
3	1971	113	25,6	Nad dolnym okuciem, kilka wtrąceń na brzegu pnia, rozległy obszar „lustra”
4	1970	184	41,7	Między szóstym i siódmym kloszem od dołu, drobny defekt tekstury w środku pnia
5	1970	157	35,6	Między siódmym i ósmym kloszem od dołu, duże wtrącenie w pniu, rozległy obszar „lustra”

Izolator oznaczony jako 6, zerwany po blisko 35 latach eksploatacji, wykazywał w miejscu przełamu wyraźną wadę tekstury – skręt masy, dobrze widoczny po przecięciu pnia tuż za przełamem – rysunek 8.2. Fakt, iż izolator uległ awarii dopiero po blisko 35 latach pracy, wynikał z umiejscowienia wady – przede wszystkim w środkowej części pnia, a także z niskiego obciążenia mechanicznego w czasie eksploatacji. Analiza przełamów pozostałych pięciu izolatorów – tabela 8.1 – dowodzi, że inicjacja pęknięcia następowała w obszarze pnia, w miejscu o strukturze mniej lub bardziej osłabionej w wyniku obecności wtrąceń lub wad tekstury – rysunki 8.3 i 8.4. Podkreślić należy, że nawet drobne wtrącenia w zewnętrznych obszarach pnia, powodują znaczne obniżenie wytrzymałości izolatora. Tak jak ma to miejsce w przypadku obiektów oznaczonych 2 i 3. Tymczasem nawet duża inkluzja, obecna w środkowej części pnia, nie ma tak istotnego wpływu – izolator oznaczony jako 5 posiadał wytrzymałość równą 157 kN (35,6 MPa).



Rys. 8.2. Przełam izolatora LS 75/21 z 1970 roku, który uległ zerwaniu w 2005 roku. Poniżej przedstawiono przekrój pnia w bezpośrednim sąsiedztwie przełamu. Uwidoczniona została wyraźna wada tekstury – „skręt masy”.



Rys. 8.3. Przełam pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego 2. W dolnej części widoczne jest drobne wtrącenie na granicy porcelany i szkliwa oraz towarzyszący mu niewielki obszar kruchych pęknięć – tzw. „lustro”.

Na rysunku 8.5 przedstawiono przełam izolatora VKLF 75/16 z 1967 roku. Uległ on awarii po około 35 latach pracy na słupie odporowym. Widoczne jest zaburzenie tekstury, o niezbyt jednak rozległym charakterze oraz gładka powierzchnia przełamu, świadcząca o niewysokiej wytrzymałości tworzywa. Przeprowadzone zostały badania strukturalne materiału tego izolatora. Ich wyniki były o tyle interesujące, że obiekty tego samego typu, zwłaszcza wyprodukowane również w 1967 roku, odznaczały się wysoką awaryjnością [Bertrand i inni 1982; Czaplak 1984; Czaplak 1987].



Rys. 8.4. Przełam pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego jako 5. Uwagę zwraca duże wtrącenie oraz rozległy obszar „lustra”.

Jednorodność tworzywa izolatora VKLF 75/16, w różnych badanych obszarach pnia i kloszy, określić należy jako dobrą, przy zróżnicowanych, lecz na ogół jeszcze średnio zaawansowanych efektach procesów starzeniowych. Miały one postać obrzeżnych i wewnętrznych pęknięć ziarn kwarcu i znacznie rzadziej krystalobalitu

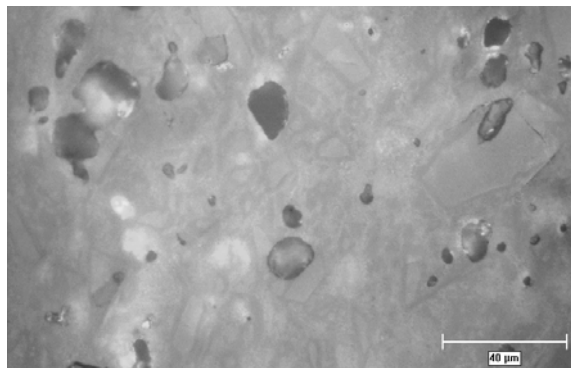
oraz wykruszeń całych ziarn lub ich fragmentów. W niektórych obszarach pnia stwierdzono jednak również obecność większych pęknięć w czerepie.



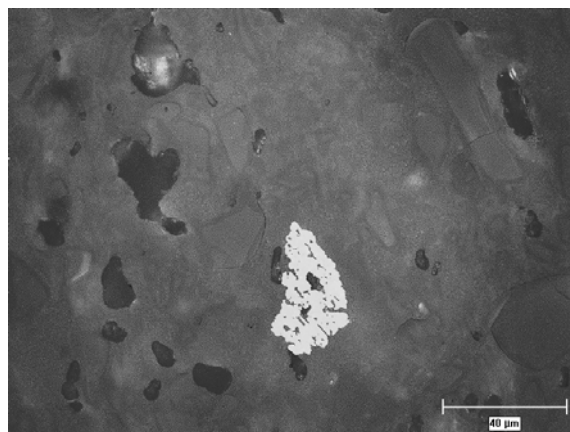
Rys. 8.5. Przelam zerwanego po wieloletniej eksploatacji izolatora odciągowego VKLF 75/16 z 1967 roku. Widoczny jest niezbyt rozległy obszar o zaburzonej teksturze.

Najważniejszą i najliczniejszą fazę widoczną w zglądach stanowiły krystobalit i kwarc, występujące w ilości $30 \div 34\%$. Ziarna, o różnorodnym kształcie, rozłożone były jednorodnie i najczęściej dobrze związane z osnową. Wielkość ziarn wynosiła średnio około $25 \mu\text{m}$, przy czym rozrzut wielkości był nieduży i rzadko obserwowano ziarna przekraczające $50 \mu\text{m}$. Duża część ziarn wykazywała wprawdzie pęknięcia obrzeżne i niekiedy również wewnętrzne, zwłaszcza w przypadku obszaru pnia, niemniej ziarna pozostawały zadawalająco dobrze umocowane w matrycy. Wykruszenia spękanych ziarn, powstałe w trakcie przygotowania zglądów, stanowiły przeciętnie $4 - 5\%$ powierzchni, przy średniej wielkości równej około $16 \mu\text{m}$. Lokalnie jednak osiągały niemal 10% powierzchni zglądu. Biorąc pod uwagę, że obszary wykruszeń powstały w wyniku usunięcia spękanych ziarn kwarcu lub krystobalitu oraz ich fragmentów, całkowita zawartość fazy krzemionkowej była bardzo wysoka i dochodziła do 38% . Igłowy mulit, stanowiący silne wzmocnienie czerepu, słabo wyróżniał się z osnowy. Tworzył on najczęściej nieduże wydzielenia o wielkości około $5 \div 20 \mu\text{m}$, usytuowane niezbyt jednorodnie pomiędzy ziarnami kwarcu i krystobalitu. Nie było możliwe dokładne wyznaczenie ilości fazy mulitowej, niemniej jej zawartość była wysoka i wynosiła $25 \div 30\%$. Podkreślić też należy korzystną wielkość wydzieleni oraz dobre powiązanie mulitu z innymi fazami czerepu. W tworzywie sporadycznie występowały ziarna korundu o różnej, zwykle niedużej wielkości. Zajmowały one jedynie drobną część procenta powierzchni zglądów. Zawartość osnowy szklistej była niska, zmieniała się lokalnie w szerokich granicach $25 \div 36\%$, średnio stanowiąc około 30% . Nierównomiernie rozłożone pory często sąsiadowały z ziarnami kwarcu lub krystobalitu. Ich wielkość rzadko przekraczała $10 \mu\text{m}$, średni rozmiar wynosił $6,7 \mu\text{m}$, przy prawidłowym obłym kształcie. Sporadycznie spoty-

kane były duże pory o średnicy rzędu 50 μm , usytuowane w większych wydzieleniach mulitu lub wtrąceniach żle zmielonej stłuczki. Zawartość porów zmieniała się w zakresie 4,5 ÷ 6,5%. Na rysunku 8.6 przedstawiono typowy obraz mikrostruktury tworzywa izolatora w powiększeniu 500 razy. Na rysunku 8.7 zamieszczono podobny obraz, lecz z charakterystycznym aglomeratem ziarn korundu.



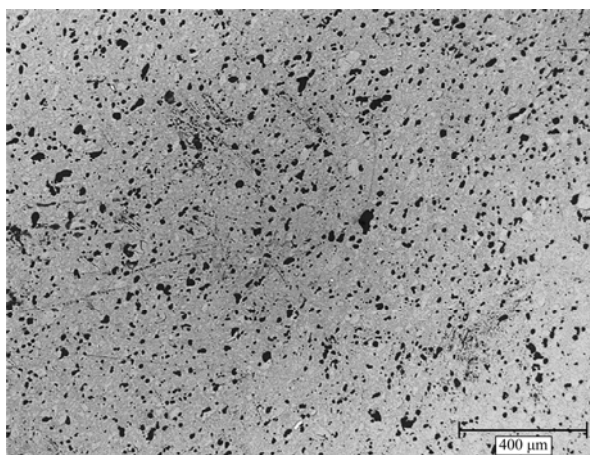
Rys. 8.6. Typowy obraz mikroskopowy tworzywa izolatora VKLF 75/16 z 1967 roku, z obszaru klosha, w powiększeniu 500 razy. Widoczne są ziarna kwarcu i krystalobalitu o różnej wielkości, ciemne pola po wykruszonych ziarnach i ich fragmentach oraz drobne pory.



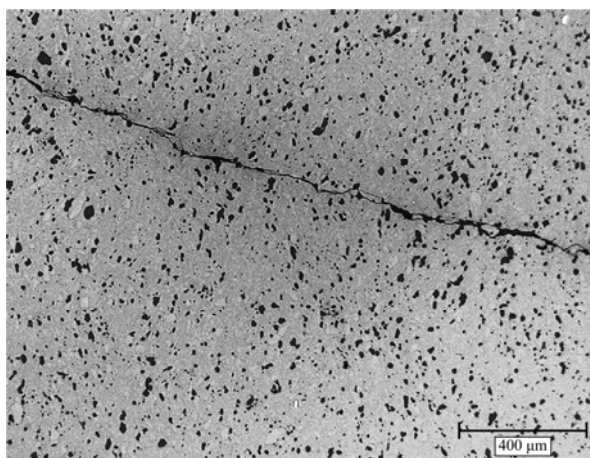
Rys 8.7. Obraz mikroskopowy tworzywa izolatora VKLF 75/16 z 1967 roku, z obszaru klosha, w powiększeniu 500 razy. Zwraca uwagę jasny aglomerat ziarn korundu oraz zróżnicowany kształt ubytków.

Obserwowano obszary niejednorodności, zawierające prawdopodobnie żle zmieloną stłuczkę, o wielkości nawet 90 μm . Tam też zlokalizowane były liczne drobne pory i wykruszenia, a także mikropęknięcia wynikające z podwyższonych naprężeń wewnętrznych. Fragmenty stłuczki pochodzić mogły z mielników. Ponadto, zwłaszcza w przestrzeni pnia, rejestrowano większe obszary zawierające kaskady drobniejszych pęknięć – rysunek 8.8, a nawet makropęknięcia – rysunek 8.9. Nie

ulega wątpliwości, iż są one efektem wieloletnich naprężeń eksploatacyjnych. Niemniej, inicjacja i propagacja pęknięć miała miejsce w obszarach o znacząco podwyższonych naprężeniach wewnętrznych. Powstały one w trakcie procesów technologicznych i mogły być konsekwencją nie najlepszego ujednorodnienia surowej masy. Świadczy o tym kształt i rozłożenie pęknięć. W obszarach tych wykruszeniu ulegało również więcej ziarn kwarcu i krystobalitu. Nasilenie efektów degradacji starzeniowej w materiale ocenić można ogólnie jako podkrytyczne, o średnim stopniu zaawansowania. Lokalnie jednak stopień degradacji struktury osiągał charakter krytyczny (rysunek 8.9).



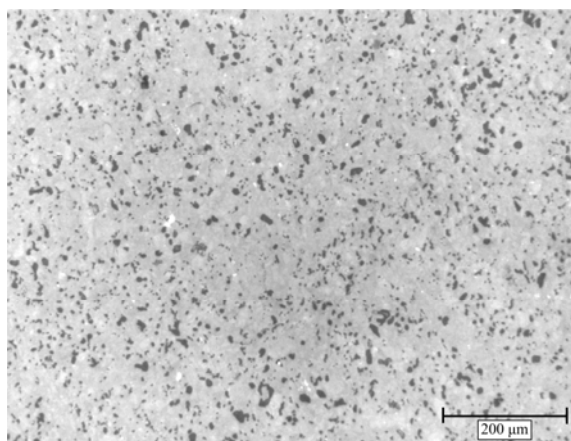
Rys. 8.8. Kaskady spękań, zapoczątkowane w wyniku podwyższonych naprężeń wewnętrznych, w obszarze pnia izolatora VKLF 75/16 z 1967 roku, w powiększeniu 50 razy. Wykruszone elementy struktury stanowią około 8% powierzchni.



Rys. 8.9. Krytyczne pęknięcie w materiale pnia izolatora VKLF 75/16 z 1967 roku, w powiększeniu 50 razy.

Izolatory LS 75/21 z lat 1970 - 71, które w 2005 roku były wycofane z eksploatacji i poddane pomiarom wytrzymałościowym – tabela 8.1 – zostały następnie pocięte i przygotowane do badań strukturalnych. Badania mikroskopowe miały na celu przede wszystkim porównanie budowy tworzywa w poszczególnych izolatorach oraz ocenę procesów degradacji starzeniowej. Szczególnie wnikliwie badane były izolatory oznaczone jako 3 (wytrzymałość 113 kN), 5 (157 kN) oraz 4 (184 kN).

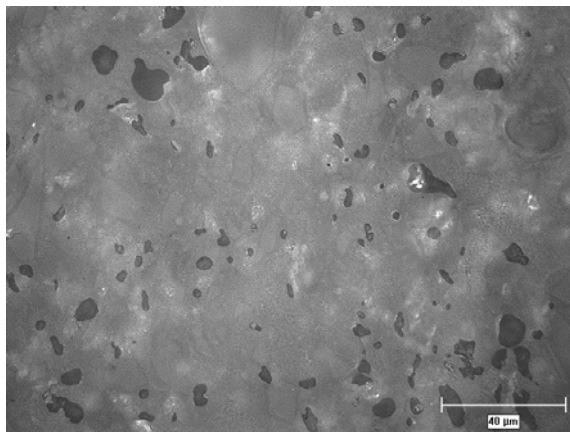
Obserwacje mikroskopowe wykazały, że tworzywo izolatorów, jakkolwiek bardzo zbliżone do materiału izolatora VKLF, posiadało jednak nieco inny skład fazowy. Niższa była o kilka procent zawartość krystobalitu i kwarcu, wyższa natomiast ilość mulitu. Istotną modyfikacją było obniżenie średniej wielkości ziarn fazy krzemionkowej z około 25 do poniżej 15 μm . Wiązało się to również ze wzrostem ilości drobniejszych ziarn krystobalitu w stosunku do kwarcu. Badania wykazały jednak zaskakująco duże różnice w zawartości i wielkości ziarn lub wydzieleniach poszczególnych faz oraz w jednorodności tworzywa pomiędzy izolatorami badanej grupy. Już wstępne oględziny wykonanych zglądów, w niedużym powiększeniu, ujawniły niedostateczną powtarzalność parametrów struktury tworzywa izolatorów produkowanych w zakładach KWH-EKW Sonneberg. Zdecydowanie najlepszą jednorodnością odznaczał się materiał izolatora oznaczonego 4 – rysunki 8.10 i 8.11.



Rys. 8.10. Obraz mikroskopowy tworzywa pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego 4, w powiększeniu 100 razy. Widoczna jest zwarta i jednorodna struktura materiału z nie-dużą liczbą wykruszeń ziarn kwarcu i krystobalitu (około 3%) i drobnymi porami.

Tworzywo obiektu oznaczonego 4 zawdzięczało wysoką wytrzymałość drobnoziarnistej i homogenicznej strukturze. Ziarna krystobalitu i w niewielkiej ilości kwarcu stanowiły 25 ÷ 30% i miały średnią wielkość zaledwie 8 μm , przy dosyć wąskim rozkładzie wielkości średnic. Były one bardzo dobrze zespolone z matrycą i niemal w ogóle nie wykazywały spękań. Zawartość mulitu była bardzo wysoka i wynosiła 35%, przy czym jednorodnie rozłożone wydzielienia miały średnią wiel-

kość około $15\ \mu\text{m}$ i bardzo rzadko przekraczały $30\ \mu\text{m}$. Pory o obłym kształcie obejmowały poniżej 3% czerepu, a ich średnia wielkość wynosiła zaledwie $1,2\ \mu\text{m}$. Niewiele więcej było wykruszeń – średnio 3,2%, przy uśrednionej wielkości około $5\ \mu\text{m}$. Zawartość korundu, w postaci drobnych jasnych ziarn, stanowiła ułamek procenta. Ilość osnowy szklistej, bardzo dobrze związanej z fazami krystalicznymi, wynosiła tylko $30 \div 35\%$.

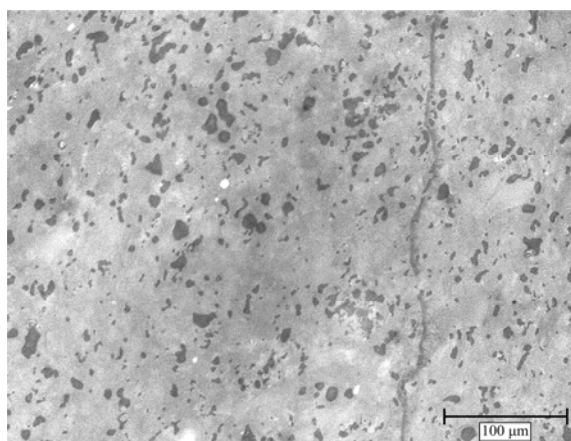


Rys. 8.11. Obraz mikroskopowy tworzywa pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego 4, w powiększeniu 500 razy. Zwracają uwagę małe rozmiary porów (średnio $1,2\ \mu\text{m}$) oraz nielicznych wykruszeń (około $5\ \mu\text{m}$). Łącznie stanowią one tylko 6% powierzchni zglądu.

Zaawansowanie procesów degradacji starzeniowej określić można jako pozostające na etapie wstępnym i ograniczone do wykruszeń w czerepie – głównie fragmentów ziarn kwarcu. Poza niewielką wadą tekstury, która zapoczątkowała pęknięcie pnia w miejscu przelamu, jedynym defektem jaki znaleziono w tworzywie izolatora był ciemniejszy obszar w przestrzeni klosza, być może pozostałość po wypalanej substancji organicznej. Podkreślić należy, że pomimo znaczących różnic w budowie tworzywa pomiędzy różnymi izolatorami, w obrębie poszczególnych badanych obiektów, w tym zwłaszcza izolatora oznaczonego 4, tworzywo odznaczało się dobrą jednorodnością. Materiał kloszy nie wykazywał uchwytłych różnic w stosunku do porcelany w obszarze pnia.

Tworzywo izolatora oznaczonego 5 odznaczało się wyraźnie mniej jednorodną strukturą. Dotyczyło to przede wszystkim fazy mulitowej. Zawartość tej fazy pozostawała wprawdzie na takim samym, bardzo wysokim poziomie – około 35% – lecz poszczególne wydzielania były większe – zazwyczaj w zakresie $15 \div 45\ \mu\text{m}$ i często występowały w postaci skupisk. Obecne w strukturze ziarna krystobalitu i kwarcu, w ilości około 30%, miały średnią wielkość około $12\ \mu\text{m}$ i rzadko przekraczały $50\ \mu\text{m}$. Były przy tym dobrze zespolone z osnową i nie przejawiały podwyższonej tendencji do pęknięcia. Stąd też ilość wykruszeń lekko przekraczała 6%, przy ich wielkości pozostającej w szerokich granicach – około $1 \div 40\ \mu\text{m}$. Zawartość porów

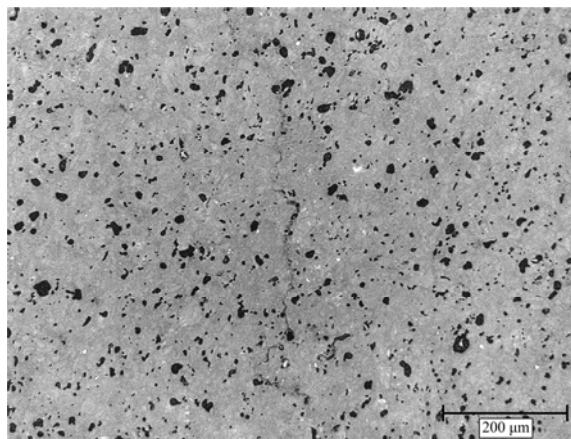
była nieco niższa – około 5%. Średnia wielkość inkluzji gazowych nie przekraczała 2 μm . Spotykane były jednak również dosyć duże pory wewnątrz większych wydzielen mulitu. Ilość osnowy szklistej była bardzo niska i zmieniała się w granicach 20 ÷ 25%, przy czym matryca była dobrze zespolona z fazami krystalicznymi. Korund występował głównie w postaci aglomeratów (jak na rysunku 8.7), w marginalnej jednak ilości rzędu 0,3%. Zaawansowanie procesów starzeniowych może być ogólnie ocenione jako niskie i praktycznie ograniczone do wykruszeń ziarn kwarcu i krystalalitu oraz ich fragmentów. Odpowiada to wczesnemu stadium etapu podkrytycznego. Niemniej, w obszarze pnia izolatora oznaczonego 5 zaobserwowano pęknięcia o długości kilku milimetrów – rysunek 8.12. Podkreślić jednak należy, że występowały one sporadycznie i były skutecznie blokowane, głównie przez wydzielenia mulitu.



Rys. 8.12. Obraz mikroskopowy tworzywa pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego 5, w powiększeniu 200 razy. Widoczne jest długie pęknięcie oraz gorsza jednorodność porcelany niż w przypadku obiektu oznaczonego jako 4 (rysunki 8.10 i 8.11).

O ile zawartość poszczególnych faz w izolatorach oznaczonych jako 4 i 5 nie odbiegała od siebie w istotny sposób, o tyle tworzywo obiektu oznaczonego 3 różniło się od wspomnianych wyraźnie niższą ilością mulitu – w granicach 25%. Stwierdzono ogólnie obniżoną zawartość faz krystalicznych oraz wyższą osnowy szklistej – około 40% czerepu. Zwraca uwagę pewne podobieństwo struktury tworzywa izolatora oznaczonego 3 do materiału o kilka lat starszego izolatora VKLF (rysunki 8.6 ÷ 8.9). Wydzielenia mulitu były rozłożone niezbyt jednorodnie, lecz miały dopuszczalną wielkość – około 30 μm . Nadmiernie duże wydzielenia, zawierające też często większe pory, spotykane były jedynie incydentalnie. Krystalalit i kwarc stanowiły około 25% czerepu. Jednorodność rozłożenia ziarn można było ocenić jako średnią. Ich przeciętna wielkość wynosiła około 15 μm , a największe ziarna bardzo rzadko przekraczały 100 μm . Zawartość fazy korundowej była analogiczna jak w przypadku pozostałych izolatorów. Pory rozłożone były równomiernie, miały

najczęściej poniżej 5 μm , a ich średnia zawartość wynosiła około 4%. Ilość wykruszeń była nieco wyższa niż w pozostałych obiektach, jednak poniżej 7%. Ich rozmiary zawierały się zazwyczaj w zakresie 5 ÷ 10 μm , niemniej w obrazach zglądów obserwowane były i większe obszary, przekraczające 20 μm . Stanowiły one pozostałość po dużych ziarnach kwarcu i być może krystobalitu. Wyjściowa ilość fazy krzemionkowej mogła zatem nieco przekraczać 30%. Zawartość osnowy szklistej w strukturze tworzywa była najwyższa wśród badanych obiektów i zawierała się w granicach 36 ÷ 43%. W obszarze pnia izolatora wykryto obecność znacznej ilości pęknięć – rysunek 8.13. Najdłuższe z nich osiągały wielkość do 500 μm i miały niemal krytyczny charakter.



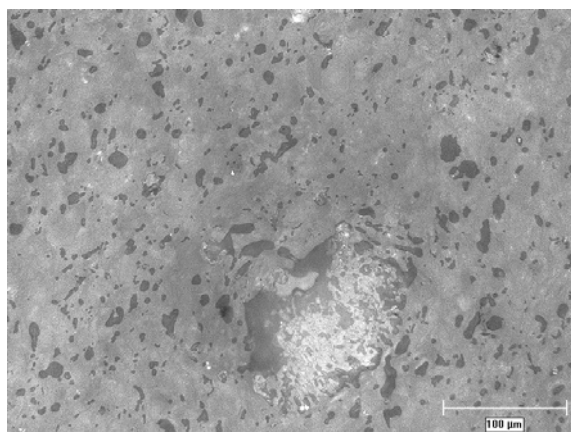
Rys. 8.13. Obraz struktury pnia izolatora LS 75/21 z 1971 roku, oznaczonego 3, w powiększeniu 100 razy. Widoczne jest długie pęknięcie oraz wykruszenia w ilości około 6%. Drobne pory nie przekraczają 4% powierzchni.

Pozostałe efekty degradacji starzeniowej w obiekcie oznaczonym 3 miały charakter podkrytyczny i obejmowały wykruszenie przeszło 1/5 ziarn kwarcu i ewentualnie krystobalitu. Pozostałe w strukturze ziarna były z reguły dobrze powiązane z matrycą i rzadko zawierały pęknięcia. Tworzywo izolatora oznaczonego 3 posiadało gorsze właściwości niż pozostałe badane obiekty typu LS 75/21. Było to konsekwencją głównie niższej zawartości mulitu, większej ilości ziarn kwarcu, które uległy wykruszeniu oraz podwyższonej ilości osnowy szklistej. O najniższej wytrzymałości tego izolatora zadecydowała jednak obecność dużego wtrącenia na brzegu pnia – rysunek 8.14. Obszar kruchych pęknięć powiększał się od powyższej wady, by w okresie ponad 30-letniej eksploatacji, osiągnąć przeszło 20% powierzchni przekroju pnia. Pomimo tego, wytrzymałość izolatora wciąż przekraczała wartość znamionową równą 100 kN. Dobrze świadczy to o odporności tworzywa krystobalitowego rodzaju C 112 na procesy starzeniowe. Rozwój mikropeęknięć skutecznie hamowany był przez wydzielania mulitu oraz drobne, gęsto rozłożone ziarna krystobalitu. Świadczy o tym przebieg pęknięć, widoczny na rysunkach 8.12,

a zwłaszcza 8.13. Doraźną i długotrwałą wytrzymałość izolatorów obniżały defekty produkcyjne o charakterze teksturalnym oraz stosunkowo liczne wtrącenia – rysunki 8.3, 8.4, 8.14 i 8.15 – mogące świadczyć o uchybieniach w higienie technologicznej w czasie procesu produkcyjnego.



Rys. 8.14. Obraz przekładu izolatora LS 75/21 z 1971 roku, oznaczonego 3. Widoczne jest duże wtrącenie na granicy pnia i towarzyszący mu rozległy obszar kruchych pęknięć – tzw. „lustro”.



Rys. 8.15. Duże wtrącenie, zapewne żle zmielonej stłuczki, w strukturze pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku, oznaczonego 5, w powiększeniu 200 razy.

W porównaniu do wcześniejszych izolatorów z lat 1960-tych (oznaczonych VKLF i VKLS), badane obiekty miały zdecydowanie korzystniejszą budowę strukturalną. Najważniejsza modyfikacja polegała na obniżeniu wielkości ziarn fazy krzemionkowej, średnio z ponad 20 do kilkunastu mikrometrów, a nawet poniżej 10 µm (izolator oznaczony 4). Zawężeniu uległ również rozkład wielkości ziarn. Lepsze zmielenie surowca zaowocowało znacznym wzmocnieniem struktury czere-

pu. Tym bardziej, że podwyższony został stosunek krystobalitu do kwarcu. Jakkolwiek ilość wykruszeń pozostała na zbliżonym – kilkuprocentowym poziomie, ich wielkość uległa wyraźnemu obniżeniu. Znacznie mniej pęknięć obserwowano na obrzeżach i we wnętrzu ziarn kwarcu i zwłaszcza krystobalitu. Miały one bowiem mniejsze rozmiary i były silniej powiązane ze szklistą matrycą [Winterling 1961; Warshaw i Seider 1967; Carty i Senapati 1998]. Nieznacznie też spadła porowatość oraz obniżyły się, i tak z reguły nieduże wymiary porów. Ponadto wzrosła ilość mulitu i na ogół poprawiła się jednorodność jego rozłożenia. Ma to istotny wpływ na mechaniczne parametry czerepu oraz jego odporność na propagację pęknięć.

Podkreślić jednak należy, że wszystkie 6 badanych izolatorów LS 75/21 z lat 1970 - 71 wykazywało różnicę w zawartości poszczególnych faz krystalicznych, osnowy szklistej i w mniejszym stopniu – porowatości. W obrębie poszczególnych obiektów – badanych w kilku miejscach – materiał mógł być uznany za wysoce jednorodny. Jednak pomiędzy różnymi izolatorami, rozbieżność zawartości faz krystalicznych wynosiła zazwyczaj kilka procent, a w przypadku osnowy szklistej nawet do 20% (występowała w ilości od ponad 20 do około 40%). Różnice te nie znalazły większego odbicia w parametrach akustycznych, lecz świadczyły o niezadawalającej stabilności procesu produkcyjnego i miały wpływ na właściwości mechaniczne tworzywa.

Na podkreślenie zasługuje relatywnie częste występowanie defektów tekstury, a zwłaszcza wtrąceń różnego rodzaju i wielkości w strukturze wschodnioniemieckiej porcelany. Wady te, oczywiście w zależności od wielkości i umiejscowienia w pniu, limitują doraźną oraz – co szczególnie istotne – długotrwałą wytrzymałość mechaniczną izolatorów. Zarówno ekspertyzy i badania, wykonane głównie w latach 1980-tych [Ranachowski J. i Hermanski 1972; Bertrand i inni 1982; Czaplak 1984; Bertrand i inni 1984-87; Czaplak 1987], jak i późniejsze analizy [Pohl 1995; Kordek i inni 1998; Pohl 2003], dowodziły niezadawalającej czystości technologicznej produkcji. Najczęstszą przyczyną awarii były różnego rodzaju wtrącenia w czerepie. Ich niedopuszczalnie częste występowanie potwierdziły badania wykonane z udziałem autora [Ranachowski P. i inni 2007 Energetyka; Ranachowski P. i inni 2007 Przegląd Elektrotechniczny]. Obecność wtrąceń i rzadziej – defektów tekstury powodowała wysoką awaryjność wschodnioniemieckich izolatorów. Publikowane dane z tego zakresu [Gacek i Kiś 1997; Gacek i Kiś 1999; Duda i inni 2000; Gacek i Kiś 2003; Kałużny i inni 2006, Wujec 2007] wskazywały na utrzymujące się wysokie wartości współczynników uszkodzalności, rzędu kilkudziesięciu zerwań na 10^5 eksploatowanych izolatorów rocznie. Wynikała stąd, trwająca szereg lat operacja przeizolowania linii zawierających izolatory produkcji byłej NRD.

Przeprowadzone badania mechaniczne, strukturalne i akustyczne dowodzą, że wschodnioniemiecka porcelana krystobalitowa nie wykazywała podwyższonej podatności na procesy degradacji starzeniowej. Przeciwnie – mimo upływu 35 lat (ponad 30 lat eksploatacji) – wszystkie badane mechanicznie izolatory wykazywały wysoką wytrzymałość mechaniczną. Wyraźnie przekraczała ona znamionową war-

tość 100 kN – średnio aż o 42% (tabela 8.1). Obserwacje mikroskopowe wskazywały na efektywny mechanizm hamowania rozwoju pęknięć przez drobne ziarna krystobalitu i oraz wydzielenia mulitu, gęsto i najczęściej dosyć jednorodnie rozłożone w matrycy tworzywa. Stanowiły one skuteczne dyspersyjne wzmocnienie strukturalne czerepu. Uwagę zwraca korzystna wielkość wydzieleni mulitu. Średnia ich wielkość w żadnym z badanych izolatorów nie przekraczała 30 μm . Podkreślić należy dobrą wytrzymałość zerwanych izolatorów, pomimo wieloletniej eksploatacji i nawet dosyć dużych defektów w strukturze badanych obiektów. Dotyczyło to zwłaszcza izolatorów oznaczonych 3 oraz 5 (rysunki 8.4 i 8.14). Stopień zaawansowania procesów starzeniowych w tworzywie najczęściej określić można było jako średnio zaawansowany i dosyć jeszcze odległy od krytycznego. Degradacja dotyczyła przede wszystkim fazy kwarcowej i w dużo mniejszym stopniu krystobalitu. Większe pęknięcia występowały rzadko i nie rozgałęziały się.

Przyczyną licznych awarii nie była błędna koncepcja materiałowa, realizowana przez producenta. Przyczyną takiego stanu rzeczy było niezadowalające zachowywanie reżimu technologicznego, czystości technologicznej oraz niedostateczna kontrola jakości w zakładach KWH-EKW Sonneberg. Tym bardziej, iż jak wcześniej podkreślono, technologia produkcji porcelany krystobalitowej rodzaju C 112 jest trudna i wymaga starannego przestrzegania reżimu technologicznego na wszystkich etapach złożonego cyklu produkcyjnego.

Podsumowując kwestię wieloletnich problemów w eksploatacji wschodnioniemieckich izolatorów na krajowych liniach napowietrznych WN, należy również zwrócić uwagę na pewien istotny aspekt. Uszkodzalność izolatorów tych samych lub podobnych typów i wykonanych z analogicznego tworzywa, była w Polsce wyjątkowo wysoka, w porównaniu z energetyką NRD. Biorąc pod uwagę, że warunki pracy były bardzo zbliżone, nasuwa się przypuszczenie, że jakość izolatorów dostarczanych przez wytwórcę odbiorcom z NRD była wyraźnie wyższa niż tych, które eksportowano do Polski [Czaplak 1987]. W związku z tym podejrzewano, że w zakładach KWH-EKW Sonneberg mogły być stosowane nieuczciwe praktyki. Pamiętać należy, że prowadzone w fabryce badania wyrobu oraz badania kontrolno-odbiorcze, pozwalają na stosunkowo łatwe odróżnienie izolatorów lub ich partii o wyższej oraz niższej jakości. Izolatory o lepszych parametrach mogły być dostarczane energetyce NRD, natomiast gorsze partie produkcyjne – przeznaczane na eksport do innych krajów socjalistycznych [Ranachowski P. i inni 2007 Przegląd Elektrotechniczny].

9. Badania procesów starzeniowych w porcelanie wysokoglinowej rodzaju C 120

Rozbudowa sieci elektroenergetycznej, szczególnie linii przesyłowych 220 i 400 kV, wymusiła opracowanie nowych konstrukcji izolatorów. Podwyższenie wytrzymałości ceramicznego izolatora liniowego uzyskać można poprzez modyfikację jego konstrukcji lub polepszenie parametrów materiału porcelanowego. Wprowadzenie tworzywa o większej wytrzymałości pozwoliło na budowę nowych typów izolatorów i zastosowanie nowych rozwiązań izolacji napowietrznych linii energetycznych. Dopiero wykorzystanie tworzywa o odpowiednio dużej wytrzymałości na rozciąganie umożliwiło zastosowanie w liniach długopniowych izolatorów wiszących. W przypadku izolatorów kołpakowych część ceramiczna pracuje jedynie na ściskanie i ścinanie. Materiał nie musi być zatem zbyt mocny – wykorzystuje się około 15-krotnie większą wytrzymałość porcelany na ściskanie w porównaniu do rozciągania. Podobne zmiany dotyczyły izolatorów stojących. Stosowane wcześniej izolatory typu delta, pracujące pod silnym naprężeniem elektrycznym, mogły być zastąpione przez pracujące na zginanie pniowe izolatory o konstrukcji nieprzebijalnej. Poza podwyższeniem pewności eksploatacyjnej linii, wykorzystanie tworzywa o większej wytrzymałości mechanicznej pozwoliło na zmniejszenie wymiarów izolatorów – zarówno liniowych jak i stacyjnych. Podkreśla się również inny istotny problem – związany z możliwością zastosowania w konstrukcji izolatora mocniejszego spoiwa w węźle montażowym. Wyższa wytrzymałość tworzywa wysokoglinowego na szok termiczny pozwala na wykorzystanie spoiwa metalicznego (ołów z dodatkiem antymonu), zamiast cementowego lub siarkowego [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2001; Liebermann 2003].

Impulsem do opracowania tworzywa o większej wytrzymałości było opracowanie konstrukcji izolatorów pełnopniowych dwukołpakowych (Szwajcaria 1920 r., USA 1924 r.). Znane pod nazwą „Motor”, były one powszechnie stosowane do lat 1950-tych [Bertrand 1975]. Po udanych modyfikacjach tworzywa porcelanowego w wytwórniach amerykańskich, w 1939 r. duńska firma NORDEN wprowadziła nowy typ izolatorów pełnopniowych. Elementy te, wykonane z masy o zwiększonej zawartości tlenku glinu, posiadały wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą około 150 kN. Istotny wpływ na rozwój koncepcji wzmocnienia porcelany miały również

prace Krausego z lat 1940-tych [Krause i Klempin 1942]. W latach 1950-tych renomowani producenci porcelany elektrotechnicznej opracowali zmodyfikowane tworzywa o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej [Seufert 1962]. Istotą modyfikacji, w stosunku do klasycznego tworzywa kwarcowego, było zastąpienie kwarcu przez techniczny tlenek glinu [Blodgett 1961]. W czasie wypalania (proces spiekania z udziałem fazy ciekłej) ulega on rozpuszczającemu działaniu stopu skaleniowego. Zachodzi to jednak znacznie trudniej niż w przypadku minerałów ilastych. W reakcji z reaktywną bezpostaciową krzemionką (z przemian minerałów ilastych) oraz z samym stopem skaleniowym tworzy mulit. Pewna część tlenku glinu pozostaje również w postaci ziarn korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Obecność tej fazy w czerepie typowej porcelany rodzaju C 120 jest jednak z reguły marginalna.

W kraju, prace nad uzyskaniem tworzywa o podwyższonych parametrach mechanicznych, prowadzone były od przełomu lat 1950/60 [Cyranowicz 1962]. Zrezygnowano wówczas z prób wzbogacania masy w drobnoziarnisty kwarc oraz badań nad wdrożeniem tworzywa steatytowego, o nieco odmiennej technologii produkcji [Bubik 1966; Guzek 1982]. Projektując skład masy przyjęto szereg założeń. Przede wszystkim tworzywo powinno odznaczać się wyższą o około 50% wytrzymałością mechaniczną, niż zwykła porcelana kwarcowa, przy zachowaniu parametrów elektrycznych na nie gorszym poziomie. Proces technologiczny miał pozostać w zasadzie niezmieniony. Zawartość tlenku glinu powinna być maksymalna, przy której nastąpi dostateczne spieczenie czerepu, przy dolnej granicy temperatur wypalania. Odpowiednio należało dobrać zawartość kaolinów i glin by zapewnić dostateczną plastyczność masy, jednocześnie nie pogarszając tekstury. Ilość topników powinna być możliwie najmniejsza, lecz zapewniająca przy tym odpowiednie spieczenie składników masy. Było to o tyle istotne, że zawartość Al_2O_3 wzrosła o około 20%. Zakładaną wytrzymałość mechaniczną posiadały tylko te masy próbne, które zawierały tlenek glinu w ilości przekraczającej 40%. Składnik ten był oddzielnie mielony do uzyskania granulacji $0 \div 63 \mu\text{m}$. Stwierdzono, że sumaryczna zawartość Al_2O_3 w masie musi wynosić około 45%, w tym 20% wprowadzonego jako czysty surowiec i 25% w pozostałych składnikach. Najlepsze parametry uzyskano dla masy zawierającej w składzie chemicznym 46,6% Al_2O_3 i 47,4% SiO_2 . W porównaniu do tworzyw rodzaj C 110 jej wytrzymałość mechaniczna wzrosła o prawie 50%. Podstawowe właściwości elektryczne jak wytrzymałość elektryczna, współczynnik strat dielektrycznych oraz rezystywność skrośna mieściły się w granicach wymagań dla porcelany elektrotechnicznej, według obowiązującej wówczas normy. Ustalono również, że przy odpowiednim dobraniu glin i topników, możliwe jest obniżenie dolnej granicy temperatury spiekania nawet do około $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ [Cyranowicz 1962].

Skład masy rodzaju C 120, opracowany 50 lat temu, pozostaje w zasadzie aktualny do dzisiaj i obejmuje:

kaoliny $34 \div 36\%$

gliny plastyczne ogniotrwałe $20 \div 23\%$

skalenie $23 \div 26\%$

kalcynowany tlenek glinu $20 \div 25\%$.

Jednak w przypadku współcześnie produkowanych tworzyw, część kalcynowanego tlenku glinu zastępuje się tlenkiem ceramicznym. Może on stanowić nawet kilkanaście procent masy.

W strukturze wypalonego czerepu występują takie same fazy, jak w przypadku tworzywa kwarcowego. Inna jest jednak proporcja pomiędzy nimi. Najistotniejszą fazą, stanowiącą istotne wzmocnienie struktury materiału, pozostaje mulit. Obecny w postaci dosyć dużych najczęściej wydzielen, stanowi on od 25 do prawie 40% objętościowych tworzywa. Kwarc wciąż występuje w dużej ilości – zwykle $20 \div 30\%$. Osnowa szklista wykazuje mocno zróżnicowaną zawartość. Z zasady obejmuje powyżej 40% powierzchni obserwacyjnych. Występują w niej również rozproszone igłowe kryształy mulitu. Jest ich jednak niedużo i stanowią one istotne wzmocnienie osnowy dopiero w przypadku nowoczesnego tworzywa wysokoglinowego (materiał oznaczony MG), gdzie ich zawartość może przekraczać 5%. Niemniej, w stosunku do porcelany kwarcowej, faza szklista jest znacznie bogatsza w tlenek glinu. W związku z tym wykazuje wyższą wytrzymałość mechaniczną i termomechaniczną. Wskutek zastosowania w składzie typowej masy kalcynowanego – tzw. hutniczego tlenku glinu, faza korundowa występuje najczęściej w marginalnej ilości – co najwyżej 1%.

Tworzywo rodzaju C 120 od lat 1960-tych było szeroko wykorzystywane do produkcji izolatorów liniowych i stacyjnych linii SN i WN oraz osłon izolacyjnych. Poczynając od lat 1980-tych do produkcji odpowiedzialnych elementów elektrotechnicznych wykorzystywana jest porcelana rodzaju C 130. Od lat 1990-tych występuje tendencja do wykonywania przepustów stacyjnych z materiału C 120 [Pohl 2003]. Jakkolwiek wprowadzenie tworzywa wysokoglinowego zamiast kwarcowego do produkcji wyrobów elektrotechnicznych niekiedy określane jest jako przełomowe [Frese i Pohlmann 1999; Liebermann 2001; Liebermann 2003], problemy z trwałością i niezawodnością eksploatacyjną izolatorów wcale nie zniknęły. Publikowane raporty awaryjności dotyczące izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 120 wskazują, że do dzisiaj występują relatywnie liczne awarie [Duda i inni 2007; Gacek i inni 2007; Wujec 2007].

Jak wykazały wieloletnie badania, najczęstszą przyczyną zerwań izolatorów były obce wtrącenia, wynikające z zanieczyszczenia surowej masy. Rzadziej występowały defekty tekstury, zwłaszcza rozległe, w rodzaju skrętu masy [Czaplak 1987; Dziadkowiec i Kupiec 1992; Pohl 2003]. Obecność dużych wad powodowała awarie już po kilku latach eksploatacji. Mniejsze defekty skutkowały zerwaniem po kilkunastu – dwudziestu kilku latach pracy, co zostało szerzej opisane w rozdziałach 3.2 i 3.3. Średnia awaryjność izolatorów liniowych z tworzywa rodzaju C 120, które uległy awarii w latach 1990-tych, wynosiła około 20 lat. Roczny wskaźnik uszkodzeń, w przeliczeniu na 100 000 eksploatowanych elementów, osiągał duże wartości, charakterystyczne dla izolacji znajdującej się w złym stanie (nawet kilkaset dla jugosłowiańskich izolatorów LP 75/22). Zjawisko samoistnego zrywania się izolatorów długopniowych, uciążliwe w kraju w latach 1980-tych, aktualne było również

w następnym dziesięcioleciu. Jakkolwiek rozkład strumienia zerwań silnie zależał od typu izolatorów i długości okresu ich eksploatacji, nie wykazywał zależności od rodzaju łańcucha izolatorowego. Biorąc pod uwagę porównywalną licznosc zniszczonych elementów pracujących w łańcuchach przelotowych i odciągowych, stwierdzić należy umiarkowany wpływ obciążeń eksploatacyjnych na trwałość izolatorów. Zasadniczy wpływ miały wieloletnie procesy starzeniowe, rozwijające się zwłaszcza w sąsiedztwie wad technologicznych i obszarów o podwyższonych naprężeniach wewnętrznych.

Poważny problem przy rozważaniu zarówno parametrów, jak i trwałości krajowych izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 120 stanowi rozrzut właściwości tworzywa. W ciągu kilkudziesięciu lat produkcji skład surowcowy i fazowy masy ulegał znaczącym zmianom, które wynikały z modyfikacji lub wymuszone były czynnikami ekonomicznymi. Dochodziła do tego zróżnicowana technologia produkcji. Izolatory liniowe wypalane były z reguły w piecach tunelowych, natomiast wsporcze – w piecach komorowych starego typu (węglowych), tunelowych i wreszcie w nowoczesnych piecach komorowych. Ze względu na różne gabaryty izolatorów, inną wielkość ma wyformowane pasmo surowej masy dla izolatorów liniowych, a inną dla wsporczych. Konsekwencją tego są wyraźne różnice w zagęszczeniu masy oraz w charakterze procesów suszenia i wypalania. Tym bardziej, że w stosowanych dawniej piecach, zwłaszcza komorowych, istniała ograniczona możliwość kontroli procesu wypalania. Znaczne różnice we właściwościach tworzywa izolatorów starszego typu dodatkowo pogłębiły procesy starzeniowe. Wieloletnie badania izolatorów różnego typu wskazują, że porównywać ze sobą można jedynie elementy o zbliżonych gabarytach – oddzielnie wsporcze oraz liniowe [Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza I; Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza II; Rejmund i inni 2001; Rejmund i inni 2004].

