

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100137829

DOROTA NOWAK-WOŹNY



Rola defektów sieciowych
oraz zmian zachodzących
na poziomie mikrostruktury
w kształtowaniu
właściwości mechanicznych
i elektrycznych
materiałów
monokrystalicznych,
polikrystalicznych
i ceramicznych

Dorota Nowak-Woźny

**Rola defektów sieciowych oraz zmian zachodzących
na poziomie mikrostruktury w kształtowaniu
właściwości mechanicznych i elektrycznych
materiałów monokrystalicznych, polikrystalicznych
i ceramicznych**



**Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2007**

Recenzenci
Marian CISZEK
Józef KĘDZIA

Opracowanie redakcyjne
Alina KACZAK

Projekt okładki
Zofia i Dariusz GODLEWSCY

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-303-2

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 56/2007.

Spis treści

Wykaz oznaczeń	4
1. Wstęp	7
2. Defekty w ciałach stałych	11
3. Rola defektów sieciowych w procesach starzeniowych wybranych materiałów	25
3.1. Mechanizm procesów starzeniowych	25
3.2. Procesy starzeniowe w ciałach monokrystalicznych na przykładzie monokryształu NaCl	27
3.3. Procesy starzeniowe w ciałach szklistych na przykładzie szkła sodowego	33
3.4. Procesy starzeniowe w ciałach amorficznych na przykładzie żywicy epoksydowej	39
3.5. Podsumowanie	43
4. Zmiany rezystywności stopów metali wywołane defektami sieciowymi i zmianami mikrostruktury na przykładzie stopu E–Al–Mg–Si	47
4.1. Struktura metali	47
4.2. Korelacja procesu deformacji plastycznej stopu E–Al–Mg–Si ze zmianami rezystywności	49
4.3. Mikrostruktura stopu Al–Mg–Si	59
4.4. Pomiarzy niskotemperaturowe	68
4.5. Korelacja efektu starzenia ze zmianami rezystywności w roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego	73
4.6. Korelacja efektu starzenia ze zmianami rezystywności w roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego dla próbek wstępnie zdeformowanych	78
4.7. Podsumowanie	81
5. Wpływ defektów oraz zmian mikrostruktury na właściwości mechaniczne i elektryczne materiałów ceramicznych, na przykładzie ceramiki steatytowej i warystorowej	85
5.1. Wprowadzenie	85
5.2. Wpływ zmian mikrostruktury na zmiany właściwości mechanicznych ceramiki na przykładzie ceramiki steatytowej	88
5.3. Struktura ceramiki warystorowej opartej na tlenku cynku modyfikowanym tlenkiem bizmutu	100
5.4. Struktura tlenku bizmutu jako podstawowego modyfikatora tlenku cynku	111
5.5. Wpływ domieszki tlenku metalu na formę krystaliczną tlenku bizmutu	114
5.6. Elektryczny model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu	116
5.7. Wpływ domieszek modyfikujących przewodnictwo jonowe tlenku bizmutu na właściwości elektryczne ceramiki warystorowej	126
5.8. Podsumowanie	146
6. Rola defektów struktury w ciałach monokrystalicznych, polikrystalicznych i ceramicznych – podsumowanie	149
7. Wnioski końcowe	155
8. Podsumowanie	159
Literatura	161

Wykaz oznaczeń

AR	próbka nie poddana żadnej wstępnej obróbce
a_V	stała: udział wakansów w procesie umocnienia
a_d	stała: udział dyslokacji w procesie umocnienia
b	wektor Burgersa
C_p	długość pęknięcia
C	pojemność elektryczna
CPE	elektryczny element stałofazowy
c	stężenie domieszki
c_{1V}	stężenie dipoli domieszka-wakans
D_d	współczynnik dyfuzji
D^μ	pochodna ułamkowa
d	średnica próbki
E_δ	energia oddziaływań sprężystych
F	siła
\mathcal{F}	transformata Fouriera
F_T	napięcie liniowe dyslokacji
F_0	siła zaczepienia (piningu) dla czystego materiału
F_p	siła zaczepienia (piningu) dla domieszkowanego materiału
f	frakcja objętościowa domieszki ($0 < f < 1$)
G	moduł sztywności
G_g	pierwsza pochodna rezystywności elektrycznej po stopniu deformacji plastycznej
HV	wysokie napięcie
I	intensywność refleksu dyfrakcyjnego
I_{hkl}	intensywność refleksu hkl
i	nateżenie prądu elektrycznego
j_s	strumień masy
j	jednostka urojona $j = \sqrt{-1}$
k_B	stała Boltzmanna
k	stała szybkości reakcji

L_d	długość linii dyslokacji
\mathcal{L}	transformata Laplace'a
L	indukcyjność
l	długość próbki
l_0	początkowa długość próbki
Me	atom metalu
Me_i^{2+}	podwójnie zjonizowany jon metalu w pozycji międzywęzłowej
m	wartościowość pierwiastka
N_0	liczba rogów odcisku indentora
$N(P)$	liczba zniszczonych rogów odcisku
N	gęstość powierzchniowa dyslokacji
n_v	stężenie wakansów
p	frakcja objętościowa utwardzonej żywicy
R	rezystancja
R_g	naprężenie mechaniczne zginające
r	promień cząstki wytrącenia obcej fazy
s	powierzchnia przekroju poprzecznego
T	temperatura w skali bezwzględnej
$T_{\text{CPE}}(j\omega)$	parametr elementu stałofazowego
t	czas
$U_{1/1}$	elektryczne napięcie jednostkowe
u	napięcie elektryczne
VH	twardość Viskersa
VH_0	twardość Viskersa dla czystego, niedomieszkowanego materiału
V_{Me}	wakans kationowy
$Z(\omega)$	impedancja
α	współczynnik nieliniowości charakterystyki I–V
$\underline{\alpha}$	odmiana fazy krystalograficznej
$\alpha(P)$	częstotliwość formowania pęknięć
β_{wz}	względna zmiana reorientacji płaszczyzny poślizgu dyslokacji wywołana reorientacją mikrokrystalitów
$\underline{\beta}$	odmiana fazy krystalograficznej
$\underline{\gamma}$	odmiana fazy krystalograficznej
δ	względna różnica odległości międzypłaszczyznowych
$\underline{\delta}$	odmiana fazy krystalograficznej
ε	stopień deformacji plastycznej
Θ	temperatura Debye'a
$\lambda_{1/2}$	szerokość połówkowa pasma absorpcyjnego
μ	parametr elektrycznego elementu stałofazowego
φ	kąt pochylenia próbki

χ	długość przekątnej indentora
ρ	rezystywność
ρ_E	rezystywność mierzona w kierunku prostopadłym do osi dyslokacji krawędziowej
ρ_s	rezystywność mierzona w kierunku prostopadłym do osi dyslokacji śrubowej
ρ_i	składowa rezystywności związana z oddziaływaniem elektron-fonon
σ_{F0}	granica sprężystości
σ_F	naprężenie mechaniczne
σ	przewodność elektryczna właściwa
$\Delta\sigma_F$	zmiana wartości granicy sprężystości
ω	częstość kołowa

1. Wstęp

Przedstawiana monografia zawiera wyniki i efekty ostatnich lat pracy nad korelacją między strukturą, składem, oddziaływaniem czynników zewnętrznych i właściwościami różnych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem ciał stałych o budowie krystalicznej. Na peryferiach zainteresowań znalazły się ciała amorficzne. Prezentowane tu zagadnienia leżą na pograniczu badań podstawowych i badań aplikacyjnych.

Podstawowym celem badań było poszukiwanie korelacji oraz relacji przyczynowo-skutkowych zjawisk zachodzących w skali mikroskopowej z efektami makroskopowymi, ze szczególnym uwzględnieniem defektów struktury. Jest to istotne zagadnienie w nauce, może bowiem prowadzić do lepszego zrozumienia i poznania obserwowanych zjawisk, a także może uprościć cykl badawczy oraz umożliwić przewidywanie zmian niektórych właściwości na podstawie obserwacji, istotnej w danym zagadnieniu, wielkości fizycznej.

Badania materiałowe są niezwykle ważne w wielu dziedzinach nauki i techniki. Istnieje wiele metod badawczych, takich jak: spektroskopia optyczna i analiza częstotliwościowa, testy mechaniczne, elektryczne, metoda dyfrakcji rentgenowskiej, metody mikroskopowe itd. Każda z nich niesie w sobie informacje o pewnej klasie zjawisk charakterystycznych dla badanego procesu lub materiału. Dlatego też najlepsze efekty uzyskuje się stosując jednocześnie kilka metod badawczych. Istota badań materiałowych polega na obserwacji procesów zachodzących w badanym materiale, a inicjowanych różnymi czynnikami. Badania te są bardzo istotne ze względu na postęp jaki się w ostatnich latach szybko dokonuje w zakresie nowych technologii i nowych materiałów.

Istnieje wiele dziedzin, w których materiały narażone są na skrajne warunki eksploatacyjne, np. w lotnictwie czy w energetyce jądrowej. Konieczność ciągłego, szybkiego i nieingerującego w podstawowe właściwości badanych materiałów monitorowania staje się więc niezbędna. Szczególnie ważne jest znalezienie powiązania pomiędzy cechami, które nas interesują ze względów na zastosowanie danego materiału, a badanymi właściwościami. Istotne jest znalezienie korelacji pomiędzy zmianami składu chemicznego, struktury krystalograficznej, mikrostruktury, defektami a badanymi cechami materiałowymi. Badania np. elektrycznej rezystywności czy magnetycznej przenikalności mogą, lecz nie muszą, okazać się wystarczające. Trudność

sprawia zwykle interpretacja wyników pod kątem poszczególnych zmian właściwości materiału, w przypadku gdy kilka procesów zachodzi jednocześnie. Istnieje wtedy problem z identyfikacją powiązania poszczególnych badanych wielkości ze zmianami materiałowymi.

Jeżeli jest znany proces, który odpowiada za zmianę interesujących nas właściwości, to możemy rozwiązać problem polegający na korelacji badanych wielkości ze zmianami chemicznymi i strukturalnymi zachodzącymi w badanym materiale. Istnieje jeszcze jednak wiele procesów i zjawisk zachodzących w materiałach pod wpływem różnych czynników, których istoty i mechanizmów do tej pory nie znamy. Dlatego uwaga wielu badaczy kieruje się w stronę badania tych procesów z zastosowaniem kombinacji różnych metod doświadczalnych. Należy podkreślić, że postęp w badaniach materiałowych zależy w bardzo dużym stopniu od postępu badań struktury, mikrostruktury i procesów degradacyjnych oraz starzeniowych.

Należy pamiętać, że każdy wniosek naukowy ma charakter statystyczny, czyli charakter decyzji podejmowanych w warunkach niepewności. Decyzja czy eksperyment jest wystarczający do potwierdzenia pewnej wiedzy zależy od badacza – od tego czy według niego wyniki są na tyle istotne, by można było orzec, że założony przez niego rozkład statystyczny jest prawdziwy. Należy zdawać sobie sprawę z tego, że poziom zrozumienia zagadnienia jest uwarunkowany historycznie, to znaczy zależy od praktyki samego badacza, a także od ogólnego stanu wiedzy o danym zagadnieniu. Zbyt liberalne podejście do poziomu ufności danego eksperymentu może doprowadzić do przyjęcia błędnych interpretacji, zbyt sceptyczne natomiast – do odrzucenia hipotez prawdziwych. Należy zdawać sobie sprawę z tego, że potwierdzenie hipotezy nie polega na ilościowej zgodności, lecz na interpretacji formuł matematycznych, która to interpretacja jest dopiero wyrazem racjonalnego postępowania człowieka.

Materiał zawarty w monografii zaprezentowano w sposób chronologiczny. Omówiono w niej istotne dla dalszych rozważań zagadnienia związane ze strukturą ciał krystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem defektów sieciowych. Przedstawiono procesy zachodzące w ciele stałym na poziomie struktury materiału, na przykładzie materiału monokrystalicznego, amorficznego, polikrystalicznego oraz ceramicznego spieku.

Rozważania procesów zachodzących w materiale monokrystalicznym są szczególnie istotne ze względu na stworzenie podbudowy teoretycznej do wyjaśnienia procesów i zjawisk zachodzących w polikryształach i ceramikach. Szczegółowo omówiono budowę, strukturę, defekty sieciowe oraz właściwości mechaniczne badanych materiałów. Na bazie badań prowadzonych nad ciałami monokrystalicznymi prowadzono rozważania procesów starzeniowych zachodzących w stopie aluminium. Szczególną uwagę poświęcono korelacji mikrostruktury, czynników mechanicznych i chemicznych, ze zmianami rezystywności elektrycznej wywołanymi tymi czynnikami.

Badano procesy i zjawiska obserwowane na poziomie struktury w materiałach ceramicznych, takich jak ceramika steatytowa, modyfikowany tlenek bizmutu oraz

ceramika warystorowa oparta na tlenku cynku. Korelowano zmiany właściwości elektrycznych (charakterystyki prądowo-napięciowe, współczynnik nieliniowości, procesy degradacyjne) z procesami zachodzącymi na poziomie mikrostruktury.

W prezentowanej pracy podkreślano podobieństwa zjawisk i procesów zachodzących w różnych materiałach: w materiałach monokrystalicznych, polikrystalicznych i ceramicznych spiekach.

Pokazano, że bez względu na różnorodność badanych materiałów, obserwowane procesy i zjawiska mają wspólny mianownik, którym są defekty. Gdyby nie istniały defekty sieciowe i strukturalne, nie mielibyśmy możliwości modyfikacji plastyczności i wytrzymałości materiałów monokrystalicznych i polikrystalicznych. Nie istniałoby zjawisko hartowania i umacniania ciał stałych. Nie obserwowano by właściwości nieliniowych warystorów tlenkowych ani też efektów fotochromowych szkieł optycznych. Przykładów takich, podkreślających znaczenie defektów występujących w ciałach stałych o budowie monokrystalicznej i polikrystalicznej, a także w ceramicznych spiekach, jest oczywiście znacznie więcej.

Prezentowane w pracy badania mają charakter interdyscyplinarny. Ich podstawowym celem było poszukiwanie wzajemnych powiązań pomiędzy strukturą czy też mikrostrukturą oraz składem chemicznym badanych materiałów, a przejawianymi przez nie właściwościami, takimi jak właściwości mechaniczne i elektryczne. Celem pracy było pokazanie także pewnych wspólnych elementów i „zachowań” materii nieożywionej. U podstaw wszystkich właściwości ciał stałych znajdują się oddziaływania na poziomie elektronów i dziur, atomów lub jonów oraz wakansów, aglomeratów i precypitatów, dyslokacji, czy też granic ziaren i granic międzyfazowych. Koncepcja budowy kryształów oparta na idealnej sieci przestrzennej nie wyjaśnia właściwości tych materiałów.

Współczesna nauka poszukuje uogólnień i analogii w różnych dziedzinach, dlatego też coraz wyraźniej zarysowuje się tendencja do łączenia w jedną całość zagadnień czasami na pozór dość odległych.

Zrodził się więc pomysł połączenia w jedną nierozzerwalną całość badań nad takimi materiałami, jak kryształy, szkło, ceramika i metale.

Monografia jest podsumowaniem prac badawczych prowadzonych w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, we Wrocławskim Oddziale Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego Instytutu Elektrotechniki oraz w Instytucie Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej.

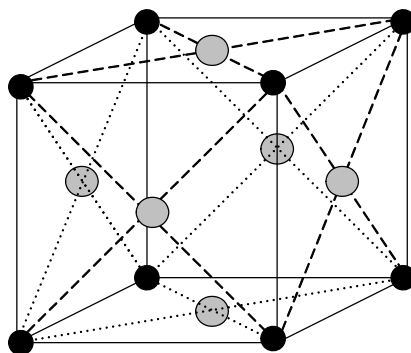
Doświadczenie naukowe nabyte pod opieką profesora Józefa Zbigniewa Damma i profesor Marii Suszyńskiej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz podczas współpracy z profesorem Bolesławem Mazurkiem i doktorem habilitowanym Witoldem Mielcarkiem we wrocławskim oddziale Instytutu Elektrotechniki, a także dyskusje prowadzone z profesorem Zbigniewem Gnutkiem z Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, przyczyniły się

do powstania koncepcji połączenia omawianych zagadnień w jedną spójną całość, za pomocą defektów struktury i mikrostruktury. Wnikliwe recenzje profesora Józefa Kędzi z Instytutu Elektroenergetyki Politechniki Opolskiej oraz doktora habilitowanego Mariana Ciszka z Instytutu Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN, w znacznym stopniu wpłynęły na obecny kształt prezentowanej monografii.

2. Defekty w ciałach stałych

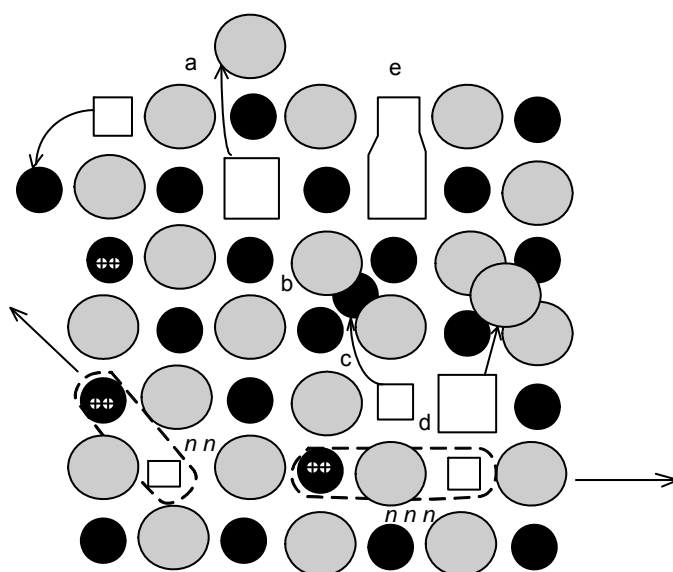
Stop metalu jest materiałem polikrystalicznym o strukturze dużo trudniejszej do jednoznacznego opisu niż monokryształy. Materiały ceramiczne są jeszcze bardziej skomplikowane jeśli chodzi o strukturę – są spiekami różnych struktur, niejednokrotnie połączonymi amorficznym lepiszczem. Każda rzeczywista struktura charakteryzuje się występowaniem niedoskonałości zwanych defektami struktury lub defektami sieciowymi. Rozróżnia się defekty termodynamicznie nieodwracalne, których stężenie nie zależy od temperatury i ciśnienia, oraz defekty termodynamicznie odwracalne, o stężeniu związanym z temperaturą i ciśnieniem otaczającej atmosfery pewną zależnością termodynamiczną. Do defektów termodynamicznie nieodwracalnych należą dyslokacje, granice ziaren, do defektów termodynamicznie odwracalnych natomiast – przede wszystkim defekty punktowe w postaci wakansów atomów/ionów w pozycjach międzywęzłowych.

Idealna struktura krystaliczna charakteryzuje się uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Poszczególne atomy lub jony są ułożone w przestrzeni, tworząc, powtarzające się w trzech wymiarach elementy, zwane komórkami elementarnymi. Prosty przykład komórki elementarnej jest komórka chlorku sodowego – komórka regularna ściennie centrowana f.c.c. (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Komórka regularna ściennie centrowana [158]

W rzeczywistości, ta idealna struktura, charakteryzująca się symetrią translacyjną w trzech wymiarach, ulega zaburzeniu. Przyczyną tego zaburzenia są defekty sieciowe. Schematycznie defekty punktowe w strukturze typu NaCl przedstawiono na rysunku 2.2. Są to defekty Schottky'ego w obydwu podsieciach (a), aliowalentne jony domieszek substytucyjnych obydwu znaków (b), defekty Frenkla w obydwu podsieciach (c), dipole dwuwartościowa domieszka–luka kationowa w konfiguracji nn i nnn (d), pary luk zwane stowarzyszonym defektem Schottky'ego (e).



Rys. 2.2. Schematyczne przedstawienie defektów punktowych w strukturze krystalicznej na przykładzie struktury typu NaCl [140]

W kryształach jonowych, ze względu na zasadę zachowania ładunku elektrycznego, pojawienie się obcego jonu o wartościowości różnej od wartościowości jonu matrycy powoduje utworzenie wakuś o ładunku równoważącym ładunek jonu domieszki. W ten sposób wewnątrz matrycy tworzy się dipol elektryczny; domieszka–wakans.