Mechanoakustyczne badania procesów degradacji tworzywa wysokoglinowego rodzaju C 120 wykonane zostały na dwóch grupach próbek. Pierwszą grupę stanowiły kształtki z tworzywa pochodzącego z pnia krajowego izolatora dla linii średniego napięcia (SN) z 1999 roku. Materiał ten oznaczony został jako MG [Ranachowski P. i inni 2011]. Drugą grupę stanowiły próbki małogabarytowe, które wytworzono według podobnej technologii jak w przypadku izolatorów. Z uwagi na efekt skali, parametry tworzywa tych próbek nie mogły być jednak wprost porównywane z właściwościami tworzyw izolatorowych. Inny był również producent przeznaczonych do badań kształtek. Z kolei skład surowej masy próbek małogabarytowych, w którym wykorzystano hutniczy tlenek glinu, był zdecydowanie bardziej zbliżony do tworzyw rodzaju C 120 starszej generacji, niż w przypadku porcelany MG. Ta ostatnia wytwarzana była z zastosowaniem ceramicznego tlenku glinu. Uzyskane wyniki badań odniesiono do efektów starzeniowych, jakie obserwuje się w tworzywie izolatorów sieciowych po wieloletniej eksploatacji. Do porównania posłużyły efekty degradacji tworzywa krajowych izolatorów liniowych (LP) z lat 1970-tych oraz wsporczych (SWZP) z lat 1970-tych i 1980-tych.

Materiał oznaczony jako MG pobrany został z pnia krajowego izolatora dla linii SN z 1999 roku, który od czasu produkcji przechowywany był w magazynie. Badania, w tym również ultradźwiękowe i mikroskopowe, przeprowadzone zostały na kształtkach o wymiarach $8 \times 8 \times 10$ mm, których górna i dolna powierzchnia została doszlifowana do uzyskania płaskorównoległości na poziomie 0,1 mm. Zastosowano typową procedurę badań mechanoakustycznych, opisaną w rozdziale 4. W tym quasi-statyczny przyrost naprężenia ściskającego – prędkość trawersy wynosiła $v = 0,02$ mm/min.

Na próbkach tworzywa wykonane zostały również pomiary ultradźwiękowe, pozwalające odnieść parametry tworzywa do wymagań norm [IEC 672-3] oraz do właściwości innych tworzyw izolatorowych rodzaju C 120. Ze względów geometrycznych, w pełni wiarygodne i powtarzalne wyniki uzyskano jedynie we wzdluznej osi kształtek – w kierunku równoległym do długości izolatora. Prędkość propagacji fal podłużnych wynosiła $c_L = 6420 \pm 30$ m/s, natomiast fal poprzecznych $c_T = 3780 \pm 30$ m/s. Zastosowano typową procedurę wykonania pomiarów oraz klasyczne zależności przedstawione w rozdziale 5. W celu obliczenia modułu sprężystości Younga wyznaczono gęstość tworzywa. Wynosiła ona $\rho = 2,44 \pm 0,01$ g/cm³. Wartość modułu sprężystości Younga, obliczona na podstawie c_L , c_T oraz ρ równa była $86 \pm 3,9$ GPa. Współczynnik tłumienia porcelany zmieniał się w zakresie $0,6 \div 1,0$ dB/cm. Pomiary wykonane zostały przy pomocy głowicy o częstotliwości $f = 12$ MHz, z niepewnością $\pm 0,1$ dB/cm.

Uzyskane parametry były znacząco niższe niż w przypadku tworzyw rodzaju C 130 (tabela 10.1 w rozdziale 10). Przewyższały jednak wymagania norm – ρ co najmniej $2,30$ g/cm³, E powyżej 80 GPa. W porównaniu do typowych krajowych tworzyw izolatorowych rodzaju C 120 izolatorów starszego typu, właściwości badanego materiału były wyraźnie wyższe. W przypadku typowych izolatorów wsporczych WN z lat 1970-tych średnia gęstość tworzywa oraz moduł sprężystości były znacznie niższe – $\rho = 2,30$ g/cm³ oraz $E = 64,5$ GPa [Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE]. Izolatory liniowe WN z tego okresu posiadały z reguły wyższe parametry materiału niż większe izolatory wsporcze. Ich materiał również ustępował jednak badanej porcelanie MG. Typowe izolatory liniowe odznaczały się materiałem o średniej gęstości $\rho = 2,41$ g/cm³ oraz module Younga $E = 74$ GPa [Ranachowski P. i inni 2005 Przegląd Elektrotechniczny; Ranachowski P. i inni 2006 Przegląd Elektrotechniczny; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE]. Niezależnie od tego, że tworzywo MG pochodziło z izolatora SN o mniejszych gabarytach, wyprodukowane zostało wg nowszej technologii. Jak dowiodły badania mikroskopowe, główną przyczyną różnicy w parametrach tworzyw izolatorowych, był zmodernizowany skład fazowy porcelany MG. Wynikało to przede wszystkim z wykorzystania ceramicznego tlenku glinu w zestawie surowcowym masy MG.

Ograniczona ilość tworzywa pobranego do badań z izolatora, pozwoliła jedynie na stwierdzenie ogólnie dobrej jednorodności porcelany MG w skali makro – na długości pnia. Homogeniczność materiału w skali pół-makro również ocenić można jako właściwą. W skali mikro dobrą jednorodność rozłożenia w matrycy wykazywały ziarna korundu oraz drobiny stłuczki, z których część uległa wykruszeniu w czasie polerowania zglądu. Materiał pochodził od tego samego producenta co tworzywo rodzaju C 130 BG (rozdział 10) i wykazywał pewne cechy wspólne z tą porcelaną. Należała do nich bardzo zbliżona morfologia fazy mulitowej i korundowej oraz analogiczna zawartość stłuczki. Obraz struktury tworzywa MG przedstawiono na rysunku 9.1.

Na wszystkich polach obserwacji stwierdzono jednorodne rozłożenie ziarn korundu. Zawartość tej fazy wynosiła 7,5%. Ziarna miały typową dla porcelan wysokoglinowych wielkość – najczęściej poniżej 7 μm i charakterystyczny, wydłużony kształt. Stwierdzono też niewielką zawartość aglomeratów ziarn korundu o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów. Ilość ich jest porównywalna jak w przypadku tworzywa C 130 TN (rozdział 10), które zawierało jednak blisko dwukrotnie więcej fazy korundowej. Uśredniona zawartość agregatów, które występowały jedynie w niektórych polach obserwacji, wynosiła niecały 1%.

Wydzielenia igłowego mulitu, które wyróżniały się z osnowy, stanowiły średnio 26% powierzchni. Ich wielkość – najczęściej w granicach 20 - 30 μm – oraz wydłużony, nieco spłaszczony kształt, były zbliżone jak w przypadku tworzywa C 130 BG (rozdział 10). Analogiczne było również bardzo dobre powiązanie mulitu z osnową, podobnie jak jego dosyć niejednorodne rozłożenie w czerepie. Należy też dodać, że występują – rozproszone w osnowie szklistej tworzywa – pojedyncze igłowe kryształy mulitu, o długości kilku mikrometrów. Jest ich jednak mniej niż w przypadku tworzyw rodzaju C 130 i nie stanowią tak skutecznego wzmocnienia struktury szklistej matrycy. Ilość rozproszonych kryształów mulitu może być oszacowana na kilka – powyżej 5 procent. Zawartość osnowy, w poszczególnych polach obserwacji, zmieniała się w niewielkim stopniu (52 - 55%) i jej zawartość wynosiła średnio 52,5%. W tym, jak wspomiano, kilka procent stanowiły rozproszone kryształy mulitu. Powiązanie osnowy z fazą mulitową, podobnie jak korundową, określić można jako bardzo dobre, średnie z ziarnami kwarcu i słabe w przypadku drobin stłuczki.

Ziarna kwarcu zajmowały zazwyczaj 8 - 9% powierzchni zglądów. Podkreślić należy, że wykruszeniu w wyniku polerowania uległa jedynie niewielka część fazy kwarcowej. Ziarna rozłożone były jednak niejednorodnie i miały silnie zróżnicowaną wielkość – od kilku do prawie pięćdziesięciu mikrometrów. Incydentalnie spotykane były ziarna o płytkowej morfologii i dużej powierzchni. Zdecydowana większość ziarn była prawidłowo obtopiona i wyraźnie lepiej powiązana z matrycą niż w przypadku tworzywa C 130 BG (rozdział 10). Wynikało to z wyraźnie wyższej zawartości bezpostaciowej fazy szklistej w matrycy porcelany MG.

Drobiny stłuczki, które jednorodnie rozłożone były w matrycy, stanowiły z reguły 2 - 3% powierzchni zglądów. Obecne w strukturze pola po wykuszonych elementach zajmowały najczęściej również niecałe 3%. Zróżnicowana wielkość oraz zwykle nieregularny kształt były analogiczne w przypadku widocznych drobin stłuczki oraz pól wykruszeń. Pierwotna zawartość stłuczki wynosiła 5% – podobnie jak w przypadku tworzywa C 130 BG (rozdział 10). Połowa z drobin uległa wykruszeniu w trakcie przygotowywania zglądów. Należy dodać, że jakkolwiek powiązanie drobin stłuczki z matrycą jest słabe (nie ulegają obtopieniu), to jednak wyraźnie lepsze niż w przypadku tworzywa BG, co potwierdziły badania mechanoakustyczne. Podobnie jak w przypadku kwarcu, wynika to z większej ilości szkła w osnowie. Wielkość drobin stłuczki była zróżnicowana i mieściła się w zakresie od ułamków do około 30 μm . Ilościowo dominowały jednak drobne fragmenty – poniżej 10 μm i średnia wielkość drobin wynosiła około 6 μm .

Pory, o prawidłowym obłym kształcie i wielkości (najczęściej poniżej 3 μm), rozłożone były bardzo jednorodnie i stanowiły $0,7 \pm 0,1\%$ powierzchni zglądów. W tabeli 9.1 przedstawiono uśredniony skład fazowy tworzywa MG.

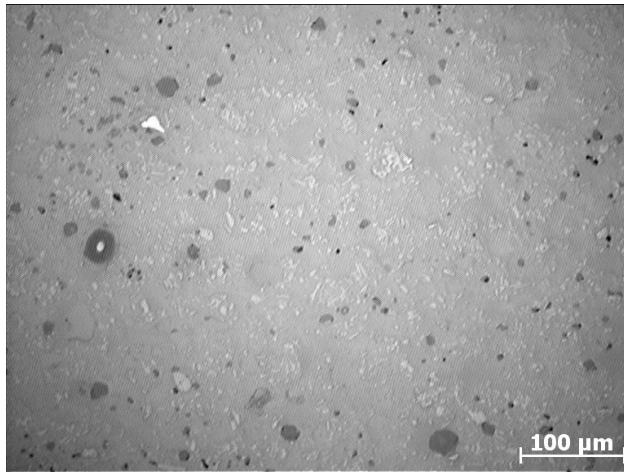
Tabela. 9.1. Uśredniony skład fazowy tworzywa MG w procentach objętościowych. Niepewność wyników na poziomie $\pm 0,5\%$ [Ranachowski P. i inni 2011].

Składnik fazowy	Procent objętościowy
Korund	7,5
Kwarc	8,5
Stłuczka	5
Pory	0,5
Wydzielenia mulitu	około 26
Osnowa szklisto-mulitowa	52,5

W ramach badań mechanoakustycznych, obciążanych do zniszczenia było 8 próbek, przy czym uzyskano wartości naprężeń niszczących równe 421, 443, 469, 491, 512, 557, 563 oraz 608 MPa. Najsłabsza z próbek posiadała defekty powierzchniowe, które stanowiły ośrodki koncentracji naprężeń i spowodowały szybki rozwój pęknięć. Efekt ten znalazł odbicie w wysokiej aktywności akustycznej już przy stosunkowo niskich obciążeniach. W związku z tym, średnią wytrzymałość na ściskanie wyznaczono na podstawie wyników uzyskanych dla pozostałych kształtek. Wynosiła ona 520 MPa. Wartość ta jest relatywnie bardzo wysoka i niewiele ustępuje wielkości uzyskanej dla słabszego z tworzyw rodzaju C 130 – TN (580 MPa – rozdział 10). Względny rozrzut otrzymanych wytrzymałości na ściskanie był niewysoki i wynosił 31,7%.

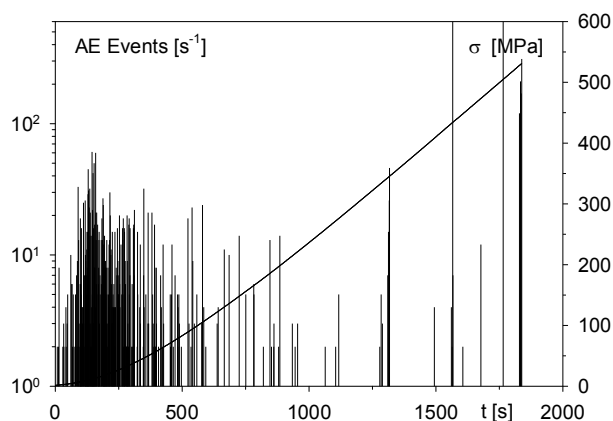
Charakterystyki mechanoakustyczne, które zarejestrowano dla poszczególnych próbek, wykazywały duże zróżnicowanie, podobnie jak w przypadku kształtek z innych tworzyw porcelanowych. Wybrane charakterystyki zaprezentowano na rysunkach 9.2 ÷ 9.5. Na dwóch pierwszych widoczne są jedynie wstępny oraz podkrytyczny etap niszczenia struktury. Daje to lepszą możliwość porównania odpowiadających im sygnałów EA. W przypadku próbki o wytrzymałości 512 MPa, dla której tempo zdarzeń przedstawiono w całym zakresie naprężeń, etap wstępny jest słabo zaznaczony. Na rysunku 9.5 widoczne są zmiany energii zdarzeń, rejestrowane w przedziałach jednosekundowych, w skali logarytmicznej. Wykres ten pozwala na wyraźne rozróżnienie poszczególnych etapów niszczenia najmocniejszej z badanych próbek. Na krzywych przyrostu naprężenia widoczne są uskoki. Odpowiadają im silne sygnały EA. Jest to skutek odłamywania się fragmentów – naroża lub ściany ściskanej próbki.

Mikroskopowe badania porównawcze przeprowadzone zostały na kształtkach, których obciążanie zatrzymano przy 100, 250, 460, 521 oraz 541 MPa. Ostatnia próbka wykazywała już krytyczne defekty struktury, generacji których odpowiadały silne sygnały. Proces jej ściskania zatrzymano krótko przed zniszczeniem. Badane były ponadto większe fragmenty próbek, które uległy zniszczeniu. Na tej podstawie opisano efekty degradacji, które podzielić można na trzy typowe etapy.

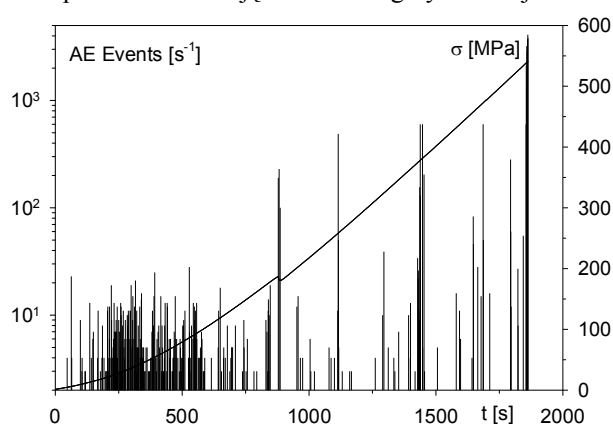


Rys. 9.1. Obraz tworzywa MG w powiększeniu 200 razy. Widoczne są drobne jasne ziarna korundu, nieco większe ziarna kwarcu i białe drobiny stłuczki. Ciemniejsze wydzielania mulitu prawie nie wyróżniają się ze szklistej matrycy. Widoczne są ciemne obszary po wykruszeniu drobin stłuczki i w mniejszym stopniu ziarn kwarcu. Występują również drobne czarne pory.

Etap wstępny, podobnie jak w przypadku innych tworzyw porcelanowych, odznaczał się niską intensywnością sygnałów i znaczącym ich zróżnicowaniem dla poszczególnych próbek – rysunki 9.2 ÷ 9.5.

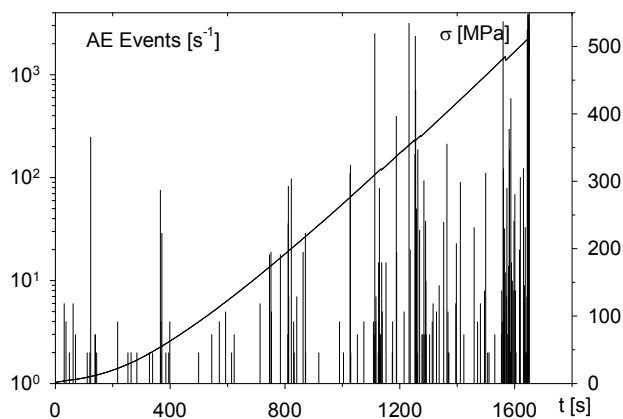


Rys. 9.2. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa MG o wytrzymałości 563 MPa. Przedstawiono jedynie wstępny i podkrytyczny etap degradacji struktury tworzywa – do 531 MPa. Tempo zdarzeń EA ujęto w skali logarytmicznej.

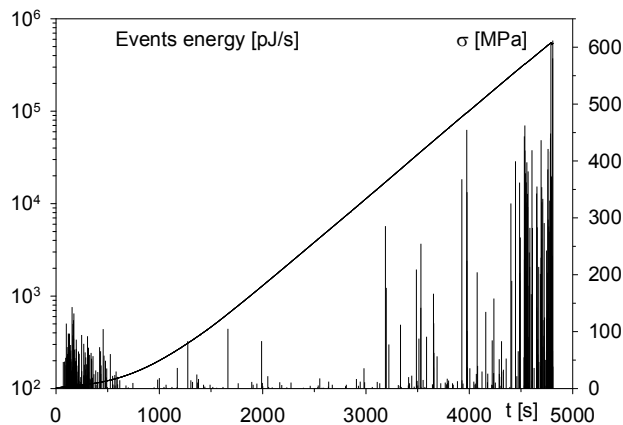


Rys. 9.3. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa MG, której obciążanie zatrzymano przy 541 MPa, na początku etapu krytycznego – prawdopodobnie krótko przed zniszczeniem. Tempo zdarzeń EA przedstawiono w skali logarytmicznej.

Zakres pierwszego etapu degradacji był znacznie krótszy niż w przypadku tworzyw rodzaju C 130 i nie trwał dłużej niż do obciążenia równego 100 MPa, a dla części próbek około 60 MPa lub nawet krócej. Powstające mikropęknięcia odznaczały się niską energią progową i odpowiadały relaksacji naprężeń, głównie w skali mikro, wprowadzonych w wyniku operacji technologicznych. Zwłaszcza dotyczyło to granic międzyfazowych. Analiza zgładów kształtki obciążanej do 100 MPa wykazała, że wykruszeniu uległa przede wszystkim większa część stłuczki, która jest słabo związana z matrycą. Niektóre drobiny wypadają nawet przy polerowaniu wyjściowych próbek – rysunek 9.1. Po zakończeniu etapu wstępnego w strukturze pozostaje tylko część większych drobin, które jednak obserwowano jeszcze w próbce obciążanej do 250 MPa.



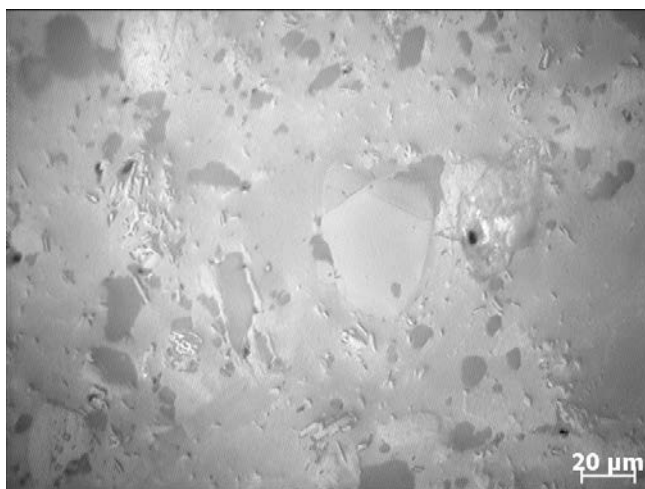
Rys. 9.4. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa MG o wytrzymałości 512 MPa. Przedstawiono cały zakres naprężeń. Tempo zdarzeń EA ujęto w skali logarytmicznej.



Rys. 9.5. Tempo energii zdarzeń w przedziałach jednosekundowych (pJ/s) w funkcji przyrostu naprężenia dla najmocniejszej próbki, zniszczonej przy naprężeniu 608 MPa. Zastosowano logarytmiczną skalę dla deskryptora EA.

Podobnie jak w przypadku stłuczki, również kwarc lepiej związany był z osnową niż w przypadku tworzywa rodzaju C 130. Wprawdzie rejestrowane sygnały wstępnego etapu EA odpowiadały niemal wyłącznie degradacji fazy kwarcowej, lecz zniszczeniu uległa nie więcej niż połowa ziarn. Bardziej wytrzymałe są większe ziarna, niż małe o wielkości kilku - kilkunastu mikrometrów. Łatwiej też rozwijają się pęknięcia obrzeżne niż wewnętrzne – które powstają w drugiej kolejności. Istotniejsze sygnały EA odpowiadają prawdopodobnie pękaniu większych ziarn. Jak się wydaje, stłuczka ulega wyseparowaniu z matrycy przy zbyt niskim do rejestracji poziomie EA. Nie stwierdzono jakichkolwiek efektów degradacji fazy mulitowej i korundowej. Podkreślić należy, że wykruszenia w próbkach obciążanych do 100

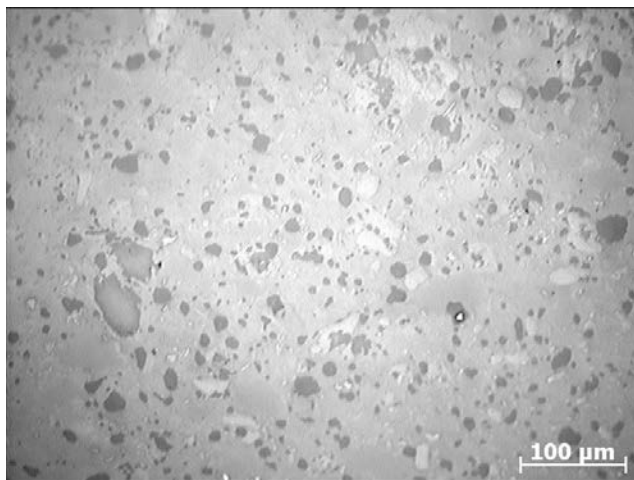
i 250 MPa nie przekraczały 4% powierzchni. Obrazy struktury obu próbek były bardzo zbliżone. Na rysunku 9.6 przedstawiono tworzywo próbki obciążanej do 250 MPa.



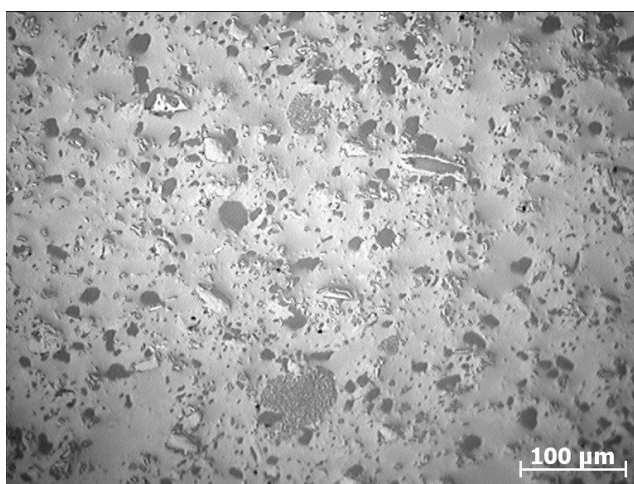
Rys. 9.6. Obraz tworzywa po wstępnym etapie degradacji, w powiększeniu 500 razy. Próbka obciążana była do 250 MPa. Zwraca uwagę pęknięte i częściowo wykruszone duże ziarno kwarcu. Ciemne obszary, które pozostały po wykruszeniu drobin stłuczki i ziarn kwarcu stanowią około 4% powierzchni zglądu. Drobne ziarna korundu i słabo wyróżniające się z matrycy szare wydzielenia mulitu pozostają nienaruszone.

Etap podkrytyczny był silnie zróżnicowany dla poszczególnych kształtek. Przedziały dłuższej aktywności akustycznej występowały rzadko. Rejestrowane były najczęściej pojedyncze sygnały lub ich serie o niskiej albo średniej intensywności. Silniejsze sygnały towarzyszyły zazwyczaj efektom odkruszania fragmentów próbek, które są też zwykle widoczne w postaci uskoków na krzywej wzrostu naprężenia. Etap podkrytyczny był długotrwały i przebiegał od zakończenia etapu wstępnego do pojawienia się silnej aktywności akustycznej etapu krytycznego. Wcześniejsza część etapu odpowiadała pękaniu i wyseparowaniu z osnowy pozostałych w strukturze drobin stłuczki i ziarn kwarcu. Towarzyszyć temu mogły jedynie bardzo słabe efekty EA. Dopiero przy wyższych naprężeniach zachodziły efekty typowe dla etapu podkrytycznego w tworzywach rodzaju C 130 (rozdział 10). Były one jednak słabo zaznaczone. Na próbkach materiału MG, które obciążane były do naprężeń odpowiadających zaawansowanemu etapowi podkrytycznemu – 460 i 521 MPa – obserwowano uszkodzenia aglomeratów korundu. Jednakże występowały one bardzo nielicznie, z uwagi na niską zawartość fazy korundowej (około 7,5%). Prawidłowo rozłożone ziarna korundu pozostawały dobrze zespolone z matrycą. W trakcie etapu podkrytycznego, podobnie jak w przypadku tworzyw rodzaju C 130, stwierdzono również powolną degradację fazy mulitowej. Naprężenia odpowiadające zaawansowanej fazie podkrytycznej, zwłaszcza w środkowej części pró-

tek, powodowały powstawanie wewnętrznych pęknięć i sporadycznie – wykruszenie fragmentów wydzielen. Podkreślić należy bardzo silne powiązanie wydzielen mullitu z matrycą i stąd rzadką obecność pęknięć na ich granicach.



Rys. 9.7. Obraz struktury brzegowej części próbki tworzywa MG, której ściskanie zatrzymano przy 460 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są liczne ciemne obszary po wykruszonych drobinach stłuczki i ziarnach kwarcu o różnej wielkości. Stanowią one ponad 7% powierzchni zglądu. Większe jasne ziarna kwarcu, które pozostały w strukturze, z reguły zawierają pęknięcia. Uszkodzenia fazy mullitowej oraz korundowej są jedynie incydentalne.



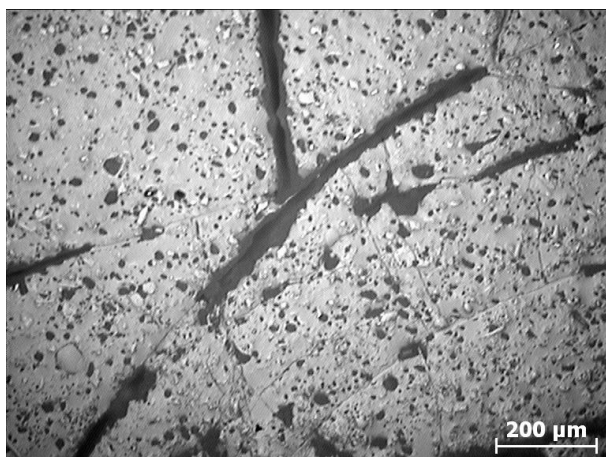
Rys. 9.8. Obraz środkowej części próbki tworzywa MG obciążanej do 521 MPa, w powiększeniu 200 razy. Obok obszarów po wykruszonych drobinach stłuczki i ziarnach kwarcu (ponad 8% powierzchni), uwagę zwracają silnie spękane, duże i ciemne wydzielenia mullitu. Pozostałe w strukturze ziarna kwarcu wykazują pęknięcia obrzeżne i najczęściej również wewnętrzne. Uszkodzenia fazy korundowej występują sporadycznie.

W obu próbkach, których obciążanie zatrzymano przed początkiem etapu krytycznego, wykruszenia stanowiły około 8% powierzchni. W tym, na fragmenty wydzieleni mulitu przypadła niecały 1%. Zniszczeniu uległa niemal cała stłuczka oraz duża część ziarn kwarcu. Pozostały jedynie większe ziarna, najczęściej popękane. Na rysunkach 9.7 i 9.8 przedstawiono strukturę tworzywa MG, która odpowiadała umiarkowanemu oraz silnie zaawansowanemu podkrytycznemu etapowi degradacji.

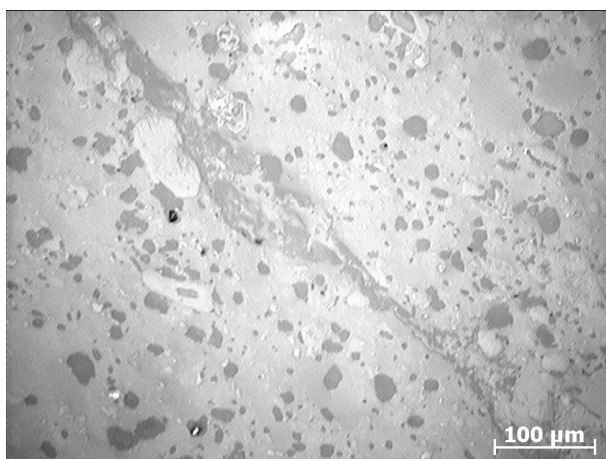
Etap krytyczny był najkrótszy i obejmował zakres ostatnich kilku - kilkunastu megapaskali obciążenia, które bezpośrednio poprzedzały zniszczenie próbki. Energia sygnałów etapu krytycznego była wysoka i powtarzalna dla różnych kształtek. Zakres naprężeń, przy jakich występowała krytyczna aktywność akustyczna, był zróżnicowany i związany z wytrzymałością poszczególnych próbek. Zniszczenie kształtki niekiedy poprzedzało odłamanie jej części, jak naroże lub ściana, często widoczne jako uskok na krzywej przyrostu naprężenia. W czasie etapu krytycznego niszczeniu ulegały pozostałe jeszcze ziarna kwarcu oraz aglomeraty korundu, których było jednak bardzo mało. Sumaryczny ubytek fazy korundowej wynosił około 1%. Dalszej degradacji ulegały wydzielenia fazy mulitowej. Badania próbki, której obciążanie zatrzymano na początku etapu krytycznego – przy 541 MPa (rysunek 9.3) oraz ułomków zniszczonych kształtek wykazały, że pozostały w strukturze kwarc stanowił od niecałych 3 do około 0,5%, z pierwotnych 8 - 9%. Ubytek mulitu wynosił od około 0,5 do przeszło 2%, przy czym znaczna część wydzieleni, zwłaszcza w środkowej części próbek, wykazywała pęknięcia – rysunek 9.8. Całkowita ilość spękanych, wyseparowanych z osnowy i wykruszonych elementów struktury wynosiła w ułomkach zniszczonych próbek około 13% powierzchni. Najbardziej istotnym i charakterystycznym efektem etapu krytycznego było powstawanie i propagacja dużych pęknięć w matrycy. Towarzyszyły temu silne sygnały EA. Pęknięcia w tworzywie MG miały wydłużony charakter, a propagację ich ułatwiały zniszczone wcześniej elementy struktury. Przy naprężeniu krytycznym, gwałtowny rozwój makropęknięć przez wszystkie fazy czerepu powodował zniszczenie próbki. Proces ich powstawania skutecznie hamowały strukturalne wzmocnienia czerepu – ziarna korundu i rozproszone kryształy mulitu w osnowie szklistej. W mniejszym stopniu również wydzielenia mulitu. Wzmocnienia powodowały, że pęknięcia zwykle nie były rozgałęzione, a zniszczenie następowało przy relatywnie wysokim naprężeniu. Na rysunku 9.9 przedstawiono brzegową część próbki obciążanej do początku etapu krytycznego (541 MPa). Wykruszone elementy struktury stanowią ponad 10% powierzchni zglądu. W sąsiedztwie odłamanej ściany widoczne jest rozwarstwienie tworzywa oraz wielkie pęknięcia. Na rysunku 9.10 przedstawiona została silnie uszkodzona struktura fragmentu jednej ze zniszczonych próbek z makropęknięciem. Składniki czerepu, które zostały wykruszone w czasie przygotowania zglądu przekraczają 13%. Dotyczyło to niemal całej stłuczki, przeszło 3/4 fazy kwarcowej oraz niewielkiej części mulitu i korundu.

Niezależnie od próbek tworzywa izolatora, badaniom degradacji materiału poddane zostały również próbki małowabarytowe. Jak wspomniano, z uwagi na efekt

skali, parametry tych kształtek poważnie różniły się właściwościami od tworzyw izolatorowych. Przede wszystkim jednak zastosowano inny skład surowcowy niż w przypadku porcelany MG. Inny był też producent przeznaczonych do badań kształtek.



Rys. 9.9. Obraz brzegowej części próbki tworzywa MG, obciążanej do początku etapu krytycznego – 541 MPa, w powiększeniu 100 razy. Boczna ściana uległa odłamaniu, w jej sąsiedztwie widoczne są wielkie pęknięcia i rozwarstwienia. Wykruszone elementy struktury stanowią, poza pęknięciami, ponad 10% powierzchni.



Rys. 9.10. Obraz struktury fragmentu zniszczonej próbki tworzywa MG, w powiększeniu 200 razy. Widoczne jest makropęknięcie oraz jasne, spękanе relikty kwarcowe. Ciemne pola po wykruszonych składnikach czerepu przekraczają 13% powierzchni.

Próbki małowymiarowe z porcelany rodzaju C 120 wytworzono według technologii typowej dla produkcji części ceramicznych izolatorów długopniowych. Wykorzystano plastyczną metodę formowania oraz duży piec komorowy do wypalania.

Elementy wyformowane zostały w kształcie walców o średnicy $\phi = 8$ mm. Do badań wycięto z kształtek grupę próbek o długości $l = 9$ mm. Obie płaszczyzny czołowe doszlifowano do uzyskania płaskorównoległości z dokładnością 0,1 mm.

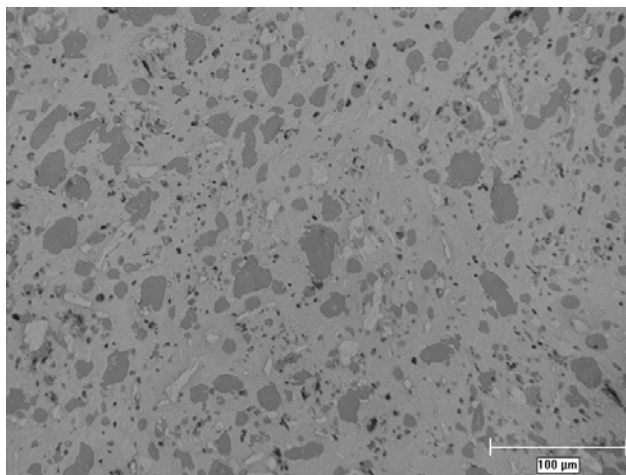
Pomiary ultradźwiękowe tworzywa próbek małogabarytowych przeprowadzono standardową metodą. Zgodnie z przewidywaniami wykazały one, że parametry akustyczne materiału kształtek są wyraźnie lepsze niż w przypadku tworzyw izolatorowych. W tym również porcelany MG, mimo iż ta odznaczała się dobrymi właściwościami, wynikającymi z budowy fazowej czerepu. W tabeli 9.2 zebrano w formie porównania gęstości, moduły Younga oraz parametry akustyczne tworzyw krajowych izolatorów liniowych i wsporczych starszej generacji (lata 1970-te i 1980-te), porcelany MG oraz materiału próbek małogabarytowych. Prezentowane w tabeli dane traktować należy orientacyjnie, z uwagi na różne warunki pomiaru, ich niepewność oraz częstotliwość głowic ultradźwiękowych. Dotyczy to szczególnie współczynnika tłumienia α . Ponadto pomiary akustyczne na pniach izolatorów prowadzone były w kierunku prostopadłym do osi elementów. Są one zatem o kilka, a dla modułu E nawet kilkanaście procent niższe niż w osi wzdłużnej. W przypadku tworzywa MG oraz próbek małogabarytowych pomiar odbywał się w kierunku równoległym do osi wzdłużnej. Niemniej, zestawione dane dają dobre pojęcie o wpływie składu surowcowego oraz efektu skali, w tym zwłaszcza warunków wypalania, na parametry tworzyw rodzaju C 120.

Tabela 9.2. Zestawienie wybranych parametrów tworzyw rodzaju C 120 krajowych izolatorów starszego typu, MG oraz próbek małogabarytowych [Ranachowski P. i inni 2003 CERAMIKA; Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03; Rejmund i inni 2004 ekspertyza; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE; Ranachowski P. i inni 2011].

Parametr - symbol i jednostka	Typowe tworzywo izolatorowe C 120	Tworzywo MG	Próbki małogabarytowe
Gęstość pozorna ρ [g/cm ³]	2,30 ÷ 2,41	2,44	2,44
Moduł Younga E [GPa]	57 ÷ 79	86	92 ÷ 93,5
Ułamek Poissona ν	0,23	0,23	0,23
Prędkość fal podłużnych c_L [m/s]	5400 ÷ 6200	6420	6640 ÷ 6670
Prędkość fal poprzecznych c_T [m/s]	3190 ÷ 3660	3780	3920 ÷ 3940
Amplitudowy współczynnik tłumienia α [dB/cm]	0,4 ÷ 1,0 (materiał nie zestawiony)	0,6 ÷ 1,0	0,5 ÷ 0,7

Analiza mikroskopowa tworzywa próbek małogabarytowych wykonana została na pięciu zglądach, sporządzonych po przecięciu różnych próbek. Stwierdzono bardzo wysokie podobieństwo badanych obrazów strukturalnych [Ranachowski P. i inni 2003 CERAMIKA; Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03]. Tworzywo wykazywa-

ło dobrą jednorodność w zakresie zawartości i rozkładu przestrzennego faz krystalicznych oraz inkluzji gazowych. Stopień przereagowania surowców oraz dopalenia był prawidłowy. Dominującą fazą krystaliczną był mulit, stanowiący w postaci wydzieleni około 25% powierzchni zgładów. Regularne w kształcie wydzielania miały zróżnicowaną wielkość, nie przekraczającą 30 μm . Rozproszone w osnowie szklistej igłowe kryształy mulitu mogły stanowić dalsze kilka procent czerepu. Było ich jednak mniej niż w przypadku tworzywa MG i nie stanowiły znaczącego wzmocnienia strukturalnego szklistej matrycy. Ziarna kwarcu miały obły lub podłużny kształt i średnie wymiary poniżej 25 μm . Ich zawartość wynosiła około 12% powierzchni. Nieliczne drobne ziarna kwarcu lub ich fragmenty uległy wykruszeniu w trakcie przygotowywania zgładów. W zgładach zarejestrowano również sporadycznie występujący korund w ilości nie przekraczającej 0,5%. Faza ta była obecna w postaci bardzo jasnych, drobnych ziarn o charakterystycznym wydłużonym kształcie i wielkości poniżej 3 μm . Osnowa szklista występowała w stosunkowo wysokiej ilości – w granicach 60% powierzchni zgładów. Wydzielania mulitu były bardzo dobrze związane z osnową szklistą. Powiązanie ziarn kwarcu z matrycą ocenić można jako relatywnie dobre. Pory były z reguły małe – około 7 μm , występowały w ilości 1,5% i były bardzo regularnie rozłożone w osnowie. W czerepie nie zaobserwowano sfluczki. Typowy obraz struktury tworzywa próbki małogabarytowej przedstawiono na rysunku 9.11.



Rys. 9.11. Obraz struktury tworzywa próbki małogabarytowej, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są ciemniejsze wydzielania mulitu oraz jasne ziarna kwarcu w szarej osnowie szklistej. Drobne czarne pola obrazują pory oraz nieliczne wykruszenia małych ziarn kwarcu.

Krajowe tworzywa izolatorowe rodzaju C 120 starszego typu (lata 1970-te i 1980-te) posiadały nieco wyższe zawartości faz krystalicznych: ponad 30% mulitu w postaci wydzieleni, 20 ÷ 30 procent kwarcu oraz około 1% korundu. Konsekwencją tego była mniejsza ilość szklistej osnowy – zazwyczaj około 50%. Wyższa była

porowatość typowych tworzyw izolatorowych, zawierająca się zwykle w granicach $2 \div 5\%$. Stłuczki nie stosowano. Podkreślić należy brak istotnych – dyspersyjnych wzmocnień struktury czerepu. Zawartość fazy korundowej była marginalna, a ilość kryształów mulitu, rozproszonych w matrycy poza wydzieleniami, niewielka [Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE].

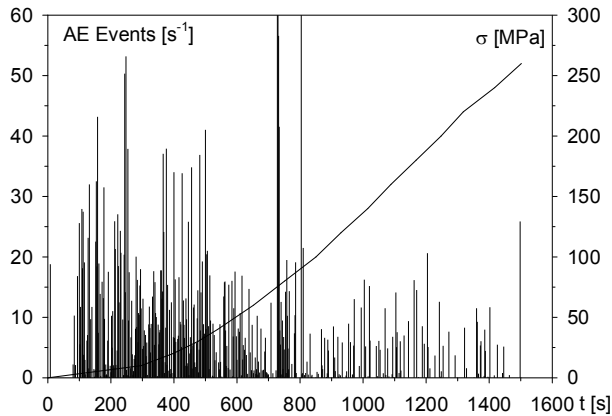
Porcelana próbek małowabarytowych wykazywała ogólnie wyższą homogeniczność i mniejszą ilość obrzeżnych pęknięć wokół ziarn kwarcu, które mocniej zespolone były z osnową. Mogło to wynikać z mniejszych rozmiarów ziarn, lepszego spieczenia małych kształtek i większej zawartości szklistej matrycy. Zasadnicza różnica w stosunku do starszych tworzyw izolatorowych polegała na niższej o połowę ilości fazy kwarcowej. Wysoka jednorodność tworzywa próbek, ich niska porowatość i minimalna ilość defektów strukturalnych była przede wszystkim pochodną niewielkich wymiarów kształtek. Technologia ich wykonania była znacznie prostsza niż w przypadku długopniowych izolatorów sieciowych. Podkreślić jednak należy, że w związku z brakiem silnych dyspersyjnych wzmocnień czerepu, struktura próbek małowabarytowych była bardziej zbliżona do tworzywa izolatorów starszej generacji niż porcelana MG. Wynikało to w szczególności z zastosowania jedynie hutniczego tlenku glinu w składzie surowej masy.

Badaniom mechanicznym, połączonym z rejestracją sygnałów EA, poddano grupę 9 losowo wybranych próbek. Trzy kształtki obciążano do całkowitej destrukcji. W przypadku trzech kolejnych przyrost naprężenia zatrzymano przy 100 albo 260 MPa. Ostatnie trzy próbki obciążano do schyłku etapu podkrytycznego lub początkowej fazy etapu krytycznego. Proces ściskania zatrzymywano przed gwałtownym wzrostem pęknięć, związanych z procesem dekohezji przy naprężeniu około 400 MPa. Próbki, które nie uległy zniszczeniu, posłużyły do badań ultradźwiękowych, a następnie strukturalnych. Wytrzymałość na ściskanie trzech próbek obciążanych do zniszczenia wynosiła 379, 384 oraz 429 MPa. Wartość średnia równa była 397 MPa. Na rysunku 9.12 przedstawiono charakterystykę mechanoakustyczną próbki obciążanej do 260 MPa, natomiast na rysunku 9.13 charakterystykę próbki o wytrzymałości 429 MPa.

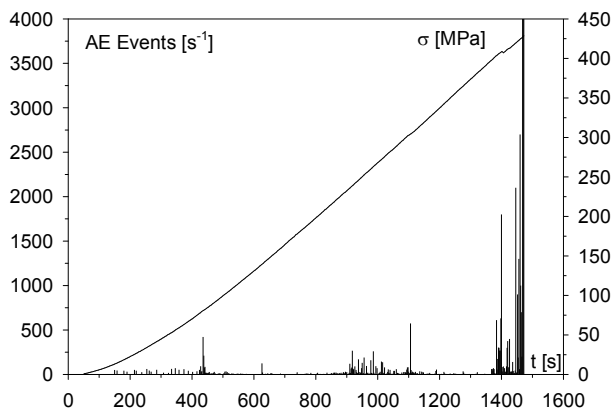
Ze względu na ograniczony zakres badań próbek małowabarytowych i znaczące różnice w otrzymanych charakterystykach mechanoakustycznych, interpretacja wyników jest utrudniona. Pogłębiona analiza uzyskanych danych pozwala jednak na wyróżnienie typowych etapów degradacji tworzywa. We wcześniejszych pracach zostały one opisane w uproszczony sposób [Ranachowski P. i inni 2003 CERAMIKA; Ranachowski P. i inni 2003 NTM'03]. Wówczas jednakże nie dysponowano obszernym materiałem porównawczym z badań innych tworzyw porcelanowych.

Etap wstępny był silnie zróżnicowany i odznaczał się niską intensywnością rejestrowanych sygnałów – rysunki 9.12 i 9.13. Przybliżony zakres tego etapu dla większości próbek mieścił się w przedziale od kilku - kilkunastu megapaskali do około 90 MPa. Niekiedy jednak brak było wyraźniejszej granicy pomiędzy etapem wstęp-

nym i podkrytycznym – rysunek 9.12. Etap wstępny obejmował degradację jedynie fazy kwarcowej, która była jednak relatywnie dobrze powiązana ze szklistą osnową.



Rys. 9.12. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki małowabarytowej, której obciążenie zatrzymano przy 260 MPa. Widoczna jest aktywność akustyczna etapu wstępnego – do około 90 MPa oraz początek etapu podkrytycznego.



Rys. 9.13. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki małowabarytowej o wytrzymałości 429 MPa. Przedstawiono cały zakres naprężeń. Wyraźnie widoczne są trzy etapy procesu niszczenia struktury porcelany.

Obserwacja zglądów próbki obciążanej do 100 MPa ujawniła, że uszkodzeniom uległa ograniczona ilość ziarn kwarcu i dotyczyło to zwłaszcza ziarn mniejszych – poniżej 10 μm . Wyraźnie więcej było pęknięć obrzeżnych niż wewnętrznych. Wykruszeniu uległa jedynie część reliktyw kwarcowych lub ich fragmentów, stanowiących około trzech procent powierzchni. Naprężenia odpowiadające etapowi wstępnemu pozostawały bez widocznego wpływu na fazę mulitową oraz osnowę tworzywa.