Istnieją pewne związki, takie jak na przykład tlenek cynku ZnO, będące związkami niestechiometrycznymi. Odstępstwa od składu stechiometrycznego wynikają z obecności defektów punktowych w matrycy, objawiające się nadmiarem lub niedomiarem określonego składnika podsieci. W zależności od rodzaju związku może wystąpić nadmiar metalu, czyli składnika elektroujemnego, lub nadmiar utleniacza. Przykładem związku charakteryzującego się nadmiarem metalu jest tlenek cynku

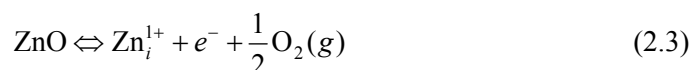
ZnO będący głównym składnikiem prezentowanej w pracy ceramiki warystorowej. W tlenku cynku obserwuje się nadmiar metalu zajmującego pozycje międzywęzłowe podczas całkowitego obsadzenia węzłów podsieci. Wzór stechiometryczny przyjmuje wtedy postać:



Przyczyną odstępstwa od stechiometryczności jest zmiana stanu równowagi termodynamicznej związku ściśle stechiometrycznego, zachodząca pod wpływem wzrostu temperatury. Tlenek cynku staje się termodynamicznie nietrwały i ulega częściowemu rozkładowi na metaliczny cynk (Zn) i gazowy tlen (O_2):



Atomy metalicznego cynku, tworzące się na powierzchni materiału, pod wpływem temperatury dyfundują w głąb materiału, tworząc defekty w postaci międzywęzłowego cynku. Może także zajść proces pojedynczej lub podwójnej jonizacji, której efektem jest kreacja quasi-swobodnych elektronów. Międzywęzłowy atom cynku tworzy centrum donorowe położone, w modelu pasmowym, blisko dna pasma przewodnictwa. Schematycznie proces ten przedstawiają równania:

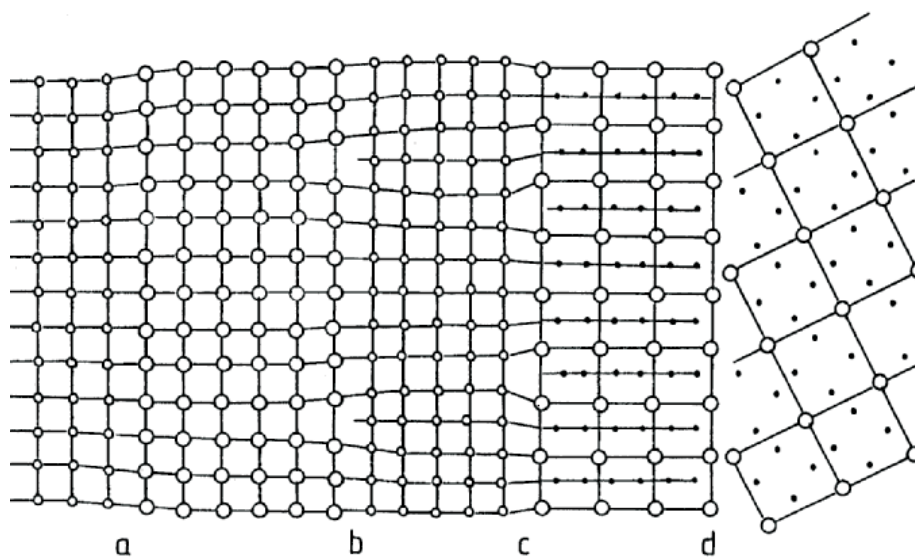


Należy podkreślić, że stężenie poszczególnych rodzajów defektów punktowych zależy nie tylko od parametrów termodynamicznych układu, ale także od stężenia i rodzaju domieszki obcych atomów/jonów. Wpływ ten jest na tyle duży, że może prowadzić do inwersji typu zdefektowania. Domieszka obcych atomów/jonów może mieć istotny wpływ na właściwości materiału.

Kryształ z defektami punktowymi można traktować jako roztwór stały w matrycy związku podstawowego. Mimo że stężenie defektów punktowych jest niewielkie, to właśnie ich obecność decyduje o wielu właściwościach materiału. Schematycznie reakcję powstawania defektu, na przykład Frenkla, w związku stechiometrycznym – w matrycy o wzorze $\text{Me}^{2+}\text{X}^{2-}$, można przedstawić następująco:



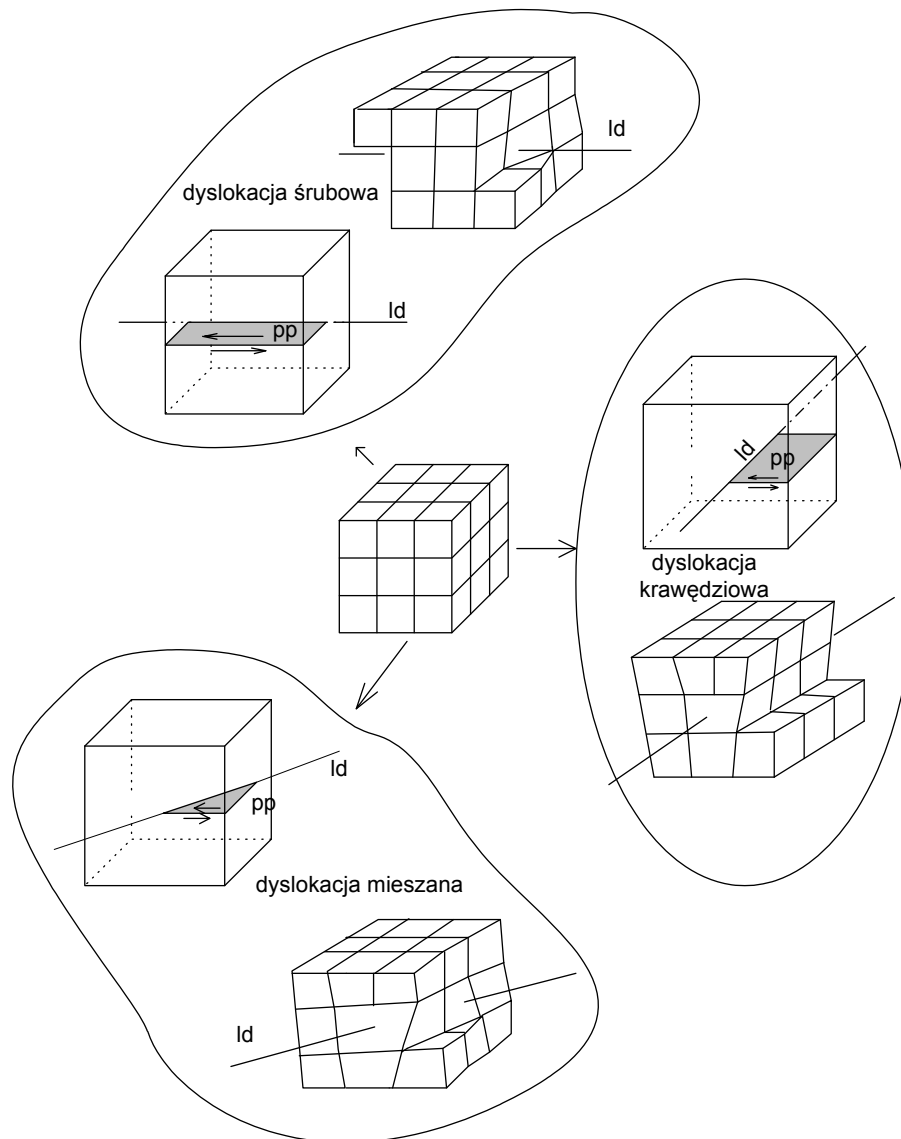
Defekty punktowe w postaci domieszek obcych atomów lub jonów mogą występować w matrycy w postaci roztworu stałego, czyli atomów lub jonów w pozycjach substytucyjnych lub międzywęzłowych, jednorodnie rozmieszczonych. Podczas procesu starzenia, czyli poddawania materiału działaniu czynników zewnętrznych w określonym czasie – na przykład proces izotermicznego czy izochronalnego wygrzewania – na skutek procesu dyfuzji domieszka zaczyna tworzyć skupiska zwane aglomeratami [36, 40, 45, 46, 130, 131, 137, 182]. Aglomeraty te, rosnąc na skutek dyfuzji objętościowej, powierzchniowej czy też procesu dojrzewania Ostwalda, zaczynają tworzyć zarodki obcej fazy. Z tych zarodków powstają wytrącenia obcej fazy mające swoją własną, koherentną lub niekoherentną z matrycą, strukturę krystalograficzną zwaną precypitacjami. Aglomeraty, zarodki obcej fazy oraz precypitaty są defektami trójwymiarowymi odgrywającymi znaczną rolę w procesie umocnienia stopów metali. W zależności od tego, jaka jest struktura precypitatów, granica fazowa może być koherentna (rys. 2.3a), półkoherentna (rys. 2.3b, c) lub niekoherentna (rys. 2.3d).



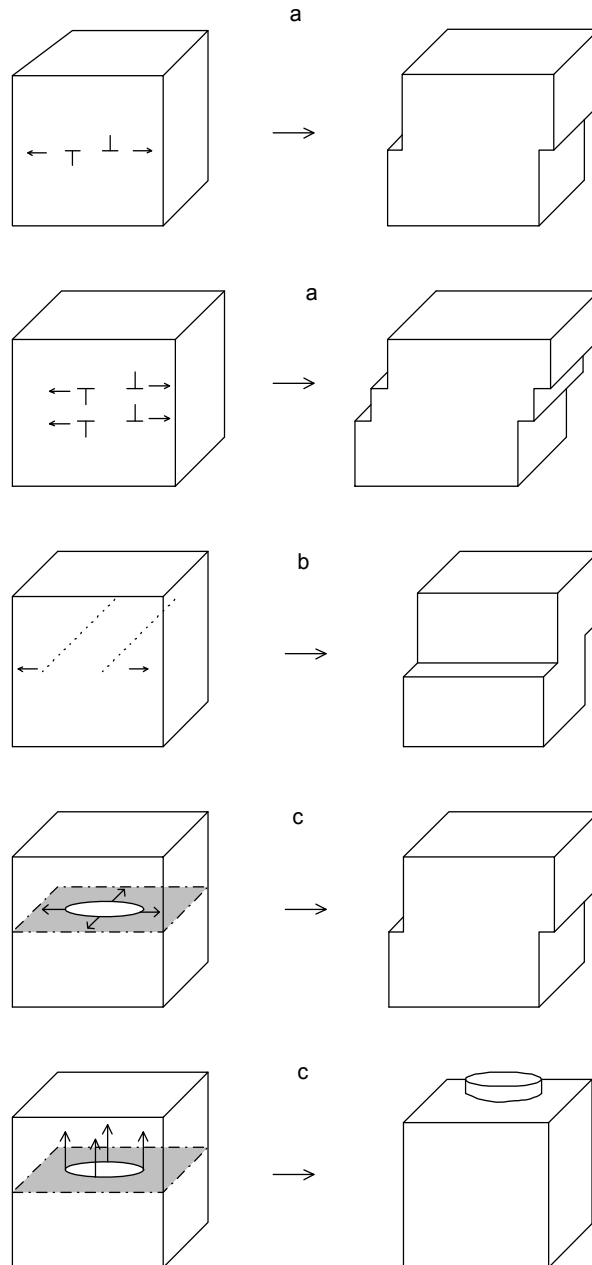
Rys. 2.3. Rodzaje granic fazowych: (a) koherentna, (b, c) półkoherentna, (d) niekoherentna [140]

Stopień koherencji pomiędzy matrycą a precypitatem ma bardzo istotne znaczenie w procesie umocnienia stopów metali. Zjawisko umocnienia wiąże się z oddziaływaniem wzajemnym defektów trójwymiarowych (umocnienie precypitacyjne) i jednowymiarowych (umocnienie domieszkowe – efekt Cottrella) z defektami dwuwymiarowymi, zwanymi dyslokacjami.

Schematycznie tworzenie się dyslokacji w materiale krystalicznym, pokazano na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Schematyczne przedstawienie powstawania dyslokacji krawędziowej, śrubowej i mieszanej (ld – linia dyslokacji, pp – płaszczyzna poślizgu)

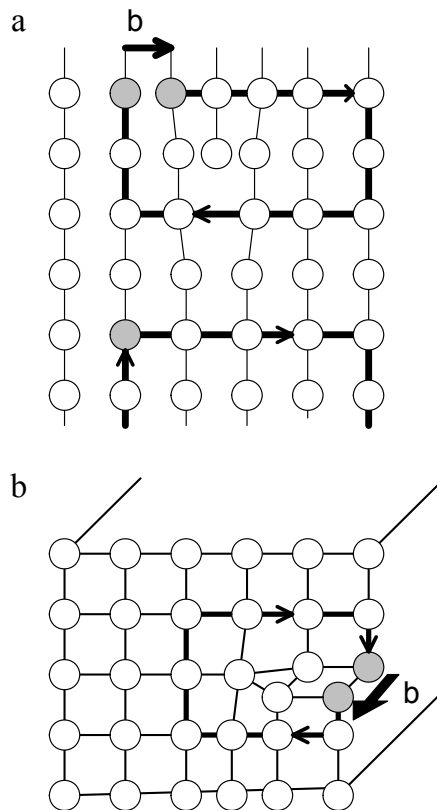


Rys. 2.5. Efekt ruchu dyslokacji krawędziowej (a), śrubowej (b) i krawędziowej pętli dyslokacyjnej (c) [140]

Dyslokacja krawędziowa powstaje przez wprowadzenie do kryształu dodatkowej półpłaszczyzny. Interesujące jest zagadnienie ruchu dyslokacji w matrycy. Przemieszczanie się dyslokacji odbywa się przez poślizg w płaszczyźnie poślizgu. Efekt przemieszczania się dyslokacji krawędziowej i śrubowej oraz dyslokacyjnej pętli pokazano na rysunku 2.5.

Istotną wielkością charakteryzującą dyslokacje jest wektor Burgersa. Wektor Burgersa jest wektorem zamykającym kontur Burgersa wokół dyslokacji (rys. 2.6).

Znając pojęcie dyslokacji, można właściwie zrozumieć i ocenić ich rolę w materiałach krystalicznych. Wokół linii dyslokacji istnieje pole naprężeń ściskających powyżej płaszczyzny poślizgu i rozciągających poniżej. Dlatego dyslokacja staje się miejscem szczególnie dogodnym do gromadzenia się w jej otoczeniu defektów w postaci domieszek, atomów lub jonów międzywęzłowych oraz wakansów.



Rys. 2.6. Kontur Burgersa i wektor Burgersa wokół dyslokacji krawędziowej (a) i śrubowej (b)

W ten sposób wokół linii dyslokacji tworzy się chmura Cottrella „trzymająca” dyslokacje w danym położeniu. Stężenie defektów w pobliżu linii dyslokacji zależy od stężenia defektów w matrycy c_0 , energii oddziaływania defektu z dyslokacją E oraz temperatury T :

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Granica sprężystości, czyli takie naprężenie zewnętrzne, które wywołuje ruch dyslokacji na dużą skalę, ulega zwiększeniu, i to tym większemu, im większe jest stężenie domieszki w matrycy. Dla oddziaływań pomiędzy dyslokacjami a domieszkami leżącymi w bezpośrednim sąsiedztwie płaszczyzny poślizgu, związanych głównie z efektem rozmiarowym, przyrost granicy sprężystości jest, zgodnie z modelem Fleishera [33, 34], zależny od pierwiastka kwadratowego stężenia domieszki (c):

$$\Delta\sigma \propto \sqrt{c} \quad (2.7)$$

Zakładając ciągły rozkład sił działających na cząstkę, zgodnie z modelem Labuscha [75, 76], wzrost wartości granicy sprężystości zależy od stężenia domieszki w potęgę $2/3$:

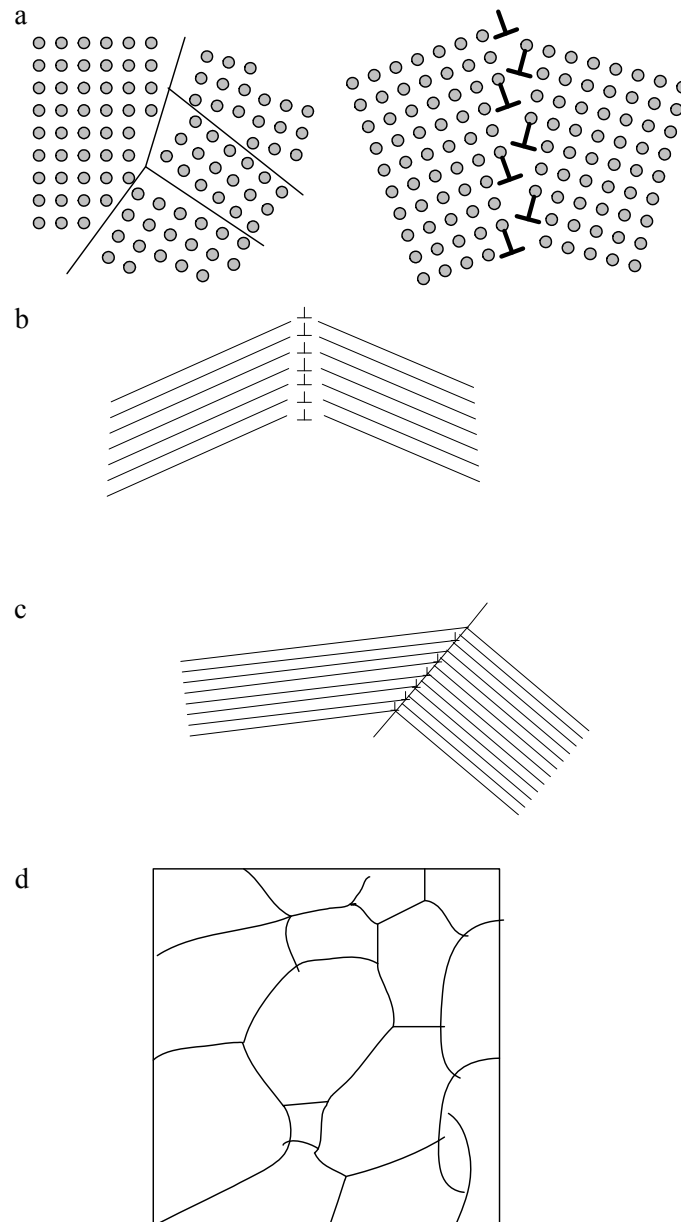
$$\Delta\sigma \propto c^{2/3} \quad (2.8)$$

Obecność domieszki powoduje zwiększenie wartości granicy sprężystości, co jest spowodowane zamocowywaniem dyslokacji z siłą F zależną od wartości wektora Burgersa b oraz długości linii dyslokacji L_d :

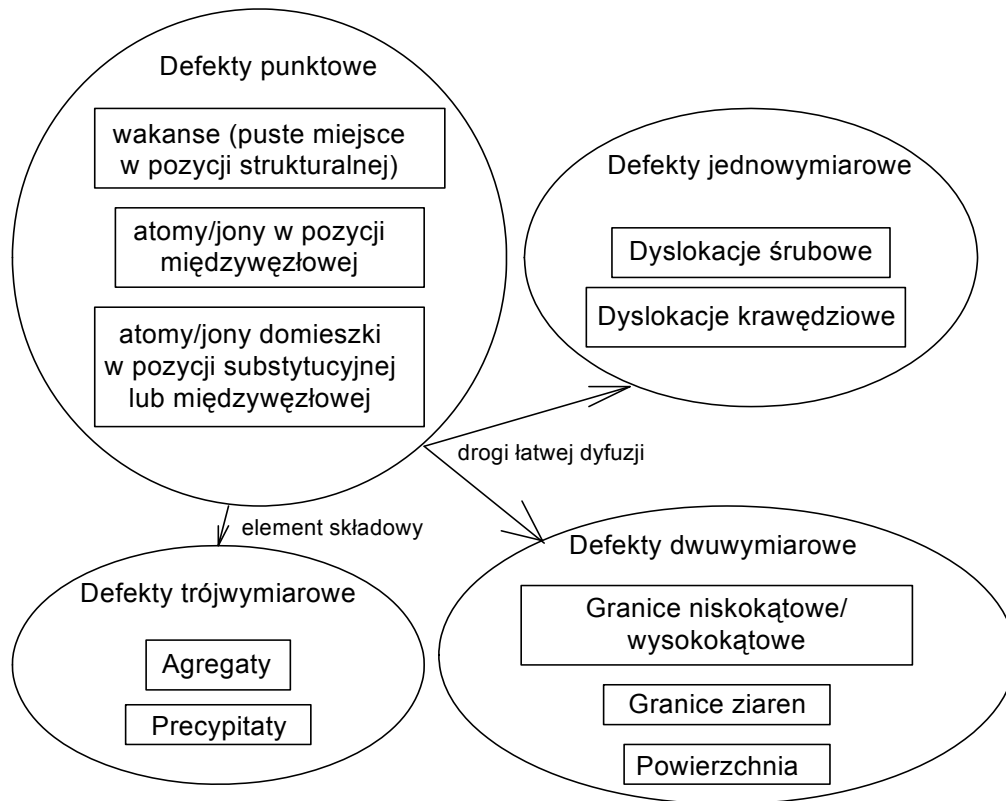
$$\Delta F \propto \Delta\sigma b L_d \quad (2.9)$$

Linia dyslokacji jest także drogą łatwej dyfuzji. Ze względu na istnienie wokół linii dyslokacji pola naprężeń, staje się ona miejscem szczególnie dogodnym do zarodkowania cząstek obcej fazy – precipitatów.