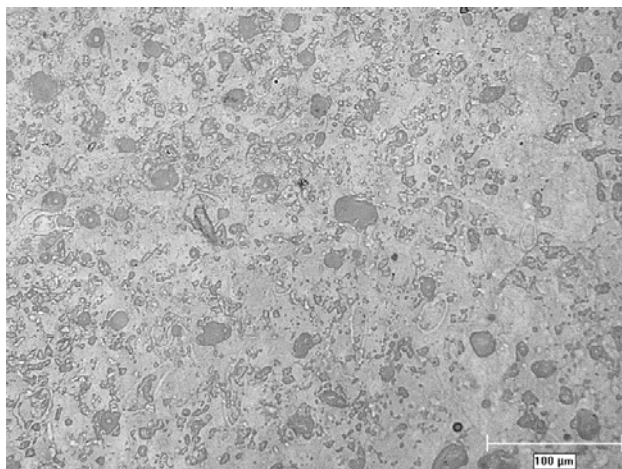
Etap podkrytyczny był jeszcze silniej zróżnicowany dla poszczególnych kształtek, mimo ogólnie bardzo dobrej jednorodności materiału próbek małowabaryto-

wych. Określenie początku etapu podkrytycznego było trudne. Jak wspomniano, niekiedy nie był on wyraźniej odgraniczony od etapu wstępnego. W innych wypadkach istotniejszą aktywność akustyczną rejestrowano przy około 140 MPa lub dopiero przy wyższych naprężeniach – około 260 MPa. Rejestrowane sygnały miały z reguły niską lub co najwyżej średnią intensywność. Silniejsza aktywność akustyczna rejestrowana była w końcowej fazie etapu podkrytycznego. Analiza struktury próbki obciążanej do 260 MPa – rysunek 9.14 – oraz kształtek, których obciążanie zatrzymano na przełomie etapu podkrytycznego i krytycznego, wskazywała na efekty w znacznym stopniu zbliżone jak w przypadku tworzywa MG. W dalszym ciągu zachodziło pękanie i wyseparowanie z matrycy ziarn kwarcu. Jest to tym bardziej istotne, że zawartość fazy kwarcowej wynosiła około 12% – wyraźnie więcej niż w pozostałych badanych metodą mechanoakustyczną tworzywach wysokoglinowych. Niszczeniu pozostałych, zwykle większych, ziarn kwarcu towarzyszyły jedynie pojedyncze, słabe sygnały EA. Powyżej 200 MPa rozpoczynała się degradacja fazy mulitowej. Stopniowy wzrost pęknięć w wydzieleniach mulitu, zwłaszcza w środkowej części kształtek, stanowił charakterystyczny efekt etapu podkrytycznego. Wydzielenia mulitu były bardzo silnie powiązane z matrycą i spękania występowały głównie wewnątrz nich. Wykruszeniom ulegały jedynie nieliczne fragmenty wydzieleni mulitu. W miarę wzrostu naprężenia efekt ten powoli się nasilał. Pod koniec etapu podkrytycznego wykruszone elementy struktury stanowiły około 10% powierzchni badanych zglądów. W tym, na fragmenty mulitu przypadał około 1%. Pozostałe jeszcze w strukturze ziarna kwarcu wykazywały spękania.

W zaawansowanej oraz końcowej fazie etapu podkrytycznego występowały silniejsze sygnały akustyczne, które odpowiadały innym efektom niż powstawanie drobnych pęknięć w wydzieleniach mulitu, a tym bardziej reliktach kwarcowych. Dochodziło wówczas do powiększania się pęknięć, które zainicjowane przy spękanym ziarnach kwarcu, rozwijały się w osnowie. Prawdopodobnie też, przy wyższych naprężeniach, pęknięcia z wydzieleni mulitu przechodziły do szklistej matrycy. Pod koniec etapu podkrytycznego w osnowie były już obecne pęknięcia, których rozwój w kolejnym etapie doprowadzał do zniszczenia próbek. Dotyczyło to w szczególności środkowej części kształtek, gdzie naprężenia najsilniej oddziaływały na tworzywo. Propagacja pęknięć w głąb szklistej matrycy, jeszcze w etapie podkrytycznym, ułatwiona była niedużą ilością krystalicznych wzmocnień struktury. W odróżnieniu od tworzywa MG, jak wspomniano, ziarna korundu występowały incydentalnie, a liczba rozproszonych w osnowie kryształów mulitu była niewielka.

Etap krytyczny obejmował krótki przedział, z reguły o zakresie kilku megapaskali, poprzedzających bezpośrednio zniszczenie próbki. W czasie jego trwania rejestrowano silną aktywność akustyczną, której intensywność była zbliżona dla poszczególnych kształtek. Nie obserwowano efektu odłamywania się fragmentów próbek. Analiza mikroskopowa dwóch kształtek, których ściskanie zatrzymano na samym początku etapu krytycznego, wykazała obecność silnej degradacji struktury. Obserwowane obrazy struktury próbek, zwłaszcza w ich części centralnej, były bar-

dzo do siebie podobne. Zniszczeniu uległy niemal wszystkie ziarna kwarcu. Pozostały tylko nieliczne, z reguły większe relikty, zawierające pęknięcia i często również wykruszone fragmenty.

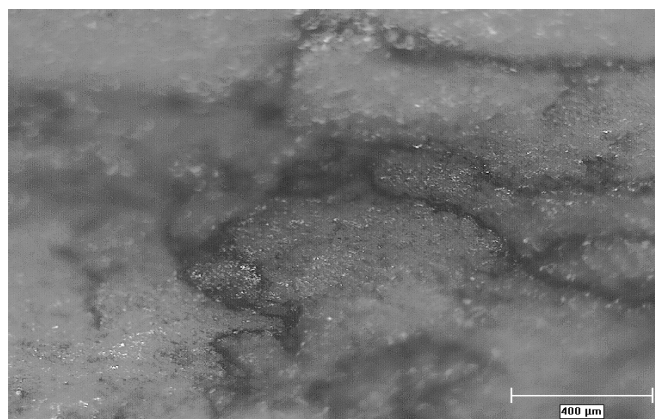


Rys. 9.14. Struktura próbki małogabarytowej, obciążanej do 260 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są uszkodzenia ziarn kwarcu oraz niektórych ciemniejszych wydzieliń mulitu.

Część wydzieliń mulitu, zwłaszcza w środkowej części kształtek, także zawierała pęknięcia i nawet wykruszenia bocznych fragmentów. W porównaniu do kwarcu, uszkodzenia fazy mulitowej były jednak nieduże. Wykruszone elementy struktury stanowiły kilkanaście (najczęściej około 12) procent powierzchni zglądów. Zasadniczym jednak efektem degradacji tworzywa były duże pęknięcia w matrycy. W odróżnieniu od makropęknięć obserwowanych w tworzywie MG (Rys. 9.10) oraz porcelanach rodzaju C 130 (rozdział 10), pęknięcia były często rozgałęzione, załamwały się i zakręcały. Mniejsze pęknięcia łączyły się tworząc większe i silniej rozgałęzione. Ich propagację ułatwiały zniszczone elementy struktury, zwłaszcza ziarna kwarcu. Przekroje próbek w kierunku równoległym do osi nacisku ujawniły najsilniejsze ich zdefektowanie w części centralnej. Duże pęknięcia ulegały w głębi próbek silnemu rozgałęzieniu. Obserwowano nawet kaskadowe rozszczepienia dużych pęknięć. Świadczyły one o tym, że przyrost naprężenia zatrzymany został krótko przed zniszczeniem, a etap krytyczny nie mógł trwać długo. Na rysunku 9.15 przedstawiono krytyczne pęknięcia w środkowej części próbki obciążanej do 391 MPa.

Analiza charakterystyk mechanoakustycznych oraz struktury obciążanych próbek małogabarytowych, które nie zostały zniszczone, pozwoliła wyróżnić charakterystyczne etapy degradacji struktury – podobnie jak w przypadku pozostałych badanych tworzyw porcelanowych. Jak jednak wspomniano, tworzywo próbek małogabarytowych różniło się jednak od nich wyraźnie, w tym również od materiału MG. Ilość korundu, stanowiącego najważniejsze wzmocnienie strukturalne porcelan ro-

dzaju C 130 oraz tworzywa MG, była bardzo niska. Znacznie niższa też była zawartość tlenku glinu w fazie szklistej. Także rozproszone w osnowie, poza wydzieleniami, igłowe kryształy mulitu występowały rzadko. Powodowało to, że matryca, której wytrzymałość ma decydujący wpływ na parametry mechaniczne kształtek, była wyraźnie słabsza niż w przypadku tworzywa MG i tym bardziej porcelan rodzaju C 130. Nie rekompensowało tego bardzo dobre zagęszczenie i spieczenie czerepu próbek małowabarytowych. Co istotne, pęknięcia w osnowie pojawiały się już w późniejszej fazie etapu podkrytycznego. Ich gwałtowny rozwój w czasie etapu krytycznego powodował szybkie zniszczenie próbek.

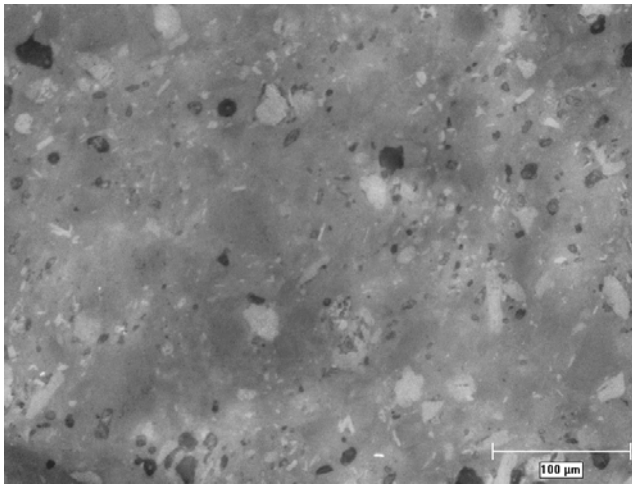


Rys. 9.15. Osiowy przekrój próbki małowabarykowej, obciążanej do początku etapu krytycznego – 391 MPa. Środkowa część kształtki, w powiększeniu 50 razy. Widoczne są duże, rozgałęzione pęknięcia.

Eksploatacyjne badania elementów wykonanych z porcelany rodzaju C 120, prowadzone są od dawna. W przypadku krajowej porcelany tego rodzaju, tworzywo starszej generacji wyraźnie różni się, jak wspomniano, od opisanej porcelany MG. Biorąc pod uwagę ilość i skuteczność działania strukturalnych wzmocnień czerepu, typowe krajowe tworzywa izolatorowe były zdecydowanie bliższe tworzywu próbek małowabarytowych. Choć mogą nie wskazywać na to parametry materiałów przedstawione w tabeli 9.2, mechanizm degradacji tworzywa również bardziej zbliżony był do efektów obserwowanych w materiale kształtek małowabarytowych.

Na rysunku 9.16 przedstawiono strukturę typowego krajowego tworzywa rodzaju C 120. Materiał pochodził z próbki do badań wytrzymałościowych z lat 1990-tych, niemniej, jego budowa strukturalna odpowiadała porcelanie izolatorowej z lat 1970-tych i 1980-tych. Wynikało to z analogicznego składu surowcowego surowej masy. Obejmował on 50 ÷ 60% minerałów ilastych, około 25% topników skaleniowych oraz podobną ilość hutniczego tlenku glinu. Ceramicznego tlenku glinu, od którego przede wszystkim pochodziła faza korundowa w czerepie, jak również stłuczki porcelanowej nie stosowano. Przedstawione tworzywo było dobrze spieczone i wykazywało prawidłową jednorodność w skali makro i pół-makro. Ponad

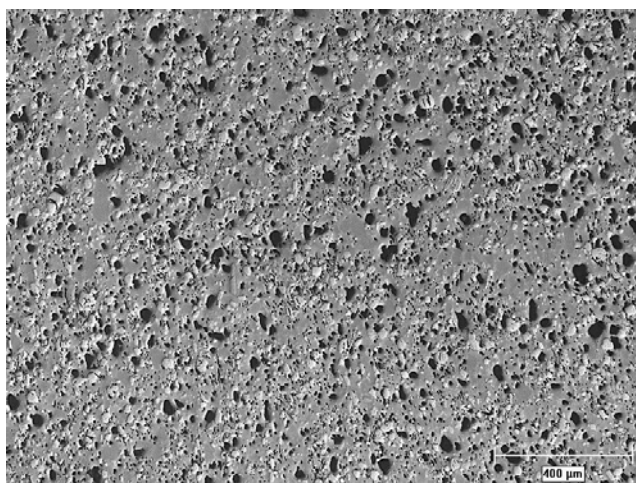
30% powierzchni zglądów przypadają na wydzielenia mulitu. Ilość rozproszonych w osnowie igłowych kryształów mulitu, które odgrywają istotną rolę strukturalnego wzmocnienia matrycy, była niewielka – poniżej 5 procent. Wydzielenia mulitu były najczęściej duże, miały średnią wielkość około 30 μm i były bardzo dobrze powiązane z matrycą. Całkowita zawartość kwarcu zmieniała się od ponad 19 do około 27%. Widoczne w strukturze ziarna miały średnią wielkość $30 \pm 12 \mu\text{m}$. Część, zwłaszcza mniejszych ziarn, ulegała jednak z reguły wykruszeniu w trakcie przygotowania zglądów. Stanowiły one około 4% powierzchni pól obserwacyjnych. Znaczna część ziarn wykazywała słabe powiązanie z matrycą tworzywa i posiadała obrzeżne pęknięcia. Porowatość była na prawidłowym poziomie i drobne inkluzje gazowe nie przekraczały 2% powierzchni. Zawartość osnowy szklistej wynosiła poniżej 45%. Drobne ziarna korundu spotykane były jedynie incydentalnie.



Rys. 9.16. Struktura typowego krajowego tworzywa rodzaju C 120 starszego typu, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są jasne ziarna kwarcu (ponad 19%), ciemniejsze wydzielenia mulitu (ponad 30%), czarne ubytki po wykruszonych ziarnach kwarcu (około 4%) oraz drobne obłe pory (poniżej 1%).

Tworzywo badanych izolatorów liniowych (LP), produkcji krajowej z lat 1970-tych, odznaczało się ogólnie średnią jakością i jednorodnością materiału porcelanowego. Po około 30-letnim okresie eksploatacji na liniach WN tworzywo izolatorów w obszarze pni uległo zaawansowanym procesom degradacji. Efekt ten dotyczył przede wszystkim ziarn kwarcu, niemniej efekty starzeniowe widoczne były również w osnowie szklistej oraz wydzieleniach mulitu. Badania mikroskopowe, przeprowadzone na trzech zdjętych z linii 110 kV krajowych izolatorach liniowych z lat 1971 - 74 wykazały, że procesy starzeniowe są przede wszystkim konsekwencją wysokiej i przy tym zróżnicowanej zawartości fazy kwarcowej w materiale [Ranachowski P. i inni 2005 Przegląd Elektrotechniczny; Ranachowski P. i inni 2006 Przegląd Elektrotechniczny; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010

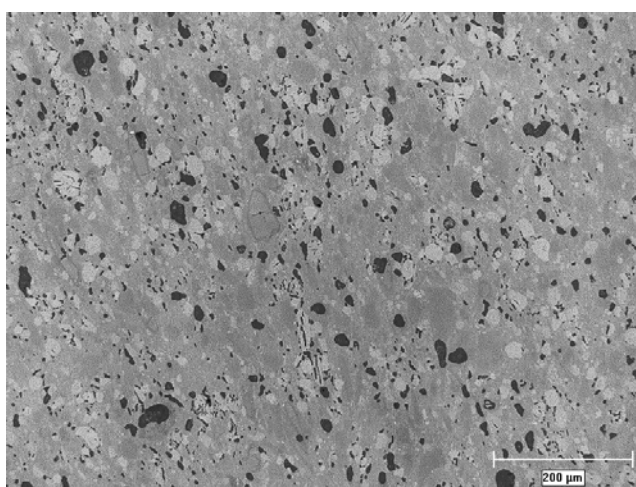
IEEE]. Ilość kwarcu zmieniała się od około 20 do blisko 40%. Wartości średnie równe były dla poszczególnych izolatorów około 24, 26 i 33%. Kwarc występował w postaci obtopionych ziarn różnej wielkości. Mniejsze ziarna najczęściej ulegały wykruszeniu w czasie przygotowywania zgładów. Stąd, obserwowane w strukturze relikty miały zazwyczaj wielkość przekraczającą 20 μm . Badania wykazały jednoznacznie, że faza kwarcowa była zasadniczym źródłem naprężeń wewnętrznych, a w konsekwencji powstawania i wzrostu pęknięć w czerepie. Niemal wszystkie ziarna posiadały pęknięcia obrzeżne. Ponadto wiele, zwłaszcza większych, zawierało również pęknięcia wewnętrzne. Zniszczone ziarna, które uległy wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu w czasie polerowania, stanowiły w obszarze pnia izolatorów około 8% (maksymalnie 10,1%), natomiast w tworzywie kloszy zwykle poniżej 5% (maksymalnie 6,6%). W sąsiedztwie ziarn kwarcu obserwowano dużą ilość małych spękań o długości poniżej 15 μm . Mikropęknięcia tworzyły często charakterystyczne obwódki wokół ziarn kwarcu oraz we wgłębieniach po wykruszonych reliktach. Efekt ten był w obszarze pnia izolatorów dosyć mocno nasilony, natomiast w materiale kloszy występował jedynie incydentalnie. Reprezentatywne struktury tworzywa izolatorów liniowych z obszaru pnia oraz kloszy przedstawiono na rysunkach 9.17 i 9.18.



Rys. 9.17. Typowy obraz tworzywa pnia krajowego izolatora liniowego z 1974 roku, w powiększeniu 50 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają etapowi podkrytycznemu, o dużym stopniu zaawansowania. Początkowa zawartość kwarcu wynosiła 24,3%. Ponad 1/3 ziarn (blisko 9% powierzchni) uległa wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu. W sąsiedztwie reliktyw kwarcowych obecne są liczne drobne pęknięcia matrycy.

Zawartość fazy mulitowej w postaci wydzieleni była wysoka i mieściła się w zakresie 33 - 35%. Relatywnie duże wydzielenia mulitu (najczęściej 25 ÷ 40 μm) były dosyć jednorodnie rozłożone w materiale. Ich zespolenie ze szklistą matrycą było bardzo dobre, jednak słabe w przypadku ziarn kwarcu. W obszarze pnia obserwowawa-

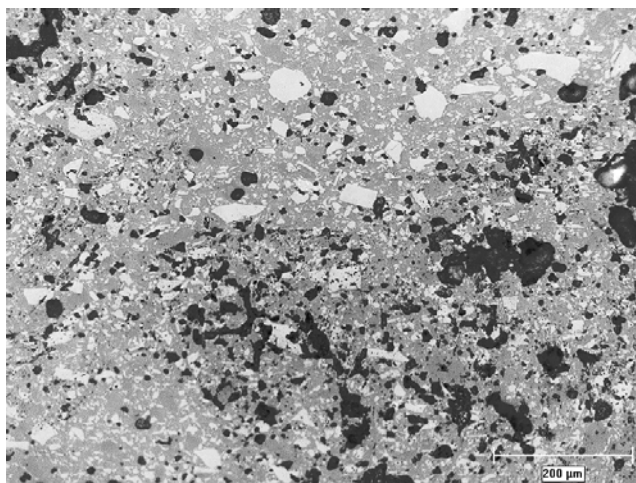
no pęknięcia w niektórych wydzieleniach mulitu. Nie było ich jednak dużo i nie powodowały wykruszenia fragmentów wydzielen. Przechodzenie tych pęknięć do matrycy obserwowano jedynie sporadycznie. Niemniej, fakt występowania pęknięć w wydzieleniach mulitu świadczy o dużym zaawansowaniu efektów degradacji struktury. Było ono następstwem oddziaływania zewnętrznych naprężeń eksploatacyjnych i w obszarze kloszy faza mulitowa nie uległa zauważalnym uszkodzeniom. Faza korundowa obecna była w postaci rzadko spotykanych drobnych ziarn (ułamek procenta powierzchni). Zawartość porów wynosiła od 2,8 do 7,0% (zwykle poniżej 4%). Ich wielkość – poniżej 10 μm oraz kształt i rozłożenie przestrzenne, były prawidłowe. Materiał zawierał niewielką ilość fazy szklistej – w zakresie 25 ÷ 37%. Jej średnia zawartość równa była 32%, w tym kilka procent rozproszonych igłowych kryształów mulitu. Jak wspomniano, matryca była bardzo dobrze zespolona z fazą mulitową. Natomiast w sąsiedztwie ziarn kwarcu, małe i submikronowe pęknięcia tworzyły obwódki, tzw. *jet effect*. Powodowały one istotne obniżenie wytrzymałości tworzywa w obszarze pnia.



Rys. 9.18. Typowy obraz tworzywa klosza krajowego izolatora liniowego z lat 1971 - 73, w powiększeniu 100 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają wcześniejszej fazie etapu podkrytycznego. Ubytki oraz pory stanowią po 4% powierzchni zglądu. Drobne pęknięcia matrycy występują o wiele rzadziej niż w obszarze pnia.

W wyniku około 30-letniej eksploatacji tworzywo izolatorów liniowych uległo zatem zaawansowanym, choć wyraźnie zróżnicowanym procesom degradacji. Bardzo poważny wpływ na zaawansowanie degradacji materiału miały statyczne i dynamiczne obciążenia eksploatacyjne. Dowodzą tego różnice w zestarzeniu porcelany z obszaru pnia oraz kloszy izolatorów. O poważnym obniżeniu wytrzymałości tworzywa pnia świadczyły zarówno obrazy mikroskopowe, jak i gładki, słabo pofałdowany, charakter powierzchni przełamów. Efekty obserwowane w obszarze pnia odpowiadały podkrytycznemu etapowi degradacji struktury o dużym stopniu zaawan-

sowania. W przypadku materiału kloszy stwierdzić można analogię do wcześniejszego stadium etapu podkrytycznego. W obszarach o lokalnie zaburzonej strukturze, gdzie występowały silne naprężenia wewnętrzne, procesy starzeniowe uległy znacznemu przyspieszeniu. Tam stopień degradacji określić można jako bliski krytycznemu – rysunek 9.19. Silniejsze procesy starzeniowe wystąpiły w przypadku porcelany zawierającej większą ilość ziarn kwarcu – powyżej 30%. Efekty degradacji, odpowiadające silnie zaawansowanemu podkrytycznemu etapowi niszczenia struktury, z pasmami pęknięć, obserwowano w obszarach pni o najwyższej zawartości kwarcu – około 37% – rysunek 9.20.

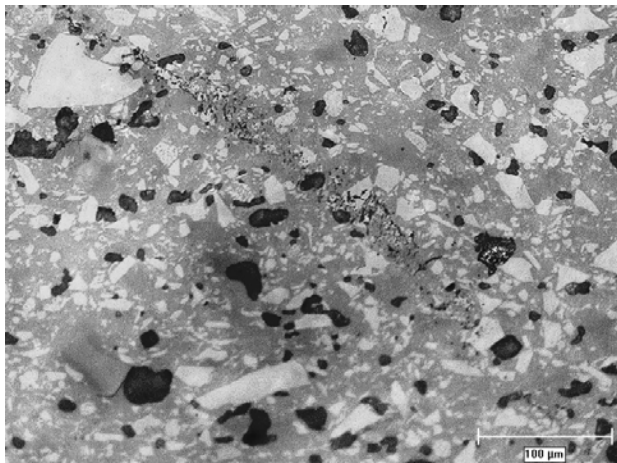


Rys. 9.19. Obszar o znacznym technologicznym zaburzeniu struktury pnia krajowego izolatora liniowego z lat 1971 - 73, w powiększeniu 100 razy. Degradacja tworzywa ma niemal krytyczny charakter. Wykruszone elementy struktury stanowią kilkanaście procent powierzchni.

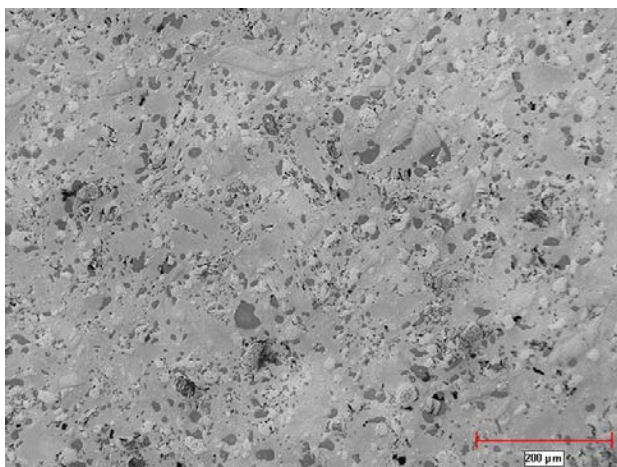
Badania prowadzone na licznych grupach krajowych izolatorów wsporczych z lat 1970-tych i 1980-tych (typ SWZP) wykazały, że stopień degradacji obiektów po wieloletniej eksploatacji oraz pozostających w magazynach był bardzo zbliżony. Oznacza to, że zewnętrzne naprężenia eksploatacyjne nie mają istotnego wpływu na procesy degradacji tworzywa izolatorów wsporczych. Struktura ich materiału w obszarze pni i kloszy nie wykazywała znaczniejszych różnic [Rejmund i inni 2001; Ranachowski P. i inni 2002 Przegląd Elektrotechniczny; Ranachowski P. i inni 2003 Energetyka; Ranachowski P. i inni 2004 Engng. Trans.; Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I; Ranachowski P. i inni 2010 IEEE]. Typowy obraz tworzywa krajowego izolatora wsporczonego z połowy lat 1970-tych przedstawiono na rysunku 9.21.

Analiza fazowa porcelany złamanego izolatora wsporczonego z 1975 roku wskazywała na analogiczny skład masy, jak w przypadku izolatorów liniowych z tego samego okresu. Jednorodność materiału była zadawalająca. Średnia zawartość

kwarcu wynosiła 24%, w tym wykruszone ziarna stanowiły 3 - 5% powierzchni. Ilość mulitu przekraczała 32%, w tym kilka procent igłowych kryształów rozproszonych było w osnowie szklistej. Wydzielenia mulitu miały typowy regularny kształt i wielkość – rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Osnowa szklista zajmowała około 40% powierzchni. Obecności fazy korundowej nie stwierdzono. Porowatość pozostawała na poziomie poniżej 3%.

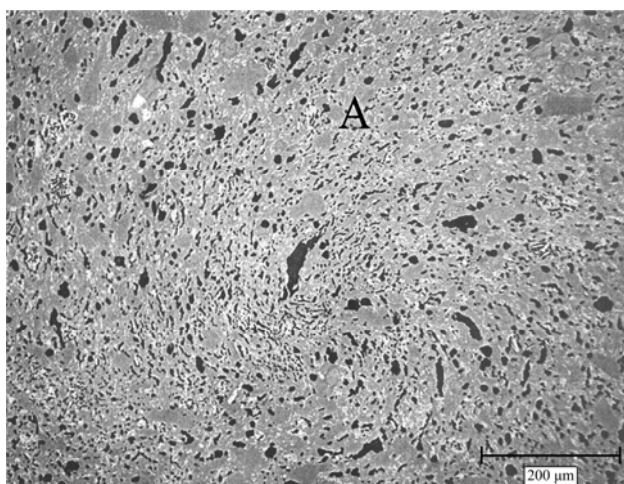


Rys. 9.20. Pasma pęknięć w strukturze pnia krajowego izolatora liniowego z lat 1971 - 73, w powiększeniu 200 razy. Uwagę zwraca bardzo wysoka – wynosząca 37% zawartość fazy kwarcowej. Relikty kwarcowe mają bardzo zróżnicowaną wielkość – od kilku do prawie stu mikrometrów, wykazują też słabe obtopienie.



Rys. 9.21. Typowy obraz tworzywa pnia krajowego izolatora wsporczeo z 1975 roku, w powiększeniu 100 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają wcześniejszej fazie etapu podkrytycznego. Ubytki stanowią około 4% powierzchni zglądu. Procesy starzeniowe ograniczone są niemal wyłącznie do fazy kwarcowej.

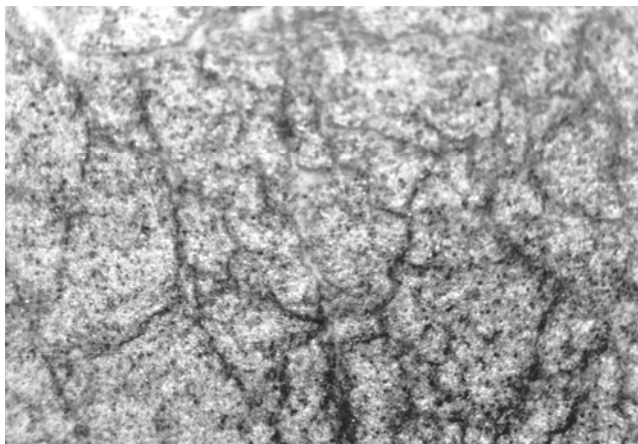
Obserwowano jednak obecność obszarów o strukturze zaburzonej w wyniku defektów tekstury. Podobne efekty występowały również w innych izolatorach wsporczych z lat 1970-tych, które badane były w celu ustalenia przyczyn awarii – rysunek 9.22 [Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2004 Engng. Trans.]. W obszarach tych zawartość porów oraz wykruszonych elementów struktury lokalnie przekraczała nawet 12%. Wspólną cechą tworzywa, obserwowaną w przypadku pnia oraz kloszy, były wyraźne efekty degradacji. Ich nasilenie było zbliżone, jak w obszarach kloszy izolatorów liniowych. Stopień zaawansowania procesów starzeniowych można ocenić na wcześniejszą fazę etapu podkrytycznego. Zmiany dotyczyły przede wszystkim ziarn kwarcu i w niewielkim stopniu wydzieleń mulitu, z których nieliczne posiadały pęknięcia wewnętrzne. Zasadniczym źródłem procesu degradacji były wewnętrzne, kwarcowe naprężenia czerepu. Z relikami kwarcowymi, również wykruszonymi, sąsiadowały pęknięcia w matrycy. Było ich jednak niewiele i nie były duże. Nie stwierdzono nasilonych efektów zniszczenia struktury matrycy, jakie obserwowane były w sąsiedztwie ziarn kwarcu w obszarze pnia izolatorów liniowych. Niewielkie naprężenia eksploatacyjne, jakim poddawane były pracujące w odłączniku izolatory stacyjne nie spowodowały intensyfikacji procesów degradacji tworzywa.



Rys. 9.22. Defekt teksturalny w strukturze pnia krajowego izolatora wsporczeo z 1975 roku, w powiększeniu 100 razy. Widoczne są liczne drobne pęknięcia w sąsiedztwie ziarn kwarcu. Wykruszone elementy struktury stanowią około 10% powierzchni.

Istotne zmiany następowały natomiast w obszarach o strukturze zaburzonej w wyniku defektów technologicznych – rysunek 9.22. Niezależnie od licznych wykruszeń elementów struktury i krótkich pęknięć o charakterystycznym układzie, obserwowano niekiedy długie pęknięcia – rzędu kilkuset mikrometrów – o kolistym kształcie [Ranachowski P. i inni 2002 Przegląd Elektrotechniczny]. W jednym z uszkodzonych izolatorów wsporczych, w obszarze pnia sąsiadującym z przeła-

mem, obecna była sieć pęknięć o charakterze krytycznym, która była zbliżona do efektów występujących w próbkach małowabarytowych, które obciążano do początku krytycznego etapu niszczenia struktury – rysunek 9.15. Na rysunku 9.23 przedstawiono sieć spękań w tworzywie izolatora wsporczego, który uległ awarii w wyniku poważnego zaburzenia tekstury. Było ono wywołane prawdopodobnie wadliwą pracą prasy próżniowej, która odpowietrza surową masę [Ranachowski J. i inni 1997 ekspertyza I].



Rys. 9.23. Struktura tworzywa pnia uszkodzonego krajowego izolatora wsporczego z 1976 roku, w powiększeniu 20 razy. Widoczny jest obszar w pobliżu przełamu, który zawiera krytyczne efekty degradacji. Gwałtowne nasilenie procesów starzeniowych oraz awaria izolatora były wynikiem rozległego defektu teksturalnego.

W wyniku badań dużej grupy krajowych izolatorów wsporczych z lat 1980-tych (typ SWZP) uzyskano dosyć niespodziewane wyniki [Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. Wprawdzie tworzywo badanych izolatorów miało bardzo zbliżoną strukturę, jak w przypadku izolatorów z wcześniejszej dekady, lecz parametry mechaniczne i akustyczne materiału były wyraźnie gorsze, mimo krótszego okresu eksploatacji – tabela 9.3. Średnia prędkość propagacji ultradźwiękowych fal podłużnych uległa obniżeniu z 5730 ± 30 m/s do 5580 ± 30 m/s, a uśredniona wartość modułu Younga z 64,5 GPa do $61,5 \pm 6$ GPa.

Niskie parametry tworzywa oraz duża liczba niejednorodności w strukturze izolatorów wsporczych z lat 1980-tych były konsekwencją kryzysu gospodarczego, jaki miał miejsce w tym okresie. Z uwagi na ograniczenia w dostępie do dewiz, konieczne było zastępowanie droższych surowców, sprowadzanych z krajów o gospodarce rynkowej, tańszymi i często gorszymi – importowanymi z ówczesnych krajów socjalistycznych lub wydobywanymi w kraju. Poszczególne partie produkcyjne różniły się między sobą i nie było możliwości dopracowania technologii do zmieniającego się składu surowcowego masy. Skutkiem tego było pogorszenie parametrów tworzywa i w konsekwencji jakości gotowych wyrobów. Obniżona została odporność

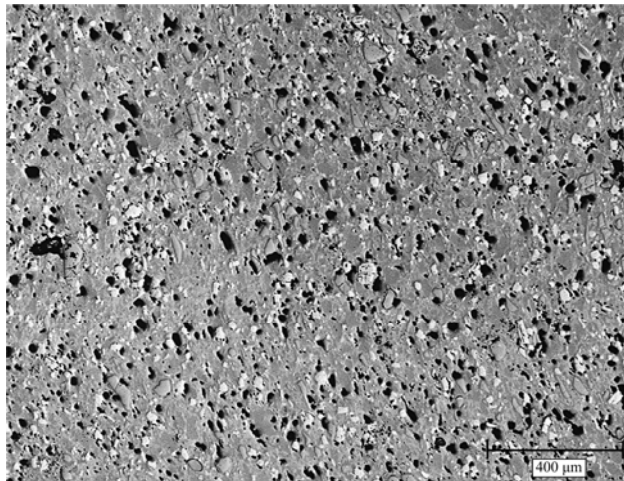
materiału na procesy degradacji starzeniowej. Większa była również liczba defektów w materiale – wtrąceń oraz zaburzeń teksturalnych, i wskutek tego pęknięć.

Tabela 9.3. Zestawienie wyników badań ultradźwiękowych izolatorów produkcji krajowej po wieloletniej eksploatacji; c_L oznacza prędkość propagacji podłużnych fal ultradźwiękowych (± 30 m/s), E – moduł sprężystości Younga (± 6 GPa). Gęstość tworzywa izolatorów liniowych i wsporczych wynosiła odpowiednio $\rho = 2,41 \pm 0,02$ g/cm³ oraz $\rho = 2,30 \pm 0,02$ g/cm³ [Rejmund i inni 2001; Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I].

Parametr	Izolatory liniowe LP z lat 1970-tych	Izolatory wsporcze SWZP z lat 1970-tych	Izolatory wsporcze SWZP z lat 1980-tych
Wartość średnia c_L [m/s]	5980	5730	5580
Zakres wartości c_L [m/s]	5790 ÷ 6180	5360 ÷ 6010	5410 ÷ 5840
Rozrzut względny wart. c_L [%]	6,5	11,3	7,7
Wartość średnia E [GPa]	74	64,5	61,5
Zakres wartości E [GPa]	69 ÷ 79	57 ÷ 71	58 ÷ 67,5
Rozrzut względny wart. E [%]	13,5	21,7	15,4

Dokładnym badaniom strukturalnym poddane zostały trzy izolatory wsporcze z roku 1989, które 14 lat pozostawały w eksploatacji. Na rysunku 9.24 przedstawiono typowy obraz struktury tworzywa pnia jednego z badanych izolatorów. Tworzywo badanych elementów wykazywało kilkuprocentowe różnice w zawartości faz. Stopień degradacji materiału również był zróżnicowany. W obrębie poszczególnych izolatorów porcelana nie wykazywała jednak istotniejszych różnic. Ogólna jednorodność tworzywa w skali makro oraz pół-makro była wysoka. Zawartość obecnego w strukturze kwarcu wynosiła 21 - 23%, w formie ziarn o wielkości od kilku do przeszło 50 μm (średnio kilkanaście). Znaczna część ziarn i ich fragmentów uległa wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu w trakcie przygotowywania zglądów. Stanowiły one 4 - 6% powierzchni obserwacyjnych. Większość pozostałych reliktyw zawierała obrzeżne i wewnętrzne pęknięcia. Stwierdzono, że znaczna część ziarn, zwłaszcza w dwóch z trzech badanych elementów, wykazywała płytkową morfologię, czego prawie nie obserwowano w tworzywie izolatorów z lat 1970-tych. Zawartość mulitu zawierała się w granicach 30 - 35%. Mulił tworzył wydzielania o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów (najczęściej 30 - 50 μm), z reguły jednorodnie

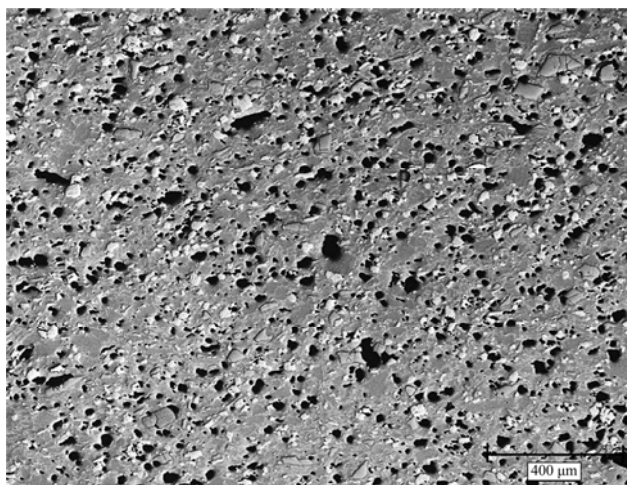
rozłożone w matrycy. Porowatość materiału pozostawała na prawidłowym poziomie. Pory o wielkości kilku, rzadko kilkunastu mikrometrów stanowiły 4 - 5%, sporadycznie osiągając 7,5% powierzchni. Ilość osnowy szklistej wynosiła około 35%. Matryca zawierała niewielką ilość rozproszonych igłowych kryształów mulitu. Istotniejszych pęknięć w osnowie nie stwierdzono. Wydzielenia mulitu były bardzo dobrze zespolone z osnową. Rzadko spotykane pęknięcia w wydzieleniach mulitu nie przechodziły do matrycy. Natomiast pozostałe w strukturze ziarna kwarcu, w zdecydowanej większości były oddzielone od matrycy pęknięciami obrzeżnymi – rysunek 9.24.



Rys. 9.24. Typowy obraz tworzywa pnia krajowego izolatora wsporczeo z 1989 roku, w powiększeniu 50 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają wcześniejszej fazie etapu podkrytycznego. Ubytki stanowią ponad 5%, pory około 4% powierzchni zglądu. Procesy starzeniowe są ograniczone niemal wyłącznie do fazy kwarcowej.

Stopień degradacji struktury materiału wszystkich trzech badanych izolatorów, po dosyć krótkim okresie pracy, uznać należy za relatywnie wysoki, choć zróżnicowany. Najsilniejsze efekty stwierdzono w przypadku izolatora, który zawierał drobne defekty tekstury w skali pół-makro oraz większą ilość kwarcu o szkodliwej, płytkowej morfologii. Podwyższone naprężenia wewnętrzne spowodowały lokalnie powiększenie ilości wykruszonych elementów struktury – do około 8% – rysunek 9.25. Wyższa też była porowatość (w granicach 7,5%), przy czym występowały duże pory o wielkości do 60 μm . Stopień degradacji wykazywał analogię z mniej zaawansowanym etapem podkrytycznym, obserwowanym w próbkach badanych metodą mechanoakustyczną. Może być zatem uznany za stosunkowo wysoki. Dotyczył bowiem tworzywa izolatorów, po niecałych 15 latach eksploatacji w łagodnych warunkach – na odłącznikach stacji transformatorowo-rozdzielczych. Efekty starzeniowe dotyczyły przede wszystkim fazy kwarcowej, która wykazywała od początku słabe związanie z matrycą i powodowała silne naprężenia wewnętrzne. Proces sta-

rzeniowy miał zatem stosunkowo gwałtowny charakter i był wynikiem tzw. naprężeń kwarcowych. Przebiegał on bez widocznego wpływu obciążeń eksploatacyjnych, o czym świadczył bardzo podobny stopień jego nasilenia w tworzywie pni oraz kloszy badanych izolatorów.

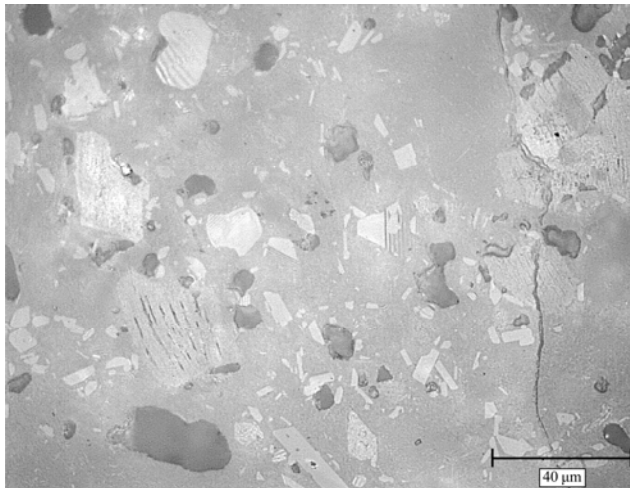


Rys. 9.25. Obraz struktury pnia krajowego izolatora z 1989 roku o podwyższonym stopniu degradacji, w powiększeniu 50 razy. Wykruszone ziarna kwarcu stanowią prawie 8% powierzchni, przy wyjściowej zawartości fazy kwarcowej równej 27%. Większa jest zawartość porów – blisko 7%. Duża część ziarn posiada płytkową morfologię.

Podkreślić należy, że tworzywo kloszy krajowych izolatorów liniowych z lat 1970-tych, pracujących dłużej i w o wiele trudniejszych warunkach eksploatacyjnych, wykazywało zbliżony, a nawet niższy stopień zaawansowania procesów starzeniowych. Podobnie jak w przypadku izolatorów stacyjnych z lat 1970-tych. W tym kontekście jakość tworzywa izolatorów wsporczych z lat 1980-tych, uznać należy za zdecydowanie niższą, a ich strukturę za dosyć podatną na procesy degradacji starzeniowej, która postępowała stosunkowo szybko, już od chwili zakończenia procesów produkcyjnych. Była ponadto niezależna od tego, czy izolator pracował na odłączniku, czy też pozostawał w magazynie w pozycji stojącej lub leżącej. Potwierdziły to badania tworzywa izolatora wsporczego z roku 1984, który jako element wybrakowany z powodu pęknięć nie trafił do eksploatacji. Badania przeprowadzone w 2005 roku wykazały, że duża część relikwów kwarcowych, które wprowadzone zostały do masy jako składnik topnika skaleniowego, wykazuje płytkową morfologię – rysunek 9.26. Przy wyjściowej zawartości kwarcu wynoszącej średnio 27%, wykruszenia stanowiły około 6% powierzchni zglądów. Zawartość pozostałych faz była typowa dla tworzywa izolatorów wsporczych, porowatość pozostawała na prawidłowym poziomie 3 - 4%.

Podsumowując wyniki badań procesów starzeniowych w tworzywie rodzaju C 120 krajowych izolatorów sieciowych, podkreślić należy poważne różnice w wyj-

ściowych parametrach materiału. Elementy wypalane były w piecach różnego rodzaju, skład masy ulegał modyfikacjom, zmieniano ponadto surowce w zestawie surowej masy. Technologia produkcji izolatorów w latach 1970-tych i 1980-tych nie gwarantowała wysokiej powtarzalności parametrów tworzywa nawet o obrębie tej samej partii. Ponadto oszczędności okresu kryzysowego z lat 1980-tych poważnie odbiły się także na jakości tworzywa izolatorów. Powyższe czynniki znacząco utrudniają dokonanie uogólnień przy ocenie stanu materiału. Zwłaszcza, że izolatory pracowały w zróżnicowanych warunkach, a uzyskanie odpowiednich informacji było często niemożliwe.



Rys. 9.26. Obraz struktury pnia krajowego izolatora wsporczeo z roku 1984, który jako wybrakowany z powodu pęknięć nie trafił do eksploatacji, w powiększeniu 500 razy. Widoczne są charakterystyczne spęknięcia ziarn kwarcu, wynikające z ich płytkowej morfologii. Pozostały w tworzywie kwarc zajmuje około 20% powierzchni, wykruszenia obejmują 6% zglądu.

Podkreślić należy, że tworzywo izolatorów liniowych, o mniejszych gabarytach, miało z zasady znacznie lepsze właściwości niż izolatory wsporcze. Materiał izolatorów liniowych był najczęściej lepiej dopalony. Wady, które rejestrowano przy okazji badań – zwłaszcza ultradźwiękowych – występowały o wiele rzadziej. W żadnym z badanych w eksploatacji izolatorów liniowych nie wykryto poważniejszych defektów, w odróżnieniu od izolatorów wsporczych [Rejmund i inni 2001; Rejmund i inni 2004; Ranachowski P. i inni 2009 AMM I]. Mimo zadowalającej jakości wyjściowej, izolatory liniowe wykazywały duży rozrzut parametrów – tabela 9.3. Najbardziej charakterystyczne były różnice w zawartości kwarcu. W obrębie jednego izolatora dochodziły one nawet do 10%, w kolejnych elementach sięgały kilkunastu procent. Rozrzut właściwości powiększyły zmiany starzeniowe w porcelanie. W przypadku izolatorów wsporczych jednorodność materiału była najczęściej lepsza. Zwłaszcza w skali makro i pół-makro.

Stwierdzono, że nasilenie procesów degradacji tworzywa w obszarze pni izolatorów liniowych, po około 30-letniej pracy na linii, było ogólnie wysokie – jednak jeszcze nie krytyczne. Odpowiadało ono najczęściej zaawansowanemu etapowi podkrytycznemu, jaki obserwowano w próbkach badanych metodą mechanoakustyczną. Różnice pomiędzy poszczególnymi izolatorami wynikały przede wszystkim z zawartości fazy kwarcowej. Nie były uchwytne różnice w degradacji materiału izolatorów z łańcuchów odciągowych i przelotowych. Niemniej, o zaawansowaniu degradacji tworzywa w obszarze pni izolatorów liniowych decydowały przede wszystkim obciążenia eksploatacyjne – o charakterze statycznym i dynamicznym. W ich wyniku powstawały charakterystyczne uszkodzenia matrycy – obwódki licznych drobnych spękań w sąsiedztwie relikwów kwarcu (tzw. *jet effect*). Pojawiły się również pęknięcia w niektórych wydzieleniach mulitu. Naprężenia wewnętrzne, zwłaszcza kwarcowe, miały jednak wkład równie istotny, dodając się do naprężeń zewnętrznych. Degradacja materiału kloszy izolatorów liniowych pozostawała na średnim poziomie. Stwierdzono tu analogie do efektów wcześniejszej fazy etapu podkrytycznego przy mechanoakustycznych badaniach próbek tworzywa. Zbliżony stopień degradacji rejestrowano w przypadku tworzywa izolatorów wsporczych.

Obciążenia eksploatacyjne w przypadku izolatorów stacyjnych były nieduże i o starzeniu się tworzywa decydowały naprężenia wewnętrzne. Stąd efekty degradacji dotyczyły przede wszystkim fazy kwarcowej. Obrazy materiału w obszarze pni oraz kloszy najczęściej nie wykazywały różnic. Stopień degradacji nie zależał też od tego czy izolator pracował, czy spoczywał w magazynie. Pęknięcia w matrycy występowały rzadko. Większe pęknięcia występowały jedynie w obszarach o zaburzonej strukturze i stąd podwyższonych naprężeniach wewnętrznych. Brak było typowych dla pni izolatorów liniowych licznych mikropęknięć oraz silnej degradacji matrycy w bezpośrednim sąsiedztwie ziarn kwarcu. Uszkodzeniom prawie nie ulegała również faza mulitowa.

Podkreślić należy, że degradacja starzeniowa była zapoczątkowywana przez ziarna kwarcu. Jeśli powstawały pęknięcia w matrycy, to z zasady w ich sąsiedztwie. Stąd efekty starzeniowe były zazwyczaj proporcjonalne do ilości kwarcu w masie. Zdecydowana większość ziarn kwarcu wykazywała obrzeżne i wewnętrzne pęknięcia. Konsekwencją tego były liczne wykruszenia obserwowane na wykonanych zglądach. Stanowiły one od kilkunastu procent do nawet 1/3 fazy kwarcowej. Ilość wykruszeń w obszarze pni izolatorów liniowych była z reguły znacznie wyższa niż w kloszach oraz w materiale izolatorów wsporczych. Stwierdzono, że szczególnie szkodliwa jest odmiana kwarcu o płytkowej morfologii – rysunek 9.26. Jest ona podatna na pękanie i efektywnemu obtapianiu ulega jedynie na krawędziach. Spotykana była zwłaszcza w izolatorach z lat 1980-tych, gdy do masy trafiała jako składnik topnika skaleniowego. Przy dużej zawartości płytkowego kwarcu wykruszenia stanowić mogły nawet blisko 1/3 fazy kwarcowej (6 - 8% objętościowych tworzywa), co zwłaszcza w przypadku izolatora wsporczego stanowiło wysoką wartość. Tym bardziej, że efekt taki zarejestrowano również dla izolatora, który nie pracował,

lecz był przechowywany w ogrzewanym pomieszczeniu. Niejednorodności w rozłożeniu i wielkości wydzieleni mulitu nie miały istotniejszego wpływu na osłabienie tworzywa. Dodać też należy, że obserwowano ogólnie częstsze wykruszanie, a zatem słabsze powiązanie ziarn kwarcu, które sąsiadowały w większym stopniu z wydzieleniami mulitu lub porami. Zespolenie ziarn kwarcu z matrycą było ogólnie tym lepsze, im mniej było faz krystalicznych (mulitu i korundu), a więcej szklistej osnowy w czerepie.

Wysoka awaryjność izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 120 do dzisiaj stanowi istotny problem. Czynnikiem decydującym o awariach są wady technologiczne, prowadzące z czasem do wykształcenia się pęknięć lub całych ich sieci o krytycznym charakterze – rysunek 9.23. Na proces ten nakładają się efekty starzeniowe, dodatkowo osłabiające tworzywo. Poważny stopień rozwoju tych efektów w tworzywie izolatorów po około 30-letnim okresie pracy był przyczyną szacowania okresu trwałości eksploatacyjnej elementów na około 35 lat. Przy założeniu braku defektów technologicznych oraz istotniejszych niejednorodności struktury. Wyniki badań potwierdzają duże osłabienie tworzywa rodzaju C 120 po długim czasie eksploatacji. Dotyczy to izolatorów liniowych (poważnie osłabiony materiał w pniu), jak również izolatorów wsporczych, których porcelana wykazuje wyraźnie gorsze parametry. W szczególności odnosi się to do izolatorów z kryzysowego okresu lat 1980-tych. Ich tworzywo zawierało więcej wad i niejednorodności, miało niższe parametry wyjściowe i było bardziej podatne na procesy starzeniowe. Jeśli nawet izolator nie pracował, lecz pozostawał w rezerwie stacyjnej, nie powinien być wykorzystywany. O degradacji tworzywa decydują bowiem, nawet w zasadniczym stopniu (izolatory wsporcze), naprężenia wewnętrzne w czerepie. Dowodzi tego również podobna ilość zerwań izolatorów liniowych, niezależna od rodzaju łańcucha. Choć oczywiście bezpośrednią przyczyną awarii jest z zasady wada technologiczna.

Opis etapów degradacji struktury porcelany, jaki możliwy był na podstawie wyników badań mechanoakustycznych, był bardzo pomocny przy ocenie stopnia degradacji tworzyw izolatorów. Stwierdzono ogólne podobieństwo efektów, jakie występują przy quasi-statycznym obciążaniu próbek oraz przy wieloletnich procesach starzeniowych. Dotyczy to w szczególności degradacji struktury w następstwie naprężeń wewnętrznych, zarówno kwarcowych, jaki i wynikających z defektów struktury, zwłaszcza o charakterze teksturalnym. Jedynie obciążenia eksploatacyjne o złożonym charakterze, jakie oddziałują na tworzywo pni izolatorów liniowych, wywołują nieco inne zmiany w tworzywie niż rejestrowane w badaniach mechanoakustycznych. Podkreślić należy, że sekwencja efektów obserwowanych podczas relatywnie krótkotrwałych badań mechanoakustycznych i w wyniku wieloletnich procesów starzeniowych jest ogólnie taka sama.

Badania wykazały jednoznacznie, że procesy degradacji są uzależnione od budowy fazowej czerepu i obecnych w jego strukturze naprężeń wewnętrznych oraz wzmocnień o charakterze dyspersyjnym. Stwierdzono, że mechanizm degradacji próbek małogabarytowych, mimo niższej o połowę zawartości kwarcu i efektu skali,

blizszy jest procesom obserwowanym w tworzywach eksploatowanych izolatorów niż w przypadku tworzywa MG, które również pochodziło z izolatora. Było to konsekwencją innej budowy fazowej porcelany MG, która stanowi formę pośrednią, bardziej jednak zbliżoną do tworzyw rodzaju C 130, które szczegółowo opisane zostały w rozdziale 10. W porównaniu z typową porcelaną rodzaju C 120, tworzywo MG posiadało znacznie mocniejszą osnowę. Była ona wzmocniona drobnymi ziarnami korundu w ilości 7,5% i zawierała wyraźnie więcej rozproszonych igłowych kryształów mulitu. Ponadto bogatsza była w tlenek glinu. Zawartość ziarn kwarcu obniżona została do 8,5%, niższa też była porowatość. Wytrzymałość mechaniczna matrycy tworzywa MG była zbliżona do wytrzymałości wydzielen mulitu. W przypadku typowych tworzyw rodzaju C 120 osnowa szklista jest wyraźnie słabsza od wydzielen mulitu, które stanowią jej istotne wzmocnienie. Struktura zawierająca słabszą matrycę i większą ilość reliktyw kwarcowych jest o wiele bardziej podatna na procesy starzeniowe i wykazuje znacznie niższą doraźną wytrzymałość mechaniczną. Nawet próbki małogabarytowe, odznaczające się bardzo dobrym zagęszczeniem i spieczeniem czerepu, przy umiarkowanej zawartości kwarcu (12%), posiadały wytrzymałość na ściskanie ponad 100 MPa niższą niż dla tworzywa MG.

Zarejestrowano różnice w mechanizmie degradacji materiałów. W przypadku porcelany MG wyraźnie dłużej trwała degradacja fazy mulitowej. Pęknięcia w matrycy pojawiały się wówczas, gdy ilość pęknięć w wydzieleniach mulitu była znacznie większa. Te ostatnie nie wykazywały jednak tendencji do przechodzenia do osnowy. Spękania matrycy, ulegające propagacji dopiero w czasie etapu krytycznego, były silnie hamowane i najczęściej nie ulegały rozgałęzianiu, jak w przypadku typowych tworzyw rodzaju C 120. W tym także próbek małogabarytowych, wykazujących spękanie matrycy już w czasie zaawansowanego etapu podkrytycznego. Na podstawie wyników badań uznać należy, że trwałość eksploatacyjna tworzywa MG jest wyższa i może być szacowana na około 40 lat [Ranachowski P. i inni 2011]. Tym bardziej, że współcześnie stosowana technologia zapewnia bardzo wysoką powtarzalność właściwości tworzywa izolatorów, a prawdopodobieństwo wystąpienia wad technologicznych zostało zminimalizowane.

10. Badania procesów starzeniowych w porcelanie wysokoglinowej rodzaju C 130

Porcelana wysokoglinowa o dużej wytrzymałości rodzaju C 130, opracowana została przez wiodących światowych producentów tworzyw elektrotechnicznych w latach 1960-tych. Tworzywo to odznacza się najwyższymi z porcelan parametrami wytrzymałościowymi i jednocześnie najlepszą odpornością na procesy starzeniowe. Wynika to przede wszystkim z zawartości tlenku glinu w masie, a właściwie stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ w składzie chemicznym materiału. W przypadku klasycznej porcelany kwarcowej proporcja ta wynosi około 23% do 70%. Dla porcelany wysokoglinowej rodzaju C 120, stosunek obu składników pozostaje w przybliżeniu jak 1 : 1, na poziomie czterdziestu kilku procent. W tworzywie rodzaju C 130, tlenek glinu występuje w wyraźnej przewadze, stanowiąc ponad 50% masowych.

W kraju, prace nad opracowaniem technologii wytwarzania porcelany rodzaju C 130, podjęto w latach 1970-tych [Kordek i inni 1998]. Wynikało to z potrzeby uruchomienia produkcji izolatorów osłonowych do wyłączników pneumatycznych wysokiego napięcia, do których niezbędne było tworzywo o wyższej wytrzymałości na zginanie, niż w przypadku zwykłej porcelany wysokoglinowej (co najmniej 140 MPa). Korzystając z doświadczeń francuskich (firma CERALEP), opracowano zestaw surowej masy, który zapewniał jej potrzebne właściwości technologiczne i po wypaleniu tworzył strukturę materiału o wymaganych właściwościach. Istotny był przy tym dobór wszystkich składników masy.

Tlenek glinu powinien w jak najmniejszym stopniu ulegać rozpuszczającemu działaniu stopu skaleniowego w czasie wypalania (proces spiekania) i pozostawać w czerepie w postaci drobnych ziarn korundu. Stąd też hutniczy tlenek glinu zastąpiony został ceramicznym, o znacznie korzystniejszym składzie chemicznym i uziarnieniu (rozdział 3.6). Dotyczy to przede wszystkim zawartości odmiany $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ponad 95%) oraz Na_2O (poniżej 0,5%). Tlenki glinu, produkowane przez różnych producentów, wykazują różny skład chemiczny, uziarnienie oraz zawartość środków ułatwiających spiekanie. Powoduje to zmiany we właściwościach technologicznych mas oraz w mikrostrukturze i parametrach otrzymanego czerepu. Wynikała stąd potrzeba szerszych badań dostępnych na rynku tlenków glinu. W składzie pierwszej krajowej masy rodzaju C 130, obok ceramicznego tlenku glinu, wykorzy-

stywany był również elektrokorund (boksyt topiony w piecu elektrycznym). Odnacza się on ostrokrawędzistymi ziarnami, co daje pewne korzyści technologiczne. Z uwagi jednak na lekko niekorzystny wpływ na mikrostrukturę i w konsekwencji – trwałość wyrobów, przy modyfikacjach składu masy zrezygnowano z zastosowania elektrokorundu, na korzyść nieco mniejszej ilości ceramicznego tlenku glinu, za to o drobniejszym i bardziej izometrycznym uziarnieniu.

Funkcją surowców ilastych jest zapewnienie dobrej plastyczności i wysokiej wytrzymałości mechanicznej masy w stanie niewypalonym. Masa porcelany rodzaju C 130 zawiera dużo surowców nieplastycznych – ceramicznego tlenku glinu i skaleni. Konieczność uplastycznienia masy, nadania jej odpowiedniej wytrzymałości po wyformowaniu wyrobu oraz prawidłowego przebiegu reakcji wysokotemperaturowych podczas wypalania, wymaga niezwykle starannego doboru surowców ilastych. Najważniejszym problemem jest zapewnienie jak najlepszych właściwości reologicznych masy, niezbędnych dla uzyskania bardzo złożonego kształtu wielkogabarytowych izolatorów, podczas obróbki skrawaniem. Przy ograniczonej zawartości kaolinów (zwykle około 20%), zapewnienie odpowiedniej plastyczności surowej masy uzależnione jest głównie od właściwości plastycznych glin ogniotrwałych. Stosuje się specjalne gatunki glin kaolinitowo-montmorylonitowych o dużym rozwinięciu powierzchni, małej wielkości ziarn oraz wysokiej zawartości minerałów ilastych i tlenku glinu [Stoch 1974]. Ponadto surowce ilaste powinny zawierać jak najmniej wolnego kwarcu (poniżej 10%). Po wypaleniu obniża on bowiem parametry mechaniczne tworzywa. Konieczne jest zatem zastosowanie starannie wyselekcjonowanych glin i kaolinów, o wyższej plastyczności niż w przypadku innych tworzyw porcelanowych.

W zestawie masy rodzaju C 130 stosuje się nieco mniej topników, lecz za to silniej działających. Obok skalenia potasowego (ortoklaz), wykorzystuje się w ilości kilku procent sjenit nefelinowy (skaleń sodowo-potasowy) oraz skaleń sodowy (albit). Pozwala to na ograniczenie ilości reliktyw kwarcowych w czerepie. Większość z nich, zwłaszcza o mniejszych rozmiarach, zostaje rozpuszczona przez ciekły stop skaleniowy w czasie procesu spiekania. Pozostałe ulegają obtopieniu. Istotniejszy kłopot sprawiają ziarna kwarcu o płytkowej morfologii, które występują w surowcach skaleniowych. Ulegają one działaniu stopu tylko w ograniczonym stopniu (głównie na krawędziach). Po wypaleniu pozostają słabo związane z matrycą i zawierają najczęściej powiększające się w czasie eksploatacji pęknięcia, zarówno wewnętrzne jak i obrzeżne, które mogą przechodzić do osnowy.

Technologia wytwarzania mas rodzaju C 130 nie odbiega od tej, jaką stosuje się przy innych masach porcelanowych. Niemniej, przy wprowadzaniu nowego tworzywa do produkcji w kraju (1979 rok), dokonano szeregu istotnych modyfikacji. Były one niezbędne z uwagi na inne właściwości technologiczne masy oraz w celu podwyższenia wytrzymałości mechanicznej materiału.

Typowy skład surowcowy mas porcelanowych rodzaju C 130 obejmuje:

kaoliny 18 ÷ 30%

skalenie 18 ÷ 20%

gliny plastyczne ogniotrwałe 15 ÷ 22%

ceramiczny tlenek glinu 30 ÷ 40%.

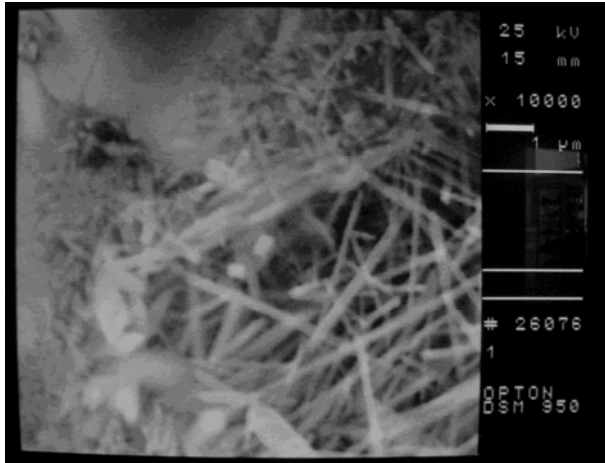
Ponadto często stosuje się kilkuprocentowy dodatek stłuczki, która poprawia wytrzymałość mechaniczną surowej masy. Występują też duże różnice w ilości używanego przez różnych producentów tlenku glinu, który jest kosztowny.

W strukturze wypalonego czerepu występują takie same fazy, jak w przypadku nowoczesnych tworzyw rodzaju C 120. Niemniej, proporcja pomiędzy nimi jest inna. Najistotniejszą fazą, która stanowi podstawowe dyspersyjne wzmocnienie struktury materiału, jest korund. Występuje on w postaci drobnych wydłużonych ziarn, o wielkości kilku mikrometrów, w ilości od kilkunastu do dwudziestu kilku procent. Faza mulitowa w postaci wydzieleń występuje zwykle w nieco mniejszej ilości niż w tworzywie rodzaju C 120. W osnowie szklistej rozproszone są za to liczne igłowe kryształy mulitu, stanowiące włókniste wzmocnienie struktury – rysunki 6.6 (rozdział 6) oraz 10.1. Rolę tych kryształów, stanowiących około 10% czerepu, można porównać do zbrojenia w żelazobetonie. Wraz z rozproszonym korundem, powodują one, że matryca wykazuje znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną i odporność na propagację pęknięć niż w przypadku porcelany rodzaju C 120. Tym bardziej, że kwarc rezydualny stanowi jedynie kilka procent czerepu, a porowatość pozostaje na korzystnym, niskim poziomie. Ponadto faza szklista jest znacząco bogatsza w tlenek glinu, niż w przypadku pozostałych tworzyw porcelanowych, zwłaszcza krzemionkowych. Powoduje to podwyższenie jej parametrów mechanicznych i termomechanicznych, niezależnie od dyspersyjnego i włóknistego wzmocnienia fazami krystalicznymi. W tej sytuacji, kluczową rolę z punktu widzenia doraźnej i długotrwałej wytrzymałości mechanicznej tworzywa, odgrywa jednorodność rozłożenia faz krystalicznych w czerepie, ich zespolenie z osnową oraz wielkość ziarn i wydzieleń. W porównaniu do porcelany rodzaju C 120, uzyskuje się znacznie wyższy zapas wytrzymałości, w stosunku do wartości znamionowej dla danego wyrobu (rozdział 3.4). Doraźna wytrzymałość mechaniczna jest w przybliżeniu o połowę wyższa [Nowożeniuk i Migas 1997; Kordek i inni 1998; Pohl 2003]. Również trwałość eksploatacyjna wzrasta o co najmniej kilkanaście lat (rozdział 3.5).

Tworzywo rodzaju C 130 znajduje obecnie szerokie wykorzystanie w produkcji wyrobów elektrotechnicznych o dużej wytrzymałości mechanicznej i wymaganej wysokiej trwałości i niezawodności. Dotyczy to izolatorów liniowych WN i NN, wsporczych wysokonapięciowych, liniowych i wsporczych SN o podwyższonych wymaganiach mechanicznych, izolatorów trakcyjnych oraz osłon aparatowych o dużych wymaganiach wytrzymałości mechanicznej i ciśnieniowej.

Mikroskopowe, mechanoakustyczne i ultradźwiękowe badania tworzyw rodzaju C 130 przeprowadzone zostały na dwóch materiałach, pochodzących z izolatorów linii napowietrznych oraz na specjalnie wytworzonych próbkach małogabarytowych. Pierwsze z tworzyw, które oznaczone zostało jako TN, pozyskane zostało z dużego

fragmentu pnia izolatora dla linii 400 kV produkcji zagranicznej z 2003 roku [Ranachowski P i inni 2009 AA]. Drugie, oznaczone BG, uzyskano z trzech obszarów pnia typowego krajowego izolatora dla linii 110 i 220 kV, z 2006 roku [Ranachowski P i inni 2009 BMC].



Rys.10.1. Igłowe kryształy mullitu, stanowiące włókniste wzmocnienie osnowy tworzywa rodzaju C 130 produkcji zagranicznej, materiał oznaczony TN. Przedstawiony jest obszar graniczny – wydzielenie szklisto-mullitowe (po lewej stronie) – matryca (po prawej stronie). Widoczne są też fragmenty ziarn korundu. Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 10 000 razy, po wytrawieniu fazy szklistej w 10% kwasie fluorowodorowym w czasie 10 minut.

Na próbkach pobranych z obu izolatorów wykonane zostały badania ultradźwiękowe, mające na celu wyznaczenie parametrów akustycznych tworzyw oraz porównanie ich właściwości. Wykorzystując typową aparaturę (rozdział 5), wyznaczone zostały prędkości propagacji fal podłużnych c_L , poprzecznych c_T oraz amplitudowy współczynnik tłumienia α . Pomiary przeprowadzone zostały w kierunku równoległym oraz prostopadłym do wzdłużnej osi izolatorów. Na podstawie uzyskanych prędkości c_L i c_T oraz ustalonej gęstości tworzyw, obliczono wartości modułu sprężystości Younga E . Wyniki powyższych badań zestawiono w tabeli 10.1.

Zarejestrowane wartości amplitudowego współczynnika tłumienia α – około $0,5 \pm 0,1$ dB/cm ($f = 10$ MHz, pomiary w kierunku równoległym do osi wzdłużnej izolatorów) – były prawidłowe i nie różniły się dla obu tworzyw. W obu wypadkach tłumienie w kierunku równoległym było niższe niż w kierunku poprzecznym. Zróżnicowanie właściwości tworzywa w osi podłużnej i poprzecznej do wysokości izolatora jest efektem typowym dla obiektów formowanych metodą plastyczną, z wykorzystaniem ślimakowych pras próżniowych. Anizotropia jednokierunkowa nie może być zatem traktowana jako wada, zwłaszcza w przypadku obiektów o znacznej średnicy pnia oraz kloszy. Dla izolatorów krajowych, w zależności od gabarytów, różnice prędkości c_L zawierają się w szerokim zakresie około $200 \div 600$ m/s. Moduły

sprężystości obliczone dla kierunku równoległego oraz prostopadłego do wysokości izolatora różnią się od kilku gigapaskali dla mniejszych izolatorów liniowych SN do kilkunastu gigapaskali dla dużych izolatorów wsporczych WN.

Tabela 10.1. Wyniki pomiarów gęstości ρ , prędkości propagacji fal podłużnych c_L i poprzecznych c_T , oraz wyznaczona wartość modułu sprężystości Younga E . Pomiary przeprowadzono w kierunku równoległym (\parallel) oraz prostopadłym (\perp) do wysokości krajowego i zagranicznego izolatora z porcelany rodzaju C 130.

Parametr	Tworzywo krajowe (BG)	Tworzywo zagraniczne (TN)
ρ [g/cm ³]	2,64	2,51
$c_L \parallel$ [m/s]	6980	6660
$c_L \perp$ [m/s]	6620	6450
$c_T \parallel$ [m/s]	4130	3930
$c_T \perp$ [m/s]	4100	3830
$E \parallel$ [GPa]	111	96
$E \perp$ [GPa]	106	90

Niepewność pomiaru prędkości c_L i c_T w obu kierunkach wynosiła odpowiednio ± 30 m/s i ± 40 m/s, dla gęstości $\rho \pm 0,01$ g/cm³ oraz dla modułu sprężystości Younga E w granicy $\pm 4,6$ GPa.

Wszystkie mierzone parametry akustyczne oraz gęstość wykazywały wyraźnie wyższe wartości dla krajowej porcelany BG. Wskazuje to na większą zawartość tlenku glinu i lepszy stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ w tworzywie krajowym. Uzyskane wartości nie odbiegały w większym stopniu od tych, jakie wcześniej rejestrowano dla krajowych tworzyw izolatorowych rodzaju C 130. Są też nieco wyższe niż w przypadku porcelany krajowych izolatorów wsporczych [Rejmund i inni 2001].

Przed rozpoczęciem pomiarów mechanoakustycznych, próbki tworzyw BG i TN poddane zostały szczegółowym badaniom mikroskopowym. Jednorodność obu materiałów w skali makro oraz pół-makro ocenić można jako bardzo dobrą. W skali mikro była ona wyraźnie gorsza, zwłaszcza przy rozpatrywaniu rozłożenia fazy mulitowej. Bardzo jednorodnie rozłożone były w obu tworzywach jedynie ziarna korundu oraz nieliczne pory. Typowe obrazy struktury obu badanych tworzyw przedstawiono na rysunkach 10.2 i 10.3.

Korund rozłożony był w strukturze tworzywa TN jednorodnie, jego zawartość uśredniona dla kilkunastu pól obserwacji równa była 13,2%. Odchylenie standardowe wynosiło zaledwie 1,2%. Drobne wydłużone ziarna, o wielkości najczęściej kilku mikrometrów, rozlokowane były zazwyczaj w grupach. Aglomeraty ziarn, o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów, występowały rzadko. Podkreślić należy bardzo dobre powiązanie ziarn korundu ze szkłem oraz igłowymi kryształami mulitu.

W przypadku tworzywa BG ziarna korundu rozłożone były z podobną jednorodnością. Częściej tworzyły jednak aglomeraty o wielkości około $10 \div 40 \mu\text{m}$. Kształt i wielkość poszczególnych ziarn były w obu tworzywach bardzo zbliżone. Jednakże zawartość fazy korundowej była w krajowym materiale o połowę wyższa i wynosiła średnio 19,2%. Niemniej, na długości pni badanych izolatorów krajowych występowały pewne różnice w zawartości korundu, w granicach 3 - 4%. Gęstość rozłożenia ziarn była znacznie większa. Ich rozłożenie w matrycy szklisto-mulitowej, w skali mikro, było też korzystniejsze. Stąd faza korundowa wzmacniała strukturę tworzywa BG znacznie efektywniej niż w przypadku porcelany TN.

Faza mulitowa nie wyróżniała się z matrycy tworzywa TN. Stanowiła ona ze szkłem jednolity stop, będący osnową materiału. W obrazie mikroskopowym, osnowa tworzyła często charakterystyczne pola o obłym kształcie, otoczone grupkami ziarn korundu. Były one dobrze widoczne na niemal wszystkich polach obserwacji MO. Identyfikacja fazowa wspomnianych pól możliwa była dopiero po wytrawieniu szkła w kwasie fluorowodorowym. Wytrawienie uwidoczniało liczne igłowe kryształy mulitu o długości rzędu kilku mikrometrów – rysunek 10.1. Obły kształt i wielkość rzędu $10 \div 25 \mu\text{m}$ wskazuje, że pola wydzielen szklisto-mulitowych odwzorowują drobiny surowców wsadowych (minerałów ilastych). Potwierdza to rozlokowanie ziarn korundu na ich obrzeżach oraz stwierdzona obecność naprężeń wewnętrznych na granicach pól. Naprężenia te były przyczyną wyseparowania i nawet wykruszenia fragmentów niektórych wydzielen w trakcie przygotowywania zgładów. Całkowita zawartość osnowy szklisto-mulitowej była duża i wynosiła około 78% objętościowych. Zawartość fazy mulitowej nie mogła być dokładnie wyznaczona. Była ona jednak wysoka. Wydzielenia szklisto-mulitowe stanowiły około 30% powierzchni zgładów.

Zawartość osnowy szklisto-mulitowej w porcelanie BG zawierała się w granicach $62 \div 70\%$ (średnio 66%). Jej ilość nie zmieniała się na długości pnia. Faza mulitowa znacznie wyraźniej wyróżniała się z matrycy niż w przypadku tworzywa TN. Widoczne były charakterystyczne wydzielenia o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów, powstałe prawdopodobnie z przekształcenia drobin surowców skaleniowych. Wydzielenia mulitu zawierały jedynie niewielką ilość szkła, a na ich granicach nie występowały naprężenia. Całkowita ilość mulitu nie mogła być dokładnie wyznaczona. Faza ta w samych wydzieleniach stanowiła 25%.

Niezależnie od widocznych wydzielen, w szklistej osnowie obu tworzyw występowały rozproszone igłowe kryształy mulitu, o długości kilku mikrometrów – rysunek 10.1. Jak wykazały badania mikroskopowe próbek trawionych kwasem fluorowodorowym, ilość rozproszonych kryształów mulitu jest na tyle duża, że pełnią one istotną rolę włóknistego wzmocnienia matrycy obu tworzyw rodzaju C 130. Zawartość rozproszonych igieł mulitu w osnowie szklistej badanych materiałów można ocenić na około 10% objętościowych czerepu.

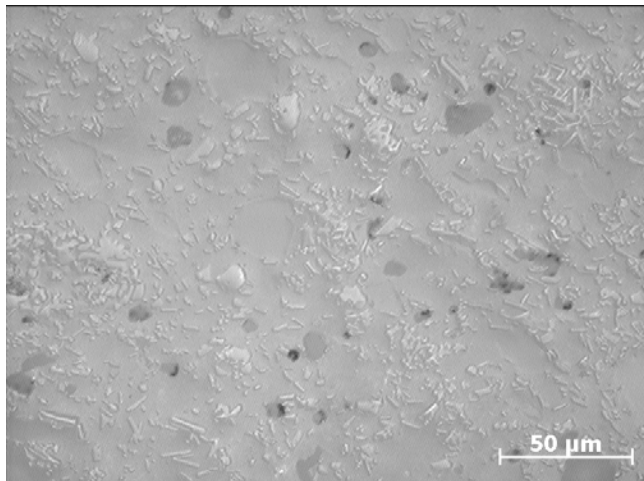
Ziarna kwarcu w tworzywie TN nie przekraczały 3% powierzchni zglądów. Repliky kwarcowe były najczęściej dobrze obtopione, lecz często zawierały spękania. Część ziarn uległa wykruszeniu w czasie polerowania, stąd całkowita ilość kwarcu w materiale może być oceniana na 4%. Ziarna były najczęściej drobne i mieściły się w zakresie $6 \div 20 \mu\text{m}$. Stąd średnia ich wielkość pozostawała na poziomie około $10 \mu\text{m}$. Największe ziarna miały wielkość przekraczającą $60 \mu\text{m}$, niektóre z nich posiadały płytkową morfologię. W porównaniu do tworzywa BG, zawartość kwarcu była w przybliżeniu dwukrotnie niższa, a ziarna lepiej obtopione i zespolone z matrycą. Mogło to wynikać z większej zawartości fazy bezpostaciowej w osnowie porcelany TN. W tworzywie krajowym zdecydowaną większość stanowiły ziarna drobne. Ich średnia wielkość wynosiła około $5 \mu\text{m}$. Obserwowano wprawdzie ziarna o wielkości przekraczającej nawet $100 \mu\text{m}$, było ich jednak bardzo mało.

Pory stanowiły około 0,6% objętościowych tworzywa TN. Najczęściej miały wielkość rzędu mikrometra i prawidłowy obły kształt. Spotykane były jednak także większe pory, zazwyczaj przekraczające $10 \mu\text{m}$, usytuowane w wydzieleniach szklisto-mulitowych. Były one jednak nieliczne i występowały znacznie rzadziej niż w tworzywie BG. Pory w krajowej porcelanie były najczęściej większe (średnio $6 - 7 \mu\text{m}$), lecz ich sumaryczna zawartość była bardzo zbliżona – 0,7%. Obserwowano jednak również duże inkluzje gazowe wewnątrz większych wydzielen mulitu. Miały one wielkość kilkudziesięciu mikrometrów (zwykle $10 \div 30 \mu\text{m}$) i obły kształt.

Ciemne pola, które widoczne były w obrazach struktur obu tworzyw, pozostały po elementach czerepu, które uległy wykruszeniu w trakcie przygotowywania powierzchni obserwacyjnych. Zajmowały one z reguły około 4% powierzchni zglądów. Większą część ubytków stanowiły drobiny stłuczki, której powiązanie z matrycą jest z zasady słabe. Tym bardziej, że w trakcie wypalania (spiekania) nie ulegają one obtopieniu. W tworzywie TN zdecydowanie przeważały drobiny stłuczki o wielkości poniżej $5 \mu\text{m}$. Najmniejsze miały wielkość ułamków mikrometra, największe bardzo rzadko wykazywały ponad $20 \mu\text{m}$. Średnia wielkość drobin nieznacznie przekraczała $4 \mu\text{m}$. Oznacza to nieco silniejsze zmielenie stłuczki w stosunku do tworzywa BG, w którym średni rozmiar fragmentów stłuczki był równy $5,4 \mu\text{m}$, przy ilości 5%. Całkowita zawartość stłuczki w materiale TN nie przekraczała 4%.

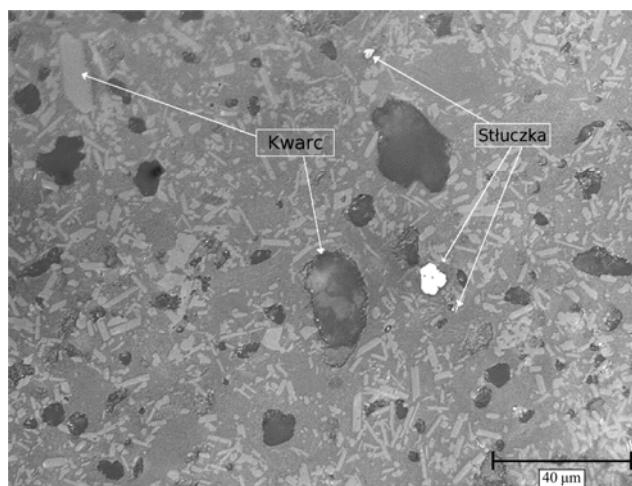
Wielkość, regularny kształt oraz rozmieszczenie części wykruszeń w tworzywie zagranicznym TN dowodzi, że były to fragmenty wydzielen szklisto-mulitowych. Znacząca ilość wykruszeń była konsekwencją osłabienia granic wydzielen szklisto-mulitowych, już na etapie wypalania masy. Inicjowane wówczas naprężenia mechaniczne stosunkowo łatwo ulegać mogą relaksacji pod wpływem naprężeń eksploatacyjnych. Efekt ten potwierdziły badania mechanoakustyczne. Oznacza to ograniczoną odporność na procesy degradacji struktury oraz może powodować obniżenie trwałości eksploatacyjnej izolatora wykonanego z porcelany TN. W przypadku tworzywa BG występowały, jak wspomniano, wyraźne wy-

dzielenia igłowego mulitu, o średniej wielkości około 30 μm i najczęściej wydłużonym, spłaszczonym kształcie. W porównaniu do wydzieleni obserwowanych w porcelanie TN zawierały dużo więcej mulitu i tylko niewielką ilość szkła. Było ich znacznie mniej i jakkolwiek miały najczęściej większe rozmiary, były bardzo dobrze zespolone z matrycą i na ich granicach oraz wewnątrz nie występowały naprężenia mechaniczne. Ze struktury krajowego tworzywa wykruszeniu ulegała przede wszystkim stłuczka oraz w mniejszym stopniu ziarna kwarcu. Zawartość bezpostaciowej fazy szklistej w osnowie była obniżona do około 30%, wskutek dużej ilości korundu oraz mulitu (w wydzieleniach oraz w postaci rozproszonej). Powoduje to słabsze powiązanie matrycy z relikdami kwarcowymi oraz drobinami stłuczki.



Rys. 10.2. Obraz struktury tworzywa TN w powiększeniu 500 razy. Widoczne są większe jasne ziarna kwarcu, liczne drobne ziarna korundu oraz szare, pozbawione korundu obszary wydzieleni szklisto-mulitowych. Ciemne obszary pozostały po wykruszonych drobinach stłuczki i fragmentach wydzieleni szklisto-mulitowych. Występują również drobne czarne pory.

W stosunku do materiału BG zagraniczna elektroporcelana TN wykazywała gorszy stopień spiekania. Wyraźnie widoczne były dosyć liczne wydzielenia szklisto-mulitowe, będące relikdami drobin surowców ilastych. Na granicach znacznej ich części występowały naprężenia mechaniczne, będące źródłem obrzeżnych pęknięć, a następnie wykruszenia fragmentów niektórych z wydzieleni w procesie polewania. W tworzywie BG wydzielenia mulitu były bardzo dobrze związane z matrycą. Pęknięcia obrzeżne pojawiały się rzadko i dopiero w wyższych zakresach przyłożonych naprężeń ściskających. Wysokie naprężenia zewnętrzne powodowały również wyseparowanie pojedynczych ziarn korundu z matrycy tworzywa TN. W przypadku porcelany BG ziarna korundu były bardzo mocno powiązane z matrycą i efekt ten nie występował.



Rys. 10.3. Obraz struktury tworzywa BG w powiększeniu 500 razy. Zaznaczone zostały nieliczne drobiny stuczki, które nie uległy wykruszeniu w trakcie przygotowywania zgładu oraz dwa duże, charakterystyczne ziarna kwarcu, z których jedno (na dole) uległo w przeważającej części wykruszeniu. Widoczne są szare wydzielenia mulitu, liczne jasne ziarna korundu oraz ciemne wykruszenia drobin stuczki i ziarn kwarcu.

Gorsze spiecenie materiału TN oraz porównanie składu fazowego z tworzywem BG wskazuje na niższą zawartość topników skaleniowych i większą ilość minerałów ilastych w składzie surowcowym zagranicznej porcelany. Zawartość korundu, nieco przekraczająca 13%, dowodzi wykorzystania ceramicznego tlenku glinu w składzie surowej masy tworzywa TN na poziomie $20 \div 25\%$, przy słabiej działających topnikach. W porcelanie BG ceramiczny tlenek glinu stanowił 35% surowej masy. W tabeli 10.2 przedstawiono przybliżony skład fazowy porcelany BG i TN.

Tabela. 10.2. Zestawienie uśrednionego składu fazowego badanych tworzyw w procentach objętościowych. Niepewność wyników na poziomie $\pm 1,5\%$.

Składnik fazowy	BG	TN
Korund	19	13
Kwarc	8	4
Stuczka	5	4
Pory	poniżej 1	poniżej 1
Osnowa szklisto-mulitowa w tym wydzielena	66 około 25	78 około 30

Badania mechanoakustyczne tworzyw izolatorowych wykonane zostały na specjalnie przygotowanych prostopadłościennych próbkach o wysokości 10 mm. Pozo-

stałe wymiary kształtek równe były 7×7 mm dla krajowego tworzywa BG oraz 8×8 mm dla zagranicznej porcelany TN. Płaskorównoległość górnej i dolnej płaszczyzny próbek pozostawała na poziomie przynajmniej 0,1 mm. Procedura badań mechanoakustycznych opisana została w rozdziale 4. Prędkość trawersy maszyny wytrzymałościowej wynosiła $v = 0,02$ mm/min. Zniszczonych zostało 11 próbek krajowych oraz 12 z tworzywa zagranicznego. Na podstawie uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie obliczono parametry statystyczne dla obu grup próbek. Najniższe wyniki wytrzymałości dla obu tworzyw zostały w obliczeniach odrzucone. Otrzymane wartości naprężeń niszczących oraz parametrów statystycznych zebrano w tabelach 10.3 i 10.4.

Tabela 10.3. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie próbek izolatorowych materiałów rodzaju C 130. Wyniki podano w megapaskalach (MPa).

Tworzywo krajowe (BG)	522, 614, 686, 714, 731, 753, 821, 839, 844, 855, 933
Tworzywo zagraniczne (TN)	391, 430, 451, 465, 466, 632, 635, 641, 641, 642, 642, 735

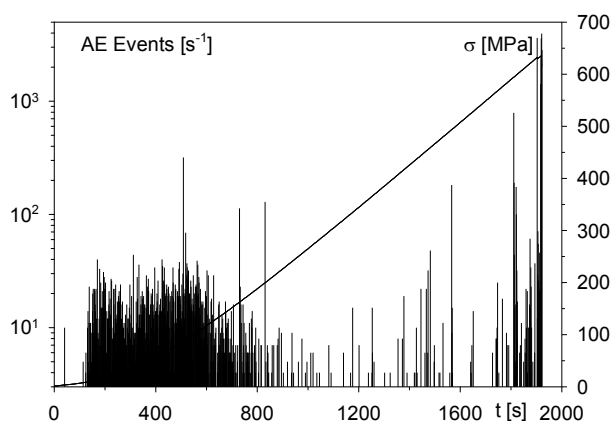
Tabela 10.4. Wartości wybranych parametrów statystycznych wytrzymałości na ściskanie grup próbek z izolatorowego tworzywa krajowego i zagranicznego.

Parametr	Tworzywo krajowe (BG)	Tworzywo zagraniczne (TN)
Średnia wytrzymałość [MPa]	779	580
Odchylenie standardowe [MPa]	95,5	105,0
Błąd standardowy [MPa]	30,2	31,6
Rozrzut względny [%]	40,9	52,6

Jakkolwiek odchylenie standardowe i błąd standardowy można dla obu tworzyw uznać za w przybliżeniu równe, to średnia wytrzymałość na ściskanie oraz rozrzut względny zdecydowanie się różnią, na korzyść porcelany produkcji krajowej – BG.

Charakterystyki mechanoakustyczne, rejestrowane dla próbek obu tworzyw wykazywały znaczne zróżnicowanie. Nie stanowi to jednak zaskoczenia, biorąc pod uwagę wyniki rejestrowane dla innych tworzyw porcelanowych oraz duży rozrzut wytrzymałości na ściskanie – tabela 10.3. Analiza etapów degradacji tworzyw przeprowadzona została w oparciu o charakterystyki mechanoakustyczne zniszczonych próbek oraz szczegółowe badania mikroskopowe. Optyczne badania porównawcze efektów wywołanych przez naprężenia ściskające, wykonane zostały na próbkach, których ściskanie zatrzymano przy wybranych wartościach obciążeń. W przypadku porcelany TN było to 100, 200, 418, 546 i 723 MPa, natomiast dla tworzywa BG: 50, 100, 150, 200, 400, 550, 728, 741 oraz 839 MPa. Dla wszystkich niemal kształtek rejestrowano trój etapowy mechanizm degradacji ich struktury. Typowe charakterystyki mechanoakustyczne dla materiałów TN i BG przedstawiono na rysunkach 10.4 i 10.5 oraz 10.6 i 10.7.

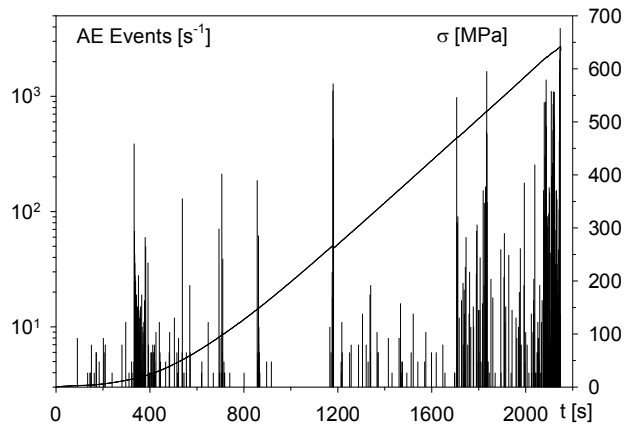
Etap wstępny występował w przybliżonym zakresie od 10 MPa dla tworzywa TN oraz od 50 MPa dla krajowej porcelany BG, do około 200 MPa. Odznaczał się on niską intensywnością rejestrowanych sygnałów oraz dużym zróżnicowaniem dla poszczególnych próbek, nawet o bardzo zbliżonej wytrzymałości na ściskanie. Rejestrowane sygnały odpowiadały relaksacji naprężeń w skali mikro, które powstały w wyniku procesu technologicznego, zwłaszcza wypalania. Są to z reguły mikro-pęknięcia, których propagacja odznacza się niską energią progową i zachodzi w początkowym zakresie ściskania. Etap wstępny odpowiadał dla obu tworzyw wyseparowaniu z matrycy drobin stłuczki i ziarn kwarcu. W porcelanie TN zachodziło ponadto początkowe stadium degradacji wydzieleń szklisto-mulitowych, zwłaszcza w środkowej części próbek, gdzie naprężenia ulegają kumulacji. Niemniej, pierwsze uszkodzenia wydzieleń były rejestrowane już na początku etapu wstępnego. Było to konsekwencją osłabienia granic niektórych wydzieleń podczas wypalania masy. Inicjowane wówczas naprężenia mechaniczne stosunkowo łatwo ulegają relaksacji pod wpływem naprężeń zewnętrznych – eksploatacyjnych lub ściskających w czasie badania. Potwierdziły to obserwacje zglądów, poddanych lekkiemu trawieniu kwasem fluorowodorowym. Poszczególne wydzielena szklisto-mulitowe odznaczały się silnie zróżnicowaną energią progową wyseparowania z matrycy.



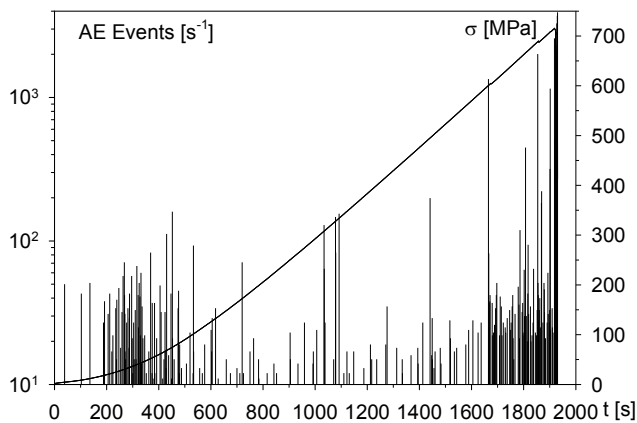
Rys. 10.4. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa TN o wytrzymałości 635 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawiono w skali logarytmicznej. Zwraca uwagę silnie zaznaczony wstępny etap degradacji struktury materiału.