Podsumowując ten krótki wstęp na temat defektów występujących w ciałach krystalicznych, można stwierdzić, że istotnym zagadnieniem podczas badania właściwości mechanicznych czy elektrycznych ciał stałych jest wzajemne oddziaływanie defektów. Dyslokacja praktycznie nigdy nie występuje samodzielnie. Wokół linii dyslokacji, ze względu na istniejące tam pole naprężeń oraz ze względu na zasadę minimum energetycznego, zawsze gromadzą się inne defekty, takie jak pojedyncze atomy lub jony tworzące chmurę Cottrella, czy też precipitaty oraz wakanse, których aglomeraty tworzą „puste miejsca” w matrycy.



Rys. 2.7. Granice ziaren: (a) tworzenie symetrycznej granicy skośnej
(b) symetryczna granica skośna dająca pole naprężeń dalekiego zasięgu,
(c) niesymetryczna granica skośna dająca pole naprężeń dalekiego zasięgu
(d) schematyczne przedstawienie granic ziaren [157, 204]



Rys. 2.8. Schematyczne przedstawienie defektów struktury ciał krystalicznych

Istotnym zagadnieniem wiążącym się z dyslokacjami są granice ziaren i granice fazowe. Interesujące są granice między wzajemnie zorientowanymi kryształami różnego rodzaju, lecz o podobnej strukturze. Dzieje się tak, w przypadku gdy w wyniku wytrącania domieszki z przesyconego roztworu stałego rosną w matrycy ziarna obcej fazy. Zachowana jest wtedy ciągłość płaszczyzn sieciowych dla różnej odległości międzypłaszczyznowej. Energia odkształceń sprężystych E_δ na granicy ziaren zależy od względnej różnicy odległości międzypłaszczyznowych δ w sposób następujący:

$$E_\delta \propto \delta^2 \quad (2.10)$$

Ze względu na zasadę minimum energetycznego układu jako całości, energia odkształceń sprężystych jest redukowana przez tworzenie dyslokacji. Im większy stopień niedopasowania struktur, tym większa liczba dyslokacji tworzy się na granicy faz. W razie dużego niedopasowania struktur, granice rozdziału mają bardzo silnie zniekształconą strukturę tworząc, w przypadku skrajnym, strukturę bezpostaciową z atomami/ionami w pozycjach pośrednich. Zaburzona struktura granic staje się „siłą napędową” dyfuzji domieszek i innych defektów z wnętrza kryształu.

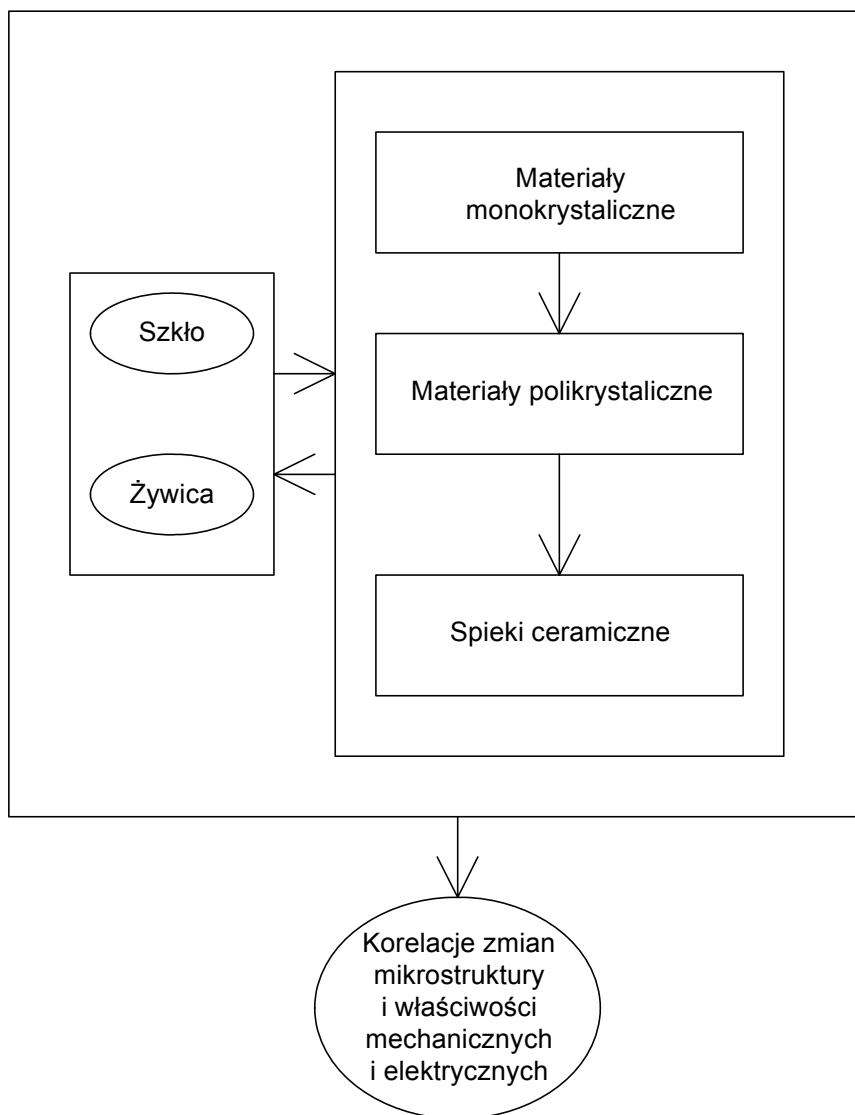
W materiale polikrystalicznym często występują granice niskokątowe. Powstają one przez połączenie, wzdłuż wspólnej płaszczyzny, dwóch monokryształów niewiele różniących się orientacjami. W ten sposób tworzy się granica będąca płaską siecią dyslokacji. Rodzaje granic niskokątowych pokazano na rysunku 2.7.

We wszystkich ciałach stałych, a zwłaszcza w tych o strukturze krystalicznej, nie obserwuje się idealnej struktury pozbawionej defektów. To właśnie obecność wspomnianych wcześniej defektów struktury jest przyczyną istnienia pewnych niezwykle właściwości materiałów, takich jak na przykład zmiana barwy pod wpływem promieniowania, plastyczność o kilka rzędów większa niż obliczona, właściwości nieliniowe zależności prądowo-napięciowej, wzrost lub zmniejszenie wytrzymałości pod wpływem wygrzewania.

Na rysunku 2.8 przedstawiono w sposób schematyczny defekty występujące w ciałach stałych oraz ich wzajemne powiązania.

Przedmiotem prowadzonych badań były zarówno monokryształy, jak i polikryształy i ceramika. Na marginesie zainteresowań znalazły się też szkło i żywica, nad którymi prowadzone prace pozwoliły na bardziej całościowe spojrzenie na zagadnienie korelacji struktury z właściwościami mechanicznymi czy też elektrycznymi. Przedmiot prowadzonych badań pokazano schematycznie na rysunku 2.9.

Omówione, w bieżącym rozdziale, zagadnienie defektów występujących w kryształach jest oczywiście nieco idealistycznym ich obrazem. W rzeczywistości bowiem defekty punktowe, liniowe, powierzchniowe i objętościowe nie dają się od siebie odseparować. Domieszki obcych atomów/ionów czy też wakanse, ze względu na proces równowagi termodynamicznej, chętnie lokują się w pobliżu linii dyslokacji, szukając w tej pozycji minimum energetycznego. Podobnie jest z defektami powierzchniowymi i objętościowymi, które stają się miejscami szczególnie korzystnymi pod względem energetycznym dla innych defektów. Granice międzyfazowe i granice ziaren można traktować jako miejsca spiętrzania się dyslokacji. W rzeczywistych materiałach mamy więc do czynienia ze współistnieniem różnych defektów. W przypadku badania właściwości mechanicznych, defektami najbardziej istotnymi są precipitaty oraz dyslokacje.

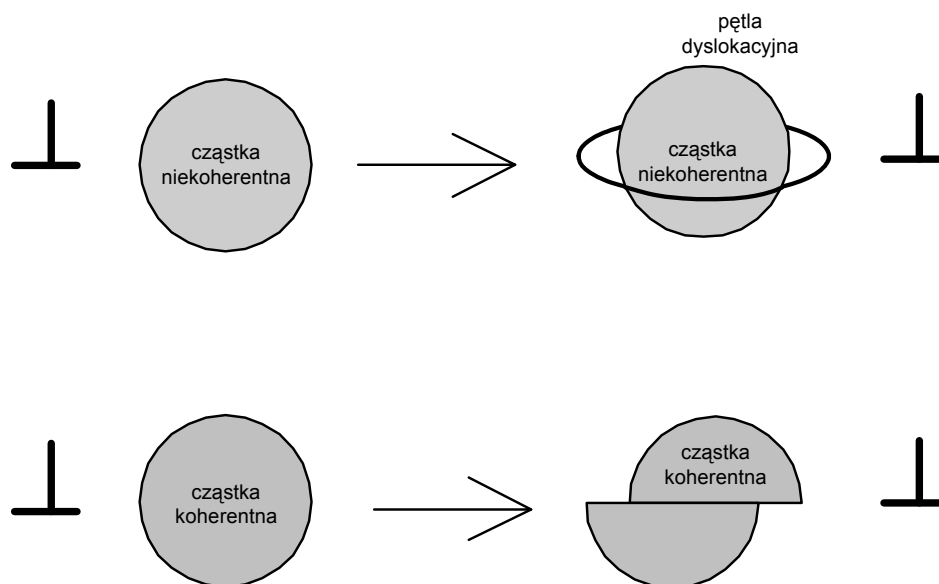


Rys. 2.9. Schematyczne przedstawienie przedmiotu badań

Granica sprężystości i mikrotwardość są podstawowymi parametrami mechanicznymi charakteryzującymi dany materiał. Szczególnie granica sprężystości, czyli taka wartość przyłożonego naprężenia, po przekroczeniu której następuje ruch dyslokacji na wielką skalę. Wartość granicy sprężystości możemy modyfikować w znacznych granicach. Modyfikacji takich możemy dokonać przez domieszkowanie, obróbkę mechaniczną lub termiczną, a w rzeczywistości przez manipulowanie defektami. Defekty

wprowadzone w postaci dwuwartościowej domieszki wapnia, europu czy niklu, ulegając w procesie dochodzenia do stanu równowagi termodynamicznej w danych warunkach procesowi agregacji, precypitacji, lokowania się w pobliżu linii dyslokacji, powodują znaczne zaburzenie ruchu dyslokacji. W zależności od stanu domieszki, czyli mówiąc krótko, w zależności od rodzaju defektów, które ta domieszka utworzyła lub współtworzyła, granica sprężystości może ulec zarówno zmniejszeniu, jak i powiększeniu. W zależności od tego czy domieszka tworzy roztwór stały, czy ulega procesowi agregacji oraz czy wytrąciła się obca faza, i jaka faza w stosunku do matrycy się wytrąciła, możemy otrzymać materiał miękki i plastyczny lub twardy i kruchy. Jak to się dzieje, schematycznie ilustruje rysunek 2.10.

Istnieją dwa podstawowe modele umocnienia precypitacyjnego, a mianowicie model „cuttingu” (przecinania) oraz model Orowana [143]. W przypadku oddziaływania dyslokacji z cząstkami wytrąceń obcej fazy otoczonymi granicami koherentnymi lub półkoherentnymi – opisywanego modelem „cuttingu” – oddziaływanie to prowadzi zawsze do zwiększenia granicy sprężystości. Oddziaływanie natomiast z cząstkami niekoherentnymi może prowadzić zarówno do zwiększenia granicy sprężystości, jak i do jej zmniejszenia. Efekt ten zaobserwowano w kryształach NaCl domieszkowanych dwuwartościowymi jonami niklu i europu [142, 143, 187–189]. Małe, niekoherentne cząstki, otoczone granicami półkoherentnymi, traktowane są przez poruszającą się dyslokację jako obiekty koherentne. Duże cząstki niekoherentne zawsze otoczone są granicami niekoherentnymi. W miarę wzrostu cząstek, granica sprężystości ulega zmniejszeniu.



Rys. 2.10. Graficzne przedstawienie modelu umocnienia precypitacyjnego

W przypadku mechanizmu przecinania opór ruchu dyslokacji jest uwarunkowany maksymalną siłą zaczepienia F_p , a wzrost naprężenia ścinania, wynikający z obecności cząstek koherentnych, wyraża się zależnością:

$$\Delta\sigma = \left(\frac{F_p}{2F_T}\right)^{1/2} \left(\frac{f}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{F_p}{br}\right) \quad (2.11)$$

gdzie f jest frakcją objętościową domieszki, r jest promieniem cząstki wytrącenia, F_T jest napięciem liniowym dyslokacji zależnym od wektora Burgersa b i modułu ścinania G :

$$T_l = \frac{Gb^2}{2} \quad (2.12)$$

W przypadku mechanizmu zawijania, dyslokacja nie wnika do wnętrza cząstki, a o oporze jej ruchu decyduje napięcie liniowe dyslokacji F_T :

$$\Delta\sigma = \left(\frac{F_0}{b^2}\right)^{1/2} \left(\frac{f}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{F_0}{2F_T}\right)^{1/2} \left(\frac{r}{b}\right)^{1/2} \quad (2.13)$$

gdzie:

$$F_p = F_{p0}(r/b). \quad (2.14)$$

Na podstawie przedstawionych modeli można wnioskować, że obecność cząstek wytrącenia obcej fazy wpływa zarówno na zwiększenie granicy sprężystości, jak i jej zmniejszenie w miarę wzrostu cząstek fazy obcej.

3. Rola defektów sieciowych w procesach starzeniowych wybranych materiałów

3.1. Mechanizm procesów starzeniowych

Procesy starzeniowe są procesami zachodzącymi zawsze i wszędzie. Są one nieuchronnie wpisane w każdą egzystencję, także materii nieożywionej. Wszelkie zmiany właściwości lub zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem czasu są procesami starzeniowymi. Istotnymi zjawiskami, będącymi przyczyną procesu starzenia są, w kolejności przyczynowo-skutkowej: dyfuzja powierzchniowa, liniowa i objętościowa, tworzenie defektów, ich oddziaływanie, powstawanie aglomeratów domieszki, wzrost cząstek wytrąceń, przemiany fazowe, zmiana naprężeń wewnętrznych oraz reakcje chemiczne. Proces dyfuzji w fazie stałej jest podstawowym procesem, dzięki któremu można kształtować strukturę i właściwości zarówno materiałów monokrystalicznych, jak i stopów metali, a także ceramicznych spieków. Proces dyfuzji zależy od temperatury T oraz od wartości energii aktywacji E :

$$D_d = D_{d0} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

gdzie D_d jest współczynnikiem dyfuzji, natomiast D_{d0} jest stałą.

Szybkość dyfuzji rośnie wykładniczo z temperaturą, ponieważ jest to proces aktywowany zarówno w obrębie granic ziaren, jak i w ich objętości. Energia aktywacji dyfuzji po granicach ziaren jest mniejsza od wartości energii aktywacji objętościowej, dlatego w niższych temperaturach dominującym procesem jest dyfuzja po granicach ziaren, zwanych czasem „drogami łatwej dyfuzji”. W materiałach polikrystalicznych proces dyfuzji zachodzi więc dużo szybciej niż w materiałach monokrystalicznych. Mechanizm procesu transportu w ciałach stałych w zakresie temperatury poniżej temperatury Tammana ($2/3$ temperatury topnienia) jest sterowany procesem dyfuzji powierzchniowej wzdłuż „dróg łatwej dyfuzji” – czyli po granicach ziaren. W przypadku

wyższej temperatury coraz bardziej znaczącą rolę w procesie transportu materii zaczyna odgrywać dyfuzja objętościowa, sterująca takimi procesami, jak spiekanie czy reaktywność. W procesie dyfuzji znaczącą rolę odgrywają nie tylko granice ziaren, ale także dyslokacje. Energia aktywacji dyfuzji wzdłuż linii dyslokacji jest znacznie mniejsza niż energia aktywacji dyfuzji objętościowej.

Drgania termiczne sieci krystalicznej są przyczyną ciągłego ruchu defektów, zwanego dyfuzją własną, a w przypadku obcych atomów/ionów, zwanego heterodyfuzją. W warunkach równowagi termodynamicznej, zarówno dyfuzja własna, jak i heterodyfuzja jest związana z nieuporządkowanym ruchem masy. Pojawienie się gradientu stężenia defektów lub gradientu potencjału elektrochemicznego, wywołuje ruch uporządkowany, ukierunkowany w ten sposób, by zlikwidować istniejący na początku gradient stężeń. Układ jako całość dąży do minimum energetycznego. Transport materii na skutek dyfuzji ma w rzeczywistych materiałach bardzo złożony charakter. Poniżej temperatury Tammanna transport odbywa się przede wszystkim drogą łatwej dyfuzji, czyli po granicach ziaren czy wzdłuż linii dyslokacji. Powyżej temperatury Tammanna zaczyna przeważać dyfuzja sieciowa. Dyfuzją rządzą prawa Ficka wiążące ze sobą strumień masy j_s w kierunku x , współczynnik dyfuzji D oraz stężenie składnika ulegającego dyfuzji c :

$$j_s = -D_d \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

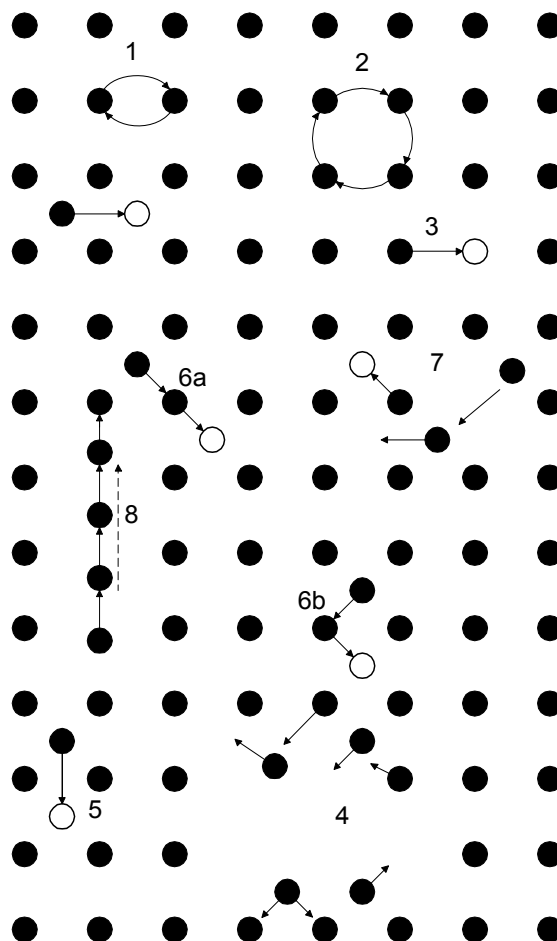
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_d \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.3)$$

Ruch masy w matrycy ciała stałego może być znacznie ułatwiony dzięki obecności defektów w postaci wakansów (mechanizm lukowy) lub dyslokacji (mechanizm wspinańca).

Rozróżniamy następujące mechanizmy dyfuzji sieciowej [134]:

- mechanizm podwójnej wymiany,
- mechanizm pierścieniowy,
- mechanizm lukowy,
- mechanizm relaksacyjny,
- mechanizm międzywęzłowy prosty,
- mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem: kolinearny lub niekolinearny,
- mechanizm rezonansowy,
- mechanizm spiętrzenia,
- mechanizm dyfuzji wstępującej.

Schematy poszczególnych mechanizmów dyfuzji pokazano na rysunku 3.1.

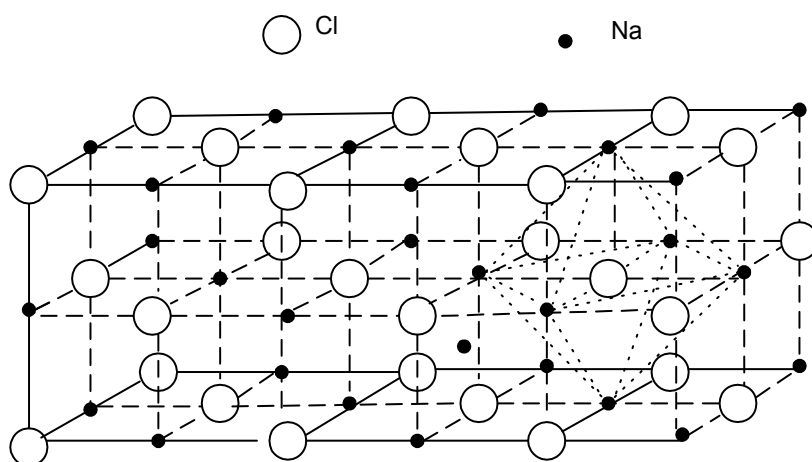


Rys. 3.1. Schematy mechanizmów dyfuzji sieciowej: (1) podwójnej wymiany, (2) pierścieniowy, (3) lukowy, (4) relaksacyjny, (5) międzywęzłowy, (6) międzywęzłowy z wypieraniem, (a) kolinearny, (b) niekolinearny, (7) rezonansowy, (8) spiętrzania

3.2. Procesy starzeniowe w ciałach monokrystalicznych na przykładzie monokryształu NaCl

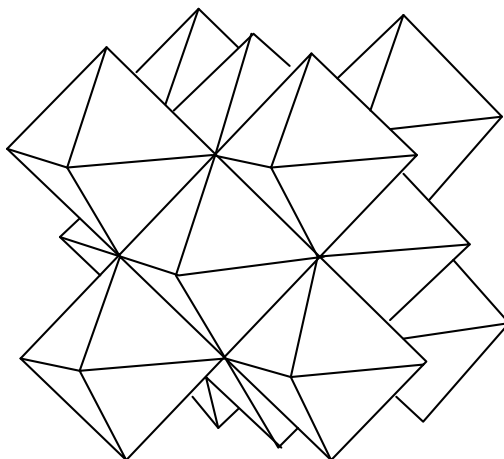
Aby zrozumieć zjawiska obserwowane w materiałach polikrystalicznych i ceramicznych, należy sięgnąć do badań materiałów o jednoznacznie zdefiniowanej strukturze. Materiałami takimi są monokryształy chlorku sodowego. Badania te są o tyle istotne, że po pierwsze, wszystkie mechanizmy umocnienia przenoszą się bez żadnych poprawek na stopy metali, a po drugie, wszystkie obserwowane defekty w domieszkowanych monokryształach występują zarówno w stopach metali, jak i ceramice.