Wszystkie drobinę stłuczki zostały wyseparowane przy naprężeniach nie przekraczających 100 MPa. Towarzyszące temu sygnały akustyczne miały poziom zbyt niski, by mogły być zarejestrowane. Degradacji ziarn kwarcu, w przybliżonym zakresie 50 ÷ 200 MPa, towarzyszyła niska aktywność akustyczna. Niemniej, w przypadku niektórych dużych ziarn, proces degradacji zachodził przy wyższym obciążeniu. Nieco silniejsze efekty EA towarzyszyły rozwojowi pęknięć wokół i zwłaszcza wewnątrz średnich i większych ziarn (powyżej 15 μm) oraz wewnątrz niektórych wydzieleń szklisto-mulitowych. Degradacja tych wydzieleń, licznych w strukturze

tworzywa TN, była najistotniejszym źródłem sygnałów EA w czasie procesu ściskania próbek zagranicznej porcelany i zachodziła aż do ich zniszczenia.



Rys. 10.5. Typowa charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa TN – kształtka o wytrzymałości 642 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawione zostało w skali logarytmicznej.

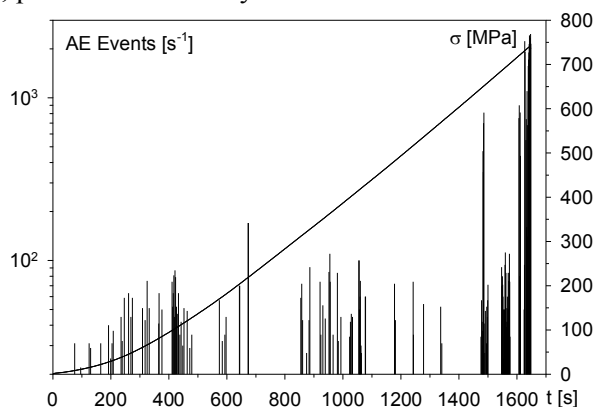


Rys. 10.6. Typowa charakterystyka mechanoakustyczna próbki porcelany BG – kształtka o wytrzymałości 714 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawiono w skali logarytmicznej.

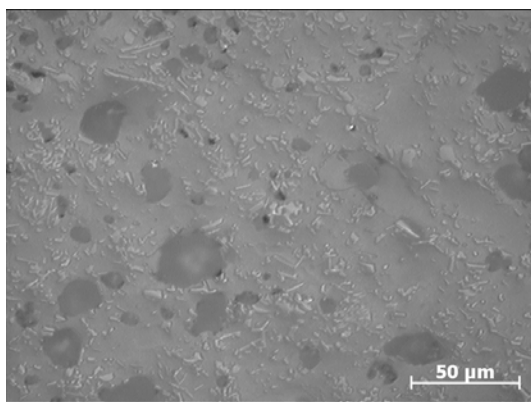
Elementy struktury, zniszczone i wykruszone z powierzchni zglądów próbek TN, pod koniec etapu wstępnego, stanowiły około 10%. Dotyczyło to wszystkich drobin stłuczki, dużej większości ziarn kwarcu oraz fragmentów, a nawet całych wydzielen szklisto-mulitowych. Zapoczątkowaniu uległ również proces niszczenia nielicznie występujących aglomeratów korundu.

W przypadku tworzywa BG, również bez efektów akustycznych, wyseparowaniu z matrycy uległa stłuczka, której część wypadła przy polerowaniu próbek jeszcze nie obciążanych. Do około 150 MPa wyseparowana została niemal cała 5% zawartość stłuczki. Degradacji fazy kwarcowej towarzyszyły jedynie słabe efekty EA

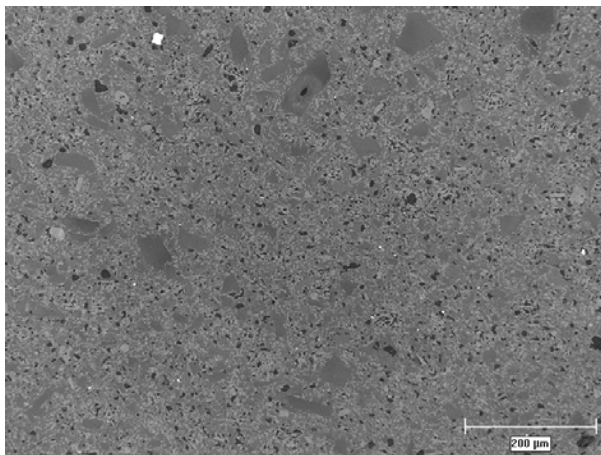
– zwykle w zakresie 100 ÷ 200 MPa. Już poniżej 50 MPa niszczeniu ulegały drobne ziarna, które do około 100 MPa zostały całkowicie wyseparowane. Ziarna o średniej wielkości (10 - 20 μm) wykruszeniu ulegały do około 150 MPa, podobnie jak część większych ziarn, które jednak incydentalnie, i z wewnętrznymi spękaniami, znajdowane były nawet w próbkach ściskanych do kilkuset megapaskali. Podkreślić należy, że degradacja fazy kwarcowej następowała z reguły poczynając od granic ziarn. Pęknięcia wewnętrzne powstawały w drugiej kolejności. Lepiej związane z matrycą okazały się większe ziarna (ponad 20 μm). Ich wewnętrzne pęknięcia, występujące powyżej około 100 MPa, były źródłem wyraźniej rejestrowanych, choć słabych sygnałów EA. Przykładowe obrazy struktury tworzywa TN oraz BG, po wstępnym etapie degradacji, przedstawiono na rysunkach 10.8 i 10.9.



Rys. 10.7. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki tworzywa BG, której obciążanie zatrzymano na początku etapu krytycznego, przy naprężeniu 741 MPa. Tempo zdarzeń EA przedstawione zostało w skali logarytmicznej.



Rys. 10.8. Obraz tworzywa TN po wstępnym etapie degradacji w powiększeniu 500 razy. Próbkę obciążano do 200 MPa. Widoczne są duże ciemne obszary wykruszeń drobin tłuczek, ziarn kwarcu oraz fragmentów wydzielen szklisto-mulitowych. Stanowią one około 10% powierzchni zglądu.



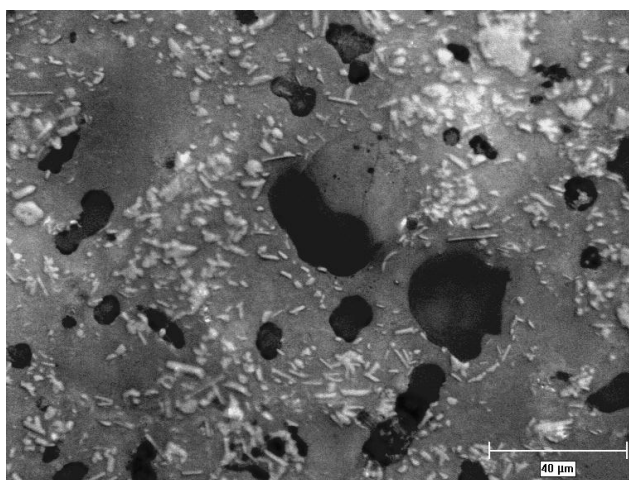
Rys. 10.9. Obraz tworzywa BG po wstępnym etapie degradacji w powiększeniu 100 razy. Próbkę obciążano do 200 MPa. Wykruszeniu uległa niemal cała zawartość stłuczki i zdecydowana większość ziarn kwarcu. Faza mulitowa i korundowa pozostały nienaruszone.

Etap podkrytyczny, podobnie jak pozostałe, był ściśle związany z jednorodnością struktury próbek w skali mikro i pół-makro. Rozpoczął się po zakończeniu etapu wstępnego i trwał do początku rozwoju krytycznych defektów struktury. Z uwagi na zróżnicowaną wytrzymałość kształtek obu badanych tworzyw, zakres rozwoju efektów podkrytycznych był różny dla poszczególnych próbek. Rejestrowane sygnały EA wykazywały w czasie etapu podkrytycznego niską lub umiarkowaną intensywność i występowały pojedynczo lub rzadziej – w dłuższych zakresach ciągłej aktywności (zwłaszcza w wypadku tworzywa zagranicznego).

W przypadku porcelany TN, etap podkrytyczny związany był przede wszystkim z degradacją licznych wydzielen szklisto-mulitowych. Propagacji ulegały pęknięcia obrzeżne oraz wewnętrzne. W konsekwencji, wyseparowaniu i wykruszeniu przy polerowaniu powierzchni badanych próbek ulegały dalsze fragmenty i nawet całe wydzielenia. Dotyczyło to szczególnie środkowej części kształtek. Ponadto, przy naprężeniach około 200 MPa, rozpoczynała się degradacja nielicznych aglomeratów korundu. W miarę wzrostu obciążenia wyseparowaniu ulegały kolejne ziarna, aż do zniszczenia całego aglomeratu. Pod koniec etapu podkrytycznego, powierzchnia wykruszonych elementów struktury wynosiła na zglądach kilkanaście (zwykle około 12) procent powierzchni. Ponad połowę z tego stanowiły stłuczka i kwarc, odspojone od matrycy jeszcze w czasie etapu wstępnego.

W przypadku tworzywa BG, bardziej intensywna faza etapu podkrytyczny rozpoczynała się od 400 - 450 MPa i zachodziła do przeszło 600 MPa. Etap ten dotyczył przede wszystkim degradacji fazy mulitowej, której wydzielenia licznie występowały w strukturze krajowego tworzywa. Pękaniu i wykruszaniu ulegały fragmenty niektórych wydzielen, zwłaszcza w środkowej części ściskanych próbek. Pierwsze uszkodzenia mulitu zachodziły tam już przy naprężeniach z zakresu 200 ÷ 300 MPa.

Podkreślić jednak należy, że wydzielenia mulitu były mocno zespolone z fazą szklistą i pękały głównie w środku, a nie na obrzeżach, jak w przypadku tworzywa TN. Rzadko przy tym ulegały nawet częściowemu wyseparowaniu z matrycy. Duże pory, obserwowane wewnątrz niektórych większych wydzieleni, działały relaksująco i elementy te bardzo rzadko ulegały uszkodzeniu. Powyżej około 400 MPa dochodziło również do stopniowego niszczenia nielicznych aglomeratów korundu. Pod koniec etapu podkrytycznego wykruszenia elementów struktury obejmowały kilkanaście procent powierzchni zglądów. Całkowicie oddzielone były drobiny stłuczki, niemal wszystkie ziarna kwarcu, fragmenty niektórych wydzieleni mulitu i część ziarn korundu z aglomeratów. Udział procentowy mulitu, a zwłaszcza korundu był jednak nieduży (łącznie 1 - 2% powierzchni). Obrazy mikroskopowe próbek zawierających efekty podkrytycznej degradacji struktury tworzyw TN i BG przedstawiono na rysunkach 10.10 i 10.11.

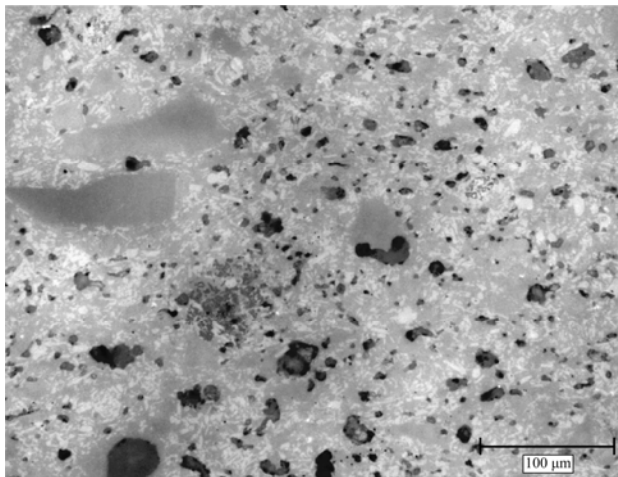


Rys. 10.10. Obraz struktury próbki TN, obciążanej do 418 MPa, w powiększeniu 500 razy. Dobrze widoczne są ciemne ubytki po wykruszonych fragmentach wydzieleni szklisto-mulitowych. Pozostała w strukturze część jednego z uszkodzonych wydzieleni zawiera wyraźne pęknięcie wewnętrzne oraz obrzeżne. Kwarc oraz stłuczka uległy całkowitemu wykruszeniu.

Etap krytyczny, zaczynał się przy naprężeniach poprzedzających od kilku do kilkunastu megapaskali zniszczenie próbki. Niektóre kształtki obu tworzyw ulegały jednak destrukcji niespodziewanie. Wówczas etap krytyczny ograniczony był do zaledwie kilku sygnałów EA. Etap ten charakteryzował się dla obu badanych materiałów ogólnie dobrą powtarzalnością poziomu aktywności akustycznej, która odznaczała się wysoką energią. Niekiedy obserwowano efekty odłamywania się fragmentów próbki, czemu towarzyszyły silne sygnały EA i uskoki na krzywej przyrostu naprężenia.

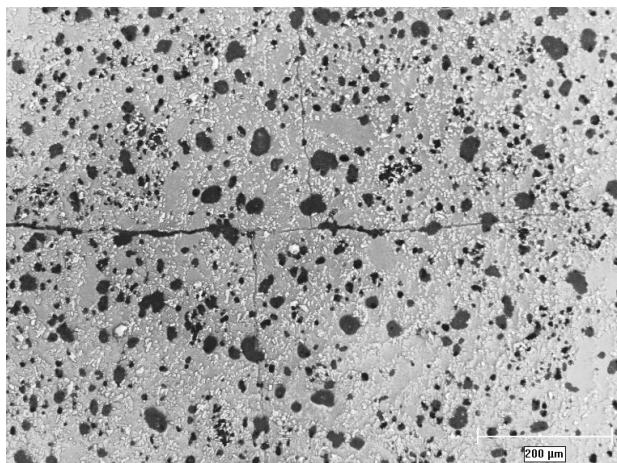
W przypadku tworzywa TN, w czasie etapu krytycznego, dalszemu pękaniu i wykruszaniu ulegały fragmenty lub całe wydzielania szklisto-mulitowe oraz aglo-

meraty korundu. W związku z tym, powierzchnia zniszczonych elementów struktury wzrastała do około 15%. Najważniejszym i najbardziej charakterystycznym efektem, występującym podczas etapu krytycznego, było powstawanie i propagacja dużych, z reguły nie rozgałęzionych pęknięć. Przy dostatecznie wysokim naprężeniu, dochodziło do gwałtownego ich wzrostu i zniszczenia całej kształtki, czemu towarzyszyły bardzo silne efekty akustyczne.

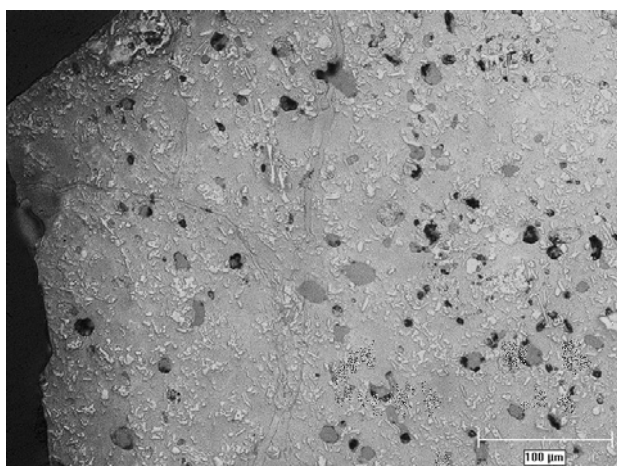


Rys. 10.11. Obraz mikroskopowy tworzywa próbki BG, obciążanej do 728 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są zaawansowane efekty podkrytycznej degradacji struktury w postaci dużych wykruszeń wydzieleni mulitu i spękania małych aglomeratów korundu. Po drobinach stłuczki i niemal wszystkich reliktach kwarcowych pozostały czarne pola.

W tworzywie BG, w czasie etapu krytycznego, dalszemu niszczeniu ulegała faza mulitowa. Kolejne wydzielania pękały wewnątrz i następnie na obrzeżach. Kontynuowana była również degradacja aglomeratów korundu. Przede wszystkim jednak powstawały pęknięcia w matrycy. Propagacja pęknięć w osnowie była najistotniejszym i najbardziej niszczącym efektem etapu krytycznego. Towarzyszyły temu silne sygnały EA. Pęknięcia miały z zasady wydłużony, nie rozgałęziony charakter. Rozwijały się początkowo pomiędzy uszkodzonymi elementami struktury i wydzieleniami mulitu, a następnie – w czasie krytycznego rozwoju – przez wszystkie fazy czerepu. Przed zniszczeniem całej próbki, pęknięcia powodowały najczęściej oddzielenie się bocznych fragmentów. Silne wzmocnienie osnowy – dyspersyjne ziarnami korundu oraz włókniste – licznie rozproszonymi kryształkami mulitu, w skuteczny sposób hamowało rozwój pęknięć w matrycy. Wzrastały one dopiero w najwyższym – krytycznym obszarze naprężeń i towarzyszyły temu silne efekty akustyczne. W jednej z kształtek, której obciążanie zatrzymano przy 728 MPa – tuż przed zniszczeniem – stwierdzono obecność charakterystycznych, rozgałęzionych kaskad pęknięć. Efekty krytycznej degradacji struktury tworzyw TN i BG zaprezentowano na rysunkach 10.12 - 10.14.



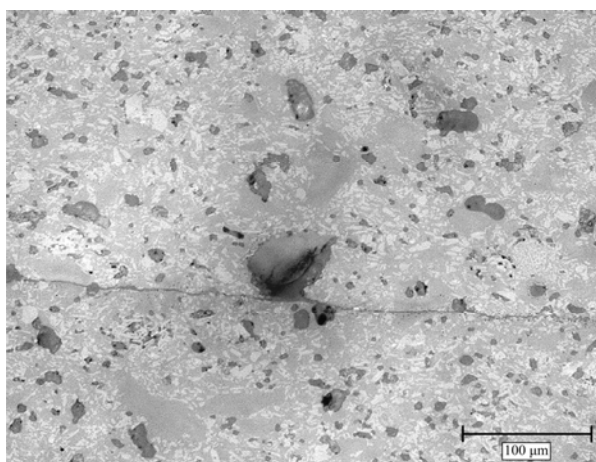
Rys. 10.12. Układ wzajemnie prostopadłych pęknięć w środkowej części próbki tworzywa TN obciążanej do 723 MPa, w powiększeniu 100 razy. Widoczne są liczne wykruszenia słuźczki, kwarcu, wydzieleń szklisto mulitowych oraz aglomeratów korundu. Stanowią one łącznie 14% powierzchni zglądu.



Rys. 10.13. Obraz brzegowej części próbki TN obciążanej do 723 MPa, w powiększeniu 200 razy. Boczna ściana uległa odłamaniu. W jej sąsiedztwie widoczne są makropęknięcia oraz rozsuniecie bloków – warstw tworzywa.

Niezależnie od badań próbek tworzywa rodzaju C 130, które wycięto z pni izolatorów sieciowych, badania degradacji materiału przeprowadzone zostały również na specjalnie wytworzonych kształtkach małowabarytowych. Zastosowano skład surowcowy tworzywa analogiczny jak w przypadku materiału BG. Ze względu jednak na efekt skali – inne parametry suszenia, odpowietrzania, formowania i wypalania – uzyskane tworzywo miało większe zagęszczenie oraz lepsze właściwości ultradźwiękowe i mechaniczne niż materiał pochodzący z dużego izolatora linii WN.

Jakkolwiek technologia wykonania próbek była ogólnie bardzo zbliżona do tworzywa izolatorowego BG, zastosowano małą odpowietrzającą prasę pasmową starego typu. Spowodowało to, że część próbek zawierała defekty struktury o różnym stopniu nasilenia. W związku z tym kształtki podzielone zostały na trzy grupy. Pierwsza – próbki pozbawione istotniejszych wad, druga – z defektami o mniejszym lub średnim nasileniu, trzecia – próbki o silnie zdefektowanej strukturze. Przeprowadzone badania mechanoakustyczne oraz mikroskopowe pozwoliły na ocenę wpływu defektów, głównie o charakterze teksturalnym, na wytrzymałość tworzywa oraz mechanizm jego degradacji. Możliwe też było odniesienie uzyskanych wyników do tych, jakie uzyskano dla bardzo zbliżonego tworzywa BG, pochodzącego z izolatora. Ponadto kilka próbek obciążano w temperaturze 200°C. Dzięki temu możliwa była ocena wpływu podwyższonej temperatury na proces degradacji, a w konsekwencji trwałości eksploatacyjnej tworzywa w przypadku wystąpienia dużych prądów upływu i powierzchniowych wyładowań elektrycznych (łuki częściowe) [Ranachowski P. i inni 2003 Postępy w Elektrotechnologii; Ranachowski P. i inni 2007 AMM].



Rys. 10.14. Krytyczne efekty degradacji struktury w próbce tworzywa BG obciążanej do 839 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne jest długie, nie rozgałęzione pęknięcie i duże wykruszenia wydzieleń mulitu (fragmentów lub całych). Uszkodzone są również zgrupowania ziarn korundu. Wykruszeniu uległy wszystkie drobiny stłuczki i niemal cała faza kwarcowa.

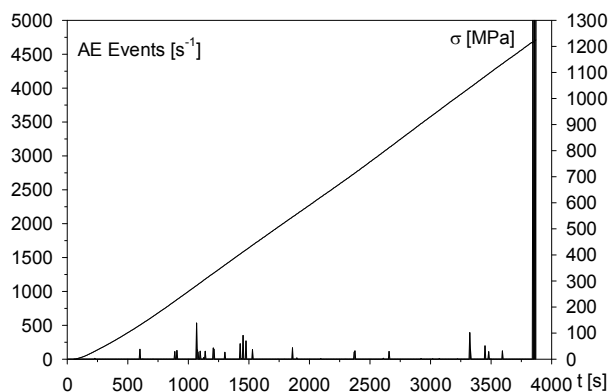
Elementy małogabarytowe wyformowane zostały w postaci walców o średnicy $\phi = 9,7$ mm. Z takich kształtek, wycięto do badań grupę próbek o długości równej również 9,7 mm. W celu umożliwienia pomiarów ultradźwiękowych również w poprzecznej osi próbek, dokonano z dwóch stron zeszlifowania powierzchni tworzących. Uzyskano w ten sposób dwie dodatkowe płaszczyzny i zmniejszono pole przekroju poprzecznego do 56,7 mm². Zarówno czołowe, jak i boczne płaszczyzny doszlifowano do uzyskania płaskorównoległości na poziomie 0,1 mm.

Przed rozpoczęciem badań mechanoakustycznych, próbki małowabarytowe poddane zostały pomiarom ultradźwiękowym. Prędkości fal podłużnych c_L i poprzecznych c_T , rejestrowane we wzdluznej osi kształtek małowabarytowych, zawierały się odpowiednio w granicach $7030 \div 7060$ oraz $4160 \div 4180$ m/s. Zwłaszcza gęstość materiału próbek $\rho = 2,75 \pm 0,01$ g/cm³, znacząco przewyższała wartość uzyskaną dla tworzywa BG – $2,64$ g/cm³ (tabela 10.1). Wyliczony na tej podstawie moduł sprężystości Younga E wynosił $117 - 118$ GPa. W osi poprzecznej kształtek, rozrzut mierzonych parametrów akustycznych był znacznie wyższy: c_L rejestrowano w zakresie $6670 \div 6770$ m/s, natomiast c_T w przedziale $3930 \div 4000$ m/s. Wyznaczone stąd wartości modułu Younga pozostawały w zakresie $104,5 \div 108,5$ GPa. Były zatem takie same jak w tworzywie BG. Niepewność pomiarów wynosiła dla c_L i c_T ± 30 m/s, natomiast dla obliczonych wartości modułu Younga $\pm 4,7$ GPa. Pomiarы tłumienia były poważnie utrudnione wskutek małych wymiarów próbek. W związku z tym, uzyskane wartości amplitudowego współczynnika tłumienia mogą być traktowane jedynie jako przybliżone. Niemniej stwierdzono, że występują duże różnice wielkości tłumienia, a próbki należące do drugiej grupy wykazują w kierunku poprzecznym wartości współczynnika tłumienia podwyższone do około 2 dB/cm, a w przypadku próbek trzeciej grupy nawet do przeszło 3 dB/cm. Typowe wartości, rejestrowane na próbkach pozbawionych defektów, wynosiły znacznie poniżej 1 dB/cm, przy częstotliwości głowicy $f = 10$ MHz.

Badaniom mechanoakustycznym w temperaturze pokojowej poddano cztery próbki z grupy pierwszej (bez defektów technologicznych). W ciągu całego cyklu ściskania, wykazywały one niską aktywność akustyczną. W ich wypadku nie stwierdzono występowania dłuższych przedziałów ciągłej emisji akustycznej. Rejestrowano tylko pojedyncze sygnały, przy zróżnicowanych i niepowtarzalnych dla różnych próbek wartościach naprężeń. Sygnały te posiadały z reguły niewielką amplitudę. Wyróżnienie etapu wstępnego i podkrytycznego degradacji struktury było trudne. Silne efekty EA występowały dopiero w krótkim przedziale krytycznym, bezpośrednio poprzedzającym destrukcję kształtek. Wytrzymałość dwóch próbek, które obciążano do zniszczenia, wynosiła 1225 i 1251 MPa. Próbki należące do pierwszej grupy, obciążane w temperaturze 200°C posiadały wytrzymałość równą 990, 1120 i 1353 MPa. Średnia wytrzymałość pięciu zniszczonych kształtek wynosiła 1208 MPa. W przypadku dwóch próbek badanych w podwyższonej temperaturze, stwierdzono jednak występowanie licznych sygnałów EA, o bardziej zróżnicowanej intensywności i zakresie występowania. Niemniej, nie miało to widocznego wpływu na ich wytrzymałość mechaniczną. Na rysunku 10.15 przedstawiono typowy przebieg tempa zdarzeń EA w funkcji naprężenia ściskającego dla kształtki z grupy pierwszej obciążanej w temperaturze pokojowej.

Spośród sześciu kształtek z grupy drugiej, pięć badanych było w temperaturze pokojowej, natomiast jedna w temperaturze 200°C. Próbki te posiadały umiarkowane wady technologiczne, które jednak miały wpływ na wytrzymałość mechaniczną

materiału. W ich wypadku stwierdzono wyraźnie zaznaczony wstępny etap aktywności akustycznej, występujący w zakresie od około 20 do ponad 230 MPa. W przypadku części próbek, ciągły efekt EA etapu wstępnego zanikał już przy naprężeniu około 100 MPa.



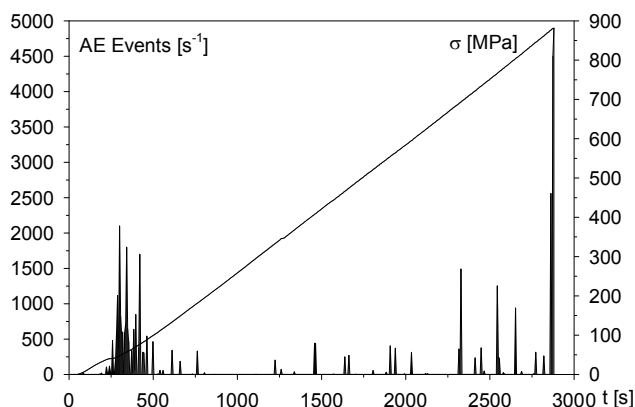
Rys. 10.15. Przebieg tempa zdarzeń EA przy rosnącym naprężeniu dla małogabarytowej próbki z tworzywa C 130 z grupy pierwszej, która uległa zniszczeniu przy naprężeniu 1225 MPa. Badanie wykonano w temperaturze pokojowej. Przedstawiono cały zakres naprężeń, słabe sygnały etapów wstępnego i podkrytycznego pozostają niewidoczne.

Poziom sygnałów był dla poszczególnych próbek dosyć zróżnicowany, znacząco jednak wyższy niż w przypadku etapu wstępnego dla tworzyw izolatorowych BG i TN. Odpowiadało to relaksacji naprężeń obecnych w sąsiedztwie obszarów o zdeformowanej strukturze. Po zakończeniu etapu wstępnego, obserwowano jedynie pojedyncze sygnały o zróżnicowanej, na ogół niskiej intensywności. Dopiero przy naprężeniach przekraczających 600 MPa niektóre z próbek generowały silniejsze sygnały. Wysoki poziom efektów EA rejestrowano przy naprężeniach poprzedzających zniszczenie próbek, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu megapaskali. Krytyczny etap aktywności akustycznej odznaczał się mniej zróżnicowaną i wysoką energią sygnałów.

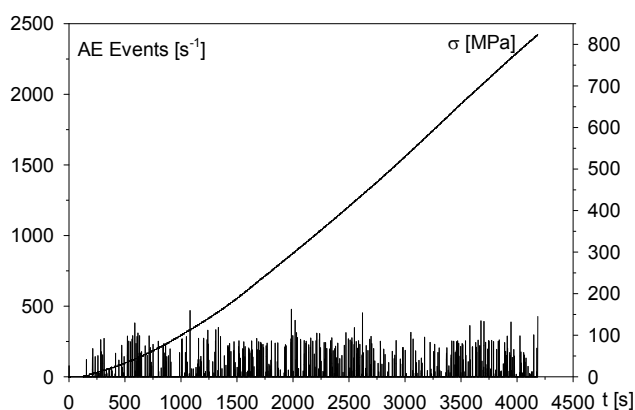
Wytrzymałość próbek drugiej grupy, zmierzona dla trzech kształtek, które obciążano do zniszczenia w temperaturze pokojowej, wynosiła 713, 881 i 918 MPa. Wartość średnia była równa 837 MPa. Na rysunku 10.16 przedstawiono typowy przebieg tempa zdarzeń EA w funkcji obciążenia ściskającego dla próbki z grupy drugiej. Uwagę zwraca silna aktywność akustyczna etapu wstępnego, wynikająca z obecności wad i towarzyszących im naprężeń wewnętrznych, które łatwo ulegają relaksacji, tworząc pęknięcia.

Przyrost naprężenia próbki badanej w temperaturze 200°C zatrzymano przy obciążeniu równym 824 MPa, prawdopodobnie krótko przed zniszczeniem. Posłużyła ona następnie do badań mikroskopowych, które wykonano przede wszystkim na obszarach o prawidłowej strukturze. Charakterystykę akustyczną próbki przedstawiono na rysunku 10.17. Widoczne są liczne sygnały, pojawiające się w szerokim

zakresie naprężeń. Charakterystyka mechanoakustyczna próbki była ogólnie podobna jak w przypadku kształtek z grupy pierwszej, obciążanych w temperaturze 200°C.



Rys. 10.16. Przebieg tempa zdarzeń EA w funkcji naprężenia dla małogabarytowej próbki z tworzywa C 130 z grupy drugiej, która uległa zniszczeniu przy 881 MPa. Badanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

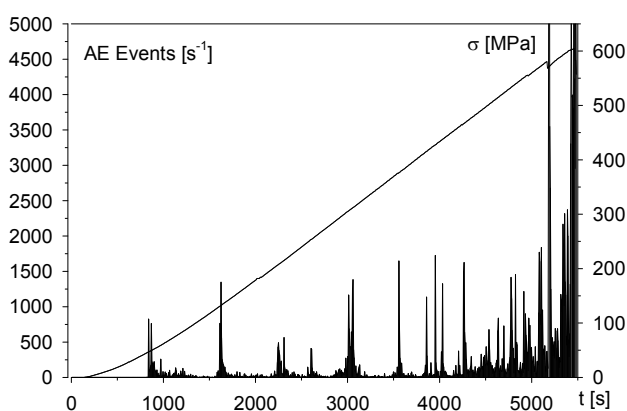


Rys. 10.17. Przebieg tempa zdarzeń EA w funkcji rosnącego naprężenia dla małogabarytowej próbki z tworzywa C 130 z grupy drugiej, obciążanej w temperaturze 200°C. Przyrost naprężenia zatrzymany został przy wartości 824 MPa.

Rejestrowane sygnały EA oraz przeprowadzone badania mikroskopowe świadczą o ułatwionym pękaniu i wyseparowywaniu z matrycy ziarn kwarcu. W podwyższonej temperaturze łatwiej też powstawały pęknięcia wewnątrz licznych w strukturze wydzielen mulitu. Rozdzieleniu ulegać mogły poszczególne kryształy oraz ich grupy. Nie miało to jednak większego wpływu na powiązanie wydzielen z fazą szklistą, i na wytrzymałość całej struktury. Osnowa szklisto-mulitowa, o silnych dyspersyjnych i włóknistych wzmocnieniach, której właściwości są decydujące dla wytrzymałości całej próbki, nie ulegała osłabieniu. Ziarna korundu i wydzielena mulitu pozostawały dobrze zespolone z matrycą, wykazującą wysoką odporność na

pękanie. Podwyższona do 200°C temperatura, w odróżnieniu od defektów, nie miała zatem istotniejszego wpływu na doraźną wytrzymałość mechaniczną próbek.

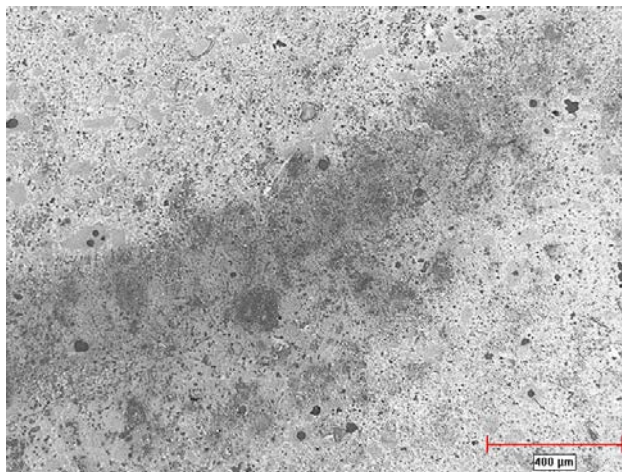
Ostatnie trzy próbki, oznaczone jako grupa trzecia – z dużymi defektami technologicznymi, odznaczały się wysoką i niemal ciągłą aktywnością akustyczną w bardzo szerokim przedziale naprężeń. W ich wypadku występował zarówno etap wstępny – do około 200 MPa, przedział podkrytyczny – różniący się zakresem i intensywnością dla poszczególnych próbek – oraz ostatni etap krytyczny, bezpośrednio poprzedzający dekohezję kształtek. Wytrzymałość próbek obciążanych do zniszczenia wynosiła 604 oraz 647 MPa. Na rysunku 10.18 przedstawiono przebieg aktywności akustycznej dla kształtki, która uległa destrukcji przy niższym naprężeniu. Istotne defekty strukturalne były przyczyną dużego obniżenia wytrzymałości próbek – rzędu 50%. Jakkolwiek wady były poważne, zwłaszcza w skali niewielkich gabarytów próbek, ich wytrzymałość i tak pozostawała na wysokim poziomie, przewyższającym wartości otrzymywane dla próbek porcelany rodzaju C 120 i również części próbek zagranicznego tworzywa C 130 – TN.



Rys. 10.18. Przebieg tempa zdarzeń EA dla małogabarytowej próbki z tworzywa C 130 z grupy trzeciej, która została zniszczona przy naprężeniu 604 MPa. Zwraca uwagę ciągła aktywność akustyczna oraz wysoki poziom sygnałów EA.

Badania mikroskopowe próbek z grupy pierwszej, przed działaniem naprężeń ściskających, wykazały analogiczną budowę strukturalną, jak w przypadku tworzywa izolatorowego BG. Jediną istotniejszą różnicą, była mniejsza ilość wykruszonych elementów struktury z powierzchni próbek małogabarytowych (poniżej 3% zglądów). Oznacza to lepszą zwartość i zagęszczenie struktury niż w tworzywie dużego elementu. Lepiej zespolone z matrycą były zwłaszcza ziarna kwarcu – skuteczniej obtopione podczas wypalania małych kształtek. W próbkach drugiej, a szczególnie trzeciej grupy stwierdzono obecność dużych porów, powyżej 20 μm, o niejednorodnym rozłożeniu. Występowały one najczęściej wewnątrz oraz na obrzeżach obszernych, makroskopowych pasm, o charakterystycznej ciemnej barwie – rysunek 10.19. Ciemne pasma zawierały liczne wydzielania mulitu, często posia-

dające drobne pęknięcia. Obniżona była zawartość korundu. Ziarna kwarcu zawierały pęknięcia obrzeżne i wewnętrzne. Układ faz był wyraźnie zaburzony. Obecność pasm, połączona z nierównomiernym rozłożeniem faz w ich wnętrzu, zaliczana jest do wad teksturalnych. W sąsiedztwie pasm stwierdzono również obecność charakterystycznych szczelin. Były one konsekwencją wysokich naprężeń wewnętrznych, jakie z reguły generują defekty o charakterze teksturalnym. Podkreślić należy, że wykryte wady miały duże rozmiary, zwłaszcza w odniesieniu do niewielkich gabarytów próbek.

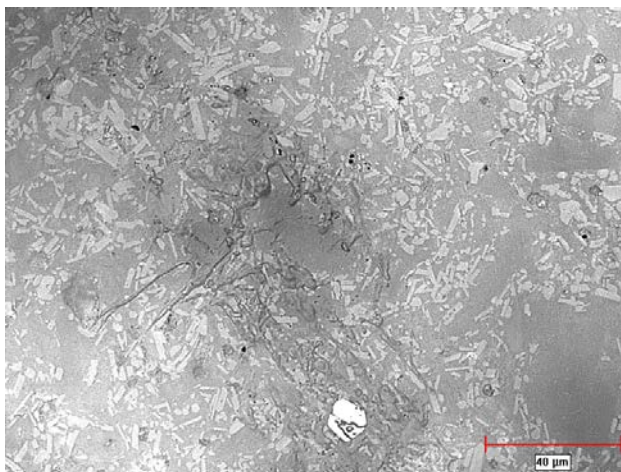


Rys. 10.19. Obraz struktury nieobciążanej małowabarytowej próbki z grupy trzeciej, w powiększeniu 50 razy. Widoczna jest rozległa wada teksturalna w postaci ciemnego pasma. Występują również duże pory oraz pęknięcia.

Znalezione niejednorodności, we współcześnie produkowanych izolatorach spotykane są bardzo rzadko. Ich obecność w próbkach małowabarytowych była konsekwencją nieprawidłowości w działaniu prasy próżniowej. Zróżnicowanie występowania i natężenia defektów strukturalnych w kształtkach, było przyczyną dużych różnic w charakterystykach mechanoakustycznych i wytrzymałości próbek, które zakwalifikowano umownie do trzech grup.

Badania mikroskopowe próbki z grupy pierwszej, obciążanej do wartości 1144 MPa, ujawniły w środkowej części kształtki obecność dłuższych pęknięć – rzędu 250 μm. Niekiedy ulegały one rozgałęzieniu. Pęknięcia te były jednak nieliczne i dowodziły dopiero inicjacji krytycznego etapu degradacji struktury. Istotnym efektem, stwierdzonym w różnych częściach próbki, była obecność pęknięć wewnątrz i niekiedy wokół części wydzielen mulitu – rysunek 10.20. Wszystkie drobiiny słuczki i niemal cała faza kwarcowa uległy wykruszeniu. Obszary po wykruszonych elementach struktury stanowiły ponad 10% powierzchni. Wysoka, przekraczająca 1200 MPa, wytrzymałość kształtek z pierwszej grupy wynikała z ich prawidłowej, zwartej i jednorodnej struktury. Zawartość dużych porów nie była wyższa niż

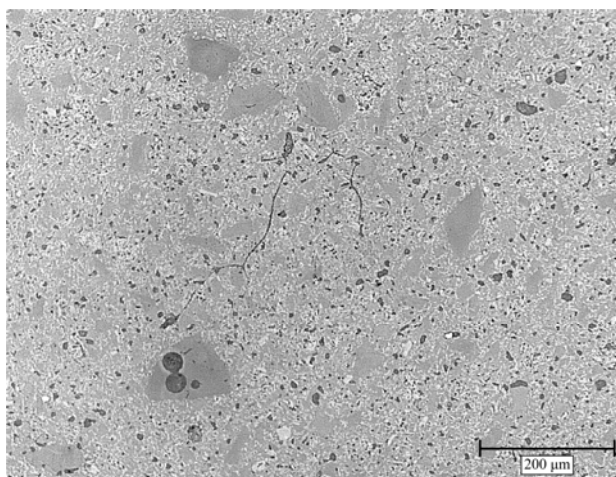
0,3%, brak było defektów tekstury i szczelin. Wnioskować można, że dla wszystkich próbek tej grupy rozłożenie faz krystalicznych i porów w matrycy szklisto-mulitowej było prawidłowe. Dobre było również zespolenie elementów struktury. Aktywność akustyczna, rejestrowana w szerokim zakresie naprężeń, dla dwóch próbek z grupy pierwszej, które badane były w temperaturze 200°C, była podobna jak na rysunku 10.17. Odpowiadała ona przede wszystkim obrzeżnym i wewnętrznym spękanom ziarn kwarcu, które w temperaturze pokojowej znacznie trudniej ulegały wykruszeniu niż w przypadku tworzywa izolatorowego BG. Degradacja fazy mulitowej dotyczyła jedynie części wydzieleni, głównie w środkowym obszarze próbek. Generowane były pęknięcia wewnątrz wydzieleni i rzadko obniżały one powiązanie międzyfazowe. Pozostawało to bez wpływu na wytrzymałość kształtek.



Rys. 10.20. Obraz strukturalny brzegowej części małogabarytowej próbki z grupy pierwszej, obciążanej do wartości 1144 MPa, w powiększeniu 500 razy. Widoczne są spękania dużego wydzielenia mulitu. Zwraca również uwagę, zachowane w zglądzie, białe popękane ziarno kwarcu.

Jedna z próbek z grupy drugiej obciążana była do początku etapu krytycznego. W materiale tej próbki, ściskanej do 758 MPa, stwierdzono ponad 0,5% zawartość dużych porów oraz nierównomierne ich rozłożenie. W wielu miejscach dotyczyło to również wydzieleni mulitu i ziarn kwarcu. Widoczne były obszary o zaburzonej strukturze, które zawierały przede wszystkim wydzielenia mulitu o dużych rozmiarach. Zawartość korundu była w tych polach silnie obniżona. Obecna była także niewielka ilość podłużnych szczelin. Wady te były miejscem intensywnej generacji i propagacji mikropęknięć, o niskiej energii progowej. Wynikała stąd relatywnie silna aktywność akustyczna etapu wstępnego oraz sygnały etapu podkrytycznego. Niemniej, silne wzmocnienia strukturalne hamowały dalszy rozwój pęknięć i dopiero przy dostatecznie wysokim naprężeniu (700 ÷ 900 MPa dla próbek z grupy drugiej) dochodziło do ich gwałtownego wzrostu. Towarzyszyły temu efekty EA etapu

krytycznego. Na rysunku 10.21 przedstawiono strukturę środkowej części opisywanej próbki. Zwracają uwagę duże wydzielenia mulitu oraz propagacja większych pęknięć. Ich powiększanie się ułatwiały wykruszone elementy struktury – drobiny słuczki, ziarna kwarcu i fragmenty wydzielen mulitu. Te ostatnie były jednak bardzo dobrze powiązane z matrycą i dużo częściej obserwuje się w nich pęknięcia wewnętrzne – jak na rysunku 10.20. Przy dalszym wzroście obciążenia pęknięcia ulegały szybkiemu wzrostowi. Na początku etapu krytycznego, zniszczone elementy struktury obejmowały całą zawartość słuczki, zdecydowaną większość kwarcu oraz fragmenty słabszych wydzielen mulitu – w granicach 12% powierzchni zglądów.



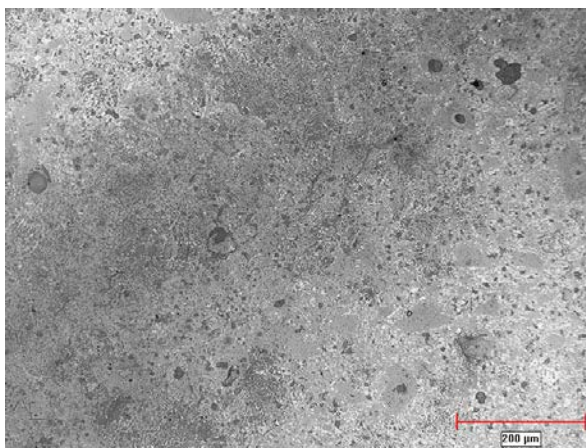
Rys. 10.21. Obraz struktury środkowej części małogabarytowej próbki z grupy drugiej, której obciążanie zatrzymano na początku etapu krytycznego (758 MPa), w powiększeniu 100 razy. Widoczne są pęknięcia o różnej długości. Zwracają uwagę duże kuliste pory wewnątrz rozległego wydzielenia mulitu.

Jak wspomniano, defekty strukturalne obecne w strukturze próbek grupy drugiej, poważnie sprzyjały powstawaniu i wzrostowi pęknięć. Ich energia progowa była niska i efekty propagacji tych spękań odpowiadały już wstępnemu etapowi aktywności akustycznej próbek. Pęknięcia takie obserwowano w kolejnej kształtce z grupy drugiej, po zatrzymaniu obciążenia przy 250 MPa. Także przypadku próbki z grupy drugiej, obciążanej do 824 MPa w temperaturze 200°C, stwierdzono obecność pęknięć w sąsiedztwie niejednorodności strukturalnych. Pęknięcia wewnętrzne i rzadko brzegowe wydzielen mulitu obserwowane były w środku kształtki oraz w obszarach o wadliwej strukturze. Wykruszone elementy struktury, w zdefektowanych obszarach próbek ściskanych do 758 MPa oraz 824 MPa, odpowiadały około 15% powierzchni zglądów.

Badania mikroskopowe, przeprowadzone na wielu fragmentach pociętych próbek z grupy trzeciej, wykazały obecność poważnych defektów strukturalnych – rysunek 10.19. Były one tym bardziej istotne, że długość obserwowanych ciemnych

pasma dochodziła do 1000 μm , w skali wielkości próbek o wysokości i średnicy około 1 cm. Rejestrowane wady, jak wspomniano, były konsekwencją niewłaściwej pracy prasy próżniowej, odpowietrzającej i formującej pasmo surowej masy. Obok wad o charakterze teksturalnym (wydłużone ciemne pasma) stwierdzono efekty aglomeracji, zwłaszcza fazy mulitowej oraz obecność szczelin i dużych porów. Obserwowane były one najczęściej przy granicach ciemnych pasm i stanowiły źródło znaczących naprężeń wewnętrznych. Nasilenie defektów było wyraźnie wyższe niż w przypadku próbek z grupy drugiej, przy bardziej niejednorodnym ich rozłożeniu.

Badania próbki z grupy trzeciej, obciążanej do początku etapu krytycznego – 747 MPa, wykazały znaczną ilość pęknięć, zwłaszcza wewnątrz oraz przy granicy ciemnych pasm – rysunek 10.22. Generacja i rozwój pęknięć następowały szczególnie w obszarach o wadliwej strukturze i silnych naprężeniach wewnętrznych. Spękania często odchodziły od szczelin i dużych porów. Liczne pęknięcia ulegały propagacji już przy niewysokim obciążeniu zewnętrznym. Ich energia progowa była niska i powodowały one efekty akustyczne w szerokim zakresie naprężeń, poczynając od etapu wstępnego – rysunek 10.18. Wyższe obciążenie zewnętrzne powodowało inicjację i wzrost szeregu dużych pęknięć również w środkowej części próbki, gdzie naprężenia uległy kumulacji, a rozkład faz, zwłaszcza mulitu, był niejednorodny. Pęknięcia te były podobne do przedstawionych na rysunku 10.21, miały jednak większą długość i rozchodziły się poprzez wszystkie fazy czerepu. Stwierdzono też znaczną ilość wykruszeń fragmentów wydzieleń mulitu wewnątrz i w sąsiedztwie ciemnych pasm.



Rys. 10.22. Obraz struktury tworzywa małowabarytowej kształtki z grupy trzeciej, w części brzegowej, obciążanej do początku etapu krytycznego – 747 MPa, powiększenie 100 razy. Widoczny jest makroskopowy obszar ciemnego pasma z długimi pęknięciami oraz czarnymi polami, obrazującymi wykruszenia elementów struktury oraz pory.

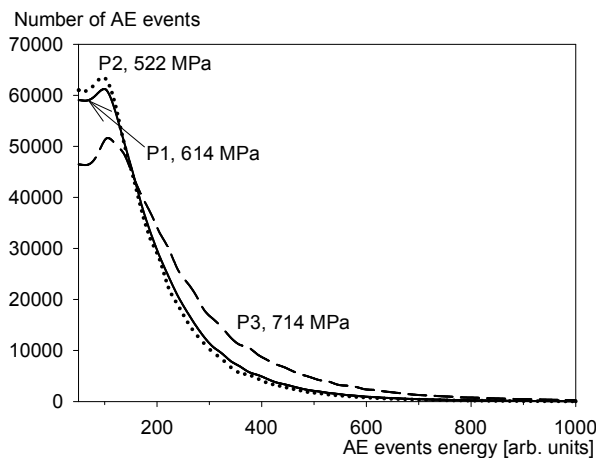
Badania, przeprowadzone na specjalnie przygotowanych próbkach małowabarytowych tworzywa C 130, potwierdziły mechanizm degradacji materiału,

rozpoznany w porcelanie oznaczonej jako TN i zwłaszcza BG. Stwierdzono, że obecność obszarów o wysokich naprężeniach wewnętrznych sprzyja generacji i propagacji pęknięć, co powoduje obniżenie wytrzymałości próbek o kilkadziesiąt procent. Dotyczy to obszarów o zaburzonej teksturze oraz szczelin i dużych porów. Zawartość sfluczki (5%) oraz niejednorodności w rozłożeniu wydzielen mulitu i szczególnie ziarn kwarcu, które stosunkowo łatwo ulegają wyseparowaniu z matrycy i wewnętrznemu spękaniu, mają zdecydowanie mniejsze znaczenie. Decydujący wpływ na wytrzymałość materiału mają właściwości osnowy szklisto-mulitowej, zawierającej drobne, gęsto rozłożone ziarna korundu. Bardzo istotne znaczenie ma silne powiązanie fazy szklistej z korundem oraz mulitem – zarówno w postaci rozproszonej, jak i wydzielen o różnej wielkości. Badania potwierdziły wpływ wszystkich etapów trudnej technologii otrzymywania tworzywa rodzaju C 130 na jego parametry użytkowe.

Potwierdzono skuteczność mechanizmu dyspersyjnego i włóknistego wzmocnienia struktury porcelany wysokoglinowej tego rodzaju. Nawet próbki o silnie zdeformowanej strukturze, posiadające makroskopowe wady, wykazywały wysoką, przekraczającą 600 MPa, wytrzymałość na ściskanie. Oznacza to około 50% obniżenie wytrzymałości w stosunku do kształtek pozbawionych defektów. Parametry mechaniczne próbek nie uległy też obniżeniu w temperaturze 200°C. Badania wskazują na ułatwiony proces wyseparowania z osnowy ziarn kwarcu oraz wewnętrznego pęknięcia kwarcu i wydzielen mulitu w podwyższonej temperaturze. Łatwiejszej degradacji ulegać mogą zwłaszcza większe wydzielania mulitu. Nie ma to jednak wyraźniejszego wpływu na elementy decydujące o wytrzymałości czerepu – matrycę szklisto-mulitową, jej zwartość i zespolenie z ziarnami korundu. Oznacza to, że prądy upływu i wyładowania elektryczne, które w stosunkowo niewielkim stopniu podwyższają temperaturę tworzywa, nie mają istotniejszego wpływu na trwałość porcelany izolatora.

W ramach mechanoakustycznych badań procesów degradacji tworzyw wysokoglinowych rodzaju C 130 – TN i BG podjęto również próbę ustalenia wpływu wytrzymałości mechanicznej próbek na liczbę zdarzeń EA. Badania obejmowały zależność ilości zdarzeń EA w funkcji energii, dla próbek o różnej wytrzymałości. Na rysunku 10.23 przedstawiono taką zależność dla kształtek krajowej porcelany BG o wytrzymałości wynoszącej 522, 614 oraz 714 MPa. Badania wykazały, że liczba zarejestrowanych zdarzeń EA jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości mechanicznej. Analogiczną relację stwierdzono dla tworzywa TN – tabela 10.5. Słabsze próbki charakteryzowały się większą liczbą sygnałów o niskiej energii. W tworzywie zagranicznym odpowiadały one przede wszystkim rozwojowi pęknięć w wydzieleniach szklisto-mulitowych, które były słabo związane z matrycą. Próbki o większej wytrzymałości zawierały bardziej jednorodnie rozłożone fazy krystaliczne. Wydzielania mulitowe (tworzywo BG) lub szklisto-mulitowe (porcelana TN) były mniejsze i bardziej odporne na powstawanie pęknięć. Lepiej zespolone z matrycą były ziarna kwarcu. Mniej też było aglomeratów korundu. Degradacja takiej

struktury pociągała za sobą znacznie mniej słabych sygnałów, lecz za to większą ilość sygnałów EA o wyższej energii – rysunek 10.23.



Rys. 10.23. Całkowita liczba zdarzeń EA w funkcji energii zdarzenia dla próbek tworzywa BG. Liczba sygnałów jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości kształtki: P2 (522 MPa) – 86 400; P1 (614 MPa) – 53 800; P3 (714 MPa) – 32 400.

Tabela 10.5. Zależność pomiędzy wytrzymałością wybranych próbek tworzywa TN na ściskanie a liczbą zarejestrowanych zdarzeń EA.

Oznaczenie próbki	Wytrzymałość na ścisk. [MPa]	Liczba zdarzeń
2	391	39 183
13	451	37 108
6	632	22 477
10	635	22 027
7	641	14 205
12	642	17 589

Na podstawie badań mechanoakustycznych, ultradźwiękowych i mikroskopowych tworzyw rodzaju C 130 potwierdzono skuteczny mechanizm blokowania wzrostu pęknięć w czerepie. Wysoka wytrzymałość mechaniczna, zwłaszcza krajowej porcelany, jest konsekwencją efektywnego dyspersyjnego i włóknistego wzmocnienia matrycy szklisto-mulitowej. Wytrzymałość krótko- i długotrwała tworzywa BG uwarunkowana jest przede wszystkim przez ilość, wielkość, jednorodność rozłożenia i zespolenie z osnową drobnych ziarn korundu oraz rozproszonych igłowych kryształków mulitu. Podkreślić należy, że dotyczy to drobin, które nie są zaglomerowane. Występowanie wydzieleń, zwłaszcza większych, igłowego muli-

tu wtórnego, a tym bardziej aglomeratów ziarn korundu, jest niekorzystne i negatywnie wpływa na parametry mechaniczne czerepu. W przypadku tworzywa BG, matryca jest na tyle mocna, że wstępne i nawet podkrytyczne efekty degradacji mają niewielki wpływ na osłabienie struktury. Wynika to stąd, że pęknięcia obrzeżne i wewnętrzne, powstałe w drobinach stłuczki, ziarnach kwarcu, aglomeratach korundu i nawet dużych wydzieleniach mulitu, z zasady nie przechodzą w głąb matrycy. Bogata w tlenek glinu faza szklista wraz ze zbrojeniem - rozproszonymi igłowymi kryształkami mulitu oraz ziarnami korundu stanowi przeszło 60% tworzywa BG. Jej wytrzymałość determinuje parametry wytrzymałościowe tworzywa. Pozostałe, w przybliżeniu 25%, przypada na obniżające wytrzymałość czerepu wydzielenia mulitu oraz nieliczne aglomeraty korundu. Negatywnie oddziałujące ziarna kwarcu i stłuczka stanowią łącznie kilkanaście procent. Pory, mogące działać relaksująco i zatrzymywać pęknięcia, mają udział poniżej 1%. O zniszczeniu kształtki decydują makropęknięcia, rozwijające się w osnowie dopiero podczas etapu krytycznego. Potwierdziły to zarówno badania prowadzone na kształtkach wyciętych z izolatora linii WN, jak i na próbkach małogabarytowych. Próbki, które pochodziły z niedużych elementów do badań wytrzymałościowych, zawierały często istotne wady teksturalne (ciemne pasma) i silne naprężenia wewnętrzne [Ranachowski P. i inni 2003 Postępy w Elektrotechnologii; Ranachowski P. i inni 2007 AMM]. Mimo to, ich wytrzymałość na ściskanie była wysoka i przekraczała 600 MPa. Rozwijające się pęknięcia były skutecznie blokowane przez silne wzmocnienia struktury. Na podkreślenie zasługuje bardzo dobre zespolenie zarówno fazy mulitowej – w tym dużych wydzielen – jak i korundu ze szklistą osnową. Granice międzyfazowe (wyłączając stłuczkę i kwarc) stanowią w krajowym tworzywie silne bariery dla procesu propagacji pęknięć.

Zagraniczne tworzywo TN wykazuje zaskakująco duże różnice w budowie strukturalnej w porównaniu do krajowej elektroporcelany. Wiąże się to z niższą i odznaczającą się większym rozrzutem wytrzymałością mechaniczną zagranicznego materiału. Proces degradacji struktury dla obu tworzyw jest wyraźnie trój etapowy. Etap wstępny powoduje większe osłabienie struktury zagranicznego materiału. Degradacji ulegają bowiem niektóre wydzielenia szklisto-mulitowe. Etap podkrytyczny, w obu tworzywach, wiąże się z długotrwałą destrukcją fazy mulitowej w wydzieleniach oraz aglomeratów korundu. Zaglomeryzowane kryształy mulitu i ziarna korundu, zarówno w tworzywie krajowym jak i zagranicznym, wpływają niekorzystnie na parametry mechaniczne tworzywa. Obecność kwarcu i tym bardziej stłuczki ocenić należy zdecydowanie negatywnie. Fazy te są słabo zespolone z matrycą i ulegają w większości wyseparowaniu już w trakcie etapu wstępnego. Powstałe pęknięcia obrzeżne nie przechodzą jednak w głąb matrycy. Dodać należy, że zawartość kwarcu i stłuczki jest o połowę wyższa w tworzywie krajowym (w przybliżeniu 13 wobec 8%).

Czynnikiem warunkującym wytrzymałość tworzywa jest zawierająca dużo tlenu glinu osnowa szklista, ze wzmocnieniami krystalicznymi. Jak jednoznacznie

wykazały badania, wytrzymałość matrycy krajowego tworzywa jest znacznie wyższa. Jest ono odporniejsze na propagację pęknięć. Wynika to z wyższej zawartości tlenku glinu, liczniejszych i gęściej rozłożonych ziarn korundu oraz silniejszego zespolenia faz krystalicznych i osnowy. Elementy struktury, wykruszone w czasie przygotowania zgładów, stanowią podobny procent w obu tworzywach. W porcelanie krajowej przypadają one jednak wyłącznie na stłuczkę oraz część ziarn kwarcu. W tworzywie TN, obok stłuczki i kwarcu, wyseparowaniu ulegają fragmenty lub nawet całe wydzielania szklisto-mulitowe. Odpowiadają one drobinom minerałów ilastych i są licznie rozłożone w strukturze materiału. Zespolenie wydzielen z pozostałymi fazami czerepu jest niedostateczne. Na granicach wydzielen pozostają po wypaleniu naprężenia mechaniczne. Stosunkowo łatwo ulegają one relaksacji w wyniku polerowania i tym bardziej przy naprężeniach zewnętrznych – ściskających lub eksploatacyjnych, o charakterze rozciągającym. Surowa masa tworzywa TN zawiera więcej składników ilastych, za to wyraźnie mniej topników skaleniowych i korundu, w porównaniu do masy krajowej. Relikty minerałów ilastych nie uległy rozpuszczeniu i przemianie w jednolitą osnowę szklistą, zbrojoną mulitem, z gęsto rozłożonymi ziarnami korundu. Faza korundowa jest znacznie liczniejsza i lepiej zespolona z osnową w tworzywie BG. Zastosowano większą ilość topnika i silniejsze było oddziaływanie powstającego przy wypalaniu (spiekaniu) stopu szklistego. Pojedyncze ziarna korundu nie ulegają wyseparowaniu nawet podczas etapu krytycznego, co obserwowane jest w porcelanie TN. Większa ilość niekorzystnych aglomeratów korundu w materiale krajowym wynika z wyższej o połowę zawartości ceramicznego tlenku glinu. Ilość fazy korundowej w tworzywie BG średnio wynosi 19%, natomiast w porcelanie zagranicznej – 13%. W konsekwencji, gęstość rozłożenia korundu w krajowej porcelanie jest znacznie wyższa. Nieco lepsze jest również przestrzenne rozłożenie ziarn w matrycy szklisto-mulitowej. W odróżnieniu od zagranicznego tworzywa, wydzielania mulitu są bardzo dobrze związane z osnową, zawierają tylko niewielką ilość szkła i pochodzą nie od drobin surowców ilastych, lecz z przetworzenia ziarn skalenia. Ich degradacja zachodzi przede wszystkim wewnątrz. Wykruszenia fazy mulitowej zachodzą przy wyższych naprężeniach i dotyczą z reguły tylko fragmentów wydzielen – rysunek 10.11.

O zniszczeniu badanych kształtek decyduje rozwój dużych pęknięć krytycznych, rozwijających się szybko poprzez wszystkie fazy czerepu, głównie jednak osnowę. Degradacja wydzielen mulitu oraz aglomeratów korundu, w czasie etapu podkrytycznego, nie ma większego wpływu na wytrzymałość materiału BG. Matryca zagranicznego tworzywa TN nie posiada tak gęsto rozmieszczonych wzmocnień strukturalnych. Wzrost mikropęknięć, na granicach licznych wydzielen szklisto-mulitowych, rozpoczyna się już w czasie wstępnego etapu degradacji i ma wpływ na stopniowe obniżanie się wytrzymałości materiału. Proces zniszczenia kształtki zapoczątkowują pęknięcia w osnowie, rozszerzające się poprzez uszkodzone elementy struktury. Ich wzrost nie jest tak skutecznie hamowany jak w przypadku matrycy krajowego tworzywa. W konsekwencji, niższa jest nie tylko doraźna – krótkotrwała

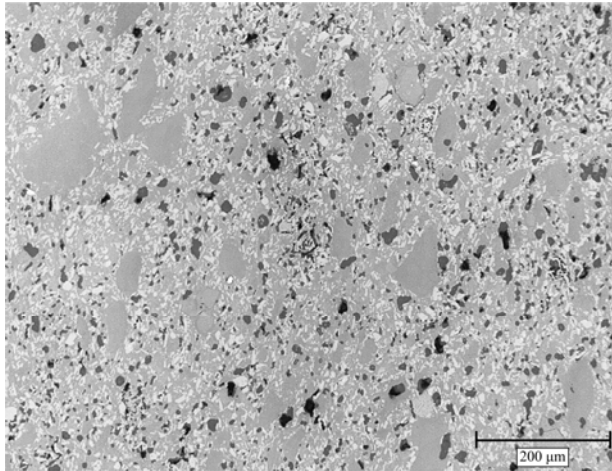
wytrzymałość mechaniczna, lecz co istotniejsze – również trwałość eksploatacyjna porcelany TN.

W odróżnieniu od innych tworzyw porcelanowych, brak jest jeszcze doświadczeń w dłuższej eksploatacji wyrobów z materiału rodzaju C 130. Z tego też względu, biorąc pod uwagę szerokie wykorzystanie tego tworzywa, jego badania mają szczególne znaczenie. Wprowadzenie materiału do produkcji w przemyśle krajowym nastąpiło w 1979 roku. Produkowana wówczas masa, oznaczona E-15, miała inny skład i parametry niż wytwarzane później materiały tego rodzaju. Produkcja tworzywa na szeroką skalę nastąpiła w kraju dopiero w latach 1990-tych [Gajewski i Majewski 1997; Kordek i inni 1998]. Bogate doświadczenia eksploatacyjne, dotyczące tworzywa rodzaju C 120 (rozdział 9), nie mogą być rozciągane na omawiany materiał. Typowe porcelany obu rodzajów różnią się bowiem w istotny sposób składem chemicznym, budową strukturalną i parametrami mechanicznymi. Jest to konsekwencją różnego składu surowcowego surowej masy. Bardzo trudno jest pozyskać do badań strukturalnych izolator z tworzywa rodzaju C 130, który byłby po długim, co najmniej dwudziestoletnim okresie eksploatacji. Zatem obecnie nie istnieje praktyczna możliwość sprawdzenia, czy kolejne efekty degradacji, jakie zarejestrowano w wyniku opisanych w tym rozdziale badań, istotnie mogą mieć miejsce. Niemniej wykonano badania, które w dużym stopniu potwierdziły efekty występujące w trakcie wstępnego etapu starzenia.

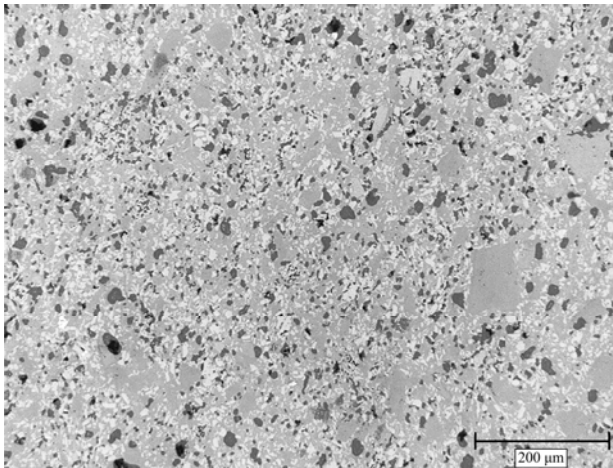
Do badań, które przeprowadzono w roku 1996 na typowym krajowym izolatorze linii WN, otrzymano od producenta element, który odrzucono ze względu na obecność niejednorodności. W tworzywie, na środku długości pnia, stwierdzono nadmierną porowatość, która w niektórych obszarach osiągała nawet 9%. Struktura porcelany wykazywała tam niedostateczne zagęszczenie. Co szczególnie istotne, w obszarze tym obecne były znaczące naprężenia wewnętrzne. Powodowały one, że materiał ulegał przyspieszonemu starzeniu. Zaistniała zatem rzadka możliwość oceny efektów degradacji, bardzo zbliżonych do takich, jakie miałyby miejsce po dłuższym czasie. Zwłaszcza, jeśli do naprężeń wewnętrznych dodawałyby się znaczne obciążenia eksploatacyjne. Po upływie kilkunastu lat tworzywo izolatora poddano badaniom mikroskopowym. Wykonano zglądy metodą analogiczną, jak w przypadku próbek po badaniach mechanoakustycznych. Na rysunkach 10.24 i 10.25 przedstawiono obraz tworzywa z obszaru występowania podwyższonych naprężeń wewnętrznych.

Stwierdzono, że obecne są efekty bardzo zbliżone do tych, jakie obserwuje w trakcie podkrytycznego etapu degradacji. Wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu przy polerowaniu uległa niemal cała 5% zawartość stłuczki. Z fazy kwarcowej pozostały jedynie nieliczne większe ziarna, najczęściej z widocznymi pęknięciami. Obrazy potwierdzają, że degradacja ziarn kwarcu odbywa się z reguły poczynając od granic ziarn. Pęknięcia wewnętrzne powstają w drugiej kolejności. Lepiej zespolone z matrycą pozostają większe ziarna. Charakterystycznym efektem degradacji jest osłabienie granic i wykruszenie szeregu ziarn korundu z obszarów aglomeratów

oraz dużego ich zagęszczenia. Uszkodzenia wydzielań mulitu, w postaci pęknięć oraz wykruszenia ich fragmentów, spotykane są jedynie sporadycznie. Ubytki elementów struktury obejmują do kilkunastu procent powierzchni.



Rys. 10.24. Efekty degradacji struktury w obszarze podwyższonych naprężeń w pniu krajowego izolatora WN z 1996 roku, w powiększeniu 100 razy. Wykruszeniu uległy wszystkie drobiny słuczki i większość, zwłaszcza drobnych, ziarn kwarcu. Widoczne są również ubytki ziarn korundu z obszarów ich zaglomerowania. Szare wydzielania mulitu pozostają nienaruszone.



Rys. 10.25. Efekty degradacji tworzywa jak na rysunku 3.23, powiększenie 100 razy. Zwracając uwagę liczne drobne wykruszenia ziarn korundu z obszarów, gdzie występują w dużym zagęszczeniu. Uszkodzenia szarych wydzielań mulitu występują sporadycznie.

Można ogólnie stwierdzić, że podwyższone naprężenia wewnętrzne w czerepie, po upływie kilkunastu lat, powodują efekty podobne do tych, jakie zaobserwowano

przy ściskaniu próbek, w mniej zaawansowanym etapie podkrytycznym. Gdyby izolator poddany był zewnętrznym obciążeniom eksploatacyjnym, degradacja tworzywa byłaby posunięta dalej. Wyseparowaniu uległyby dalsze ziarna kwarcu, a także korundu z obszarów ich nadmiernego zagęszczenia. Postępowałyby również powolna, typowa dla etapu podkrytycznego, degradacja wydzieleni mulitu. Jak jednak dowiodły badania mechanoakustyczne, efekty te nie mają jeszcze istotniejszego wpływu na osłabienie tworzywa. Powstające pęknięcia nie przechodzą do matrycy szklisto-mulitowej, a ta wykazuje wysoką odporność. Szybka propagacja pęknięć możliwa jest dopiero w krytycznym etapie degradacji struktury.

11. Badania procesów starzeniowych w tworzywie korundowym

Tworzywa korundowe, o wysokiej zawartości Al_2O_3 – przekraczającej najczęściej 80%, znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej technice. Jako elementy urządzeń stosowane są przede wszystkim tam, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość mechaniczna, termomechaniczna lub odporność na ścieranie. Tworzywo jest odporne na utlenianie, korozję chemiczną oraz różnego rodzaju promieniowanie. Jego przewodnictwo cieplne jest zbliżone jak w przypadku stali nierdzewnej. Ponadto materiał korundowy ma dobre parametry elektryczne – stosunkowo dużą przenikalność elektryczną i mały współczynnik strat dielektrycznych. Tworzywa korundowe różnią się w sposób zasadniczy od porcelanowych. Jako polikrystaliczne, tlenkowe materiały jednofazowe, wytwarzane są z granulatów proszkowych i zagęszczane metodą prasowania. Obecnie stosuje się powszechnie prasowanie izostatyczne, zapewniające wysoką jednorodność masy. Technologia produkcji elementów korundowych jest zupełnie inna niż w przypadku złożonego, wieloetapowego wytwarzania porcelanowych izolatorów długopniowych.

Podjęcie badań nad tworzywem korundowym wynikało z zastosowania takiego materiału do wyrobu rdzeni (pni) izolatorów hybrydowych [Wańkowicz i Bielecki 2000; Wańkowicz i Bielecki 2001]. Pierwsze izolatory hybrydowe pojawiły się na przełomie lat 1980-tych i 1990-tych. Ich idea konstrukcyjna polega na wykorzystaniu wytrzymałego i odpornego na czynniki środowiskowe tworzywa ceramicznego do przenoszenia obciążeń mechanicznych. Do wytwarzania kloszy, powłok lub osłon dla ceramicznych rdzeni nośnych stosuje się elastomery silikonowe, wykazujące bardzo dobre właściwości powierzchniowe w warunkach zabrudzeniowych. Konstrukcje hybrydowe odznaczają się znacznie niższą masą w porównaniu do analogicznych izolatorów porcelanowych, przy jednoczesnym podwyższeniu mechanicznych i elektrycznych właściwości izolatora. Zastosowanie materiału o znacząco wyższej wytrzymałości mechanicznej niż w przypadku porcelany rodzaju C 130, zapewnia uzyskanie lepszych parametrów wytrzymałościowych, przy wyraźnie mniejszej średnicy i ciężarze pnia. Uzyskuje się przy tym wzrost współczynnika kształtu, a zatem i właściwości przeciwbudzeniowych izolatora [Pohl 2003]. Formowanie pnia korundowego metodą prasowania izostatycznego, ma nie tylko

istotny wpływ na dobrą jednorodność tworzywa, lecz także eliminuje naprężenia wewnętrzne, jakie mogą powstawać przy odpowietrzaniu masy w prasie próżniowej (płoszkowanie) oraz przy wytaczaniu kloszy. Wykorzystując tworzywo korundowe spodziewano się ponadto znacznego obniżenia rozrzutu parametrów mechanicznych izolatorów [Wańkowicz i Bielecki 2001]. Wbrew oczekiwaniom, nie potwierdziło się to jednak w praktyce.

Izolatory hybrydowe przeznaczone są do pracy w szczególnie trudnych warunkach, gdzie nie sprawdzają się konstrukcje tradycyjne lub kompozytowe. Dotyczy to środowiska o dużym zanieczyszczeniu, zatem o wysokim narażeniu na zabrudzenie, przy wysokiej wilgotności i utrudnionym samooczyszczaniu. Konieczna jest zatem odporność na ekstremalne zanieczyszczenia morskie i przemysłowe o wysokiej konduktywności. Izolatory hybrydowe służyć mogą również jako trakcyjne, pracujące w bardzo trudnych warunkach w tunelach i podjazdach do nich.

Celem badań, które prowadzone były w sposób bardzo zbliżony jak w przypadku tworzyw porcelanowych, było rozpoznanie budowy strukturalnej, w tym szczególnie tekstury i jednorodności materiału w skali mikro i pół-makro. Następnie planowano zbadać poszczególne etapy degradacji struktury tworzywa, o zupełnie innej budowie niż glinokrzemianowe porcelany elektrotechniczne. Na tej podstawie zamierzano wyróżnić cechy struktury, które powodują obniżenie wytrzymałości i odporności na procesy degradacji oraz są przyczyną nieoczekiwanie dużego rozrzutu parametrów mechanicznych kształtek korundowych.

Badania mechanoakustyczne i strukturalne przeprowadzone zostały na próbkach tworzywa korundowego rodzaju C 799, o zawartości Al_2O_3 równej 99,7% [IEC 672-1; IEC 672-2; IEC 672-3]. Do wytworzenia próbek wykorzystano granulaty NM 9922 firmy Nabaltec. Zebrane w agregatach ziarna miały średnice rzędu kilku mikrometrów. Kryształity były o rząd wielkości mniejsze. Próbkę do badań formowaną była metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 10 MPa i dogęszczane izostaticznie, przy zastosowaniu ciśnienia 120 MPa. Po wypaleniu na biskwit w temperaturze 1250°C, z większego elementu wycięto próbki przeznaczone do badań, z uwzględnieniem naddatków na szlifowanie oraz skurczliwość masy. Próbkę wypalano na ostro w maksymalnej temperaturze 1700°C, z półtoragodzinnym przetrzymaniem w temperaturze spiekania. Kształtkę doszlifowano do wymiarów 5×5×10 mm, następnie oznaczono ich gęstość oraz sprawdzono brak nasiąkliwości i pęknięć w alkoholowym roztworze fuksyny. Uzyskany materiał miał gęstość $\rho = 3,89 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ i nie zawierał możliwych do wykrycia wad. W celu wykonania badań mikroskopowych, pięć próbek wypolerowano i trawiono termicznie w maksymalnej temperaturze 1300°C, z przetrzymaniem przez 1 godzinę [Ranachowski P. i inni 2008 AMM; Ranachowski P. i inni 2009 AA].

Ultradźwiękowa kontrola jednorodności próbek wykazała, że posiadają one nieznaną anizotropię. Nieoczekiwanie stwierdzono jednak również pewne różnice parametrów akustycznych i modułu sprężystości pomiędzy próbkami. Prędkości fal

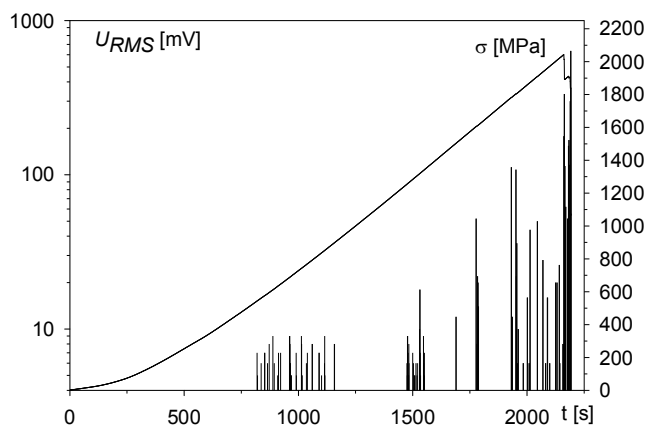
podłużnych c_L i poprzecznych c_T , mierzone w kierunku prostopadłym do osi wzdłużnej, wynosiły dla różnych kształtek odpowiednio od 10 480 do 10 600 ± 30 m/s oraz od 6150 do 6220 ± 40 m/s. Wyznaczony w tym samym kierunku moduł sprężystości Younga E , w zależności od próbki, zawierał się w zakresie od 364 do 373 GPa. Uśredniona wartość wynosiła 368 ± 9,8 GPa. Średnia wielkość modułu Younga, w kierunku równoległym do długości próbek, była nieco niższa i wynosiła 360 ± 9,5 GPa. Uzyskane parametry znacznie przewyższały wartości $\rho = 3,70 \text{ g/cm}^3$ oraz $E = 300 \text{ GPa}$, wymagane dla materiału rodzaju C 799 [IEC 672-3]. Amplitudowy współczynnik tłumienia fal podłużnych, o częstotliwości $f = 6 \text{ MHz}$, również wykazywał pewne zróżnicowanie. W kierunku prostopadłym do osi wzdłużnej próbek zawierał się w przedziale 0,4 ÷ 0,5 dB/cm, natomiast w kierunku równoległym 0,3 ÷ 0,4 dB/cm, przy niepewności pomiaru poniżej 0,1 dB/cm. Wyniki badań ultradźwiękowych mogły wskazywać na obecność pewnych niejednorodności w skali makro lub pół-makro, w strukturze części próbek. Efekt ten był dosyć zaskakujący, biorąc pod uwagę, że kształtki miały niewielkie gabaryty i wykonane zostały zgodnie z nowoczesną technologią.

Badania mechanoakustyczne wykazały również nadspodziewanie duży rozrzut wytrzymałości próbek na ściskanie. Do zniszczenia obciążano 9 próbek. Najslabsza z kształtek uległa dekohezji już przy naprężeniu 2043 MPa. Wynik ten został odrzucony przy obliczaniu wartości średniej. Jako najniższą wartość przyjęto 2656 MPa, którą uzyskano na kolejnej próbce. Pozostałe kształtki zniszczone zostały przy naprężeniach równych 3022, 3191, 3307, 3320, 3352, 3406 i 3552 MPa. Wytrzymałości najmocniejszej nie udało się zmierzyć. Z przyczyn technicznych, konieczne było zakończenie procesu obciążania przy naprężeniu równym 3804 MPa. Wartość średnia, wyznaczona dla 8 zniszczonych oraz najmocniejszej z próbek, wynosiła 3290 MPa. Rozrzut względny wytrzymałości na ściskanie równy był 35% i był nieco większy niż w przypadku tworzyw porcelanowych rodzaju C 110 i C 120, które pochodziły z izolatorów (33 i 32%).

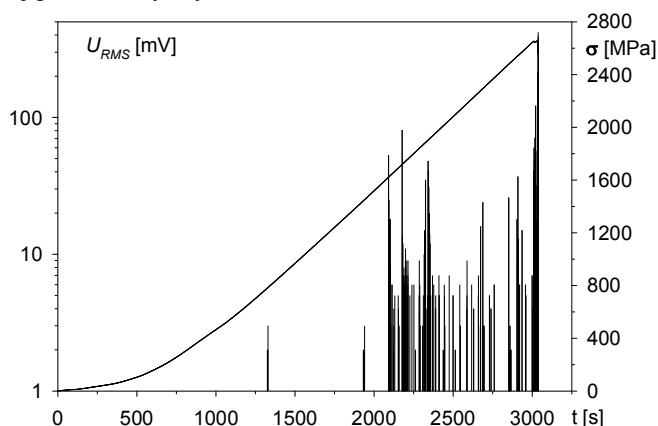
Charakterystyki mechanoakustyczne poszczególnych próbek wykazywały duże zróżnicowanie. Komplikowało to wyszczególnienie poszczególnych etapów procesu niszczenia struktury tworzywa korundowego. Na rysunkach 11.1 - 11.3 przedstawiono przebiegi wartości skutecznej U_{RMS} sygnału EA w skali logarytmicznej. Jak wspomniano w rozdziale 4, w przypadku tworzywa korundowego, deskryptor ten wykazuje wyższą efektywność niż tempo lub energia zdarzeń.

Przy naprężeniach poniżej 2500 MPa część próbek, o bardziej niejednorodnej strukturze, wykazywała pojedyncze zwykle sygnały EA o różnej intensywności. Należały do nich w szczególności najslabsze z kształtek – rysunki 11.1 i 11.2. Jeśli występowały w tym zakresie przedziały ciągłej aktywności akustycznej – sygnały odznaczały się najczęściej niską energią. W rzadszych przypadkach – rysunek 11.2 – rejestrowano pojedyncze sygnały lub grupy sygnałów o wyższej energii. W związku z tym uznano, że powyższy – bardzo szeroki zakres naprężeń odpowiada pierwszemu – wstępnemu etapowi degradacji struktury tworzywa korundowego.

Przyjęto, że powyżej naprężenia około 2500 MPa zaczynał się etap podkrytyczny. Obciążane próbki wykazywały wówczas efekty EA w postaci pojedynczych sygnałów, niekiedy łączących się w przedziały ciągłej aktywności akustycznej o niskim lub średnim poziomie energii. Przedział naprężeń podkrytycznych odznaczał się zróżnicowaną szerokością – zależną od wytrzymałości poszczególnych kształtek. Zakresy naprężeń, w jakich występowały sygnały EA oraz ich intensywność, były charakterystyczne dla różnych próbek. Szerokość etapu podkrytycznego wynosiła najczęściej kilkaset megapaskali i była znacznie mniejsza niż etapu wstępnego.



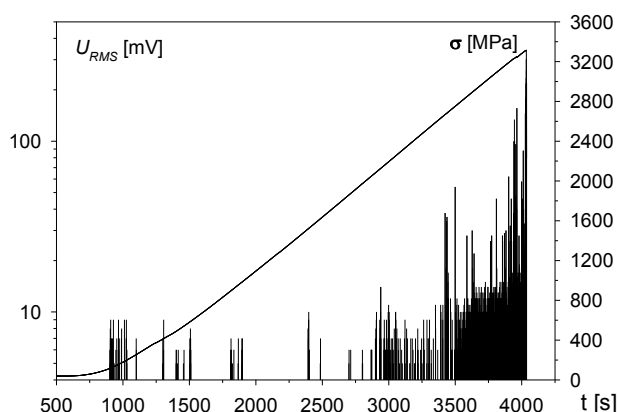
Rys. 11.1. Przebieg wartości skutecznej sygnału EA w funkcji przyrostu naprężenia ściskającego dla najsłabszej próbki o wytrzymałości 2043 MPa.



Rys. 11.2. Przebieg wartości skutecznej sygnału EA w funkcji przyrostu naprężenia ściskającego dla jednej z najsłabszych próbek o wytrzymałości 2656 MPa.

Ostatni, krytyczny etap degradacji był krótkotrwały i zawierał grupę sygnałów o wysokiej energii. Przedział krytyczny występował w zakresie kilkudziesięciu megapaskali i bezpośrednio poprzedzał zniszczenie próbki. Naprężenie, przy jakim zachodził, było zatem ściśle związane z wytrzymałością kształtki.

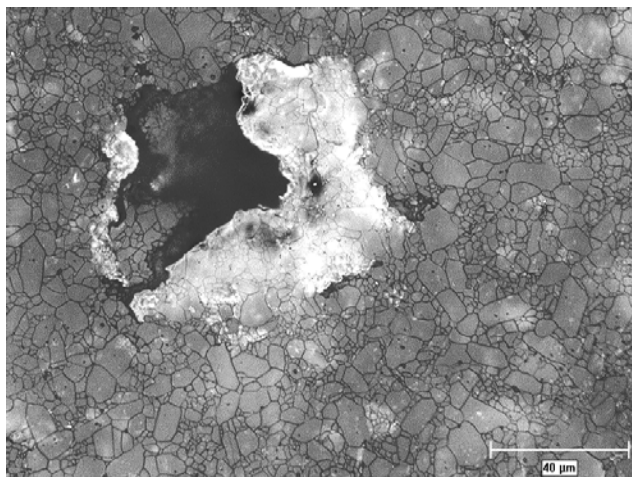
W związku z dużym zróżnicowaniem wartości naprężeń niszczących dla poszczególnych próbek oraz ich różnymi charakterystykami mechanoakustycznymi, konieczne było przeprowadzenie pogłębionych badań mikroskopowych tworzywa korundowego. Badania obejmowały przede wszystkim wielkość i jednorodność rozłożenia ziarn oraz efekty działania obciążeń na różne fragmenty próbek, które poddano działaniu naprężeń ściskających. Szczególną uwagę zwrócono na obecność wszelkiego rodzaju niejednorodności i defektów, zarówno przed, jak i po procesie obciążania. Do badań strukturalnych przeznaczono pięć próbek o zróżnicowanych charakterystykach mechanoakustycznych. Ich obciążanie zatrzymywano przy wartościach 2750, 3187, 3200, 3230 oraz 3804 MPa. Stopień degradacji ich struktury odpowiadał etapowi podkrytycznemu o różnym stopniu zaawansowania oraz początkowi etapu krytycznego (próbka ściskana do 3187 MPa).



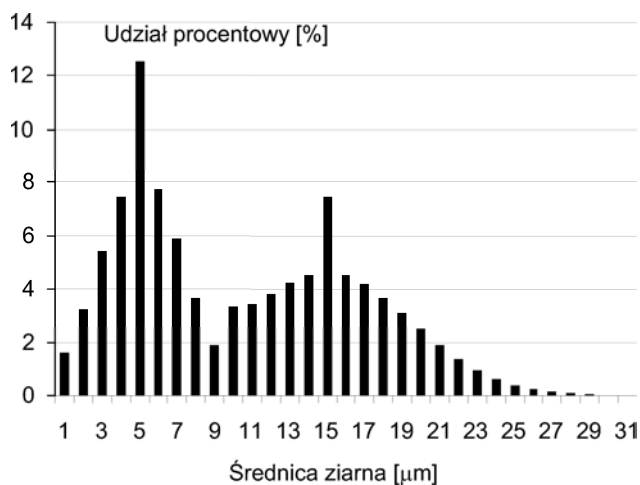
Rys. 11.3. Typowy przebieg RMS EA w funkcji przyrostu naprężenia ściskającego – próbka o wytrzymałości 3320 MPa.

Badania mikroskopowe, wykonane na próbkach nie obciążanych, wykazały obecność wyraźnych niejednorodności struktury w skali pół-makro, jak również nie zadawalającą jednorodność w skali mikro. Większość kształtek zawierała drobne najczęściej defekty technologiczne w rodzaju inkluzji gazowych, sporadycznie również inkluzji stałych, niewielkich szczelin i osłabionych granic międzyziarnowych. Incydentalnie obserwowane były także duże inkluzje gazowe, o wielkości nawet 100 μm – rysunek 11.4. Porowatość badanych próbek była jednak prawidłowa i wynosiła około 0,1%. Tworzywo zdecydowanej większości kształtek wykazywało wyraźnie dwu-modalny rozkład wielkości ziarn. Pierwszą grupę stanowiły ziarna, które posiadały średnice od ułamka do kilku mikrometrów. W przypadku części próbek, drobne ziarna stanowiły zdecydowaną większość. Większe ziarna pozostawały w szerokim zakresie wielkości, od około 10 – do przeszło 30 μm . Najczęściej miały one średnicę kilkunastu mikrometrów. Typowy rejestrowany rozkład wielkości ziarn przedstawiono na rysunku 11.5. Jedynie nieliczne próbki wykazywały wąski, jedno-modalny rozkład wielkości ziarn. Wiązała się z tym jednorodna struktura tworzywa.

Przykładem takiej kształtki, była najmocniejsza z nich, której obciążanie przerwano przy naprężeniu 3804 MPa. Jak stwierdzono, wielkość jej ziarn zawierała się w zakresie od przeszło jednego, do czternastu mikrometrów. Wartość średnia wynosiła 7 μm . Ponadto w strukturze tej próbki nie znaleziono żadnych istotniejszych defektów, a jej jednorodność w skali mikro i pół-makro można było ocenić jako bardzo dobrą.



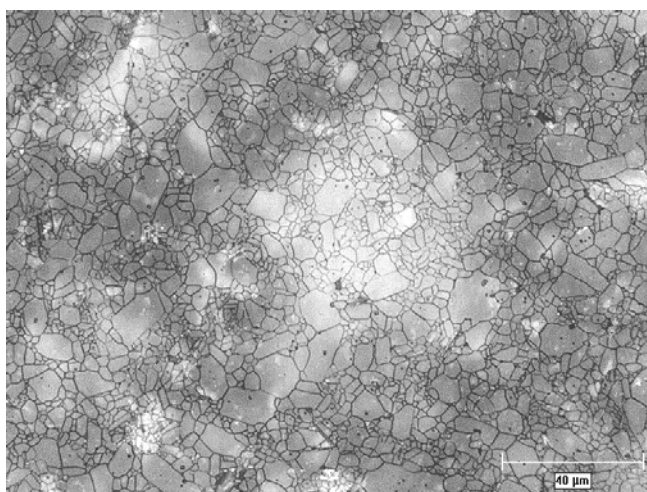
Rys. 11.4. Wielka inkluzja gazowa w strukturze tworzywa korundowego, w powiększeniu 500 razy. Inkluzja powstała prawdopodobnie w wyniku wypalenia drobin organicznej – plastyfikatora. Uwagę zwraca duże zróżnicowanie wielkości ziarn w czerepie.



Rys. 11.5. Typowy dwu-modalny rozkład wielkości ziarn w badanym tworzywie korundowym.

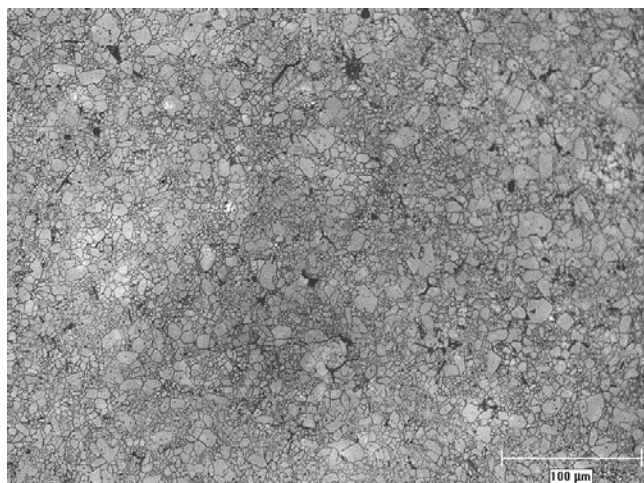
Niezależnie od wspomnianych powyżej defektów, większość próbek zawierała niejednorodności teksturalne o różnym nasileniu. Większe ziarna tworzyły często

zgrupowania – centra o wielkości rzędu kilkudziesięciu, a nawet stu mikrometrów. Otoczone były one przez obszary zawierające małe ziarna – rysunek 11.6. Inną obserwowaną niejednorodnością było ułożenie ziarn o zbliżonej wielkości w charakterystyczne pasma. Mniej lub bardziej regularne pasma miały najczęściej szerokość kilkudziesięciu mikrometrów. Zazwyczaj składały się one z większych ziarn w otoczeniu małych – rysunek 11.7. Najbardziej regularna struktura, pozbawiona niejednorodności teksturalnych, rejestrowana była w przypadku najmocniejszej kształtki. Ogólnie należy stwierdzić, że wszelkie defekty i niejednorodności struktury były przyczyną znaczących różnic w charakterystykach mechanoakustycznych i wytrzymałości próbek tworzywa korundowego. Ich występowanie stanowiło pewne zaskoczenie, biorąc pod uwagę dobrą jakość granulatu oraz zastosowaną technologię wytwarzania.



Rys. 11.6. Obraz niejednorodności teksturalnej w strukturze badanego tworzywa korundowego, w powiększeniu 500 razy. Zgrupowania – centra większych ziarn otoczone są przez drobne ziarna. Drobne ciemne pola pozostały po wykruszeniu ziarn o osłabionych granicach lub ich fragmentów.

We wszystkich próbkach, które poddano naprężeniom ściskającym, stwierdzono efekty poluzowania struktury. Dotyczyło to zwłaszcza ich centralnej części, gdzie naprężenia ulegają kumulacji. Efekty te polegały przede wszystkim na osłabieniu i rozszerzeniu się granic międzyziarnowych. Wiązało się to ze wzrostem mikropęknięć, które rozwijały się wzdłuż granic ziarn. Wyraźnie łatwiej pękały granice większych ziarn, zwłaszcza w obszarach ich skupisk – zgrupowań i pasm. Pęknięcia wewnątrz ziarn rejestrowane były zdecydowanie rzadziej. Proporcję pęknięć międzyziarnowych do wewnątrzziarnowych ocenić można na 10 : 1. Niemniej, obok całych ziarn, wykruszeniom ulegały ich fragmenty, zwłaszcza narożne. Podkreślić też należy, że obserwowano duże różnice w stopniu degradacji poszczególnych obszarów badanych próbek. Miało to związek z ich niską jednorodnością w skali pół-makro.