Jak już wspomniano, jako wzorcową strukturę wybrano kryształ chlorku sodowego NaCl. Ma on strukturę regularną typu f.c.c., czyli taką samą jak aluminium. Strukturę krystalograficzną chlorku sodowego pokazano na rysunku 3.2.

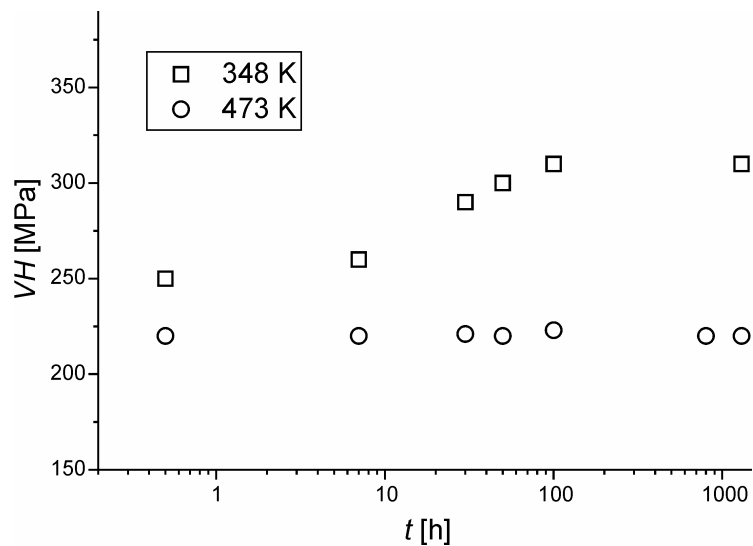


Rys. 3.2. Struktura chlorku sodowego [158]

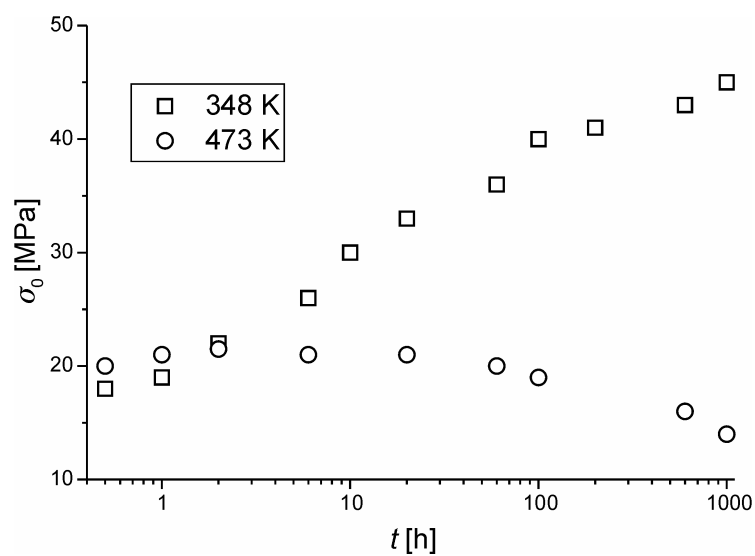
Jony chloru obsadzają naroża i środki ścian, jony sodu natomiast zajmują środki krawędzi i środek przestrzenny komórki, lub na odwrót. Wielościannem koordynacyjnym jest ośmiościan (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Struktura jako układ wielościannów koordynacyjnych (środki ośmiościanów zajmują jony sodu, a naroża jony chloru – lub odwrotnie)



Rys. 3.4. Wpływ izotermicznego wygrzewania na twardość Viskersa kryształu NaCl domieszkowanego dwuwartościowymi jonami wapnia w ilości 1080 m ppm [187]

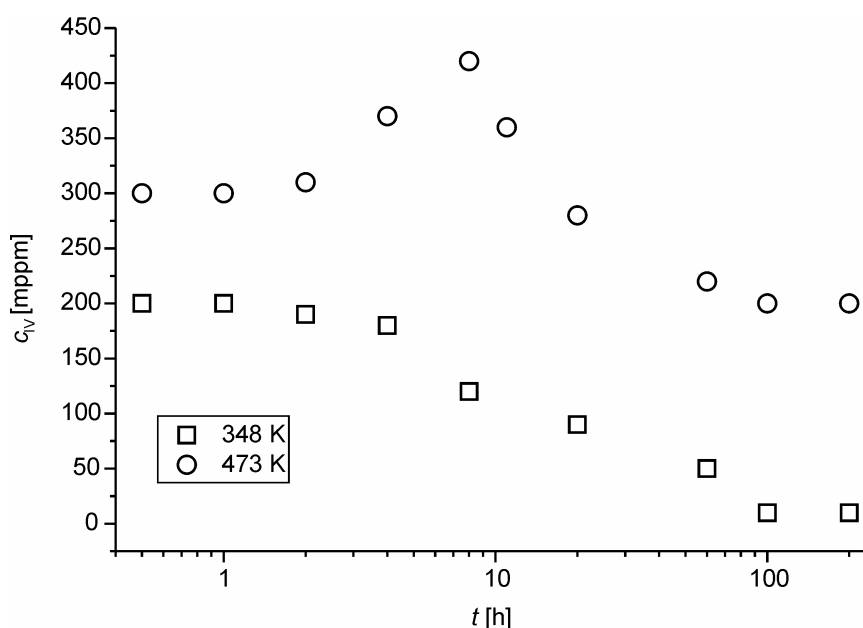


Rys. 3.5. Izotermiczne zależności wartości granicy sprężystości kryształów NaCl domieszkowanych dwuwartościowymi jonami wapnia w ilości 1080 m ppm wygrzewanych w temperaturze 348 K i 473 K [187]

Oddziaływanie dyslokacji z cząstkami wytrącenia obcej fazy istniejących wewnątrz ciała stałego pokazano na przykładzie zmian mikrotwardości kryształu NaCl domieszkowanego jonami Ni^{2+} , Eu^{2+} i Ca^{2+} wygrzewanego izotermicznie w temperaturze 348 K i 473 K w czasie do 1000 godzin. Mikrotwardość VH dla materiałów metalicznych jest stosunkiem przyłożonej siły P do powierzchni kontaktowej materiału indentora O $VH = P/O = 1,854 (P/\chi^2)$, gdzie χ jest długością przekątnej indentora. Interesujące są zmiany twardości Viskersa zachodzące podczas wygrzewania w obu temperaturach. Wyniki pokazano na rysunku 3.4.

Okazuje się, że wygrzewanie kryształu domieszkowanego wapniem, w temperaturze 348 K, powoduje wyraźny wzrost twardości po upływie około 10 godzin, podczas gdy wygrzewanie w temperaturze 473 K nie powoduje istotnych zmian twardości. Podobne wyniki otrzymano, badając wartości granicy sprężystości pokazane na rysunku 3.5.

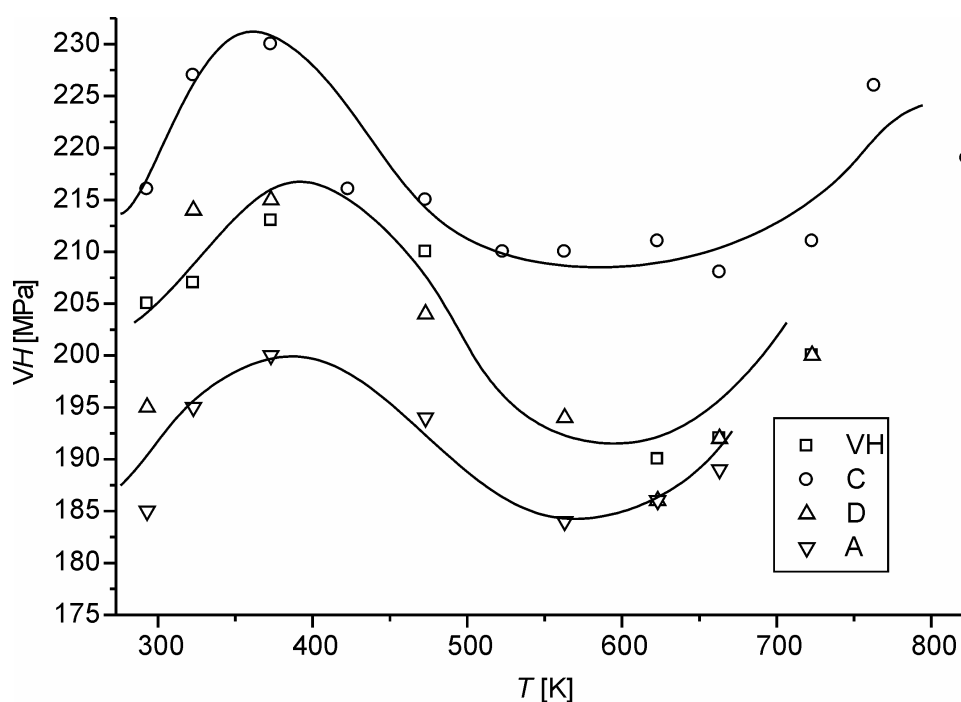
Niewielkie rozbieżności między wynikami testu Viskersa i granicy sprężystości są spowodowane różną wielkością badanych próbek, a tym samym różną efektywności procesu hartowania materiału. Zmiany mikrotwardości są w dobrej korelacji z wynikami pomiarów koncentracji dipoli domieszka-wakans przedstawionymi na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Zależność stężenia dipoli domieszka-wakans podczas izotermicznego grzania w temperaturze 348 K i 473 K kryształu NaCl:Ca²⁺ o stężeniu domieszki 1080 mppm [187]

Okazuje się, że wygrzewanie kryształu w temperaturze 348 K powoduje zmniejszenie liczby dipoli domieszka-wakans, podczas gdy wygrzewanie w temperaturze 473 K powoduje po upływie około 10 godzin wyraźne zwiększenie ich liczby.

Dodatkowe wyjaśnienie przynosi zależność izochronalna twardości Viskersa dla kryształów NaCl domieszkowanych dwuwartościowymi jonami niklu i europu. Zależności przedstawione na rysunku 3.7 są do siebie podobne.



Rys. 3.7. Izochronalne (24 h) zależności twardości Viskersa VH kryształów NaCl domieszkowanych jonami niklu i europu [187]

Zależności te jakościowo są niezależne od rodzaju domieszki i od jej stężenia. Nasuwa się więc pytanie, jakie procesy zachodzą podczas izochronalnego wygrzewania. Z pomocą przychodzą nam wyniki badań rentgenowskich. Okazało się, że w kryształach domieszkowanych wapniem obserwuje się małe ziarna wytrącenia w postaci metastabilnych dysków {310} niekoherentnych z matrycą [179–181]. W kryształach domieszkowanych europem stwierdzono metastabilną fazę Na_2EuCl_4 o strukturze typu CsCl [182], która występuje w polu naprężeń dyslokacji. Dla kryształów domieszkowanych niklem nie ma wprawdzie wyników badań rentgenowskich, sugeruje się jednak, na podstawie wyników badań widma Ramana oraz widma jonowego termoprądu [6, 27, 85], występowanie fazy Suzuki.

W przeciwieństwie do pozostałych domieszek cząstki tworzące się w niskiej temperaturze są strukturalnie koherentne z matrycą lecz są na tyle duże, że wywołują niekoherencję rozmiarową. W wyższej temperaturze obserwuje się dekompozycję roztworu stałego, a tym samym relatywne zmiękczenie materiału związane z tym, że cząstki są metastabilne i koherentne z matrycą – cząstki w postaci płaskich dysków $\{111\}$ przy domieszkowaniu wapniem [179–181] i faza EuCl_2 o strukturze typu CaF_2 [182], oraz niekoherentna stabilna faza NiCl_2 [1]. Informacje na temat struktury wytrąconych faz zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Fazy zidentyfikowane w poszczególnych próbkach

Kryształ, stężenie domieszki [m ppm]	Zidentyfikowana faza
NaCl:Ca, 1080	Agregaty – płaskie dyski w płaszczyznach $\{310\}$ i $\{111\}$ przechodzące w fazę CaCl_2
NaCl:Eu, 47, 141, 178	Na_2EuCl_4 (CsCl), $\text{EuCl}_2(\text{CaF}_2)$, $\text{EuCl}_2(\text{PbCl}_2)$
NaCl:Ni, 160	Faza Suzuki, NiCl_2

Zależność pomiędzy wynikami badań twardości Viskersa VH i granicy sprężystości σ opisuje równanie prostej obliczone metodą regresji liniowej

$$VH = VH_0 + 2,5\sigma \quad (3.4)$$

gdzie VH_0 jest twardością nominalnie czystego NaCl.

Podobną zależność wyznaczono dla roztworów stałych w układzie: halogenek metalu alkalicznego domieszkowany dwuwartościowymi jonami metalu – AH:Me^{2+} . Okazało się, pomimo, że zjawisko płynięcia w strukturze nie mającej wiązań metalicznych [196, 197] różni się od tego charakterystycznego dla metali, że mikrotwardość może być stosowana jako szybka metoda charakteryzowania materiału. Inaczej mówiąc, obserwując zmiany twardości, można na podstawie bagażu swoich własnych doświadczeń określić co dzieje się wewnątrz materiału, bez konieczności stosowania bardziej subtelnych metod.

Właściwości mechaniczne ciał stałych o strukturze krystalicznej zależą od procesów zachodzących w nanoskali i mikroskali, a mianowicie od defektów, od skali i formy, w jakiej występują, od przemian, jakich doznają pod wpływem zewnętrznych i wewnętrznych czynników, od ich wzajemnego oddziaływania. Zmiana wielkości cząstki wytrącenia–precypitatu lub zmiana jej struktury krystalograficznej, może wywołać ponad stuprocentowe zmiany granicy sprężystości czy twardości Viskersa. Istotną rolę w przypadku występowania precypitatów odgrywają granice fazowe. Są one miejscami łatwej dyfuzji, w ich otoczeniu gromadzą się defekty punktowe.

Obserwuje się tam także nagromadzenie defektów liniowych – dyslokacji. Jest to pewnego rodzaju nieciągłość jednorodności materiału.

Monokryształy można w pewnym sensie traktować jako materiał modelowy do dalszych rozważań, podstawę do rozwijania ciągów logicznych podczas badania bardziej skomplikowanych, pod względem struktury materiałów, takich jak stopy metali czy ceramika, a nawet szkło. W tego typu materiałach, które nie są już tak ściśle zdefiniowane i nie dają się ująć w proste zależności i mechanizmy, granice ziaren stają się niezwykle istotne, jeśli chodzi o zrozumienie zjawisk zachodzących w tych materiałach. Należy jednak pamiętać, że granice ziaren i granice międzyfazowe są defektami objętościowymi, defektami dzięki którym możemy obserwować na przykład właściwości warystorowe w ceramice opartej na modyfikowanym tlenku cynku, czy zjawisko przewodnictwa jonowego w modyfikowanym tlenku cynku, czy też plastyczność stopów metali, a także efekt hartowania – na przykład stal.

3.3. Procesy starzeniowe w ciałach szklistych na przykładzie szkła sodowego

Szkło, w przeciwieństwie do monokryształów, jest materiałem o strukturze trudnej do ścisłego zdefiniowania. Prześledźmy jaki wpływ na właściwości mechaniczne ma prosta wymiana jonowa jonów sodu Na^+ na jony srebra Ag^+ ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$), na przykładzie szkła wyprodukowanego w Torgau (Niemcy). Zgodnie z danymi producenta szkło to zawierało 75,25% SiO_2 , 14,25% Na_2O , 4,7% CaO , 3,2% MgO , 1,1% Al_2O_3 , 0,9% K_2O , 0,4% SO_3 i 0,2% FeO . Wymiana jonowa była dokonywana w termostатовanej kąpeli stopionych soli (2% AgNO_3 i 98% NaNO_3) przez 2 godziny w temperaturze 673 ± 1 K. Oznaczenia oraz sposób przygotowania próbek pokazano w tabeli 2.

Tabela 2. Termiczna i chemiczna obróbka badanych próbek [7]

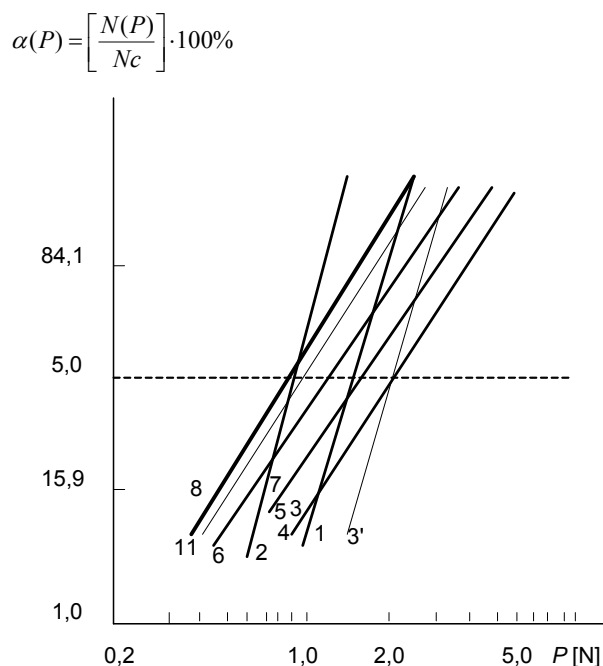
Oznaczenie	Obróbka
1	AR czyli nie poddana żadnej wstępnej obróbce
2	2h/673 K / NaNO_3
3	2 h/673 K/ $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (wymiana)
3'	(wymiana) + 1 tydzień starzenia
4	(wymiana) + 2 h/873 K/powietrze
5	(AR) + 2 h/873 K/powietrze
6	(wymiana) + 2 h/823 K/powietrze
7	(AR) + 2 h/823 K/powietrze
8	(6) + 158 μm polerowanie
9	(wymiana) + 10 min/673 K/ H_2
10	(wymiana) + 68 h/673 K/ powietrze
11	(AR) + 15 h/873 K/powietrze

Stan naprężeń mechanicznych w pobliżu warstwy powierzchniowej materiału może być określony za pomocą indentora Viskersa. W szkłe nie da się uniknąć pękania nawet w przypadku bardzo małych wartości przyłożonej siły. Dlatego oprócz wartości twardości Viskersa należy także podać częstotliwość formowania pęknięć $\alpha(P)$ i opór pękania P_c . Częstość pękania zdefiniowano jako:

$$\alpha(P) = \left[\frac{N(P)}{N_0} \right] \cdot 100\%, \quad (3.5)$$

gdzie $N(P)$ jest liczbą zniszczonych rogów odcisku, a N_0 liczbą wszystkich rogów odcisku.

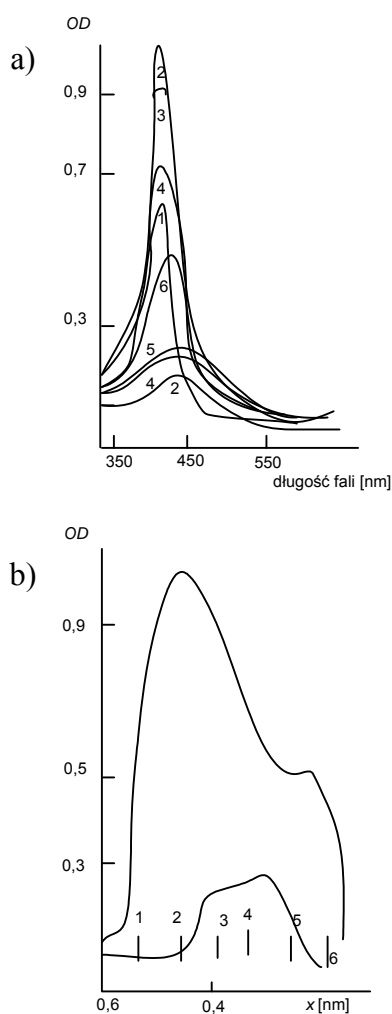
W skali probabilistycznej zależność współczynnika częstości pęknięcia od logarytmu wartości przyłożonej siły jest linią prostą. Wartość rzędnej dla odciętej równej 50% jest wartością charakteryzującą dany materiał. Jest to naprężenie krytyczne. Wyniki pokazano na rysunku 3.8.



Rys. 3.8. Zależność częstości pęknięcia od wartości przyłożonej siły [7]

Dobrze rozwinięte pęknięcia obserwuje się dla przyłożonych sił w zakresie od 0,2 N do 20 N. Wgniatanie było realizowane testerem Zwick 3202 z prędkością 1 mm/s dla siły 1 N. Przed pomiarem odczekano 15 sekund w celu ustalenia się warunków równowagowych.

Interesujące są także wyniki pomiaru długości pęknięć c dyskutowane w ramach modelu pęknięcia, opisującego pole elastyczno-plastycznego wgniecenia [77, 78, 95]. Zgodnie z prezentowaną teorią współczynnik natężenia naprężenia K jest proporcjonalny do eksperymentalnie otrzymanej wielkości $P/c^{3/2}$. W przypadku naprężenia jednorodnie rozłożonego, zależność $P/c^{3/2}$ powinna być niezależna, zarówno od długości pęknięć c , jak i zależna od $c^{1/2}$, podczas gdy znak nachylenia może być zarówno dodatni, jak i ujemny [95, 77].



Rys. 3.9. Gęstość optyczna w zależności od długości fali (a) oraz głębokość penetracji x dla $\lambda = 410$ nm dla próbek 3 (krzywa ciągła) i 4 (b) [7]

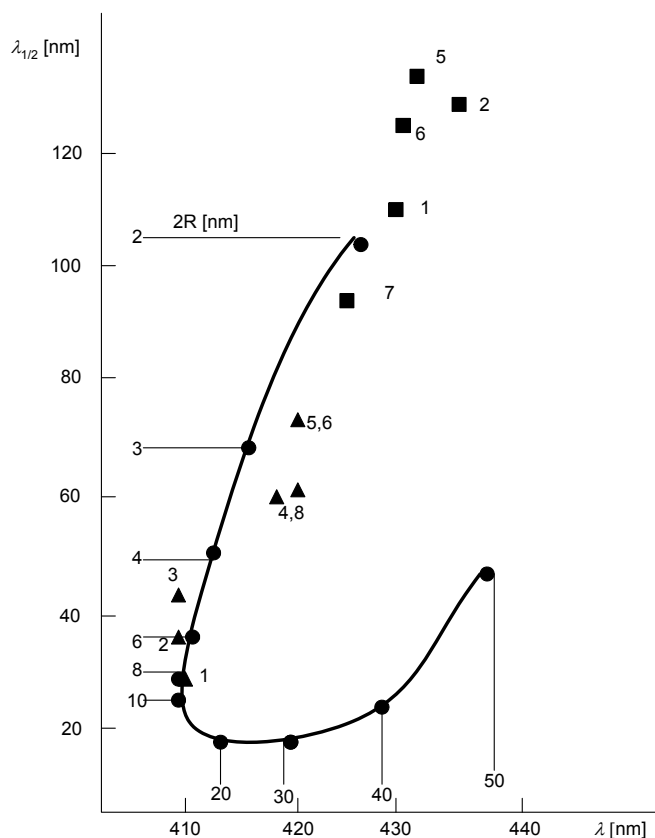
W opisywanym szkle wymiana jonowa powoduje żółtobrazowe zabarwienie. Intensywność tego zabarwienia zależy od procesu wygrzewania. W typowych warunkach, 71% jonów Na^+ , w warstwie przypowierzchniowej, jest wymienionych na jony Ag^+ . Część z jonów srebra ulega redukcji do srebra atomowego w procesie termicznie aktywowanymi obecnymi w szkle jonami Fe^{2+} [8, 9]. Atomy te tworzą cząstki koloidalnego srebra ($n\text{Ag}^0$), które rosną podczas wygrzewania materiału. Zarówno zawartość jonów żelaza, jak i elektryczna neutralność matrycy limituje liczbę srebra atomowego, a tym samym liczbę cząstek koloidalnych. W celu zwiększenia intensywności redukcji jonów srebra wygrzewanie prowadzono w atmosferze gazowego wodoru.

Wcześniej pokazano, że jonowe, atomowe i koloidalne srebro może być wykrywane za pomocą spektroskopii absorpcyjnej optycznej [18, 70]. Piki obserwowane powyżej 280 nm, dla 340 nm i 410 nm są związane z obecnością srebra. Wyniki zmiany współczynnika absorpcji optycznej piku dla długości fali 410 nm oraz zależność pomiędzy głębokością wnikania jonów srebra i wartością współczynnika absorpcji dla długości fali 410 nm pokazano na rysunku 3.9.

Interesujące jest tu skorelowanie wyników pomiarów widma absorpcji optycznej oraz zależności współczynnika absorpcji optycznej z maksimum dla 410 nm z głębokością wnikania jonów srebra. Próbką, na której dokonano wymiany jonowej, ma znacznie większą wartość współczynnika absorpcji optycznej niż próbka dodatkowo wygrzana przez 2 godziny w temperaturze 873 K. Wygrzewanie przez 2 godziny w temperaturze 873 K powoduje aktywację procesu dyfuzji, w wyniku czego następuje penetracja srebra w głąb materiału.

Podsumowując wyniki badań absorpcji optycznej, stwierdza się, że w próbkach poddanych wymianie jonowej w atmosferze powietrza w temperaturze 673 K srebro występuje w postaci jonowej głównie w warstwie przypowierzchniowej, o grubości około 40 μm . Wygrzewanie jej powoduje uaktywnienie dróg dyfuzji jonów srebra tak że warstwa, w której obserwuje się jego obecność, ma grubość około 250 μm w temperaturze wygrzewania 823 K i 460 μm dla 874 K. Widać więc tu typową aktywację termiczną procesu dyfuzji. Średnica cząstek koloidalnych zależy od odległości od powierzchni materiału, zmieniając się od wartości 8 nm w warstwie przypowierzchniowej aż do wartości 3 nm w warstwie najgłębszej. Wymiana prowadzona w atmosferze wodoru powoduje znaczne zwiększenie stężenia cząstek koloidalnych w pobliżu warstwy przypowierzchniowej. Rozkład cząstek srebra może być opisany przez rozkład Gaussa. Zależność szerokości połówkowej pasma absorpcyjnego od długości fali, dla której obserwuje się jego maksimum, pokazano na rysunku 3.10 [70].

Dobrą zgodność uzyskano dla cząstek o średnicy mniejszej niż 10 nm. Wyniki te wskazują na to, że dla szkła charakterystyka oparta na korelacji szerokości połówkowej pasma absorpcyjnego z położeniem maksimum tego pasma może być dobrym sposobem określenia średnicy cząstek koloidalnych wytrącających się podczas procesu starzenia.

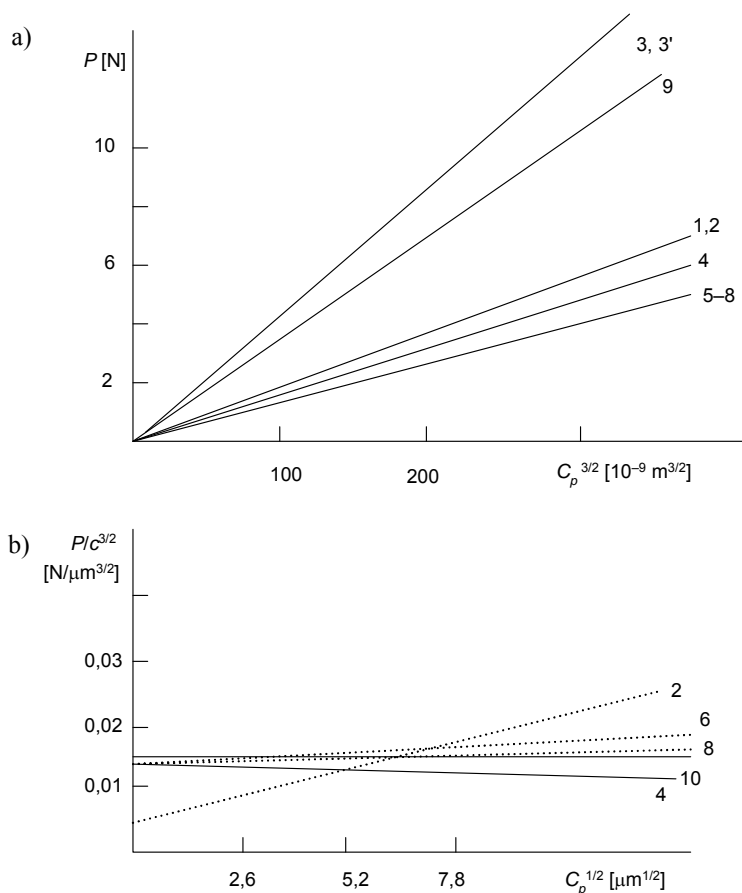


Rys. 3.10. Eksperymentalna i empiryczna zależność szerokości połowkowej pasma absorpcyjnego ($\lambda_{1/2}$) od położenia jego maksimum (λ) [7]

Przyjrzyjmy się teraz właściwościom mechanicznym badanego materiału. Wyniki badań wpływu zarówno traktowania chemicznego (wymiana jonowa w kąpeli $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$), jak i obróbki termicznej na badane szkło, pokazała, że twardość Viskersa VH (5 GPa) bardzo niewiele zmienia się w trakcie obróbki chemicznej i termicznej. Wymiana jonowa powoduje zwiększenie oporu pęknięcia – P_c , od wartości 1,5 N do 2,1 N. Wygrzewanie termiczne w temperaturze 823 K powoduje powrót oporu pęknięcia P_c do stanu wyjściowego sprzed wymiany. Jest to związane z procesem relaksacyjnym wywołanym dyfuzją. Opór pęknięcia P_c osiąga swoją maksymalną wartość równą 2,7 N bezpośrednio po wymianie i wygrzaniu przez 10 minut w temperaturze 673 K w atmosferze wodoru. Znaczne zmniejszenie P_c następuje po 15-godzinnym wygrzaniu próbki nie poddanej wymianie jonowej, w temperaturze 823 K oraz po wygrzaniu w 673 K w roztworze NaNO_3 . Wyniki te [8, 9] pozwalają twierdzić, że próbki nie poddane wymianie jonowej charakteryzują się dużymi naprężeniami przy-

powierzchniowymi ($P_c = 1,5$ N), będącymi w opozycji do naprężeń chemicznych, powstających podczas wymiany jonowej.

W celu sprawdzenia koncepcji modelu teoretycznego wykreślono zależność przyłożonej siły P od długości pęknięcia $C_p^{3/2}$ – rysunek 3.11.



Rys. 3.11. Wyniki eksperymentalne opisane zależnością zgodnie z modelem
a) $P(C_p^{3/2})$ i b) $P/C_p^{3/2}(C_p^{1/2})$ [7]

Nachylenie prostych jest najmniejsze dla próbki wygrzewanej w roztworze NaNO_3 , natomiast największe dla próbki poddanej wymianie jonowej.

Ponieważ zakres przyłożonych sił był stosunkowo niewielki, interpretację zależności $P/C_p^{3/2}$ od $C_p^{1/2}$ można traktować jedynie w sposób jakościowy.

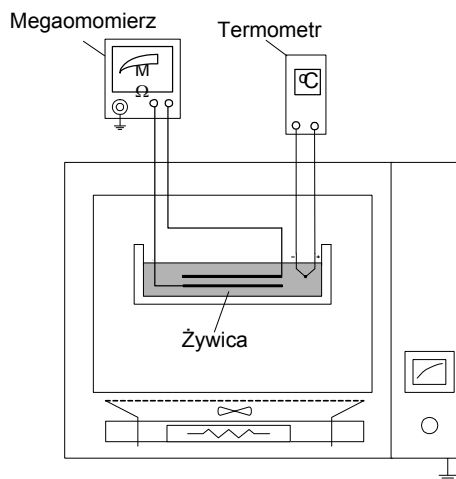
Podsumowując stwierdza się, że w szkłe poddanym wymianie jonowej naprężenie w warstwie przypowierzchniowej jest związane głównie z różnicą promieni jo-

nowych jonów biorących udział w procesie wymiany. Naprężenia te są naprężeniami rozciągającymi w przypadku małych jonów i ściskającymi dla jonów większych. Profil naprężenia w zależności od profilu dyfuzji charakteryzuje się występowaniem maksimum w pobliżu warstwy przypowierzchniowej. Wygrzewanie powoduje termicznie aktywowaną relaksację naprężeń, a na profilu obserwuje się zmniejszenie maksimum i jego przesunięcie w głąb szkła. Wcześniejsze badania procesu wymiany $K^+ \leftrightarrow Na^+$ [158] w szkłe krzemowym pokazały, że taka wymiana powoduje powstanie dużych naprężeń w warstwie przypowierzchniowej, które ulegają relaksacji w temperaturze niższej od temperatury mięknięcia szkła. Pomimo że promień jonowy jonu srebra ($1,26 \text{ \AA}$) jest zbliżony do wartości promienia jonowego jonu potasu ($1,33 \text{ \AA}$), efekt umocnienia wywołany obecnością jonów srebra jest niespodziewanie mały. Efekt ten może być związany z samym procesem wymiany jonów srebra lub też z ograniczeniami modelu zaproponowanego dla wyjaśnienia procesu pęknięcia. Niejednorodny rozkład cząstek srebra związany z dużą wartością polaryzowalności ($2,4 \text{ \AA}^3$ podczas gdy dla $K^+ = 1,33 \text{ \AA}^3$) oraz duża dyfuzyjność srebra, prawdopodobnie wpływają na małą dystorsję matrycy, a tym samym na mały wzrost wartości P_c . Srebro łatwo wpasowuje się w strukturę matrycy i nie wytwarza dużego pola naprężeń. Jest też prawdopodobne, że proces dyfuzji objętościowej jonów srebra ulega zwiększeniu.

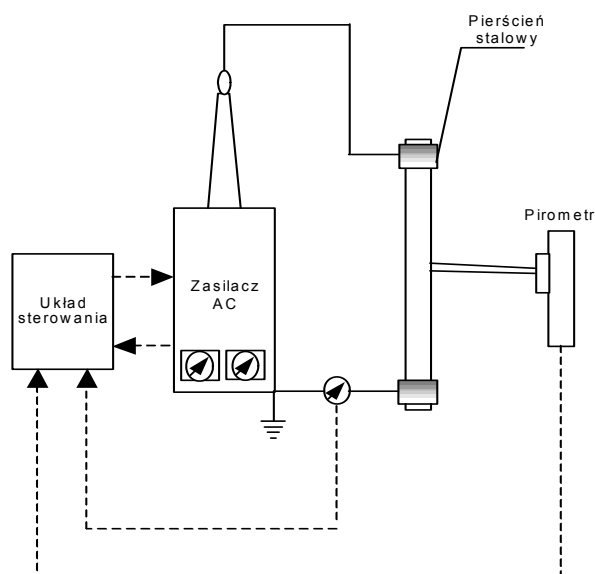
3.4. Procesy starzeniowe w ciałach amorficznych na przykładzie żywicy epoksydowej

Do tej pory omawiano problem polegający na odpowiedzi na pytanie – jak i dlaczego zmieniają się właściwości badanego materiału gdy zmienia się jego skład i strukturę? Obecnie, odwracając zagadnienie, zostanie udzielona odpowiedź na pytanie – co stanie się ze strukturą materiału gdy umieścimy ten materiał, na przykład, w silnym polu elektrycznym? Do badań wybrano żywicę epoksydową, materiał, który jest znacznie mniej precyzyjnie opisany, jeśli chodzi o strukturę, niż w przypadku szkła.

Żywica epoksydowa jest powszechnie stosowanym materiałem konstrukcyjnym ze względu na właściwości izolujące elektrycznie, wytrzymałość mechaniczną, odporność na szoki termiczne i chemiczne narażenia. Poza tym materiały termoplastyczne zaczynają płynąć w temperaturze niższej niż żywica epoksydowa. Tradycyjne, temperaturowe utwardzanie tych materiałów jest procesem skomplikowanym, wymagającym dużego nakładu energii oraz precyzyjnych komór z regulowaną temperaturą. Metoda utwardzania wysokim napięciem elektrycznym jest znacznie prostsza w realizacji [62]. Układ do procesu utwardzania temperaturą i wysokim napięciem elektrycznym (HV) pokazano na rysunkach 3.12 i 3.13.

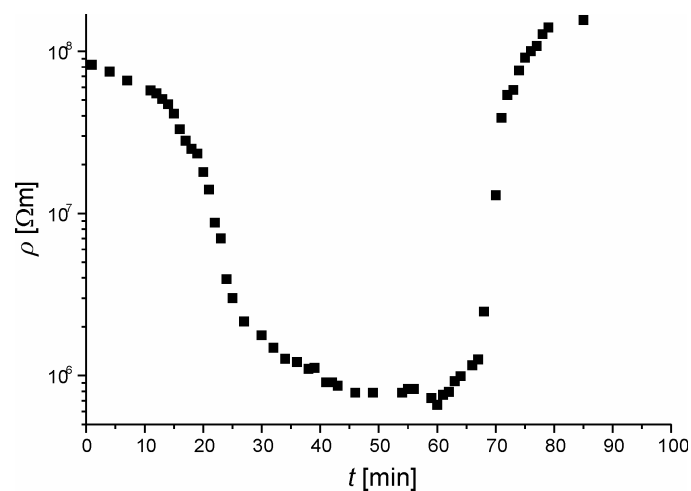


Rys. 3.12. Układ do utwardzania żywicy metodą tradycyjną [92]



Rys. 3.13. Układ do utwardzania metodą HV [92]

W omawianym zagadnieniu interesujący jest przebieg zależności temperatury utwardzanego materiału, uformowanego w postaci pręta, oraz jego rezystywności od czasu poddawania żywicy epoksydowej działaniu wysokiego napięcia elektrycznego. Wyniki zmian rezystywności z czasem pokazano na rysunku 3.14.



Rys. 3.14. Zmiany rezystywności żywicy podczas utwardzania metodą HV

Kształt krzywej zależności rezystywności od czasu działania pola elektrycznego wskazuje na istnienie trzech etapów procesu utwardzania, a mianowicie grzanie, twardnienie i chłodzenie. Podczas procesu chłodzenia zaobserwowano gwałtowną zmianę rezystywności, co może świadczyć o zachodzeniu przemiany fazowej. Interesująca może tu być kinetyka tego procesu. Załóżmy, że kinetyka przejścia fazowego opisuje zależność typu Arrheniusa [19]:

$$p = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (3.6)$$

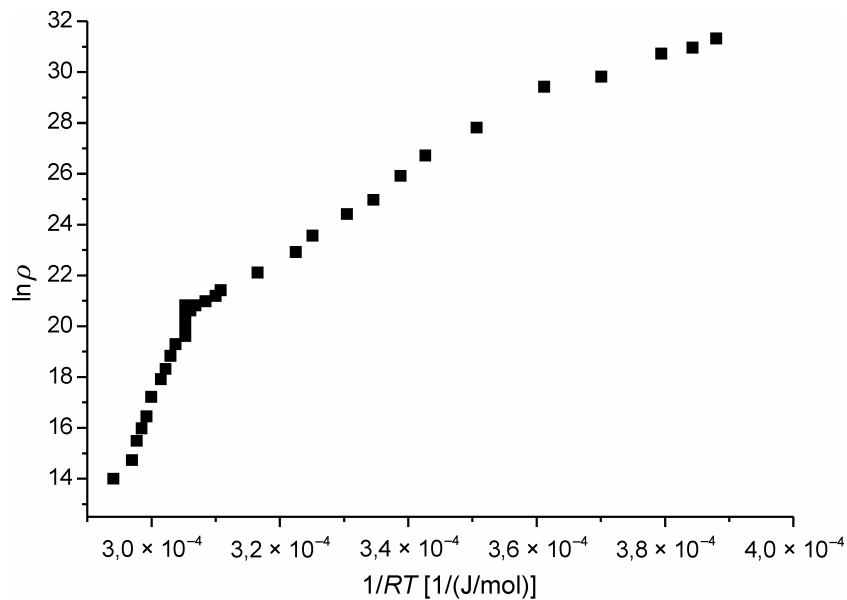
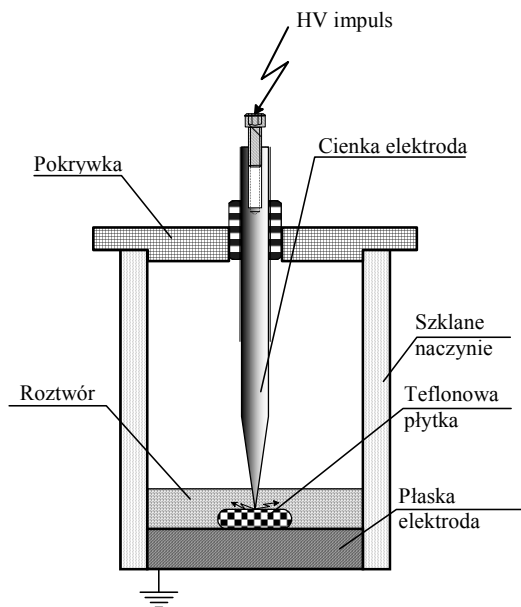
gdzie wykładnik n jest parametrem Avramiego [1] charakteryzującym typ procesu, a p jest frakcją żywicy, która uległa procesowi utwardzenia.