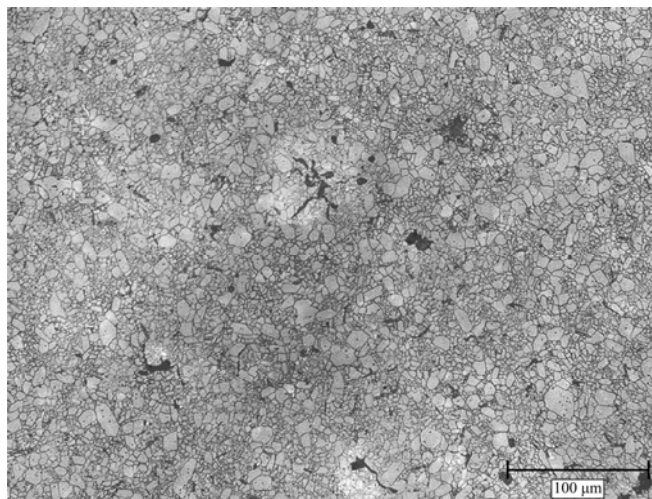


Rys. 11.7. Nieregularne rozłożenie ziarn w postaci pasm, w brzegowej części próbki tworzywa korundowego, obciążanej do 3230 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są efekty zaawansowanego podkrytycznego etapu niszczenia struktury, w postaci pęknięć oraz wykruszeń ziarn i ich fragmentów (około 0,3% powierzchni).

Wstępny etap degradacji struktury dotyczył inicjacji i propagacji pęknięć o niskiej energii progowej. Zachodził on w miejscach, gdzie połączenia międzyziarnowe osłabione były w następstwie defektów technologicznych i mogły również występować naprężenia wewnętrzne. Dotyczyło to zwłaszcza sąsiedztwa wtrąceń. Relaksacja tych naprężeń i wzrost mikropęknięć były źródłem sygnałów akustycznych o niskiej energii. Charakterystyka mechanoakustyczna wstępnego etapu degradacji była ściśle związana z ilością, wielkością i przestrzennym rozłożeniem defektów, wprowadzonych do struktury w czasie procesu technologicznego wytwarzania materiału. Wynikało stąd także duże zróżnicowanie dla poszczególnych próbek. W szerokim zakresie naprężeń wstępnego etapu degradacji dochodziło również do poluzowania granic ziarn. Dotyczyło to zwłaszcza dużych ziarn i szczególnie w obszarach ich skupisk. Wykruszenia elementów struktury, którym towarzyszyły nieco silniejsze efekty akustyczne, rejestrowane były rzadko i jako pojedyncze sygnały.

Podczas podkrytycznego etapu degradacji zachodziło dalsze poluzowanie struktury tworzywa korundowego. Pękaniu ulegały słabsze granice międzyziarnowe – szczególnie w obszarach występowania zgrupowań i pasm większych ziarn. Pęknięcia wewnątrz ziarn i pomiędzy drobnymi ziarnami występowały zdecydowanie rzadziej. Konsekwencją tego było obniżenie wytrzymałości próbek zawierających więcej niejednorodności teksturalnych. Na rysunku 11.8 przedstawiono widok środkowego obszaru próbki obciążanej do 2750 MPa, co odpowiadało wcześniejszej fazie podkrytycznego etapu niszczenia. Struktura uległa poluzowaniu. Pęknięcia międzyziarnowe miały w większości długość kilkunastu mikrometrów. Ubytki po wykruszonych ziarnach i ich fragmentach stanowiły około 0,5% powierzchni zglądu.

Uszkodzenia struktury tej samej próbki w części brzegowej dotyczyły znacznie mniejszej ilości szczelin oraz wykruszeń. Zajmowały one około 0,2%. Efekt poluzowania struktury był słabo widoczny. Uwagę zwracały jedynie wykruszone ziarna i ich fragmenty – rysunek 11.9. Obraz przypominał strukturę tworzywa pod koniec wstępnego etapu degradacji.

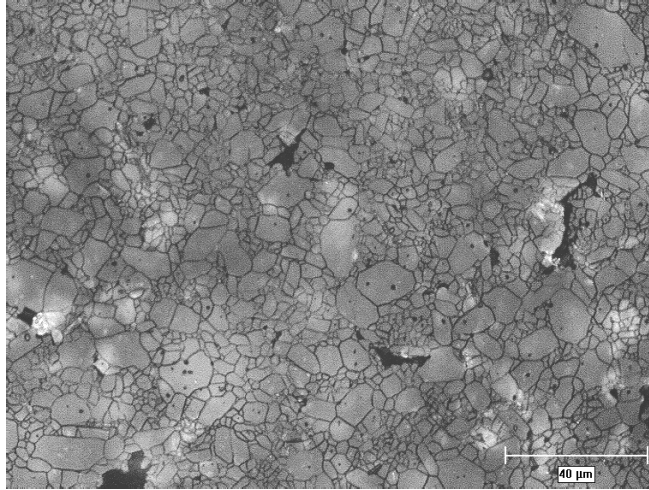


Rys. 11.8. Obraz struktury środkowej części próbki, której obciążenie zatrzymano na początku podkrytycznego etapu degradacji – przy naprężeniu 2750 MPa. Powiększenie 200 razy. Wykruszenia stanowią około 0,5% powierzchni.

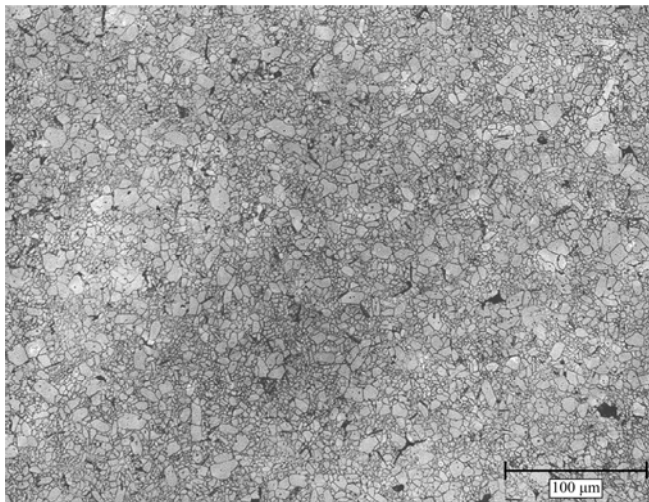
W przypadku kształtek, których obciążenie zatrzymano przy zaawansowanej podkrytycznej degradacji struktury – rysunek 11.7 – obserwowano wykruszenia obejmujące 0,2 - 0,3% na brzegach i do 1,0% powierzchni zglądu w środkowej części kształtek. Dla porównania dodać należy, że wyjściowa porowatość tworzywa w żadnej z próbek nie przekraczała 0,12%. Wielkość wykruszonych ziarn oraz ich fragmentów, wynosiła od kilku do kilkunastu mikrometrów. Długość pęknięć międzyziarnowych wykazywała duży rozrzut. Najczęściej jednak mieściła się w przedziale $40 \div 60 \mu\text{m}$ w środkowej części próbek, oraz $10 \div 30 \mu\text{m}$ w obszarach brzegowych. Niektóre z pęknięć miały charakter zamknięty (wokół pojedynczych ziarn lub nawet ich grup). Występowały również, zwłaszcza w części środkowej ściskanych próbek, szersze pęknięcia o charakterze szczelin. Pod koniec etapu podkrytycznego obserwowano w niektórych częściach próbek gęstą sieć mikropęknięć.

Najmocniejsza z badanych kształtek, której obciążenie doprowadzono do 3804 MPa, wykazywała relatywnie niewysoki stopień degradacji struktury. Odpowiadał on jednak dosyć zaawansowanemu etapowi niszczenia – rysunki 11.10 i 11.11. W jej środkowej części wykruszone ziarna stanowiły około 0,4% powierzchni. Spękania miały średnią długość około $20 \mu\text{m}$ i nie przekraczały $50 \mu\text{m}$. Granice międzyziarnowe uległy jednak znaczącemu poluzowaniu. Są szerokie i do-

brze widoczne na zglądach, zwłaszcza w przypadku dużych ziarn. Są wytrzymałość próbki ta zawdzięczała jednorodnej budowie strukturalnej w skali mikro i półmakro. Ziarna, jak wspomniano, wykazywały jedno-modalny rozkład wielkości i nie występowały defekty tekstury.

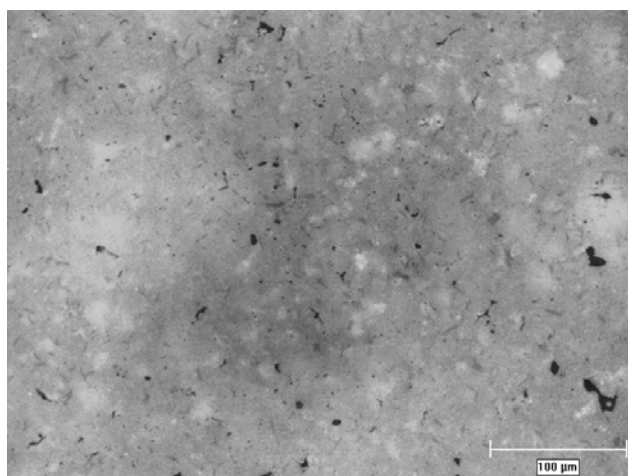


Rys. 11.9. Obraz struktury brzegowej części próbki, której obciążenie zatrzymano na początku podkrytycznego etapu degradacji – przy naprężeniu 2750 MPa. Powiększenie 500 razy. Degradacja struktury ograniczona jest głównie do wykruszenia słabiej związanych ziarn i ich fragmentów.



Rys. 11.10. Obraz struktury środkowej części najmocniejszej próbki, której obciążenie zatrzymano przy 3804 MPa. Powiększenie 200 razy. Degradacja struktury odpowiada zaawansowanemu etapowi podkrytycznemu. Obok wykruszeń i pęknięć widoczne jest wyraźne poluzowanie struktury.

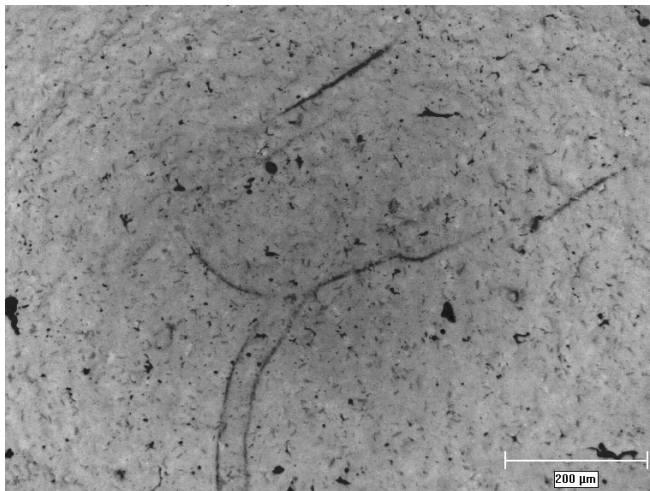
Ostatni, krytyczny etap degradacji struktury był krótki i ograniczony do zakresu kilkudziesięciu megapaskali przyrostu naprężenia. Wiązał się on ściśle z wytrzymałością poszczególnych kształtek i odznaczał się wysoką, ciągłą aktywnością akustyczną, obecną do momentu zniszczenia. W czasie etapu krytycznego, wykształcone już w strukturze pęknięcia i szczeliny ulegały gwałtownemu powiększeniu. Niekiedy, przed zniszczeniem całej próbki, od jej brzegów oddzielały się makroskopowe fragmenty w postaci naroży i ścian. Towarzyszyły temu uskoki na krzywej przyrostu naprężenia i silne sygnały EA – rysunek 11.1. Zasadniczym i najbardziej charakterystycznym efektem krytycznego etapu niszczenia struktury był wzrost dużych pęknięć, poczynając od środkowej części próbek. Propagacja ich ułatwiona była przez obecność defektów tekstury i najłatwiej rozwijały się one w obszarach zgrupowań i pasm większych ziarn. Duże pęknięcia miały charakter przede wszystkim międzyziarnowy, jednak na etapie gwałtownego wzrostu przechodziły również poprzez ziarna, zwłaszcza o większej średnicy. Rozwój pęknięć o charakterze krytycznym obserwowano w części centralnej oraz na powierzchni próbki, której obciążenie zatrzymano przy naprężeniu 3187 MPa – rysunki 11.12 i 11.13. Wzrost tych pęknięć był źródłem serii silnych sygnałów EA. Zdjęcie naprężenia nastąpiło prawdopodobnie krótko przed zniszczeniem kształtki.



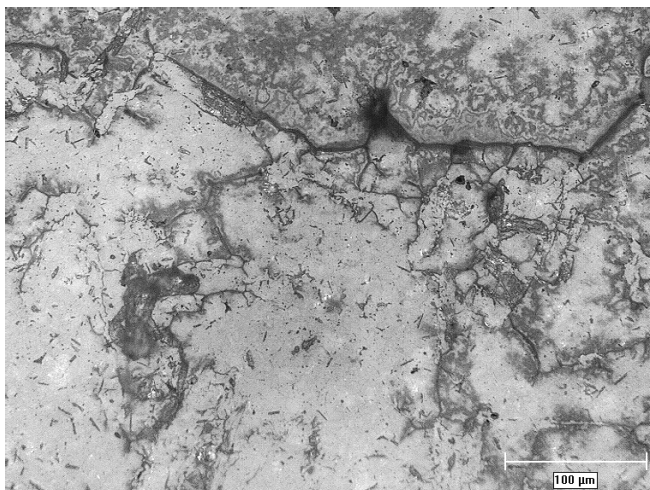
Rys. 11.11. Obraz struktury brzegowej części najmocniejszej próbki, której obciążenie zatrzymano przy 3804 MPa, w powiększeniu 200 razy. Uwidoczniono jedynie wykruszenia i większe pęknięcia. Degradacja struktury odpowiada umiarkowanemu zaawansowanemu etapowi podkrytycznemu.

Jakkolwiek zastosowana została nowoczesna technologia wytwarzania, z wykorzystaniem granulatu o wysokiej jakości, otrzymane tworzywo odznaczało się nadspodziewanie dużym rozrzutem parametrów. Badania mikroskopowe i ultradźwiękowe wykazały, że znaczące różnice, rejestrowane w wytrzymałości i charakterystyce mechanoakustycznej próbek, wynikały z niejednorodności tworzywa w skali pół-makro, jak

również mikro. Struktura materiału zawierała drobne zazwyczaj defekty technologiczne jak inkluzje gazowe i stałe, niewielkie szczeliny i osłabione granice międzyziarnowe.



Rys. 11.12. Duże pęknięcia w strukturze środkowej części próbki, której obciążanie zatrzymano na początku krytycznego etapu degradacji – przy 3187 MPa. Powiększenie 100 razy.

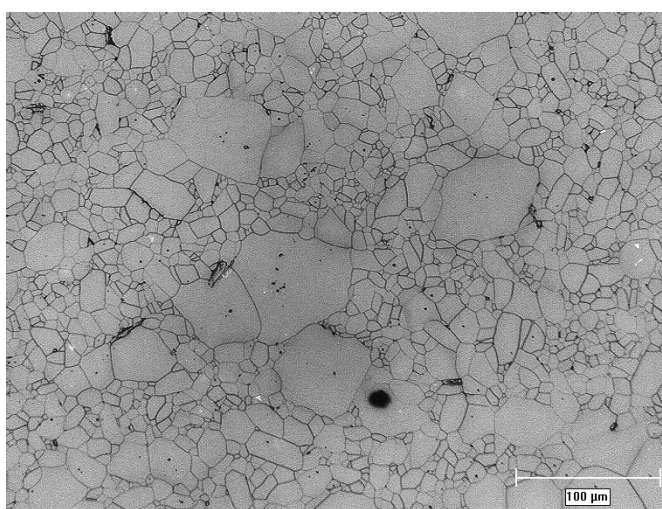


Rys. 11.13. Rozgałęzione makropęknięcia, występujące na bocznej powierzchni próbki, której obciążanie zatrzymano na początku krytycznego etapu degradacji – przy 3187 MPa. Powiększenie 200 razy.

Ziarna odznaczały się najczęściej dwu-modalnym rozkładem wielkości. Obserwowano przy tym często występujące niejednorodności teksturalne o różnym stopniu nasilenia. Ziarna o zbliżonej wielkości były zazwyczaj niejednorodnie rozłożone przestrzennie, tworząc zgrupowania – centra lub pasma. Obszary

zgrupowań większych ziarn były bardziej podatne na efekty degradacji, w postaci generacji i propagacji pęknięć. Efekty poluzowania struktury obserwowano przede wszystkim w obszarach zgrupowań większych ziarn. Było to konsekwencją słabszych granic międzyziarnowych. W obszarach tych najłatwiej rozwijały się dłuższe pęknięcia. Przy odpowiednio wysokich wartościach naprężeń wzrastały one do wielkości krytycznej. Łatwiej też tworzyły sieć spękań, powodującą duże obniżenie wytrzymałości tworzywa.

Obecność zgrupowań ziarn w strukturze materiału korundowego stanowiła prawdopodobnie stan pośredni, prowadzący do znanego efektu nadnaturalnego wzrostu ziarn – NWZ (AGG - abnormal grain growth) [Prabhu i Bourell 1995]. Zjawisko to, widoczne na rysunku 11.14, często występuje w jednofazowych tworzywach tlenkowych. Wykazuje probabilistyczny charakter i jego przyczyny, mimo wieloletnich badań, nie zostały w dostatecznym stopniu wyjaśnione [Rios 1998; Ivasishin i inni 2004].



Rys. 11.14. Efekt nadnaturalnego wzrostu ziarn w strukturze tworzywa korundowego rodzaju C 799, powiększenie 200 razy.

Efekt ten występuje po dłuższym czasie spiekania, niż w przypadku zastosowanej technologii wykonania próbek. Jego powstawaniu sprzyja szybki przyrost temperatury w trakcie obróbki termicznej, a taki – rzędu 200°C w ciągu godziny – był stosowany. W przypadku wytwarzania większych i dłużej spiekanych elementów, efekt NWZ spowodowałby znacznie większe różnice w wielkości ziarn. Zgrupowane w centrach lub pasmach grubsze ziarna uległyby połączeniu, osiągając wielkość przekraczającą nawet 100 μm – rysunek 11.14. Konsekwencją tego byłby dalszy wzrost niejednorodności w strukturze tworzywa i jeszcze wyższy rozrzut parametrów mechanicznych próbek.

12. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie badań, przeprowadzonych z wykorzystaniem różnych technik, szczególnie oryginalnej metody mechanoakustycznej, dokonano szerokich badań procesów starzeniowych ceramicznych tworzyw elektrotechnicznych. Rozpoznano i udokumentowano procesy degradacji struktury elektrotechnicznych porcelan krzemionkowych i wysokoglinowych oraz materiału korundowego. Wyniki badań, prowadzonych metodą mechanoakustyczną, mikroskopii optycznej oraz ultradźwiękową, odnoszone były do procesów starzeniowych, które obserwowano w tworzywach izolatorów sieciowych, najczęściej po wieloletniej eksploatacji na liniach lub w stacjach elektroenergetycznych. Punktem wyjścia badań był dokładny opis budowy strukturalnej materiałów, z uwzględnieniem zawartości i parametrów rozkładu poszczególnych faz, inkluzji gazowych oraz wszelkiego rodzaju defektów i niejednorodności w czerepie.

Uzyskane wyniki badań mechanoakustycznych, które uzupełniono analizą mikroskopową oraz pomiarami ultradźwiękowymi, wykazały przydatność zaproponowanej metody do oceny procesów degradacji struktury. Badania tworzyw porcelanowych rodzaju C 110 i C 120 dowiodły, że wykorzystując powolny, quasi-statyczny przyrost naprężenia ściskającego w próbie mechanoakustycznej, można w znacznym stopniu uzyskać odzwierciedlenie procesów starzeniowych. Sekwencja zasadniczych efektów niszczenia struktury, w relatywnie krótkotrwałym badaniu laboratoryjnym, odpowiada procesom degradacji tworzyw, które zachodzą podczas wieloletniej eksploatacji obiektów elektroizolacyjnych. Stwierdzenie takiej zależności było podstawą badań, podjętych na próbkach tworzyw porcelanowych różnego rodzaju oraz ceramiki korundowej. Warunkiem prawidłowej interpretacji wyników jest właściwy wybór deskryptorów emisji akustycznej oraz odpowiednie przygotowanie powierzchni próbek, uwzględniające zwłaszcza wysoką gładkość i płaskorównoległość. W trakcie prowadzenia badań mikroskopowych, stwierdzona została rola przygotowania zglądów metodami, które mają możliwie najmniejszy wpływ na zmiany w obrazie mikrostruktury tworzyw.

Zarówno dane literaturowe, jak i wieloletnie badania prowadzone w ramach niniejszej pracy wykazują, że w tworzywach porcelanowych, również należących do tego samego rodzaju, występują daleko idące różnice w budowie strukturalnej. Nawet materiały o analogicznym składzie surowej masy, wytwarzane według tej samej

technologii, lecz przy zmieniającym się pochodzeniu surowców oraz drobnych różnicach w procesie produkcyjnym – na przykład parametrach procesu wypalania w piecach komorowych starszego typu – odznaczają się różną zawartością i rozłożeniem faz krystalicznych w szklistej osnowie. Rejestrowano znaczne różnice w prędkości propagacji fal ultradźwiękowych i w modułach sprężystości tworzyw izolatorów, które pochodziły z różnych partii produkcyjnych – przykładowo tabele 9.2 i 9.3. Ponadto materiał w obrębie tego samego obiektu wykazywał niekiedy wyraźny rozrzut właściwości, poszerzony dodatkowo przez procesy starzeniowe. Potwierdza to bardzo złożony wpływ wielu czynników technologicznych na przebieg i efekt końcowy procesu powstawania tworzywa ceramicznego, szczególnie wielofazowego.

Badania tworzyw kwarcowych rodzaju C 110 wykazały, że wstępny efekt degradacji dotyczy jedynie fazy kwarcowej i ewentualnie słuźczki. Podkrytyczna faza związana jest z długotrwałą degradacją ziarn kwarcu – zwłaszcza w obszarach ich skupisk – oraz powstawaniem nielicznych jeszcze pęknięć w osnowie. W czasie etapu krytycznego rozwijają się one i łączą, tworząc makropęknięcia lub całe bloki spękanego czerepu i w konsekwencji doprowadzając do zniszczenia wyrobu.

Kwarc, obok słuźczki, stanowi składnik tworzywa najbardziej podatny na degradację. Zgodnie z teorią strukturalnych naprężeń ściskających (prestressing effect), może on być uznany za fazę stanowiącą wzmocnienie strukturalne tworzywa rodzaju C 110, jedynie w ściśle określonych warunkach. Wówczas gdy ziarna mają regularny kształt, optymalną wielkość – w granicach $20 \div 30 \mu\text{m}$, są równomiernie rozłożone w czerepie, a zawartość szklistej osnowy jest na wysokim – co najmniej 50% poziomie. Dlatego konieczne jest ograniczenie do minimum zawartości słuźczki w surowej masie. Ziarna kwarcu o płytkowej morfologii, niezależnie od wielkości, powodują osłabienie tworzywa. W tworzywie krzemionkowym ziarna częściej wykazują pęknięcia wewnętrzne niż obrzeżne. Pęknięcia te rzadko jednak przechodzą do osnowy. Procesy degradacji ulegają nasileniu w obszarach skupisk ziarn kwarcu, zwłaszcza o większych rozmiarach. W przypadku większości badanych izolatorów z tworzyw rodzaju C 110 i C 120, naprężenia kwarcowe stanowiły – obok naprężeń eksploatacyjnych – zasadnicze źródło procesów starzeniowych w materiale. Obecność ziarn kwarcu ułatwiała rozwój pęknięć w czerepie.

Wysoki udział fazy szklistej powoduje, że ziarna kwarcu są w tworzywie krzemionkowym lepiej zespolone z matrycą niż w przypadku porcelan wysokoglinowych. W tworzywach porcelanowych, fazy krystaliczne są ogólnie lepiej związane ze strukturą czerepu, gdy ich sumaryczna zawartość jest niższa, więcej jest natomiast fazy szklistej. Powiązanie to jest również silniejsze wówczas, gdy różne fazy krystaliczne nie sąsiadują ze sobą. Zasada ta dotyczy szczególnie ziarn kwarcu. Słabiej związane w czerepie są ziarna, które sąsiadują z wydzieleniami mulitu.

Obecność słuźczki w tworzywie ocenić należy jednoznacznie negatywnie. Dotyczy to wszystkich rodzajów porcelany elektrotechnicznej. Drobiny słuźczki prawie w ogóle nie ulegają obtopieniu w czasie procesu wypalania. W konsekwencji bardzo

słabo łączą się ze szklistą matrycą i tym bardziej z fazami krystalicznymi. Posiadają też niekiedy wewnętrzne pęknięcia. Fragmenty stłuczki działają w strukturze jak pustki, co gorsza o zróżnicowanej wielkości i w odróżnieniu od porów – posiadające nieregularny kształt. Ułatwiają one propagację pęknięć w matrycy, a nawet mogą inicjować ich rozwój. Działają zatem niekorzystnie na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzywa. Ponadto, rosnący udział stłuczki wiąże się z obniżaniem procentowej zawartości osnowy szklistej, a zatem pogorszeniem powiązania faz krystalicznych w czerepie.

Mulit w tworzywie rodzaju C 110 obecny jest niemal wyłącznie w postaci wydzielen. Podobnie jak w przypadku wszystkich tworzyw porcelanowych, wykazuje z zasady bardzo dobre powiązanie ze szklistą osnową. W materiale krzemionkowym jest to szczególnie istotny składnik, tworzący jedyne w praktyce skuteczne wzmocnienie strukturalne czerepu. Jego efektywność była jednak najczęściej ograniczona, wskutek niskiego stopnia rozproszenia. Igłowe kryształy mulitu występowały bowiem prawie wyłącznie w postaci wydzielen o dużej wielkości i zróżnicowanej jednorodności rozłożenia. Nieduże i jednorodnie rozmieszczone w czerepie wydzielenia mulitu powodują istotne podwyższenie doraźnej i długotrwałej wytrzymałości mechanicznej tworzywa. Tym bardziej, że w przypadku tworzyw krzemionkowych, faza mulitowa jest znacznie mocniejsza od szklistej osnowy i nie obserwowano efektów jej degradacji.

Podkreślić należy wysoką rolę jednorodności rozłożenia faz krystalicznych w szklistej matrycy, zarówno w skali makro, pół-makro, jak i mikro. Jakkolwiek, zwłaszcza w tym ostatnim przypadku, jest to trudne do realizacji w praktyce. Czynnikiem jednorodności w bardzo poważnym stopniu wpływa zarówno na krótkotrwałą wytrzymałość tworzywa, jak i jego odporność na procesy starzeniowe.

Poza nielicznymi przypadkami, nie stwierdzono negatywnego wpływu porów na wytrzymałość tworzywa krzemionkowego. Jedyne duże pory mogą stanowić źródło pęknięć i ułatwiać ich rozwój. Obserwowane najczęściej drobne, obłe i równomiernie rozłożone w czerepie pory mogą pełnić funkcję relaksującą naprężenia.

Badania potwierdzają około 20-letni okres trwałości eksploatacyjnej izolatorów z tworzywa rodzaju C 110, które pracują pod znacznym obciążeniem mechanicznym. Niemniej, w przypadku materiału o strukturze mniej podatnej na procesy starzeniowe i niższych obciążeniach eksploatacyjnych, okres pracy może się znacznie wydłużyć. Podkreślić też należy, że wspomniane duże różnice w budowie strukturalnej i jednorodności badanych tworzyw, w istotny sposób przekładają się na doraźną i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną wyrobów.

Badania mikroskopowe, ultradźwiękowe i mechaniczne, jakie przeprowadzono na wielu próbkach z tworzywa rodzaju C 112, z izolatorów po wieloletniej eksploatacji, pozwoliły na wyciągnięcie istotnych wniosków. Wbrew dość rozpowszechnionej opinii, wschodniemiecka porcelana krystobalitowa nie odznaczała się podatnością na procesy starzeniowe. Przeciwnie – dokładne badania wykazały wysoką odporność tworzywa na degradację. Materiał najczęściej posiadał jednorodną

drobnoziarnistą strukturę, z dobrym zespoleniem ziarn i wydzieleni faz krystalicznych z osnową szklistą. Ziarna krystalobalitu nie stanowiły źródła naprężeń wewnętrznych w mikroobszarach. Najczęściej miały one wielkość kilkunastu mikrometrów i przy zawartości około 30%, stanowiły efektywne dyspersyjne wzmocnienie czerepu. Podobnie działały dosyć liczne wydzielania mulitu (25 ÷ 35%). Rozwój pęknięć w matrycy skutecznie hamowany był przez liczne granice międzyfazowe. Pozbawione wad i poważniejszych niejednorodności tworzywo krystalobalitowe, wykazuje wysoką trwałość eksploatacyjną, którą szacować można na co najmniej 35 lat.

W ciągu wieloletniej produkcji wytwórca dokonywał pewnych zmian składu i uziarnienia surowej masy. Skutkiem tego była redukcja o kilka procent zawartości krystalobalitu i kwarcu, na korzyść wyższej ilości mulitu. Istotną modyfikacją było obniżenie średniej wielkości ziarn fazy krzemionkowej z około 25 do poniżej 15 μm . Wiązało się to również ze wzrostem ilości drobniejszych ziarn krystalobalitu, w stosunku do kwarcu. Zmiany te nie wpłynęły jednak na obniżenie znacznego rozrzutu cech budowy i właściwości tworzywa izolatorów, nawet w tych samych partiach produkcyjnych. Wskazuje to na niedostateczną powtarzalność parametrów procesu produkcyjnego.

Wysoka awaryjność wschodnioniemieckich izolatorów nie była konsekwencją właściwości tworzywa, lecz niezadowalającego zachowywania reżimu technologicznego, czystości technologicznej oraz niedostatecznej kontroli jakości u producenta. Zniszczenie izolatora zawsze było następstwem poważnych wad produkcyjnych, jak wtrącenia obcych ciał lub defekty tekstury. Występowały ponadto lokalne zaburzenia w rozkładzie faz, wadliwe rozłożenie porów oraz niestaranny montaż okuć. Incydentalnie wykrywano nawet niedopuszczalną porowatość otwartą w tworzywie.

Badania zerwanych izolatorów umożliwiły ocenę wpływu defektów na doraźną i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną. Inicjacja pęknięcia następowała z zasady w obszarze pnia, w miejscu o strukturze mniej lub bardziej osłabionej w wyniku obecności wtrąceń lub wad tekstury. Stwierdzono, iż nawet drobne wtrącenia w zewnętrznych obszarach pnia, powodują znaczne obniżenie wytrzymałości izolatora. Obecność nawet dużej inkluzji lub zaburzonej tekstury w środkowej części pnia, nie ma tak istotnego wpływu.

Badania próbek tworzyw rodzaju C 120 wykazały, że wstępny etap degradacji dotyczy ziarn kwarcu oraz ewentualnie stłuczki. Etap podkrytyczny związany jest z dalszym niszczeniem fazy kwarcowej oraz długotrwałym, powolnym powstawaniem i wzrostem pęknięć w wydzieleniach mulitu. W typowych tworzywach rodzaju C 120, zaczynają też w sąsiedztwie uszkodzonych ziarn kwarcu wzrastać pęknięcia matrycy. W czasie etapu krytycznego, gwałtowny ich rozwój prowadzi do zniszczenia tworzywa. W przypadku wzmocnionej struktury tworzywa (materiał MG), osnowa i wydzielania mulitu mają zbliżoną wytrzymałość. Wówczas pęknięcia osnowy występują dopiero podczas etapu krytycznego. Nie ulegają też one rozgałę-

zianiu, jak w przypadku tworzywa pozbawionego dyspersyjnego wzmocnienia struktury.

Tworzywo rodzaju C 120, z krajowych izolatorów, odznacza się dużym zróżnicowaniem budowy fazowej i właściwości. Elementy wypalane były w piecach różnego rodzaju, skład masy ulegał pewnym modyfikacjom, zmieniano surowce w zestawie surowej masy. Technologia produkcji izolatorów w latach 1970-tych i 1980-tych nie zapewniała wysokiej powtarzalności parametrów tworzywa, nawet o obrębie tej samej partii. Ponadto, oszczędności okresu kryzysowego z lat 1980-tych, miały poważny wpływ na jakość tworzywa izolatorów. Przede wszystkim występują nieoczekiwane wysokie różnice w zawartości fazy kwarcowej. Jest to zasadnicza przyczyna dużego zróżnicowania właściwości tworzyw izolatorów oraz różnej ich podatności na procesy starzeniowe. Tworzywo izolatorów liniowych, o mniejszych gabarytach, miało z zasady znacznie lepsze parametry niż izolatorów wsporczych. Materiał izolatorów liniowych był najczęściej lepiej dopalony. Wady, które rejestrowano przy okazji badań – zwłaszcza ultradźwiękowych – występowały o wiele rzadziej.

Kwarc odgrywa zdecydowanie niekorzystną rolę w strukturze tworzyw wysokoglinowych. Jak dowiodły badania, faza kwarcowa jest odpowiedzialna za relatywnie szybką degradację porcelany izolatorowej rodzaju C 120 starszego typu. Zdecydowana większość ziarn kwarcu wykazywała obrzeżne i wewnętrzne pęknięcia. Jeśli powstawały pęknięcia w matrycy, to z zasady w ich sąsiedztwie. Stąd efekty starzeniowe były zazwyczaj proporcjonalne do ilości kwarcu w masie. Szczególnie szkodliwe działanie wykazywała odmiana kwarcu o płytkowej morfologii. Naprężenia wewnętrzne w czerepie, w szczególności kwarcowe, powodowały że starzeniu ulegał również materiał izolatorów przechowywanych w magazynach (bez naprężeń eksploatacyjnych). Naprężenia kwarcowe miały zasadniczy wpływ na degradację tworzywa izolatorów wsporczych oraz kloszy izolatorów liniowych. W przypadku pni izolatorów liniowych, równie istotny wpływ miały naprężenia eksploatacyjne – o charakterze statycznym i dynamicznym. W ich wyniku powstawały charakterystyczne uszkodzenia matrycy – obwódki licznych drobnych spękań, w sąsiedztwie reliktyw kwarcu (tzw. *jet effect*). Pojawiały się również pęknięcia w niektórych wydzieleniach mulitu.

Obecność wad produkcyjnych, defektów strukturalnych o różnym stopniu nasilenia oraz naprężeń wewnętrznych była przyczyną wysokiej awaryjności izolatorów wykonanych z tworzywa rodzaju C 120. Czynnikiem decydującym o awariach były wady technologiczne, prowadzące z czasem do wykształcenia się pęknięć lub całych ich sieci o krytycznym charakterze. Dochodziły do tego efekty starzeniowe, dodatkowo osłabiające tworzywo. Poważny stopień rozwoju tych efektów, w tworzywie izolatorów po około 30-letnim okresie pracy, potwierdza szacowanie okresu trwałości eksploatacyjnej elementów, z typowej porcelany rodzaju C 120, na około 35 lat. Pod warunkiem braku defektów technologicznych oraz istotniejszych niejednorodności struktury, powodujących duże naprężenia wewnętrzne.

Badania nowoczesnego tworzywa rodzaju C 120 (oznaczone MG) wskazują, że dzięki modyfikacji składu i technologii wytwarzania, posiada ono dobre parametry krótko- i długotrwałej wytrzymałości mechanicznej. Odporność jego struktury na procesy degradacji może być zbliżona nawet do słabszego tworzywa rodzaju C 130. Wynika to przede wszystkim z ograniczenia naprężeń wewnętrznych – zwłaszcza kwarcowych – w czerepie, obecności krystalicznych wzmocnień strukturalnych oraz jednorodności materiału. Osnowa wzmocniona była drobnymi ziarnami korundu (7,5% objętościowych) i zawierała znacznie więcej rozproszonych igłowych kryształów mulitu. Ponadto bogatsza była w tlenek glinu, niż w typowym tworzywie rodzaju C 120. Wyniki badań wskazują, że trwałość eksploatacyjna tworzywa MG jest wyższa i może być szacowana na około 40 lat.

Badane tworzywa rodzaju C 130 cechowały znaczące różnice w zakresie budowy fazowej, parametrów akustycznych i mechanicznych oraz efektów degradacji w poszczególnych etapach niszczenia elementów struktury. Zestaw surowej masy tworzyw, wykazywał istotne różnice w zakresie wszystkich składników. Inny był też stopień ich przereagowania i powiązanie faz krystalicznych z osnową. Z pewnością też różna jest trwałość eksploatacyjna obiektów, wykonanych z obu badanych materiałów.

W czasie wstępnego etapu degradacji porcelan rodzaju C 130, wyseparowaniu z matrycy ulega słuczka oraz duża większość ziarn kwarcu. Dotyczy to zwłaszcza ziarn o mniejszych rozmiarach, które wykazują przede wszystkim pęknięcia obrzeżne. W przypadku tworzywa produkcji zagranicznej, następuje również degradacja licznych w strukturze wydzielen szklisto-mulitowych. Efekt ten jest najbardziej charakterystyczny oraz rejestrowany aż do zniszczenia badanych kształtek z zagranicznej porcelany. Etap podkrytyczny w tworzywie krajowym, związany jest ze stopniową i długotrwałą degradacją wydzielen mulitu. Wydzielenia są mocno zespolone z fazą szklistą i pękają głównie w środku, a nie na obrzeżach, jak w przypadku materiału zagranicznego. Innym efektem jest degradacja nielicznie występujących aglomeratów korundu w obu tworzywach. W miarę wzrostu obciążenia, wyseparowaniu ulegają kolejne ziarna, aż do zniszczenia całego aglomeratu. Z uwagi na dużą wytrzymałość osnowy, wyższą niż wydzielen mulitu w tworzywie krajowym, rozwój pęknięć w matrycy następuje dopiero w krytycznym etapie niszczenia struktury. Pęknięcia rozwijają się początkowo pomiędzy uszkodzonymi elementami struktury i wydzieleniami mulitu, a w ostatniej fazie – bardzo gwałtownie przez wszystkie fazy czerepu. Mają one z zasady wydłużony, nie rozgałęziony charakter. Przed zniszczeniem całej próbki, pęknięcia powodują najczęściej oddzielenie się bocznych jej fragmentów.

Wykonane badania tworzyw rodzaju C 130 potwierdziły skuteczny mechanizm hamowania wzrostu pęknięć w czerepie. Najwyższa wśród materiałów porcelanowych wytrzymałość mechaniczna, zwłaszcza tworzywa krajowego, jest konsekwencją efektywnego dyspersyjnego i włóknistego wzmocnienia jego matrycy. Granice międzyfazowe (wyluczając słuczkę i kwarc) stanowią silne bariery dla procesu pro-

pagacji pęknięć. Bogata w tlenek glinu faza szklista wraz ze zbrojeniem – rozproszonymi igłowymi kryształkami mulitu i ziarnami korundu – stanowi przeszło 60% krajowej porcelany. Matryca jest na tyle wytrzymała, że nawet zaawansowane podkrytyczne efekty degradacji, mają niewielki wpływ na osłabienie struktury materiału. Pęknięcia obrzeżne i wewnętrzne, powstałe w drobinach stłuczki, ziarnach kwarcu, aglomeratach korundu i wydzieleniach mulitu, z zasady nie przechodzą w głąb osnowy.

Krótko- i długotrwała wytrzymałość tworzywa rodzaju C 130 uwarunkowana jest przede wszystkim przez ilość, wielkość, jednorodność rozłożenia i zespolenie z osnową drobnych ziarn korundu oraz rozproszonych w fazie szklistej igłowych kryształków mulitu. Należy jednak podkreślić, że dotyczy to drobin, które nie są zaglomeryzowane. Występowanie wydzielen, zwłaszcza większych, igłowego mulitu wtórnego, a zwłaszcza aglomeratów ziarn korundu, jest niekorzystne i negatywnie wpływa na parametry mechaniczne materiału. Ziarna kwarcu i stłuczka powodują osłabienie tworzywa i należy maksymalnie zredukować ich udział w czerepie, co jednak jest trudne ze względu na uwarunkowania technologiczne.

Badania próbek zawierających defekty technologiczne, nawet w postaci makroskopowych wad tekstury (ciemne pasma) i w konsekwencji silnych naprężeń wewnętrznych, dowiodły że spadek wytrzymałości jest ograniczony. Kształtki wciąż posiadały dużą wytrzymałość mechaniczną, wyższą nawet niż wzmocnionej porcelany rodzaju C 120. Jest to wynikiem odporności tworzywa na propagację mikro-pęknięć w strukturze.

Badania mechanoakustyczne kształtek w temperaturze 200°C wykazały, że ułatwiony jest wówczas proces wyseparowania z osnowy ziarn kwarcu oraz wewnętrznego pęknięcia kwarcu i wydzielen mulitu. Łatwiejszej degradacji ulegać mogą zwłaszcza większe wydzielenia mulitu. Efekty te nie mają jednak większego wpływu na elementy decydujące o wytrzymałości czerepu – matrycę szklisto-mulitową, jej zwartość oraz zespolenie z ziarnami korundu. Oznacza to, że prądy upływu i wyładowania elektryczne, o intensywności podwyższającej temperaturę izolatora w niezbyt wysokim stopniu, nie powinny w istotny sposób wpływać na trwałość porcelany. Skuteczny mechanizm strukturalnego wzmocnienia tworzywa rodzaju C 130, warunkujący jego odporność na procesy starzeniowe, potwierdza wysoką ocenę trwałości eksploatacyjnej materiału – na około 50 lat. Podkreślić przy tym należy znacznie wyższą krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzywa krajowego. Parametry badanej porcelany zagranicznej ograniczają przede wszystkim naprężenia wewnętrzne na granicach wydzielen szklisto-mulitowych oraz wyraźnie niższa zawartość ziarn korundu, a także tlenku glinu w fazie szklistej. Wynika to w głównej mierze ze znacząco mniejszego udziału ceramicznego tlenku glinu w zestawie surowcowym oraz gorszego spieczenia masy zagranicznej.

Wykazano szkodliwy wpływ obecności dużych porów w osnowie szklistej. Obok szczelin, stanowiły one źródło pęknięć w próbkach małogabarytowych, zawierających defekty strukturalne. Ich obecność ułatwia również propagację spękań

w matrycy. Z kolei duże obłe pory, obecne wewnątrz niektórych większych wydzieleni mulitu, wykazują działanie relaksujące. Wydzielenia zawierające takie inkluzje bardzo rzadko ulegały uszkodzeniu, nawet przy bardzo wysokich wartościach naprężeń. Typowe, drobne i obłe pory mogą zatrzymywać pęknięcia i w niewysokiej ilości są one pożądane w osnowie tworzywa.

Badania tworzywa korundowego rodzaju C 799 wykazały, że pomimo nowoczesnej technologii otrzymywania i wysokiej jakości granulatu, wykazuje ono duży rozrzut parametrów mechanicznych i zróżnicowanie charakterystyk mechanoakustycznych. Poważnie utrudniało to wyszczególnienie etapów procesu niszczenia struktury. Przyczyną różnic w charakterystykach i wytrzymałości próbek tworzywa były defekty i niejednorodności w strukturze czerepu. Poza drobnymi inkluzjami gazowymi i stałymi oraz szczelinami, obserwowano niejednorodności teksturalne o różnym stopniu nasilenia. Wiązało się to z dwu-modalnym rozkładem wielkości ziarn. Ziarna o zbliżonej wielkości były często rozłożone niejednorodnie, tworząc zgrupowania – centra lub pasma. Obszary zgrupowań większych ziarn były bardziej podatne na efekty degradacji – powstawanie i wzrost pęknięć – najczęściej o charakterze międzyziarnowym.

We wszystkich próbkach, które poddano naprężeniom ściskającym, stwierdzono efekty poluzowania struktury. Polegają one przede wszystkim na osłabieniu i rozszerzeniu się granic międzyziarnowych. Wstępny etap degradacji dotyczy inicjacji i propagacji pęknięć w miejscach występowania defektów i naprężeń wewnętrznych. W czasie etapu podkrytycznego pękaniu ulegają słabsze granice międzyziarnowe. Szczególnie w obszarach występowania skupisk – zgrupowań i pasm większych ziarn. Skutkiem tego jest obniżenie wytrzymałości próbek, które zawierają więcej niejednorodności teksturalnych. W czasie etapu krytycznego, wykształcone już w strukturze pęknięcia i szczeliny, ulegają gwałtownemu powiększeniu. Propagacja dużych pęknięć ułatwiona jest przez obecność defektów tekstury i najłatwiej rozwijają się one w obszarach skupisk większych ziarn. Duże pęknięcia mają charakter przede wszystkim międzyziarnowy, jednak na etapie gwałtownego wzrostu przechodzą również poprzez ziarna, zwłaszcza o większej średnicy.

Niejednorodności strukturalne w tworzywie korundowym są prawdopodobnie stadium pośrednim, prowadzącym do znanego efektu nadnaturalnego wzrostu ziarn (AGG – abnormal grain growth). Efekt ten, często występujący w jednofazowych tworzywach tlenkowych, ma charakter losowy i jest przyczyną poważnego obniżenia jednorodności materiału w skali mikro- i pół-makro. Ma to istotny wpływ na parametry mechaniczne tworzywa oraz ich rozrzut.

Niezależnie od opisanych efektów, tworzywo korundowe posiada wytrzymałość 4 - 6 razy większą, niż w przypadku najmocniejszych porcelan elektrotechnicznych. Możliwy do uzyskania zapas wytrzymałości jest zatem wysoki i trwałość eksploatacyjna wyrobów korundowych jest również odpowiednio dłuższa, niż dla elementów wykonanych z najlepszej nawet porcelany.