Interesująca jest zależność rezystywności od temperatury. Zależność ta, przedstawiona na rysunku 3.15 składa się z trzech prostych o różnych kątach nachylenia.

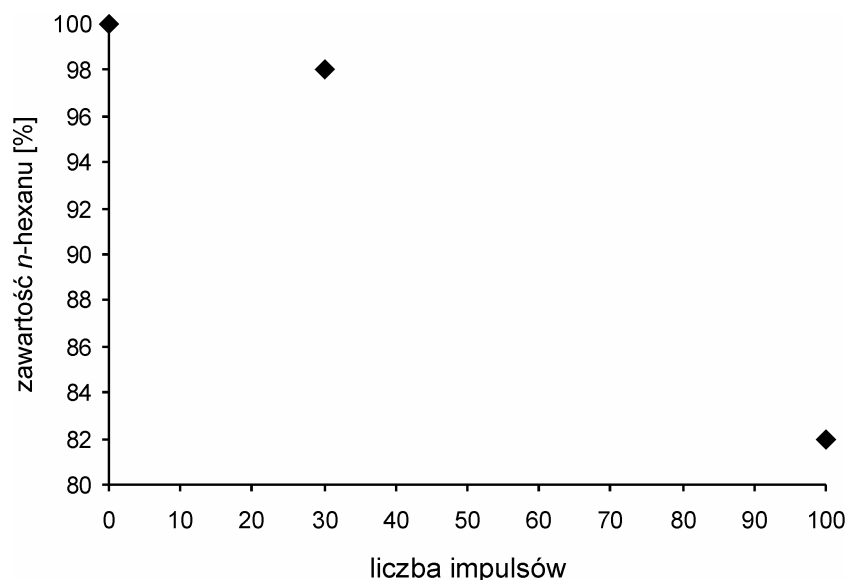
Zależność zaprezentowana na rysunku 3.15 sugeruje model typu Avramiego [1]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

gdzie E jest energią aktywacji danego procesu.

Rys. 3.15. Przebieg zależności $\ln \rho$ od $1/RT$ w skali bezwzględnej

Rys. 3.16. Reaktor do rozkładu wodnego roztworu węglowodorów



Rys. 3.17. Dane eksperymentalne zależności liczby impulsów HV od stężenia *n*-hexanu w roztworze wodnym

Obliczona na podstawie tego modelu wartość energii aktywacji równa 600 kJ/mol pozostaje w dobrej zgodności z wynikami prezentowanymi przez L.Vignoouda [195] sugerując, że proces utwardzania kontrolowany jest procesem dyfuzji łańcuchów polimerowych.

Kontynuując rozważania zagadnienia wpływu wysokiego napięcia elektrycznego na stan materii, ograniczmy się jedynie do wpływu impulsów wysokonapięciowych na skład wodnych roztworów węglowodorów. Jest to zagadnienie istotne ze względu na zanieczyszczenie środowiska odpadami technologicznymi [128, 202]. Badania realizowano w układzie przedstawionym na rysunku 3.16.

Zaobserwowano [37, 38], że powtarzające się impulsy wysokonapięciowe powodują rozkład *n*-hexanu. Impulsy wysokonapięciowe powodują w tym przypadku termiczny rozkład związku (rys. 3.17).

3.5. Podsumowanie

Wiele zjawisk zachodzących w ciałach stałych o budowie krystalicznej, takich jak umocnienie, czyli zwiększenie granicy sprężystości, zmiany rezystywności elektrycznej, zmiany widm optycznych jest związanych z występowaniem defektów struktury. Defektami struktury są atomy lub jony w pozycji międzywęzłowej, wakanse, do-

mieszki obcych atomów lub jonów w pozycji międzywęzłowej lub substytucyjnej, dipole: domieszka-wakans w przypadku kryształów jonowych, aglomeraty i precipitaty obcej fazy, dyslokacje oraz granice fazowe i granice międzyziarnowe.

W procesie kształtowania właściwości mechanicznych istotne znaczenie ma nie tyle sama obecność defektów sieciowych, ile ich wzajemne oddziaływanie. Szczególnie istotny jest proces wzajemnego oddziaływania defektów liniowych – dyslokacji z defektami punktowymi w postaci atomów lub jonów domieszki i wakansów, lub z defektami objętościowymi, takimi jak agregaty i wytrącenia obcej fazy. Dyslokacje, ze względu na znaczną dystorsję sieci w otoczeniu linii dyslokacji, stają się miejscem szczególnie uprzywilejowanym do lokowania się domieszek obcych atomów lub jonów, a także atomów lub jonów matrycy w położeniach międzywęzłowych. Defekty punktowe o wymiarach większych od atomów lub jonów matrycy lokują się poniżej płaszczyzny poślizgu, natomiast te o wymiarach mniejszych – powyżej płaszczyzny poślizgu. W ten sposób naprężenia wewnętrzne ulegają procesowi relaksacji, a energia wewnętrzna układu jako całości się zmniejsza. Efektem uprzywilejowanego lokowania się domieszek w otoczeniu linii dyslokacji jest tworzenie się chmury Cottrella. Chmura ta powoduje umocowanie dyslokacji, a tym samym zwiększenie granicy sprężystości. Istotne jest także oddziaływanie, poruszających się pod wpływem zewnętrznego naprężenia, dyslokacji z cząstkami wytrąceń obcej fazy. Efektem tych oddziaływań może być zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie granicy sprężystości czy też mikrotwardości, w zależności od struktury krystalograficznej cząstek wytrącenia w odniesieniu do struktury krystalograficznej samej matrycy. W przypadku koherencji strukturalnej lub rozmiarowej granica sprężystości ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem wielkości tych cząstek, natomiast w przypadku niekoherencji efekt jest odwrotny. Modelowe rozważania zmian twardości Viskersa prowadzono na prostym kryształ jonowym chlorku sodowego o strukturze regularnej typu fcc. Rozważania te są o tyle istotne, o ile bezpośrednio można przenieść je na stopy metali.

W przypadku monokryształów, których struktura i mikrostruktura jest ściśle określona, wyjaśnienie zmian właściwości materiału w powiązaniu z defektami sieciowymi jest bardziej jednoznaczna niż w przypadku polikryształów czy też spieków ceramicznych.

Rozważania zostały rozpoczęte od prostego monokryształu NaCl. Badano wpływ izotermicznego wygrzewania (w temperaturze 348 K i 473 K) kryształów NaCl domieszkowanych dwuwartościowymi jonami wapnia, na wartość twardości Viskersa i granicy sprężystości, w powiązaniu ze zmianami stężenia dipoli domieszka-wakans. Wykonane dodatkowo izochronalne (w czasie 24 godzin) pomiary twardości Viskersa od temperatury, w zakresie temperatur od pokojowej do 823 K, pozwoliły na powiązanie twardości Viskersa z procesami zachodzącymi na poziomie struktury a mianowicie ze wzrostem cząstek obcej fazy kosztem dipoli domieszka-wakans. Na podstawie prezentowanych badań stwierdzono istnienie liniowej zależności mikrotwardości Viskersa z granicą sprężystości. Okazało się, że właściwości mechaniczne halogen-

ków metali alkalicznych, nie mające przecież wiązań metalicznych, opisują się zależnościami podobnymi jak stopy metali. Zmiany wielkości cząstek wytraceń obcej fazy mogą spowodować zarówno zmniejszenie, jak i zwiększenie granicy sprężystości czy twardości Viskersa na poziomie kilkudziesięciu procent, i to tylko w zależności od wielkości i stopnia koherencji z matrycą. Zjawisko to obserwuje się zarówno w monokryształach o wiązaniach jonowych, jak i w metalach i ich stopach o wiązaniach metalicznych. W przypadku oddziaływania poruszających się dyslokacji z cząstkami wytraceń obcej fazy, istotną rolę odgrywają defekty objętościowe (agregaty, precipitaty) i powierzchniowe (granice międzyfazowe). Granice międzyfazowe są miejscami nieciągłości struktury, w których otoczeniu występują naprężenia wewnętrzne i zmienia się współczynnik dyfuzji. Konsekwencją tego jest gromadzenie się w ich otoczeniu defektów punktowych, szczególnie tych powodujących znaczną dystorsję sieci matrycy, a także tworzenie dyslokacji.

Interesujące rezultaty otrzymano także, badając materiały amorficzne na przykładzie szkła sodowego, w którym dokonano prostej wymiany jonu sodu Na^+ na jon srebra Ag^+ . Część jonów srebra ulegała redukcji do srebra atomowego (proces termicznie aktywowany jonami Fe^{2+}), które to srebro tworzyło następnie cząstki koloidalne. Cząstki te rosły podczas procesu wygrzewania materiału. Wykonując pomiary twardości Viskersa w szkłe nie da się uniknąć pęknięć, nawet przy bardzo małych wartościach przyłożonej siły zewnętrznej. Dlatego w badaniach tych istotna stała się także wielkość będąca częstotliwością formowania pęknięć, a także opór pęknięcia. Okazało się, że w przypadku rozważanego szkła, duży wpływ na właściwości mechaniczne mają naprężenia powstające w warstwie przypowierzchniowej spowodowane dystorsją sieci. W modyfikowanym szkłe sodowym, ze względu jednak na zbliżone wartości promieni jonowych jonu srebra i jonu sodu oraz na dużą dyfuzyjność jonów srebra wnikaających w głąb materiału, dystorsja sieci oraz idące za nią naprężenia w warstwie przypowierzchniowej są niewielkie. Stąd też efekt obserwowany umocnienia był niewielki.

Badanie materiałów amorficznych rozszerzono o analizę procesu utwardzania żywicy epoksydowej na poziomie dyfuzji łańcuchów polimerowych. Szukano odpowiedzi na pytanie jakie procesy będą zachodziły w żywicy podczas utwardzania nową metodą wysokiego napięcia elektrycznego. Na podstawie analizy zmian rezystywności w zależności od temperatury panującej we wnętrzu utwardzanego materiału podczas działania wysokiego pola elektrycznego, oraz zakładając zależność Arrheniusa do kinetyki tego procesu, stwierdzono, że wartość energii aktywacji procesu wywołującego utwardzenie równa jest 600 kJ/mol. Obliczona wartość sugeruje, że proces ten odbywa się na skutek reakcji grup epoksydowych łańcucha polimerowego z grupami wodorotlenowymi i jest kontrolowany termicznie stymulowaną dyfuzją łańcuchów polimerowych.

W ciałach stałych, zarówno o budowie krystalicznej, jak i amorficznej, obserwuje się pod wpływem działania temperatury i czasu zmiany właściwości mechanicznych

i optycznych. U podstaw tych zmian leżą defekty sieciowe oraz zjawisko dyfuzji. Wzajemne oddziaływanie defektów powoduje zmiany właściwości mechanicznych. Wygrzewanie izotermiczne lub izochronalne inicjuje, na skutek procesu dyfuzji liniowej, powierzchniowej lub objętościowej, tworzenie bardziej złożonych defektów w postaci agregatów lub precypitatów. Rosnące cząstki wytrąceń otoczone są granicami, których stopień koherencji w stosunku do matrycy ulega zmianie.

Należy tu zwrócić uwagę na pewną zbieżność prezentowanych w tym rozdziale materiałów i tematów. Analizę zagadnienia rozpoczęto od prostych kryształów jonowych. Następnie rozpatrywano szkło krzemowe i żywicę epoksydową. Pomimo takiej różnorodności struktur, składów i stanów skupienia okazuje się, że procesy związane z defektami, zmianami ich koncentracji oraz ich wzajemnym oddziaływaniem są w istocie do siebie podobne. Metody badawcze także. Właściwości materiałów zależne są od jego składu chemicznego, w przypadku ciał stałych także od struktury i mikrostruktury, a także od jego historii. W zależności od tego czy materiał był poddany działaniu takich czynników, jak temperatura, czas, naprężenia mechaniczne, obserwuje się zmiany na poziomie struktury i mikrostruktury oraz idące za tymi zmianami zmiany właściwości mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych czy optycznych.

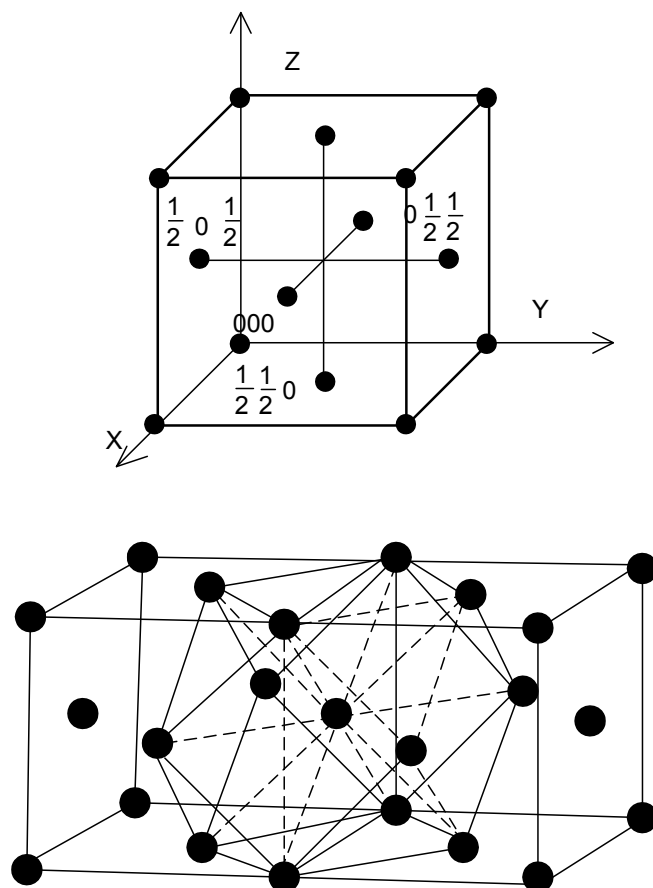
4. Zmiany rezystywności stopów metali wywołane defektami sieciowymi i zmianami mikrostruktury na przykładzie stopu E–Al–Mg–Si

4.1. Struktura metali

Metale mają bardzo powszechne zastosowanie, od konstrukcji mechanicznych po przewodniki elektryczności. Historycznie rzecz ujmując, zrozumienie zjawisk elektrycznych zachodzących w metalach rozpoczęło się od Drudego i Lorentza, którzy wyjaśnili mechanizm przewodnictwa elektrycznego na podstawie klasycznej teorii gazu elektronowego. Następnie przyszła kolej na mechanikę kwantową, umożliwiającą głębsze zrozumienie tych zagadnień. W dziedzinie doświadczalnej istotne było odkrycie Lauego, który zauważył, że regularne ułożenie atomów może być swoistego rodzaju siatką dyfrakcyjną. Rozwinęła się dziedzina dyfrakcyjnych badań struktury. Ale zrozumienie właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość i plastyczność, możliwe było dopiero po wprowadzeniu przez Orowana i Polanyiego w 1934 roku modelu kryształu z defektami oraz wprowadzenie pojęcia dyslokacji. Można zauważyć pewnego rodzaju powiązanie, a mianowicie, z jednej strony prace prowadzone na monokryształach wpłynęły na rozwój nauki o metalach, z drugiej zaś strony, rozwój nauki o metalach przyczynił się do ogromnego rozwoju inżynierii materiałowej.

Aluminium ma strukturę krystalograficzną, regularną ściennie centrowaną, typu miedzi, z wielościanem koordynacyjnym w kształcie oktaedru. Komórkę sieciową wraz z wielościanem koordynacyjnym pokazano na rysunku 4.1.

Czyste metale są dobrymi przewodnikami elektrycznymi i cieplnymi, o dużej plastyczności i zdolności do odbijania promieniowania elektromagnetycznego. Cechy te są ściśle związane z charakterem wiązań międzyatomowych – wiązań metalicznych. W atomach metali elektrony walencyjne są słabo związane z atomami. Efektem tego jest quasi-swobodny charakter elektronów walencyjnych tworzących gaz elektronowy [62].



Rys. 4.1. Komórka sieciowa i wielościan koordynacyjny kryształu aluminium [158]

Stopy metali mają strukturę polikrystaliczną z licznymi domieszkami występującymi w postaci zarówno roztworu stałego, jak i stref Gieniera-Prestona, agregatów oraz precipitów, czyli wytrąceń posiadających swoją własną, wykształconą strukturę krystalograficzną – precipitów. Ze względu na ilość i stan domieszki, na to czy zajmuje ona pozycje substytucyjne czy międzywęzłowe w matrycy, czy tworzy precipitaty, jaka jest struktura precipitów w stosunku do matrycy czyli czy granice fazowe są koherentne czy niekoherentne, obserwuje się zmianę właściwości danego stopu. Manipulując stężeniem, składem, obróbką termiczną czy mechaniczną, można uzyskać zmiany granicy sprężystości czy rezystywności elektrycznej. Za zmiany te odpowiedzialne są procesy zachodzące już na poziomie pojedynczych atomów aż do skali mikroskopowej. To właśnie defekty, wszechobecne we wszystkich rzeczywistych materiałach, odpowiedzialne są za zmiany właściwości materiałów. Podobne

defekty obserwuje się zarówno w materiałach jednoznacznych jeśli chodzi o strukturę krystalograficzną – monokryształach jak i w materiałach mniej jednoznacznych – polikryształach – a także w jeszcze bardziej skomplikowanych, czyli w spiekach ceramicznych.

W stopach metali najbardziej istotnymi defektami są dyslokacje, precypitaty oraz granice ziaren i granice międzyfazowe. Granice te można traktować jako miejsce spiętrzenia się dyslokacji. W obszarze granicy tworzą one pas spiętrzonych dyslokacji zwany także lasem dyslokacji.

Jak już wspomniano wcześniej, w materiałach krystalicznych rola defektów struktury jest ogromna. Defekty, które są tworami dynamicznymi, ulegają także oddziaływaniom wzajemnym, unicestwiają się wzajemnie lub tworząc całkiem nowe defekty. Zapanowanie nad defektami jest drogą do kontroli umiejętności modyfikacji właściwości elektrycznych, optycznych czy też mechanicznych.

Elektryczna rezystywność metalu jest wielkością wrażliwą na zmiany zachodzące na poziomie struktury materiału. Na podstawie zmian rezystywności można wnioskować o zmianie struktury metalu poddawanego plastycznej deformacji. Jednak informacja na temat wzajemnych powiązań pomiędzy rezystywnością a defektami takimi jak atomy w pozycjach międzywęzłowych, wakanse czy dyslokacje nie jest jednoznaczna. Istnieją jednak doniesienia naukowe, że wakanse powodują wzrost rezystywności, natomiast ich agregaty wywołują efekt przeciwny.

4.2. Korelacja procesu deformacji plastycznej stopu E–Al–Mg–Si ze zmianami rezystywności

Odpowiedzmy sobie na pytanie – jak zmieniają się właściwości elektryczne stopu aluminium, gdy poddamy go działaniu deformacji plastycznej. Jest to zagadnienie o tyle istotne, o ile pomiar rezystywności można niewątpliwie wykorzystać jako jedną z nieniszczących metod diagnostyki materiałów, zwłaszcza torów prądowych napowietrznych linii energetycznych, które narażane są często na naprężenia mechaniczne, na przykład podczas silnych wiatrów [133, 166].

Rezystywność elektryczna metali zależy w różnym stopniu od wielu czynników, takich jak liczba i rodzaj defektów, mikrostruktura, orientacja krystalitów, stopień uporządkowania materiału (przejście porządek–nieporządek), porowatość i uszkodzenia.

Najprostszym sposobem wprowadzenia do materiału znacznej liczby defektów jest deformacja plastyczna. Wakanse i atomy w pozycji międzywęzłowej tworzone są podczas przecinania się dyslokacji śrubowych, poruszających się w różnych płaszczyznach, albo podczas skracania linii dyslokacji w polu wysokich naprężeń lub podczas anihilacji pary dyslokacji o przeciwnych znakach, lub też podczas tworzenia przegięć

dyslokacji podczas ich rozprzestrzeniania się ze źródeł Franka–Reada. Koncentracja wakansów n_v zależy od stopnia deformacji plastycznej ε w sposób następujący [93]:

$$n_v \propto \varepsilon^{3/2} \quad (4.1)$$

natomiast gęstość powierzchniowa dyslokacji N wyraża się zależnością:

$$N \propto \varepsilon^{1/2} \quad (4.2)$$

Przyrost rezystywności elektrycznej $\Delta\rho$, wywołany deformacją plastyczną o stopniu równym ε , jest sumą dwóch czynników: czynnika pochodzącego od wakansów a_v i czynnika pochodzącego od dyslokacji a_d :

$$\Delta\rho = a_d \varepsilon^{1/2} + a_v \varepsilon^{3/2} \quad (4.3)$$

Innym mechanizmem tworzenia defektów podczas deformacji plastycznej jest uwalnianie defektów zgromadzonych wokół linii dyslokacji. Podczas deformacji plastycznej następuje wzrost liczby defektów, co jest przyczyną wzrostu rezystywności.

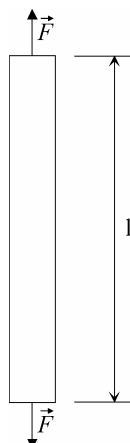
Badania korelacji między zmianami rezystywności a stopniem deformacji plastycznej prowadzono na elemencie przewodu, który nie był poddany eksploatacji, rozplecionej, napowietrznej, energetycznej linii przesyłowej o składzie zgodnym z PN-74/E-90211. Jest to utwardzony dyspersyjnie stop o zawartości magnezu w granicach 0,4–1,4%, krzemu 0,3–1,6% i manganu 0–1%. Stop ten ma dużą wytrzymałość i bardzo dobrą przewodność. Materiały używane na przewody poddawane są wstępnej obróbce na zimno przeprowadzanej po chłodzeniu. Stop ten jest utwardzany dyspersyjnie podczas przyspieszonego starzenia. Dzięki takiej obróbce uzyskuje się materiał o dużej przewodności elektrycznej i dużej wytrzymałości mechanicznej [30].

Celem tego etapu pracy było znalezienie korelacji pomiędzy stopniem i szybkością deformacji plastycznej, zmianami rezystywności, oraz powiązanie ich z procesami zachodzącymi na poziomie struktury i mikrostruktury badanego materiału. W celu odseparowania zmian wywołanych zmianami struktury i mikrostruktury od zmian wywołanych fononami (drzganiami sieci), badania rezystywności prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu i helu. Badano pojedyncze przewody komercyjnych, samonośnych linii napowietrznych. Rezystywność wyjściową wyznaczano dla próbek nie poddawanych żadnej wstępnej obróbce mechanicznej. Następnie materiał poddawano deformacji plastycznej w zakresie do około 3% deformacji względnej ε :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (4.4)$$

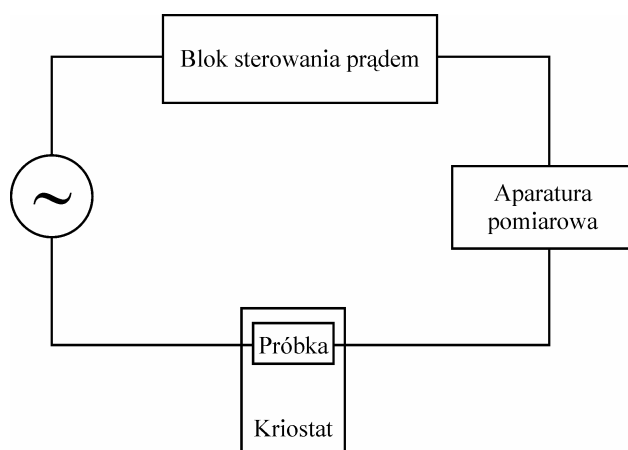
gdzie l_0 jest długością początkową próbki nie poddanej deformacji plastycznej, natomiast l jest długością po deformacji.

Obróbka plastyczna polegała na osiowym rozciąganiu (rys. 4.2) ze stałą prędkością równą 0,5 mm/min i 2 mm/min, realizowanym za pomocą maszyny do badań wytrzymałościowych INSTRON model 6025.



Rys. 4.2. Schematyczne przedstawienie sposobu dokonywania deformacji plastycznej

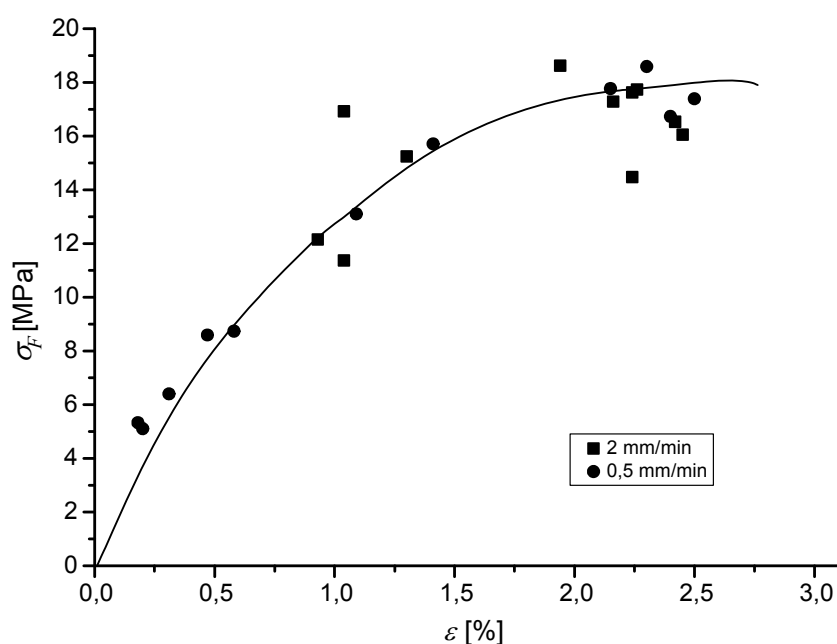
Każda próbka była deformowana tylko jeden raz. Rezystywność każdej próbki mierzono metodą czteropunktową, przed i po deformacji plastycznej, za pomocą mostka P 56/2, w zakresie 0,04 V, przy częstotliwości $f = 50$ Hz i prądzie o natężeniu $I = 10$ A. Układ pomiarowy pokazano na rysunku 4.3.



Rys. 4.3. Schemat układu pomiarowego do pomiaru rezystancji elektrycznej w niskiej temperaturze [145]

Na rysunku 4.4 przedstawiono graficznie stan próbek poddanych deformacji plastycznej, tzn. zależność stopnia deformacji plastycznej od przyłożonego naprężenia σ_F , będącego stosunkiem przyłożonej siły F i pola powierzchni przekroju poprzecznego s :

$$\sigma_F = \frac{F}{s} \quad (4.5)$$



Rys. 4.4. Zależność naprężenia zewnętrznego od stopnia deformacji plastycznej dla badanych próbek drutów

Dla każdej z próbek pokazanych na rysunku 4.4 wyznaczano rezystywność początkową oraz rezystywność zmierzoną po deformacji plastycznej. Rezystywność wyznaczano jako średnią arytmetyczną z trzech pomiarów wykonywanych przy prądzie o natężeniu 0,1 A, 1 A i 10 A.

Wyniki zależności mierzonej rezystancji wywołanej deformacją plastyczną, a mierzonej w temperaturze zarówno pokojowej, jak i ciekłego azotu i helu, zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości zmiany rezystywności wywołane deformacją plastyczną ε ,
RT – temperatura otoczenia, RLN – temperatura ciekłego azotu, LH – temperatura ciekłego helu

ε [%]	$R_0(\text{RT})$ [Ω] $\cdot 10^{-3}$	$R_\varepsilon(\text{RT})$ [Ω] $\cdot 10^{-3}$	$R_0(\text{LN})$ [Ω] $\cdot 10^{-4}$	$R_\varepsilon(\text{LN})$ [Ω] $\cdot 10^{-4}$	l [m]	s [m ²] $\cdot 10^{-6}$	$R_0(\text{LHe})$ [Ω] $\cdot 10^{-5}$	$R_\varepsilon(\text{LHe})$ [Ω] $\cdot 10^{-5}$	s [m ²] $\cdot 10^{-6}$	l [m]
0	1,24	1,24	2,25	2,25	0,117	3,43	7,46	7,46	2,276	0,137
0,3							8,28	5,16		0,152
0,7							7,62	6,23		0,14
1,0	1,82	1,65	7,4	5,3	0,125	3,41	6,97	6,9		0,128
1,3	2,35	1,58	6,2	5,1	0,115	3,43	6,92	5,79		0,127
1,3							6,81	7,58		0,125
1,5							5,71	6,08		0,105
1,8	2,6	1,71	6,8	4,6	0,117	3,43				
2,2	1,82	1,72			0,125	3,43				
2,4	1,91	1,65	4,8	4,9	0,130	3,41				
3,0	1,94	1,72	6,3	6,1	0,127	3,43				

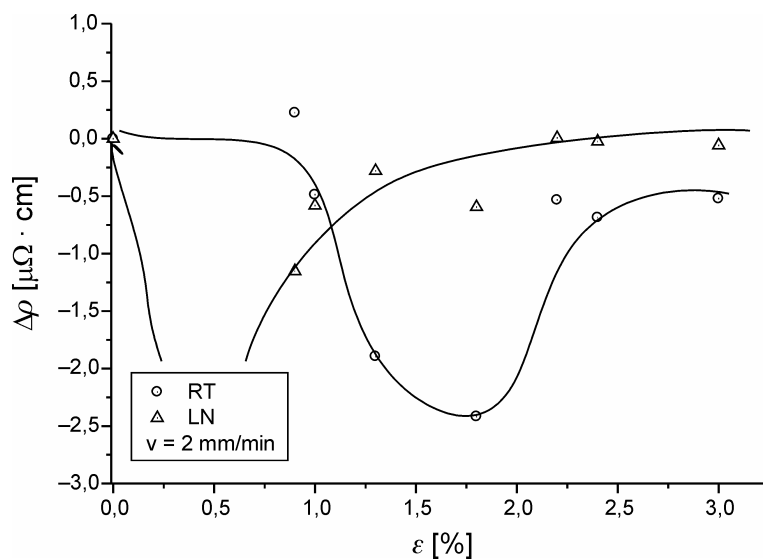
Ponieważ interesujące były same zmiany rezystywności wywołane działaniem deformacji plastycznej, więc na rysunkach 4.5 i 4.6 zaprezentowano zależność przyrostu rezystywności wywołanej deformacją plastyczną od stopnia deformacji.

Przyrost rezystywności zdefiniowany jest jako:

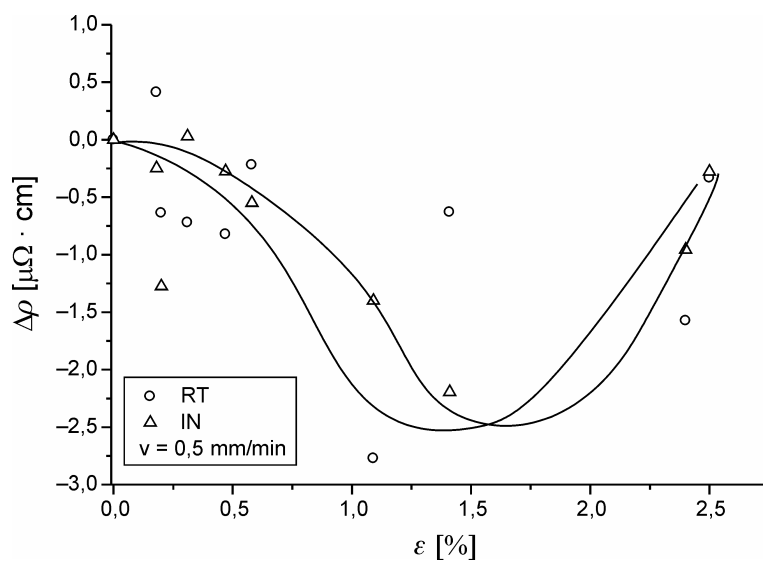
$$\Delta\rho = \rho(\varepsilon = 0) - \rho(\varepsilon > 0) \quad (4.6)$$

Na podstawie wyników przedstawionych graficznie na rysunkach 4.5 i 4.6 można stwierdzić zmniejszanie się wartości rezystywności wywołane deformacją plastyczną i to zarówno dla wyników otrzymanych z pomiarów wykonywanych w temperaturze pokojowej, jak i ciekłego azotu oraz helu. Zmiany rezystywności elektrycznej ze stopniem deformacji plastycznej nie zależą jakościowo od szybkości procesu deformacji plastycznej. Zaobserwowano jedynie zmiany ilościowe. Dla mniejszej szybkości odkształcania efekt zmniejszenia rezystywności, mierzonej w temperaturze ciekłego azotu, jest wyraźniejszy. Podczas pomiarów dokonywanych w temperaturze pokojowej, szybkość deformacji plastycznej nie ma wpływu na zmiany rezystywności. Może to świadczyć o tym, że za zmniejszenie rezystywności odpowiedzialne są procesy relaksacyjne obserwowane podczas deformacji plastycznej.

Malenie rezystywności elektrycznej wraz ze wzrostem deformacji plastycznej jest efektem nieoczekiwanym w świetle teorii defektów i ich wpływu na rezystywność. Jednak wielokrotnie powtarzany eksperyment oraz pomiary wykonywane zarówno w temperaturze pokojowej, jak i cieczach kriogenicznych dały podobny rezultat. Teoretyczne wytłumaczenie tego efektu jest dość trudne.



Rys. 4.5. Zależność zmiany rezystywności wywołanej deformacją plastyczną od stopnia tej deformacji – dla prędkości deformacji równej 2 mm/min (RT – temperatura pokojowa, LN – temperatura ciekłego azotu)



Rys. 4.6. Zależność zmiany rezystywności wywołanej deformacją plastyczną od stopnia tej deformacji – dla prędkości deformacji równej 0,5 mm/min (RT – temperatura pokojowa, LN – temperatura ciekłego azotu)

Ogólnie wiadomo, że elektryczna rezystywność metalu jest wrażliwa na obróbkę plastyczną. Bezpośrednie powiązanie zmian rezystywności z defektami takimi jak wakanse, jony międzywęzłowe czy same dyslokacje jest jednak dość trudne. Obliczenia dokonane przez Dextera, z zastosowaniem metody Thomasa–Fermiego, wykazały dla miedzi, srebra i złota, że obecność wakansów w ilości 1% atomowego powoduje zwiększenie się rezystywności o $0,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ oraz że obecność jonów międzywęzłowych powoduje zwiększenie rezystywności o $0,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [93]. Seitz pokazał natomiast, że agregaty złożone z wakansów powodują malenie rezystywności [93]. Wpływ dyslokacji na rezystywność był badany przez Koehlera, Mackenzie i Sondheimera, Landauera, Hirone i Adachiego oraz przez Dextera, krytykujących Huntera i Nabarro [93]. Zaobserwowano znaczną anizotropię rozpraszania elektronów przez pojedyncze dyslokacje. Nie zaobserwowano mianowicie wzrostu rezystancji mierzonej wzdłuż linii dyslokacji, a rezystancja w płaszczyźnie poślizgu okazała się być równa jednej trzeciej wartości rezystancji mierzonej pod kątem prostym do płaszczyzny poślizgu. W przypadku dyslokacji śrubowej nie ma rozpraszania wzdłuż osi dyslokacji, rozpraszanie natomiast w kierunku do niej prostopadłym jest izotropowe. Przyjmijmy, za Hunterem i Nabarro [93], zależności przyrostu rezystywności w kierunku prostopadłym do osi dyslokacji, w stosunku do kierunku wzdłuż osi dyslokacji dla dyslokacji krawędziowej:

$$\Delta\rho_E [\mu\Omega \cdot \text{cm}] = 0,59 \cdot 10^{-14} [\mu\Omega \cdot \text{cm}^3] \cdot N [\text{cm}^{-2}] \quad (4.7)$$

i dla dyslokacji śrubowej:

$$\Delta\rho_s [\mu\Omega \cdot \text{cm}] = 0,18 \cdot 10^{-14} [\mu\Omega \cdot \text{cm}^3] \cdot N [\text{cm}^{-2}] \quad (4.8)$$

gdzie N jest liczbą dyslokacji na 1 cm^2 powierzchni.

Założmy, że efekt malenia rezystywności jest wynikiem procesów relaksacyjnych wywołanych relaksacją dyslokacji, być może związaną z reorientacją mikrokrystalitów, a tym samym z przeorientowaniem się dyslokacji w stosunku do kierunku przepływającego prądu elektrycznego. Obserwowane na rysunkach 4.5 i 4.6 zmiany są na poziomie wartości $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Zakładając istnienie jedynie dyslokacji krawędziowych, otrzymujemy:

$$N = \frac{0,20}{0,59} \cdot 10^{14} [\text{cm}^{-2}] \quad (4.9)$$

$$N = 3 \cdot 10^{13} [\text{cm}^{-2}] \quad (4.10)$$

Jeżeli założymy, co jest bardzo prawdopodobne, że liczba dyslokacji krawędziowych jest równa liczbie dyslokacji śrubowych, to otrzymamy:

$$N = \frac{0,20}{0,39} \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.11)$$

$$N = 5 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.12)$$

Otrzymane wartości są o rząd większe w porównaniu z oszacowanym przyrostem gęstości dyslokacji wywołanym deformacją plastyczną, dokonywaną na dużą skalę równą $5 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ czy też $7 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ [93]. Jeżeli dodatkowo przyjmujemy, że reorientacja dyslokacji może zajść tylko w obrębie stosunkowo niewielkiego kąta, którego miarą jest β_{wz} , otrzymamy:

$$\Delta\rho_{E,s} = 0,39 \cdot 10^{-14} \cdot \beta_{wz} N [\mu\Omega \cdot \text{cm}] \quad (4.13)$$

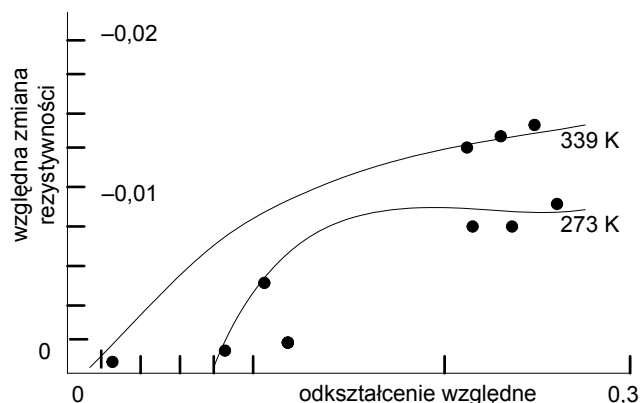
$$N = \frac{0,20}{0,39 \cdot \beta_{wz}} \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.14)$$

$$N = \frac{5 \cdot 10^{13}}{\beta_{wz}} \text{ [cm}^{-2}\text{]} \quad (4.15)$$

Zakładając, że efekt zmiany rezystywności wywołany jest jedynie przeorientowaniem się dyslokacji w stosunku do kierunku przyływu prądu oraz że to przeorientowanie dokonywane jest w ramach niewielkiego kąta rzędu pojedynczych stopni, gęstość dyslokacji musiałaby wynosić około 10^{14} – $10^{15} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$. Hipoteza istnienia w badanych materiałach procesów relaksacyjnych związanych z reorientacją mikrokrystalitów, a tym samym z reorientacją dyslokacji istniejących w każdym mikrokrystalicie, wydaje się być hipotezą bardzo prawdopodobną. Jednak nie tylko reorientacja dyslokacji jest tu istotna [147, 148, 150].

Obserwując zmiany rezystywności pokazane na rysunkach 4.5 i 4.6 można stwierdza, że odkształcanie plastyczne w zakresie do 1,5% powoduje zmniejszanie rezystywności aż do osiągnięcia minimum, a następnie wzrost, aż do osiągnięcia wartości bliskiej wartości początkowej. Efekt malenia rezystywności podczas deformacji plastycznej dla przewodów z kadmu, cyny i miedzi był zaobserwowany przez Antrade [175]. Zmiany rezystywności kadmu zilustrowano na rysunku 4.7.

Metale nie mające struktury kubicznej charakteryzują się różną wartością rezystywności elektrycznej wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych. Poza tym, podczas deformacji plastycznej, polikrystality wykazują tendencję do wzajemnego przeorientowania się w uprzywilejowanym kierunku.



Rys. 4.7. Zmiany rezystywności kadmu w zależności od stopnia deformacji plastycznej [177]

Wyniki eksperymentalne dla kadmu pokazały, że 3% deformacja plastyczna wykonana w temperaturze 78 °C powoduje zmniejszenie rezystywności o 0,7%. Efekt ten tłumaczono procesem w trzech etapach – uruchomieniem mechanizmów poślizgu w pierwszym etapie procesu deformacji, rotacją mikrokrystalitów w etapie kolejnym i ustawianiem się mikrokrystalitów wzdłuż uprzywilejowanego kierunku w etapie końcowym [176]. Sądzi się więc, że do diskutowanego wcześniej efektu zmiany orientacji płaszczyzn poślizgu dyslokacji w stosunku do kierunku przepływającego prądu dochodzi efekt zmiany orientacji samych mikrokrystalitów i zmiany rezystywności wywołanej zmianą kierunku krystalograficznego tych mikrokrystalitów w stosunku do kierunku przepływającego prądu. Należy też zaznaczyć, że w rozpatrywanym tu materiale mamy do czynienia z sytuacją bardziej skomplikowaną, a mianowicie ze stopem, który, oprócz defektów charakterystycznych dla metali, ma także cząstki wytrąceń obcej fazy, a także granice międzyfazowe, które mogą być zarówno koherentne, jak i niekoherentne z matrycą.