Podsumowując przeprowadzone na różnych materiałach ceramicznych badania mechoakustyczne, mikroskopowe i ultradźwiękowe, możliwe jest wyciągnięcie szeregu wniosków o ogólnym charakterze:

- Teoria mulitowa wzmocnienia porcelany jest słuszna w odniesieniu do tworzyw kwarcowych, krystalitowych oraz wysokoglinowych rodzaju C 120. Mulić z zasady jest bardzo dobrze związany z fazą szklaną i stanowi zasadnicze wzmocnienie czerepu. Działanie to jest tym bardziej efektywne, im mniejsze, liczniejsze i bardziej równomiernie rozłożone są wydzielenia mulitu wtórnego w czerepie. W przypadku tworzyw wysokoglinowych rodzaju C 130 oraz wzmocnionych C 120, istotną rolę włóknistego wzmocnienia struktury stanowią rozproszone w matrycy igłowe kryształy mulitu. Natomiast obecność wydzieleni, zwłaszcza o większych rozmiarach (powyżej 30 μm), uznać należy za niekorzystną. Ich wytrzymałość mechaniczna jest bowiem niższa niż osnowy tworzywa.
- Teoria wzmocnienia matrycy poprzez wprowadzenie strukturalnych naprężeń ściskających (prestressing effect), może być słuszną jedynie w przypadku porcelany kwarcowej – o klasycznym składzie i w określonych warunkach. Ziarna kwarcu powinny mieć regularny obły kształt, odpowiednią wielkość (20 ÷ 30 μm), przy równomiernym rozłożeniu w czerepie. Wymagana jest także wysoka zawartość fazy szklistej (powyżej 50%). Małe ziarna odznaczają się zbyt słabym powiązaniem z osnową, większe z kolei – pęknięciami wewnętrznymi. Ziarna o płytkowej morfologii wykazują szkodliwe działanie, niezależnie od wielkości. W przypadku porcelany krystalitowej i szczególnie tworzyw wysokoglinowych, obecność ziarn kwarcu ma jednoznacznie negatywny wpływ na właściwości materiału. Dodać należy, że ziarna krystalitu nie powodują naprężeń w mikroobszarach i mogą stanowić dyspersyjne wzmocnienie czerepu.
- Teoria wzmocnienia dyspersyjnego jest słuszna w przypadku wszystkich tworzyw porcelanowych, które traktować można jako kompozyty ziarniste. Drobne, rozproszone w osnowie ziarna i kryształy korundu, mulitu i krystalitu stanowią efektywne wzmocnienie strukturalne czerepu. Tym bardziej skuteczne, im jest ich więcej i są bardziej jednorodnie rozłożone w fazie szklistej. Efekty aglomeracji nie tylko osłabiają pozytywne działanie, lecz mogą nawet powodować obniżenie wytrzymałości czerepu. Drobiny stłuczki nie mogą być traktowane jako składnik wzmacniający tworzywo. Wobec bardzo słabego związania z osnową, osłabiają strukturę porcelany i należy dążyć do eliminacji stłuczki ze składu surowej masy.
- Bardzo istotny wpływ na krótko- i długotrwałą wytrzymałość mechaniczną tworzyw ma jednorodność rozłożenia faz krystalicznych w osnowie szklistej oraz obecność wszelkich wad technologicznych jak defekty tekstury, wtrącenia oraz szczeliny i pęknięcia. Podwyższone naprężenia wewnętrzne w ich sąsiedztwie

powodują intensyfikację procesów starzeniowych, niekiedy nawet o bardzo gwałtownym charakterze. Defekty technologiczne były przyczyną awarii elementów wykonanych nawet z tworzyw wykazujących wysoką odporność na rozwój procesów starzeniowych. Także w jednofazowym tworzywie korundowym, obecność niejednorodności o charakterze teksturalnym jest przyczyną dużych różnic we właściwościach próbek.

- Określone cechy geometryczne porów oraz ich rozłożenie, mają korzystny wpływ na właściwości tworzyw porcelanowych. Pory o obłym kształcie, wielkości rzędu kilku mikrometrów, jednorodnie rozłożone w osnowie i stanowiące do 3 - 4% materiału, mogą działać relaksująco na naprężenia w czerepie. Są one skuteczną przeszkodą na drodze propagacji pęknięć. Źródło naprężeń w mikroobszarach mogą stanowić duże pory o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów. Wykazano ponadto, że nieprawidłowe rozłożenie większych porów może doprowadzić do inicjacji i propagacji nawet dużych pęknięć w tworzywie.
- Stwierdzono, że w przypadku tworzyw podatnych na procesy starzeniowe, degradacja czerepu postępuje również w czasie swobodnego – pozbawionego naprężeń zewnętrznych – przechowywania, nawet w ogrzewanym magazynie. Powoduje to istotne obniżenie wytrzymałości mechanicznej materiału. W konsekwencji, dłużej przechowywane izolatory z rezerwy stacyjnej, nie nadają się do zainstalowania w miejsce uszkodzonych elementów.

Opracowana metoda mechanoakustyczna, z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz techniki ultradźwiękowej, posłuży do dalszych badań. Badane będą procesy starzeniowe w tworzywach porcelanowych o zmodyfikowanym składzie surowcowym i budowie fazowej. Dotyczy to zwłaszcza materiałów wysokoglinowych o dużej wytrzymałości. Badane będą również efekty degradacji w nowych tworzywach kwarcowych, o budowie odbiegającej od klasycznej porcelany. Uzyskane wyniki pozwolą na wskazanie niepożądanych cech budowy strukturalnej czerepu i możliwe kierunki modyfikacji składu surowcowego i technologii produkcji. Niezależnie od tworzyw ceramicznych badane będą procesy starzeniowe w betonie polimerowym (ceramice polimerowej) – nowoczesnym tworzywie o dobrych właściwościach elektrycznych i mechanicznych, w tym szczególnie odporności na udary mechaniczne. Badania powinny pozwolić na wyróżnienie i udokumentowanie efektów degradacji w interesującym materiale o rosnącym zastosowaniu w elektroenergetyce.

LITERATURA

- Barnett J.T., Clough R.B., Kadem B., Power Considerations in Acoustic Emission, J. Acoust. Soc. Am., 82, 1995, 498-503.
- Bejger A., Burnos T., Time frequency analysis of some acoustic emission signals, Mat. Konf. Expo – Diesel & Gas Turbine '03, Gdańsk – Międzyzdroje – Lund, May 2003, 53-60.
- Bertrand J., Ceramiczne izolatory wysokonapięciowe, w: Wybrane Problemy Inżynierii Materiałowej w Elektrotechnice, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., Sroczyński R., Wyd. Stowarzyszenie Elektryków Polskich, Warszawa 1975, 145-164.
- Bertrand J., Chromiński H., Gładki A., Nasiborski R., Flanc J., Izolatory długopniowe VKLF 75/16. Określenie przyczyn pęknięcia izolatorów długopniowych VKLF 75/16 pracujących na liniach elektroenergetycznych 110 i 220 kV, Ekspertyza naukowa Nr 85/16/82 wykonana na zlecenie BSPE ENERGOPROJEKT Kraków, Instytut Energetyki, Warszawa 1982.
- Bertrand J., Ranachowski J., Rejmund F., Nowoczesne metody wykrywania wadliwości izolatorów – porównawcza ocena izolatorów długopniowych na podstawie badań tworzywa ceramicznego, cztery opracowania IPPT PAN dla Instytutu Energetyki, Warszawa 1984-87.
- Bertrand J., Ranachowski J., Rejmund F., Porównawcza ocena izolatorów długopniowych różnego pochodzenia na podstawie kompleksowych badań niszczących i nieniszczących przy zastosowaniu nowoczesnych metod wykrywania wad wewnętrznych tworzyw ceramicznych, Wyd. Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa 1985.
- Bielecki J., Metody badań wytrzymałości zmęczeniowej izolatorów ceramicznych, Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje, Mat. IX Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2003, 1, 2003, 19-21.
- Bielecki J., Wytrzymałość mechaniczna porcelany elektrotechnicznej poddanej obciążeniom cyklicznym, Energetyka, I/2003, Zeszyt tematyczny, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce, NIWE 2003, 7-10.

- Bielecki J., Dziadkowiec J., Współczesne możliwości wykorzystania ceramiki wysokonapięciowej, *Mat. II Ogólnopolskiego Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć IW-94*, Poznań – Kiekrz 1994, 113-120.
- Bielecki J., Wańkiewicz J., Modele długotrwałej wytrzymałości izolatorów ceramicznych i kompozytowych przy obciążeniach cyklicznych, *Przegląd Elektrotechniczny - Konferencje, Mat. VIII Ogólnopolskiego Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć IW'2006*, 1, 2006, 25-27.
- Blodgett W.E., High-Strength Alumina Porcelains, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 40, 1961, 74-77.
- Boniecki M., Prognozowanie trwałości tworzyw ceramicznych poddanych cyklicznym naprężeniom termicznym, *Materiały Elektroniczne*, 1(77), 1992, 30-39.
- Boniecki M., Librant Z., Analiza własności mechanicznych materiałów ceramicznych metodami mechaniki pękania, *Prace ITME*, 14, 1984, Rozdz. II, III.
- Braganca S.R., Bergmann C.P., A view of whitewares mechanical strength and microstructure, *Ceram. Int.*, 29, 2003, 801-806.
- Bubik J., Steatite electronic ceramic materials, *Proc. of the Eight Conf. on the Silicate Ind.*, Budapest 1966, 333-365.
- Carbajal L., Rubio-Marcos F., Bengochea M.A., Fernandez J.F., Properties related phase evolution in porcelain ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2007, 4065-4069.
- Carty W., Senapati U., Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1), 1998, 3-20.
- Caugh R.B., The energetics of acoustic emission sources, *Mater. Eval.*, 45, 1987, 556-563.
- Clarke F.J.P., Tattersall H.G., Tappin G., Toughness of ceramics and their work of fracture, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 6, 1966, 163-172.
- Cook R.L., Khandelwal S.K., Corundum and mullite strengthen technical porcelain, *Ceramic Industry Magazine*, 1, 1968, 22-26.
- Correia S.L., Oliveira A.P.N., Hotza D., Segadães A.M., Properties of triaxial porcelain bodies: interpretation of statistical modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 3356-3365.
- Cyranowicz K., Masy ceramiczne o dużej wytrzymałości mechanicznej na izolatory wysokiego napięcia, *Szkło i Ceramika*, 12, 1962, 374-386.
- Czaplak W., Analiza uszkodzalności izolatorów długopniowych i możliwości ich użytkowania w sieciach 110-220 kV, *Energetyka*, 11, 1987, 69-73.
- Czaplak W., Uszkodzenia izolatorów długopniowych na liniach 220 kV – przyczyny i środki zaradcze, *Biuletyn Postępu Techn.-Ekon. i BHP w Energetyce (seria elektryczna)*, 1, 1984.

- Davidge R.W., *Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1979, 86.
- Deputat J., *Badania ultradźwiękowe – Podstawy*, Wyd. Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica oraz Ośrodek Doskonalenia Kadr Kierowniczych i Specjalistycznych Ministerstwa Hutnictwa, Gliwice – Chorzów 1979, Rozdz. 12.
- Duda D., Gacek Z., Kiś W., *Lokalny wskaźnik uszkodzeń mechanicznych izolatorów długopniowych w liniach napowietrznych 110 kV*, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polit. Wrocławskiej* nr 36, Seria: Konferencje nr 11, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce NIWE 2000, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 2000, 213-218.
- Duda D., Gacek Z., Przygodzki M., *Metodyka wyznaczania terminów wymian izolatorów w elektroenergetycznych liniach napowietrznych*, *Energetyka*, Zeszyt Tematyczny nr XII, VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2007, 32-35.
- Dziadkowiec J., Kupiec E., *Procesy starzeniowe w izolatorach ceramicznych*, *Energetyka*, 5, 1992, 166-170.
- Ece O.I., Nakagawa Z.E., *Bending strength of porcelains*, *Ceram. Int.*, 28, 2002, 131-140.
- Evans A.G., *Fracture Mechanics Determinations*, in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 1, Concept, Flaws and Fractography, ed. Brandt R.C., Hasselman D.P., Lange F.F., Plenum Press, New York 1973, 157-181.
- Evans A.G., Langdon T.G., *Structural Ceramics*, in: *Progress in Materials Science*, red. Chalmers S., Christian J. W., Massalski T. S., vol. 21, Pergamon Press 1976, 171-441.
- Evans A.G., Linzer R.M., *Failure Prediction in Structural Ceramics Using Acoustic Emission*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 11, 1973, 575-581.
- Evans A.G., Linzer R.M., Russel J.R., *Acoustic Emission and Cracks Propagation in Polycrystalline Alumina*, *Mat. Science Eng.*, 2/3, 1974, 253-261.
- Evans A.G., Wiederhorn S.M., *Proof testing of materials – an analytical basis for failure prediction*, *Int. Journ. of Fracture*, 10, [3], 1974, 379-397.
- Fett T., Munz D., *Subcritical Crack Growth of Macrocracks in Alumina with R-curve Behavior*, *J. Amer. Ceram. Soc.* 75, (4), 1992, 958-963.
- Filipczyński L., Pawłowski Z., Wehr J., *Ultradźwiękowe metody badań materiałów*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1959, Rozdz. I, II.
- Fleszyński J., Ranachowski P., Ranachowski Z., Rejmund F., *Ultrasonic non-destructive diagnostics of ceramic line insulators*, *Insight*, 47, 9 – September, 2005, 530-535.

- Frese H.J., Pohlmann H., Operating Experience with, and Investigations of Long Rod Insulators, *Elektrizitätswirtschaft*, H. 22, 1999, 38-43, (authorized translation of the report).
- Futakawa M., Kikuchi K., Tanabe Y., Muto Y., Dynamic Effect on Fatigue Strength of Brittle Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1997, 1573-1578.
- Gacek Z., Diagnostowanie właściwości mechanicznych izolatorów długopniowych w eksploatacji, *Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej Ceramika Elektro-techniczna - Wytwarzanie Eksploatacja Rozwój*, Boguchwała 1994, 111-117.
- Gacek Z., Duda D., Rojek K., Analiza strumieni uszkodzeń izolatorów długopniowych w wybranych liniach napowietrznych 110 kV, *Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje*, Mat. XI Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2007, R. 5, 3, 2007, 104-107.
- Gacek Z., Kiś W., Analiza awaryjności mechanicznej izolatorów długopniowych w liniach napowietrznych wysokiego napięcia, *Energetyka*, I/2003, Zeszyt tematyczny, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce, NIWE 2003, 33-35.
- Gacek Z., Kiś W., Analiza uszkodzalności mechanicznej izolatorów liniowych wysokiego napięcia, *Nowe kierunki technologii i badań materiałowych*, red. J. Ranachowski, J. Raabe, W. Petrovski, Wydawnictwo IPPT PAN, Warszawa 1999, 235-240.
- Gacek Z., Kiś W., Uszkodzalność mechaniczna izolatorów długopniowych w liniach napowietrznych 110 i 220 kV, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polit. Wrocławskiej nr 32, Seria: Konferencje nr 9, V Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 97, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej*, Wrocław 1997, 95-100.
- Gajewski J., Majewski A., Wytrzymałość mechaniczna nowych typów wysokonapięciowych izolatorów ceramicznych produkcji ZPE „ZAPEL” S.A., *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polit. Wrocławskiej nr 32, Seria: Konferencje nr 9, V Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 97, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej*, Wrocław 1997, 13-18.
- Gavey J., Insulator for aerial telegraph lines, *J. Soc. El. Engrs.*, 7, 22, 1978.
- Gielniak J., Nadolny Z., Porównanie rozkładu natężenia pola elektrycznego w obszarze izolatora kompozytowego liniowego przy napięciu przemiennym i stałym, *Mat. VII Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 99*, Wyd. Zakład Elektroenergetyki AGH, Kraków – Zakopane 1999, 165-171.

- Gion L., Les porcelaines à hautes performances, *L'Industrie Ceramique*, 641, 1971, 38-43.
- Gołaski L., Hull D., Kumosa M., Acoustic Emission from Filament Wound Pipes under Long Term Loading Conditions, *Proc. IV Int. Conf. Mechanical Behaviour of Materials*, Pergamon Press, Oxford 1986, vol.1, 557-563.
- Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A221, 1921, 163-198.
- Griffith A.A., The theory of rupture, *Proceedings of First International Congress of Applied Mechanics*, Delft, 1924, 55-63.
- Guzek Z., Steatyt, w: *Elektroceramika własności i badania - Wybrane metody badań*, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., tom. 2, PWN, Warszawa - Poznań 1982, 187-200.
- Hamano K., Wu Y.H., Nakagawa Z., Hasegawa M., Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain bodies, *J. Ceram. Soc. Jap. Int.*, 99, 1991, 149-153.
- Harada R., Sugiyama N., Ishida H., Al₂O₃-Strengthened Feldspathic Porcelain Bodies: Effect of the Amount and Particle Size of Alumina, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 17, 1996, 88-98.
- Hasselman D.P.H., Fulrath R.M., Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 1966, 68-72.
- Hsu N.N., Breckenridge S.R., Characterisation and Calibration of Acoustic Emission Sensors. *Mater. Eval.*, 39, 1981, 60-66.
- IEC 60591:1978, Sampling rules and acceptance criteria when applying statistical control method and electromechanical tests on insulators of ceramic material or glass for overhead lines with a nominal voltage greater than 1000 V.
- IEC Publication 672-1:1995, Ceramic and glass-insulating materials, Part 1: Definitions and classification.
- IEC Publication 672-2:1999, Ceramic and glass-insulating materials, Part 2: Methods of test.
- IEC Publication 672-3:1997, Ceramic and glass-insulating materials, Part 3: Specifications for individual materials.
- Inglis C.E., Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners, *Transactions of the Institute of Naval Architects (London)*, 55, 1913, 219-241.
- Irwin G.R., Fracture, *Handbuch der Physik*, Bd. VI, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1958, 551-590.
- Ivasishin O.M., Shevchenko S.V., Semiatin S.L., Modeling of Abnormal Grain Growth in Textured Materials, *Scripta Materialia*, 50, 2004, 1241-1245.

- Kałużny A., Chrzan K., Kałużny M., Sas M., Analiza danych eksploatacyjnych związanych z samoistnym zerwaniem izolatorów ceramicznych wysokiego napięcia, Materiały VI Konferencji Naukowej Postępy w Elektrotechnologii, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polit. Wrocławskiej nr 44, Seria: Konferencje nr 18, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 2006, 59-64.
- Kałużny A., Kałużny M., Sas M., Analiza przyczyn pęknięcia izolatorów ceramicznych wysokiego napięcia, Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje, Mat. IX Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2003, 1, 2003, 122-124.
- Khandelwal S.K., Cook R.L., Effect of alumina additions on crystalline constituents and fired properties of electrical porcelains, Am. Ceram. Soc. Bull., 49, 5, 1970, 522-526.
- Kimura R., Terashima W., Nakai N., Yamada T., Takeda S., Diagnostic method for 2-stroke Diesel engine by measurement of vibration on cylinder-jacket observation of change in normal vibration pattern, Journal of MESJ, Vol. 33, No. 10, Kobe 1997, 129-134.
- Klug F.J., Prochazka S., Doremus R.H., Al₂O₃-SiO₂ Phase Diagram in the Mullite Region, Ceramic Transactions, Vol. 6, in: Mullite and Mullite Matrix Composites, ed. by Davis R.F., Pask J.A., Somiya S. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990, 15-43.
- Knehans R., Steinbrech R., Schaarwachter W., Quantitative Correlation of Acoustic Emission to the Brittle Fracture of Porous Sintered Glass, Mater. Sci. Eng., 61, 1983, 17-22.
- Kobayashi Y., Ohira O., Kato, E., Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware, J. Am. Ceram. Soc., 75(7), 1992, 1801-1806.
- Kordek M., Pohl Z., Ranachowski J., Ranachowski P., Bertrand J., Bielecki J., Dziadkowiec J., Analiza celowości stosowania porcelany rodzaju 130 do wytwarzania izolatorów elektroenergetycznych o najwyższym poziomie jakości i niezawodności. Opracowanie Instytutu Energetyki, Zespołu ds. Przepisów, Normalizacji i Certyfikacji, nr DPN/02/E/97, Warszawa 1998, Rozdz. 2, 3.
- Kordek M., Wybrane zagadnienia wytwarzania izolatorów porcelanowych, referat na spotkanie konsultacyjne w BSPE ENERGOPROJEKT, Kraków, kwiecień 1992.
- Kowecka E., Łoś J., Łoś M., Winogradow L., Polska porcelana, Ossolineum, Wrocław 1975, Rozdz. 1.
- Krause O., Klempin U., Über die Beziehungen zwischen Quarz-korngrösse und Eigenschaften beim Hartporzellan, Sprechsaal, 75, nr 23/24, 25/26, 27/28, 1942.

- Kröckel O., Beitrag zum Festigkeitsverhalten Keramischer Werkstoffe, Hermsdorfer Techn. Mitteilungen, 12, 33, 1972, 1039-1052.
- Krupa E., Majewski A., Analiza rozkładu wytrzymałości mechanicznej izolatorów liniowych produkcji ZPE ZAPEL S.A., Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 36, Seria: Konferencje nr 11, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2000, Ofic. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2000, 117-123.
- Kucharski K., Analiza i przyczyny zerwań porcelanowych izolatorów długopniowych, Opracowanie BbiSt. ZE-Gliwice, nr 149, 1988.
- Kursawe M., Glaubitt W., Blau C., Advanced processing of bioresorbable silica gel fibers, Proceedings 9th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), June 1998, SXI-1, L 16.
- Lawn B.R., Marshall D.B., Hardness, toughness and brittleness: An indentation analysis, J. Am. Ceram. Soc., 62, 7/8, 1979, 347-350.
- Leonelli C., Bondioli F., Veronesi P., Romagnoli M., Manfredini T., Pellacani G.C., Cannillo V., Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 6, 2001, 785-793.
- Lewicki P.P., Marzec A., Ranachowski Z., Acoustic Properties of Foods, in: Food Properties Handbook, Second Edition, edition: Shafiur Rahman M., CRC Press Taylor and Francis Group, Chapter 24, Boca Raton - London - New York, 2009.
- Lewińska-Romicka A., Badania nieniszczące – Podstawy defektoskopii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001, Rozdz. 6.
- Librant Z., Ranachowski J., Rejmund F., Ceramika Konstrukcyjna Elementy Technologii i Wybrane Własności, Prace Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN, 5/1993, Warszawa 1993, Rozdz. 3.
- Liebermann J., Avoiding Quartz in Alumina Porcelain for High-Voltage Insulators, Am. Ceram. Soc. Bull., 80, 6-7, 2001, 37-48.
- Liebermann J., Reliability of Materials for High-Voltage Insulators, Am. Ceram. Soc. Bull., 78, 5, 2000, 55-58.
- Liebermann J., Rola kwarcu w porcelanie elektrotechnicznej, Szkło i Ceramika, 54, 2003, 27-32 cz. I, 6-9 cz. II (tłumaczenie z języka niemieckiego).
- Lord A.E., Acoustic Emission and Update, in: Physical Acoustics, ed. Mason, Acad. Press NY 15, 1981, 295-358.
- Mac Kenzie J.K., The Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes. Proc. Phys. Soc., B63, 2, 1950.
- Maity S., Sarkar B.K., Development of high strength whiteware bodies, J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, 1083-1088.

- Majewski A., Wytrzymałość mechaniczna izolatorów liniowych i aparaturowych, *Energetyka*, I/2003, Zeszyt tematyczny, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce, NIWE 2003, 88-90.
- Malecki I., Teoria fal i układów akustycznych, PWN, Warszawa 1964, Rozdz. 3.
- Malecki I., Opilski A., Charakterystyka i klasyfikacja sygnałów EA, w: *Emisja Akustyczna – Źródła, Metody, Zastosowania*, Praca zbiorowa pod red. Malecki I., Ranachowski J., Wyd. Biuro PASCAL, Warszawa 1994, 19-33.
- Malecki I., Ranachowski J., Application of indentation technics and the acoustic emission method for evaluation of fracture toughness, *Ceramics*, 50, 1996, 7-15.
- Malecki I., Ranachowski J., *Emisja akustyczna – Źródła, Metody, Zastosowania*, Wydawnictwo Biuro PASCAL, Warszawa 1994, Rozdz. I, II.
- Malecki I., Ranachowski J., Zakres przydatności różnych metod analizy sygnałów emisji akustycznej do wyznaczenia parametrów trwałości materiałów ceramicznych, w: *Współczesna ceramika Wybrane technologie i Metody badań*, red. Ranachowski J., Raabe J., Wydawnictwo IPPT PAN, Warszawa 1998, 103-135.
- Martín-Márquez J., Rincón J.M., Romero M., Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 15, 2010, 3063-3069.
- Martín-Márquez J., Rincón J.M., Romero M., Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 7, 2010, 1599-1607.
- Marzahl H., Einfluss des Quarzes auf die Porzellanfestigkeit, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 32, 1955, 203-211.
- Masson R., Gefügespannungen und Zugfestigkeit von Hartporzellan, *Internat. Keram. Kongress*, Wien 1956, 349-355.
- Mattyasovszky-Zsolnay L., Mechanical Strength of Porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 1957, 299-306.
- Migdalski J. *Inżynieria niezawodności*, Poradnik pod red. Migdalski J., ATR Bydgoszcz, ZETOM Warszawa 1992, Rozdz. 1.
- Mościcka-Grzesiak H., *Inżynieria wysokich napięć w elektroenergetyce*, Praca zbiorowa pod red. Mościcka-Grzesiak H., Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1996, Tom I, Rozdz. 1.
- Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. of Mater. Sci. Letters*, 1, 1982, 13-16.
- Nishida T., Hanaki Y., Pezzotti G., Effect of notch-root radius on the fracture toughness of a fine-grained alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, (4), 1992, 958-963.

- Nowożeniuk A., Migas P., Tworzywa ceramiczne - ich dobór do produkcji izolatorów w świetle aktualnych badań i wymagań energetyki. Materiały VI Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EU-I 97., Wyd. Zakład Elektroenergetyki AGH, Zakopane-Kraków 1997, 247-252.
- Obraz J., Ultradźwięki w technice pomiarowej, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1983, Rozdz. 1.
- Oczoś K.E., Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996, Rozdz. 2, 3.
- Orowan E., Fracture and strength of solids, Reports on Progress in Physics, XII, 1948, 185-232.
- Palatzky A., Werner T., Increasing the mechanical strength of porcelain bodies, Silikat. Tech., 9, 1958, 68-73.
- Pampuch R., Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wyd. AGH, Kraków 1995, Rozdz. 1.2, 1.5.
- Pampuch R., Materiały ceramiczne. Zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych, PWN, Warszawa 1988, 206-246.
- Pampuch R., Współczesne materiały ceramiczne, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005, Rozdz. 1.
- Pampuch R., Zarys nauki o materiałach. Materiały ceramiczne, PWN, Warszawa 1977, Rozdz. 2.
- Pampuch R., Haberko K., Kordek M., Nauka o procesach ceramicznych, PWN, Warszawa 1992, Rozdz. 4.
- Pawełek A., Ranachowski P., Piątkowski A., Jasiński Z., Emisja akustyczna w próbie ściskania ceramiki kordierytowej wzmocnionej mulitem, Ceramics, 65, 2001, 141-147.
- Pilecki S., Ranachowski J., Święcki Z., Emisja akustyczna w badaniach ceramiki, w: Elektroceramika własności i badania - Wybrane metody badań, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., tom. 2, PWN, Warszawa - Poznań 1982, 49-59.
- Pluta M., Mikroskopia optyczna, PWN, Warszawa 1982.
- PN-88/E-06313 (zamiast PN-71/E-06313), Dobór izolatorów liniowych i stacyjnych pod względem wytrzymałości mechanicznej.
- PN-E-05100-1: 1998, Elektroenergetyczne linie napowietrzne. Projektowanie i budowa. Linie prądu przemiennego z przewodami roboczymi gołymi.
- PN-EN 1330-9, October 2002, Nondestructive Testing – Terminology – Part 9: Terms used in acoustic emission testing.
- PN-EN 60168:1999 (zamiast PN-90/E-06322/02), Badania izolatorów wsporczych wewnętrznych i napowietrznych ceramicznych lub szklanych do sieci o znamionowym napięciu powyżej 1000 V.

- PN-IEC 383-1:1997 (zamiast PN-90/E-06308), Izolatory do linii napowietrznych o znamionowym napięciu powyżej 1000 V. Izolatory ceramiczne lub szklane do sieci prądu przemiennego. Definicje, metody badań i kryteria odbioru (wraz z arkuszem krajowym o tym samym tytule).
- Pohl Z., Napowietrzna izolacja wysokonapięciowa w elektroenergetyce, Praca zbiorowa pod red. Pohl Z., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003, Rozdz. 4 i 6.
- Pohl Z., Izolatory elektroenergetyczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995, Rozdz. 1, 3, 4, 5.
- Pospieszna J., Ruziewicz T., Wykorzystanie spektroskopii dielektrycznej do badania zjawisk starzeniowych w porcelanie elektrotechnicznej, Mat. III Ogólnopolskiego Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć IW-96, Poznań – Kiekrz 1996, 87-92.
- Prabhu G.B., Bourell D.L., Abnormal Grain Growth in Alumina-Zirconia Nanocomposites, Nanostructured Materials, 5, 6, 1995, 727-732.
- Raabe J., Bobryk E., Ceramika funkcjonalna. Metody otrzymywania i właściwości. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, Rozdz. 1.
- Raabe J., Bobryk E., Wyznaczanie modułu Weibulla m i współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} dla tworzyw ceramiki elektronicznej, Materiały Elektroniczne, 3 (75), 1991, 34-45.
- Rado P., The Strange Case of Hard Porcelain, Trans. Br. Ceram. Soc., 71, 4, 1971, 131-139.
- Rakowska A., Hajdrowski K., Analiza awaryjności izolatorów liniowych średniego napięcia w wybranych zakładach energetycznych, Opracowanie w ramach działalności statutowej Instytutu Elektroenergetyki Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
- Rakowska A., Hajdrowski K., Niezawodność eksploatacyjna izolatorów liniowych średniego napięcia, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Polit. Wrocławskiej nr 36, Seria: Konferencje nr 11, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2000, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 2000, 219-225.
- Ranachowski J., Propagation of ultrasonic waves in porous ceramics, Ultrasonics, 13, 5, 1975, 203-207.
- Ranachowski J., Wytrzymałość dielektryczna tworzyw ceramicznych, w: Elektroceramika własności i badania – Własności i nowoczesne metody badań, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., tom. 1, PWN, Warszawa - Poznań 1981, 133-155.

- Ranachowski J., Bertrand J., Ranachowski P., Rejmund F., Kania E., Ekspertyza dotycząca przyczyn pęknięcia izolatora wsporczeo odłącznikowego 110 kV typu SWZPAK – 110 rok produkcji 1976 oraz możliwości wykonania badań wadliwości izolatorów tego typu, jak również izolatorów liniowych typu LP 75, Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN Nr TE/WS/748/97, na zlecenie Zakładu Energetycznego Legnica S.A., Warszawa 1997.
- Ranachowski J., Hermanski V., Album struktur porcelany elektrotechnicznej i tworzyw porcelanopodobnych, Wydawnictwo Instytutu Elektrotechniki, Warszawa 1972.
- Ranachowski J., Librant Z., Rejmund F., Microstructure and Subcritical Crack Growth in Long-Rod High-Voltage Insulators, in: Brittle Matrix Composites 1, ed. by Brandt A.M., Marshall I.H., Elsevier Applied Science, London and New York 1985, 205-213.
- Ranachowski J., Malecki I., Możliwości oceny pseudoplastyczności materiałów ceramicznych metodą emisji akustycznej, w: Nowe Kierunki Technologii i Badań Materiałowych, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., Raabe J., Petrovski V., Wydawnictwo IPPT PAN, Warszawa 1999, 35-46.
- Ranachowski J., Malecki I., Wyznaczanie metodami akustycznymi dynamicznych modułów sprężystości, Prace Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN, 7/1999, Warszawa 1999, Rozdz. 4.
- Ranachowski J., Malecki I., Ranachowski Z., Wyznaczanie metodą emisji akustycznej (EA) naprężenia granicznego i efektu pseudoplastycznego w materiałach ceramicznych, Mat. XLVII Otwartego Seminarium z Akustyki OSA 2000, Rzeszów - Jawor 2000, 299-306.
- Ranachowski J., Ranachowski P., Kania E., Bertrand J., Ekspertyza dotycząca jednorodności struktury różnych typów izolatorów przedstawionych do badań na rozdzielni 110 kV stacji transformatorowej Polkowice Główne na terenie Zakładów Górniczych KGHM Polska Miedź S.A., Ekspertyza wykonana na zlecenie Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, IPPT PAN, Warszawa 1997.
- Ranachowski J., Rejmund F., Emisja akustyczna w ceramice technicznej, w: Emisja Akustyczna – Źródła, Metody, Zastosowania, Praca zbiorowa pod red. Malecki I., Ranachowski J., Wyd. Biuro PASCAL, Warszawa 1994, 55-107.
- Ranachowski J., Rejmund F., Boniecki M., Librant Z., Ocena wytrzymałości mechanicznej tworzyw ceramicznych na przykładzie ceramiki korundowej, Engng Trans., 32, 1, 1984, 329-347.
- Ranachowski J., Rejmund F., Ranachowski P., Wyznaczanie współczynnika naprężeń krytycznych K_{Ic} oraz ocena „czasu życia” izolatora liniowego długopniowego typu LP 75/31W, Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN Nr NWN/139/BU/95, na zlecenie Instytutu Energetyki w Warszawie, Warszawa 1996.

- Ranachowski J., Surowiak Z., Wytrzymałość mechaniczna materiałów ceramicznych, w: Współczesna ceramika Wybrane technologie i Metody badań, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., Raabe J., Wydawnictwo IPPT PAN, Warszawa 1998, 137-178.
- Ranachowski J., Święcki Z., Łaś T., Ceramika w technice wysokich napięć, PWN, Warszawa 1970, Rozdz. 2, 3.
- Ranachowski J., Wehr J., Przegląd Elektrotechniczny, O możliwości strukturalnych badań materiałów elektroizolacyjnych metodami ultradźwiękowymi, 1, 1958, 20-26.
- Ranachowski J., Wehr J., Zastosowanie defektoskopii ultradźwiękowej do prób ceramicznych izolatorów wysokonapięciowych, Przegląd Elektrotechniczny, 10/11, 1955, 689-695.
- Ranachowski P., Ceramika funkcjonalna i konstrukcyjna w elektrotechnice, Mat. VII Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 99, Wyd. Zakład Elektroenergetyki AGH, Kraków – Zakopane 1999, 369-375.
- Ranachowski P., Fleszyński J., Rejmund F., Ultradźwiękowe i strukturalne badania porcelanowych izolatorów długopniowych, Przegląd Elektrotechniczny – Zeszyt Specjalny, Mat. VI Ogólnopolskiego Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć IW'2002, 10, 2002, 256-261.
- Ranachowski P., Ranachowski Z., Rejmund F., Mechanical-Acoustic and Structural Study of Degradation Processes in Corundum Ceramics and Aluminous Porcelain, Brittle Matrix Composites 9, ed. by Brandt A.M., Olek J., Marshall I.H., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, and Institute of Fundamental Technological Research Warsaw 2009, 201-214.
- Ranachowski P., Rejmund F., Metody mikroskopowe w badaniach właściwości struktury ceramicznych tworzyw elektrotechnicznych, Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje, Mat. XI Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2007, R. 5, 3, 2007, 202-205.
- Ranachowski P., Rejmund F., Bertrand J., Badania procesów starzeniowych w krystalitowej porcelanie izolatorów długopniowych, Przegląd Elektrotechniczny, 83, 6, 2007, 88-94.
- Ranachowski P., Rejmund F., Bertrand J., Ocena odporności izolatorów z porcelany krystalitowej rodzaju 112 na procesy degradacji starzeniowej, Energetyka, Zeszyt Tematyczny nr XII, VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2007, 102-105.
- Ranachowski P., Rejmund F., Fleszyński J., Acoustic Method of On-Site Examination of Ceramic Long-Rod Insulators, Engng. Trans., 52, 3, 2004, 135-152.

- Ranachowski P., Rejmund F., Fleszyński J., Badania procesów starzeniowych w ceramicznym tworzywie izolatorowym rodzaju 120, *Energetyka*, I/2003, Zeszyt Tematyczny: VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2003, Szklarska Poręba, czerwiec 2003, 109-112.
- Ranachowski P., Rejmund F., Jaroszewski M., Fleszyński J., Ultradźwiękowa diagnostyka ceramicznych izolatorów liniowych po wieloletniej eksploatacji, *Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje*, Mat. X Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2005, 1, 2005, 211-214.
- Ranachowski P., Rejmund F., Jaroszewski M., Ocena degradacji tworzyw ceramicznych izolatorów liniowych WN po wieloletniej eksploatacji na podstawie badań ultradźwiękowych i strukturalnych, *Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje*, Mat. VIII Ogólnopolskiego Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć IW'2006, 1, 2006, 216-219.
- Ranachowski P., Rejmund F., Jaroszewski M., Wieczorek K., Study of structural degradation of ceramic material of insulators in long term operation, *Archives of Metallurgy and Materials*, 54, 1, 2009, 205-216.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Akustyczne i strukturalne badania tworzywa kordierytowego przy naprężeniach ściskających, *Mat. LI Otwartego Seminarium z Akustyki*, Gdańsk, 2004, 195-200.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Badania elektroporcelany rodzaju 130 pod obciążeniem ściskającym metodami akustycznymi i mikroskopowymi, *Mat. V Konf. Nauk. Postępy w Elektrotechnologii*, Jamrozowa Polana 2003, 31-38.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Investigation of Influence of Defectiveness in Aluminous Porcelain Structure on Fracture Process under Compressive Loading Using Acoustic Emission Method, *Archives of Acoustics*, 31, 4 (Supplement), 2006, 83-90.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Mechanical-Acoustic and Structural Investigations of Degradation Processes of Aluminous Insulator Porcelain C 130 Type, *Archives of Metallurgy and Materials*, 52, 4, 2007, 641-654.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Structural and acoustic investigation of the quality and degradation processes of electrotechnical insulator porcelain under compressive stress, *Conf. Proc. 4, AMAS Workshop on Non-destructive Testing of Materials – NTM'03*, Warsaw 2003, 179-196.
- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Structure Degradation, Texture and Acoustic Emission in Compressed Corundum Ceramics, *Archives of Metallurgy and Materials*, 53, 3, 2008, 703-709.

- Ranachowski P., Rejmund F., Pawełek A., Piątkowski A., Strukturalne i akustyczne badania jakości i procesów degradacji elektrotechnicznej porcelany izolatorowej pod obciążeniem ściskającym, CERAMIKA, Polski Biuletyn Ceramiczny, Vol. 79, 2003, 59-74.
- 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, 1, 2010, 81-88.
- Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Pawełek A., Piątkowski A., Aluminous porcelain degradation study using mechanoacoustic and microscopic methods, Archives of Electrical Engineering, 60 (236), 2, 2011, 109-128.
- Ranachowski P., Rejmund F., Ranachowski Z., Pawełek A., Piątkowski A., Comparison of Acoustic Emission and Structure Degradation in Compressed Porcelain and Corundum Materials, Archives of Acoustics, 34, 4, 2009, 655-676.
- Ranachowski P., Rejmund F., Rećko W.M., Trójparametrowa statystyka Weibulla wytrzymałości mechanicznej izolatorów ceramicznych oraz wysokoglinowej porcelany elektrotechnicznej, Przegląd Elektrotechniczny, Mat. VII Ogólnopolskiego Symp. Inż. Wys. Napięć IW'2004, 1, 2004, 193-196.
- 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, Vol. 54, 4, 2009, 1035-1043.
- Ranachowski P., Rejmund F., Rećko W.M., Boniecki M., Zienkiewicz B., Gładki A., Wyznaczenie „czasu życia” tworzywa ceramicznego rodzaju 130 stosowanego w izolatorach długopniowych; Badania mikroskopowe struktury tworzywa rodzaju 130, Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN Nr PP 4-4012.02 – 65/05/5094, na zlecenie ZPE ZAPEL S.A., Warszawa 2006.
- Ranachowski Z., Metody Pomiaru i Analiza Sygnału Emisji Akustycznej, Prace IPPT, 1/1997, Wyd. Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, 1997, Rozdz. 1, 4.
- Rejmund F., Metody Akustyczne – Badania Dynamiki Wybranych Procesów Fizykochemicznych w Ośrodkach Materialnych, Prace IPPT, 6/1999, Wyd. Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, 1999, Rozdz. 2.
- Rejmund F., Ranachowski P., Experimental methods of determination of short and long-term mechanical strength of ceramic insulators, Engng. Trans., 46, 1, 1998, 131-139.
- Rejmund F., Ranachowski P., Bertrand J., Gładki A., Zienkiewicz B., Strukturalne i ultradźwiękowe badania izolatora wsporczo-osłonowego, stosowanego w połączeniu „V” wyłącznika 400 kV typu DLF 420nc4 w SE Miłosna, Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN, Nr ZS/HS/1759/2007, na zlecenie Polskich Sieci Elektroenergetycznych – Centrum Sp. z o.o. w Warszawie, Warszawa 2007.

- Rejmund F., Ranachowski P., Gładki A., Pawłowska J., Zienkiewicz B., Badania mikroskopowe oraz ultradźwiękowe elementów izolatora typu LWP 6-30, Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN, Nr EWN/28/E/05, na zlecenie Instytutu Energetyki w Warszawie, Warszawa 2005.
- Rejmund F., Ranachowski P., Gładki A., Zienkiewicz B., Pomiary i badania diagnostyczne izolatorów na napięcie 110 kV w stacjach energetycznych 110/6 kV w O/ZG Lubin KGHM Polska Miedź S.A., Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN Nr W-5/I-7/294/2004, na zlecenie Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Warszawa 2004.
- Rejmund F., Ranachowski P., Zienkiewicz B., Ekspertyza dotycząca jednorodności struktury różnych typów izolatorów wsporczych przedstawionych do badania na stacjach 110/6 kV ZG Rudna KGHM Polska Miedź S.A., Ekspertyza Inst. Podst. Probl. Techniki PAN Nr TM/ME/107/5000/2001, na zlecenie Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Warszawa 2001.
- Richerson D.W., *Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Design*, Third Edition, Taylor and Francis, Boca Raton London New York 2006, Rozdz. 19.
- Rios P.R., Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions due to a mobility advantage, *Scripta Materialia*, 38, 9, 1998, 1359-1364.
- Ryll-Nardzewska H.E., Ranachowski J., Ultradźwiękowe badania właściwości sprężystych tworzyw ceramicznych, w: *Elektroceramika własności i badania - Wybrane metody badań*, Praca zbiorowa pod red. Ranachowski J., tom. 2, PWN, Warszawa - Poznań 1982, 35-48.
- Sane S.C., Cook R.L., Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34 (5), 1951, 145-151.
- Schulle W. Stand und Perspektive der Silikatischen Isolationskeramik für die Hochspannungsanwendung, *Silikattechnik*, 40, 11, 1989, 364-369.
- Schüller K.H., Reactions between Mullite and Glassy Phase in Porcelains, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 1964, 102-117.
- Schüller K.H., *Ceramic Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg/Breisgan, 1979.
- Schüller K.H., Gefügeuntersuchungen an Tonerdeporzellanen, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 47, 10, 1970, 614-620.
- Schüller K.H., *Process Mineralogy of Ceramic Materials*, Ch. 1, ed. by Baumgart W., Enke F., Stuttgart, Germany, 1984.
- Schüpp P., Gion L., Influence des conditions atmospheriques sur les variations de temperature des isolateurs, *Revue Générale de l'Electricité*, 60, 6, 1951.

- Seufert W., Die Entwicklung höherer Eigenschaftswerte von RIG-Elektroporzellan im Rahmen der Normtafel DIN 40685. Mitteilungen der Rosenthal-Isolatoren – GmbH Selb/Bayern, 29, 1962.
- Sjöborg K.A., Failure of switchgear insulators after long service, Vattenfall Swedish State Power Board, Research Development and Demonstration, Laboratory Report, 34, 1986.
- 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.
- Stoch L., Minerality ilaste. Wyd. Geolog., Warszawa 1974, Rozdz. I, II, III.
- Szibor H., Hennicke W., Zum Zusammenhang von Gefügedaten und Mechanischen Eigenschaften von Porzellanwerkstoffen Teil I, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 58, 4/5, 1981, 263-269.
- Szymański A., Geochemia procesu formowania się struktury skaleniowej ceramiki glinokrzemianowej, Archiwum Mineralogiczne, XLII, 2, 1987, 137-176.
- Szymański A., Mineralogia techniczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, Rozdz. 1, 2.
- Szymański J.M., Niektóre problemy konserwacji wyrobów ceramicznych w świetle ich właściwości fizycznych, Muzealnictwo, Poznań 1976, Rozdz. 1.
- Śliwiński A., Ultradźwięki i ich zastosowania, Wydanie drugie zmienione, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001. Rozdz. 2, 4, 6.
- Święcki Z., Polesiński Z., Rećko W.N., Niszczenie mechaniczne materiałów kruchych, cz. I, II, III, Szkło i Ceramika, 4/94, 5/94, 1/95, 1994-1995.
- Tomizaki M. F., Sugiyama T., Study on high silica porcelain bodies (effects of siliceous stone grain size), Interceram., 44(4), 1995, 223-228.
- Wade A.P., Soulsbury K.A., Chow P.Y.T., Brock I.H., Strategies for Characterization of Chemical Acoustic Emission Signals Near the Conventional Detection Limit, Anal. Chem. Acta, 246, 1991, 23-28.
- Wańkowicz J., Przeskok zabrudzeniowy Wybrane zagadnienia eksploatacyjne i materiałowo-konstrukcyjne izolatorów elektroenergetycznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- Wańkowicz J., Bielecki J., Elektroenergetyczny hybrydowy izolator liniowy – technologia i właściwości, Mat. VIII Symposium Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 01, Wyd. Zakład Elektroenergetyki AGH, Zakopane 2001, 165-171.

- Wańkowicz J., Bielecki J., Koncepcja konstrukcji izolatora hybrydowego do sieci średniego napięcia, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektro technologii Polit. Wrocławskiej* nr 36, Seria: Konferencje nr 11, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2000, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 2000, 77-85.
- Warshaw S.I., Seider R., Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 1967, 337-343.
- Wehr J., Ultradźwiękowe metody badań tworzyw ceramicznych, w: *Elektroceramika własności i badania - Wybrane metody badań*, Praca zbiorowa pod red. Rana-chowski J., tom. 2, PWN, Warszawa - Poznań 1982, 5-22.
- Weibull W., A statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mechanics*, 18, 1951, 293-297.
- Weibull W., A statistical theory of strength of materials, *Ingvetenskaps Handl.*, 151, 1939.
- Weyl D., Ueber den Einfluss innerer Spannungen auf das Gefuege und die Mechanische Festigkeit des Porzellans, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 36, 10, 1961, 319-324.
- Wiedmann T., Beitrag zur Erfassung des Festigkeisträger im Porzellan, *Sprechsaal*, 92, 1959.
- Winterling A., Nochmals zur Frage der Gefügespannungen als Ursache der Festigkeitssteigerung von Porzellan, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 38, 1, 1961, 27-33.
- Władimirskij L.L., Badania i dobór izolatorów do linii przesyłowych wysokiego napięcia przemiennego i stałego narażonych na wpływ zabrudzeń, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektro technologii Polit. Wrocławskiej* nr 36, Seria: Konferencje nr 11, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Napowietrzna Izolacja Wysokonapięciowa w Elektroenergetyce – NIWE 2000, Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 2000, 23-26.
- Wujec P., Wpływ uszkodzeń izolacji na awaryjność linii 110 kV, *Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje*, *Mat. XI Sympozjum Problemy Eksploatacji Układów Izolacyjnych Wysokiego Napięcia EUI 2007*, R. 5, 3, 2007, Dodatek A, A7-A9.
- Yokobori T., Yoshida M., Kinetic theory approach to fatigue crack propagation in terms of dislocation dynamics, *International Journal of Fracture*, 10, 4, 1974, 467-470.
- Zöllner A., Zur Frage der Chemischem und Physikalischen Natur der Porzellans, *Sprechsaal*, 41, 1908, 471-473.