Zaobserwowane jakościowe podobieństwo zmian rezystywności podczas deformacji plastycznej badanego stopu aluminium do zmian rezystywności kadmu, cyny i miedzi nie jest zaskoczeniem. Sieć krystaliczna Al, będąca matrycą stopów aluminowych, ma sieć regularną typu miedzi [158]. Wzrost rezystywności, po osiągnięciu minimum, jest związany prawdopodobnie z efektem mnożenia defektów na skutek wzajemnego oddziaływania defektów, zwłaszcza dyslokacji znajdujących się w różnych układach poślizgu.

Należy tu wspomnieć o przyczynie zaniedbania zmian przekroju poprzecznego wywołanego deformacją plastyczną. Otóż 3% wydłużenie przewodu, o początkowych wymiarach $l_0 = 0,2$ m i $s_0 = 3,43 \cdot 10^{-6}$ m², wywoła zmianę przekroju poprzecznego o wartość poniżej 1%. Szacując zmiany rezystywności wywołane zmianą przekroju poprzecznego próbki, rezystancja powinna ulec zwiększeniu o około 7 $\mu\Omega$, podczas

gdy obserwowane jej zmiany są na poziomie $170 \mu\Omega$. Podobne wyniki otrzymano dla pomiarów rezystywności w temperaturze ciekłego azotu. Pomiary w niskiej temperaturze mają na celu odseparowanie składowej rezystywności elektrycznej pochodzącej od ruchów termicznych.

Wyniki pomiarów dla próbek odkształczanych z szybkością $0,5 \text{ mm/min}$ są, pod względem jakościowym i ilościowym, podobne do wyników uzyskanych z pomiarów dokonywanych w temperaturze pokojowej. Pewne rozbieżności obserwuje się dla próbek deformowanych z prędkością czterokrotnie większą. Ekstremum zmian w tym przypadku obserwuje się przy znacznie mniejszych stopniach deformacji plastycznej, a mianowicie dla $\varepsilon = 0,7\%$. Oznacza to, że efektywność tworzenia defektów niefononowych jest większa w razie większej szybkości deformacji plastycznej. Jest to zrozumiałe jeśli weźmie się pod uwagę procesy równowagowe. Przy powolnym odkształcaniu zarówno wakanse, jak i drobne agregaty mają więcej czasu na podążanie za poruszającymi się, pod wpływem zewnętrznego naprężenia, dyslokacjami i lokowanie się w pozycji zapewniającej układowi, jako całości, osiągnięcie stanu minimum energetycznego. Dlatego też efekt porządkowania, uwidaczniający się zmniejszania rezystywności, obserwowany jest dla większych stopni deformacji plastycznej.

Ruch dyslokacji istniejących w mikrokrystalitach matrycy oraz wewnątrz cząstek wytrażeń obcej fazy nie wpływa w sposób istotny na stopień uporządkowania sieci, dlatego w przypadku małego stopnia deformacji nie obserwuje się istotnych zmian wielkości będących miarą względnych zmian rezystywności. Rotacja krystalitów pod wpływem zewnętrznego naprężenia przyłożonego wzdłuż osi przewodu powoduje zwiększenie stopnia uporządkowania materiału jako całości. Im większa szybkość deformacji tym mniej prawdopodobne stają się procesy relaksacyjne, prowadzące do ustabilizowania się defektów w matrycy. Poza tym, dla większych szybkości deformacji dyslokacje tworzące granice ziaren i granice międzyfazowe ulegają przemieszczeniu w znacznie mniejszym stopniu niż przy mniejszej szybkości deformacji i dlatego obserwowany efekt jest znacznie mniejszy.

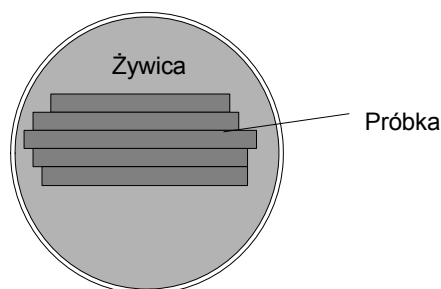
Istotne dla omawianych zagadnień było przejście porządek–nieporządek na poziomie mikrokrystalitów. Prawdopodobnie obserwuje się tu przesuwanie granic mikrokrystalitów i granic międzyfazowych pod wpływem działania nieizotropowych naprężeń zewnętrznych. Naprężenia te powodują bowiem ruch dyslokacji istniejących w mikrokrystalitach, a tym samym przemieszczanie się granic, które składają się ze spiętrzeń dyslokacji. Ponieważ naprężenie przykładane jest jednoosiowo, wystąpi pewne uporządkowanie (czyli przejście typu nieporządek–porządek), a tym samym zmniejszenie się rezystywności [176]. Dalsze odkształcanie powoduje tworzenie się nowych defektów, głównie wakanów i dyslokacji, poprzez uaktywnienie źródeł Franka–Reada [13, 63]. Może to prowadzić do zmiany energii wewnętrznej układu jako całości, a tym samym do przemieszczania się domieszki [137–140]. Zjawiska te

prowadzą do zwiększenia liczby centrów rozpraszania, a tym samym do zwiększenia rezystywności.

Spróbujmy znaleźć potwierdzenie wysuniętej hipotezy o porządkowaniu się mikrostruktury pod wpływem deformacji plastycznej.

4.3. Mikrostruktura stopu Al–Mg–Si

Zastanówmy się nad problemem zmniejszania się rezystywności, przyjmując hipotezę o zmianie orientacji mikrokrystalitów. Wcześniej opisaliśmy zjawisko jako porządkowanie mikrostruktury, polegające na przemieszczaniu się mikrokrystalitów na skutek ruchu dyslokacji tworzących granice ziaren i granice międzyfazowe [13, 63]. Zjawiska te prowadzą do zmiany periodyczności struktury, a tym samym do zmiany rezystywności. Rozważmy możliwość zmiany stopnia stekstrowania na skutek deformacji plastycznej. Ponieważ badane próbki były elementami samonośnej energetycznej linii przesyłowej, można więc sądzić, że materiał ten już w stanie wyjściowym charakteryzuje się pewnym stopniem stekstrowania będącego wynikiem procesu technologicznego formowania drutów. Weźmy próbki deformowane z prędkością 0,5 mm/min w temperaturze pokojowej. Rezystywność mierzono przed i po deformacji plastycznej, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i ciekłego azotu. Teksturę materiału określano metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Próbki do badań rentgenowskich sporządzano ze środkowych części drutów, następnie 5 takich kawałków zalewano żywicą i polerowano do połowy średnicy. Tak przygotowaną próbkę pokazano na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Schematyczne przedstawienie preparatu do badań rentgenowskich

Badania rentgenowskie prowadzono na dyfraktometrze o geometrii Bragg–Brentano [66], na dyfraktometrze DRON 2, promieniowaniem Co filtrowanym Fe. Zakres kątowy pomiarów wynosił $10^\circ < 2\Phi < 100^\circ$. Badanie tekstury prowadzono na

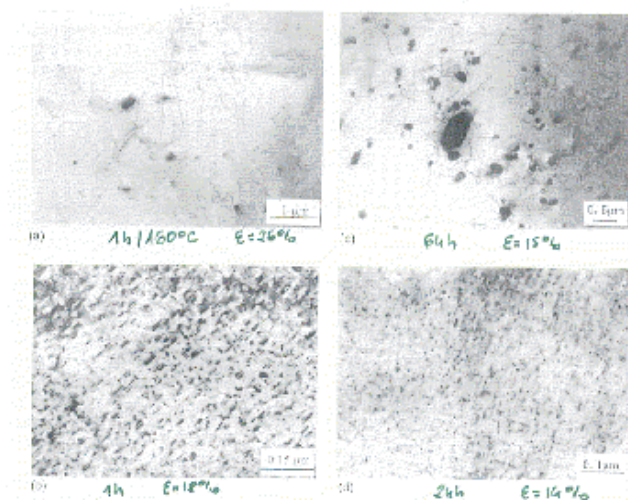
podstawie refleksów (111), (002), (022) i (113) w standardzie Bragg–Brentano oraz dla refleksów (111), (002), i (022) z zastosowaniem przystawki do badań tekstury [108, 109, 139, 147, 148, 149]. Intensywność refleksów obliczano z zastosowaniem programu komputerowego X-Rayan.

Stopień stekstuwowania określano przez porównanie intensywności pików ze stopniem deformacji plastycznej (tab. 4).

Tabela 4. Intensywności refleksów wyjściowych i standardowych deformowanych próbek

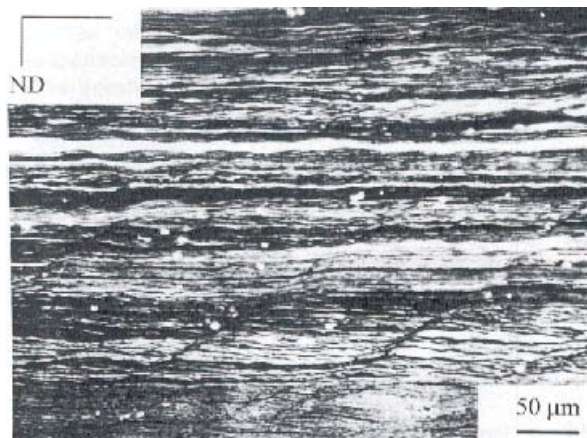
Stopień deformacji plastycznej	<i>hkl</i>			
	(111)	(002)	(022)	(113)
Al standard (PDF 4-787)	100%	45%	20%	20%
$\varepsilon = 0,0\%$	1300	620	6800	240
$\varepsilon = 0,3\%$	290	610	11453	17
$\varepsilon = 1,0\%$	280	2280	11855	16
$\varepsilon = 1,5\%$	360	895	6890	20

Intensywności refleksów dyfraktometrycznych badanego materiału różnią się od intensywności odniesionych do najsilniejszego refleksu w próbce nieorientowanej (standard (001)) dla poszczególnych refleksów. Jest to dowód na istnienie w badanym materiale tekstury. W standardowych próbkach intensywność refleksu (022) jest na poziomie 20%, podczas gdy w próbkach badanych jest to refleks najsilniejszy i znacznie przekraczający refleks (111), który, w standardowym materiale jest 100%. Te dysproporcje intensywności poszczególnych refleksów dla próbek standardowych i badanych odzwierciedlają występowanie tekstury. Występowanie tekstury osiowej w drutach jest zjawiskiem często spotykanym. Ze względu na strukturę materiału polikrystalicznego, pod wpływem naprężeń zewnętrznych działających wzdłuż jednego lub dwóch wyróżnionych kierunków, obserwuje się proces wędrówki granic międzyziarnowych w ten sposób, by polikryształ jako całość miał minimalną energię. Wynikiem tego procesu jest transport masy, taki że ziarna o wklęsłych granicach międzyziarnowych rosną kosztem ziaren o granicach wypukłych. Pod wpływem naprężeń zewnętrznych, pojawiają się statystycznie dominujące kierunki krystalograficzne. Oprócz głównego składnika tekstura zawiera także dodatkowe orientacje objawiające się rozmyciem pików figur biegunowych. Kształt i rozmycie pików figur może zawierać informację o rozkładzie orientacji w materiale. W stopach sytuacja jest bardziej skomplikowana, oprócz ziaren matrycy występują w znacznej ilości wytrącenia obcej fazy. Wielkość, kształt oraz struktura tych wytrąceń zależy od procesu starzenia materiału (rys. 4.9).



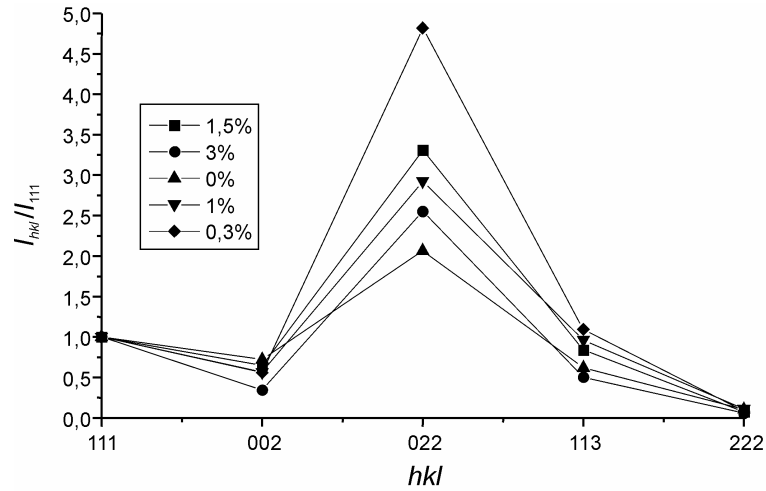
Rys. 4.9. Mikrostruktura stopu Al-Mg-Si [58]

Przykładową mikrostrukturę stopu Al-Li po walcowaniu na zimno pokazano na rysunku 4.10.

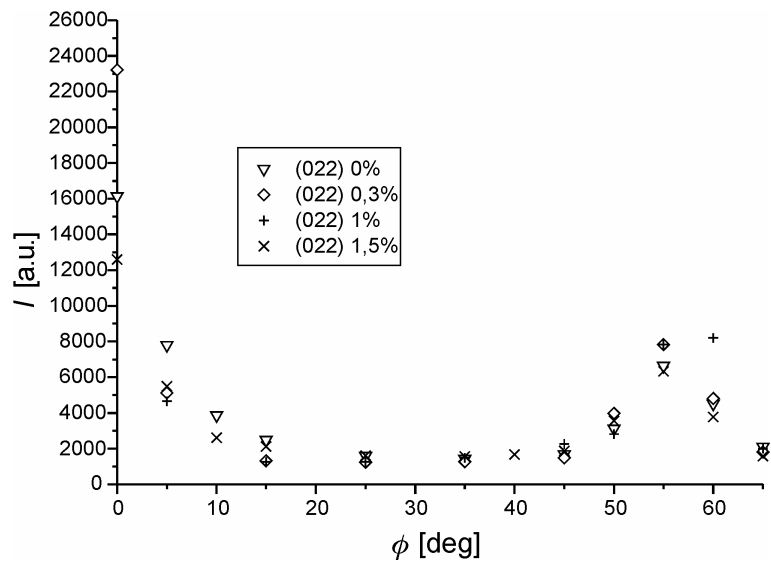


Rys. 4.10. Mikrostruktura stopu Al-Li po walcowaniu na zimno [83]

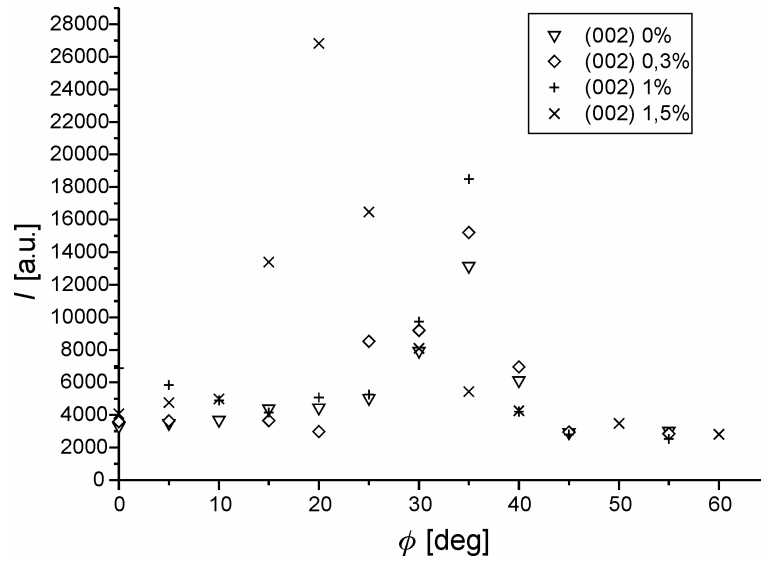
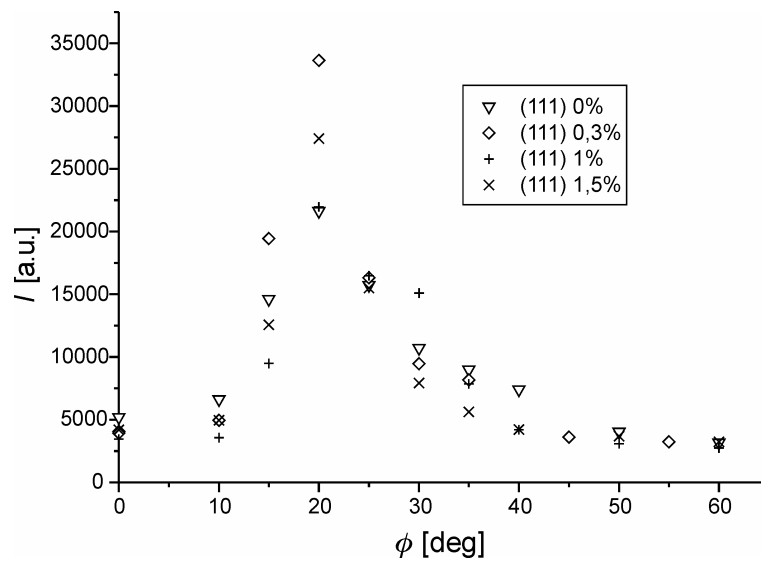
Intensywność zmierzonych refleksów dyfraktometrycznych badanego materiału, w odniesionych do najsilniejszego refleksu w próbce nieorientowanej (standard (001)), dla poszczególnych refleksów, pokazano na rysunku 4.11.



Rys. 4.11. Względna zmiana intensywności refleksów (111), (002), (022) i (113) w zależności od stopnia deformacji plastycznej zdeformowanych próbek ($\varepsilon = 0\%, 0,3\%, 1\%, 1,5\%$) I_{hkl}/I_{111}



Rys. 4.12. Zmiany intensywności poszczególnych refleksów (022) jako funkcja kąta ϕ

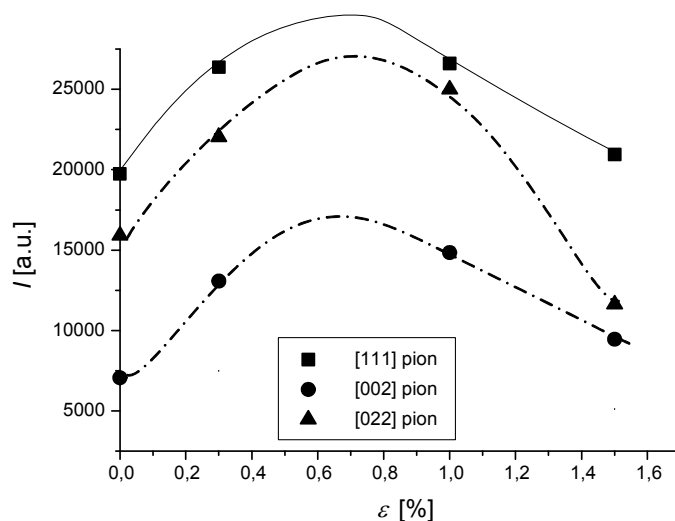
Rys. 4.13. Zmiany intensywności poszczególnych refleksów (002) jako funkcja kąta ϕ Rys. 4.14. Zmiany intensywności poszczególnych refleksów (111) jako funkcja kąta ϕ

Tekstura jest właściwością charakterystyczną dla metali poddanych obróbce mechanicznej. W materiałach o postaci drutów występuje tylko tekstura osiowa [24]. W drutach metali o typie struktury A1 dominującymi kierunkami orientacji tekstury są kierunki $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$.

Badania zmian intensywności refleksów ograniczono do badania refleksów w granicach kątowych ϕ od 30° do 90° (ϕ jest kątem pochylenia) [24] dla próbki zorientowanej w ten sposób, że poszczególne elementy drutów zatopionych w żywicy są prostopadłe do goniometru i równoległe do płaszczyzny wiązki promieni X ($\phi = 90^\circ$). Zależność intensywności refleksów $\langle 111 \rangle$, $\langle 002 \rangle$ i $\langle 022 \rangle$ od wartości kąta odbicia pokazano na rysunkach 4.12–4.14.

Dla refleksu (111) maksimum intensywności przypada na kąt 70° , dla wszystkich badanych próbek. W przypadku refleksu od płaszczyzny (002) maksimum intensywności obserwuje się dla kąta równego 55° , natomiast dla płaszczyzny (022) obserwuje się dwie wartości maksymalne, jedna przy 90° , a druga 35° . Porównując dane doświadczalne z danymi literaturowymi stwierdzono istnienie dwóch osi tekstury, a mianowicie $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$. Zidentyfikowane dwie osie tekstury są charakterystyczne dla metali typu f.c.c. [24].

Wyznaczono także bieguny tekstury. Zależność biegunów tekstury od stopnia deformacji plastycznej pokazano na rysunku 4.15.



Rys. 4.15. Zależność biegunów tekstury od stopnia deformacji plastycznej

Najmniejsza intensywność występuje dla próbek nie poddanych deformacji plastycznej. Odkształcanie próbek około $0,6\%$ – $0,8\%$ powoduje największą intensywność refleksów. Dalsze odkształcanie wywołuje jej zmniejszenie.

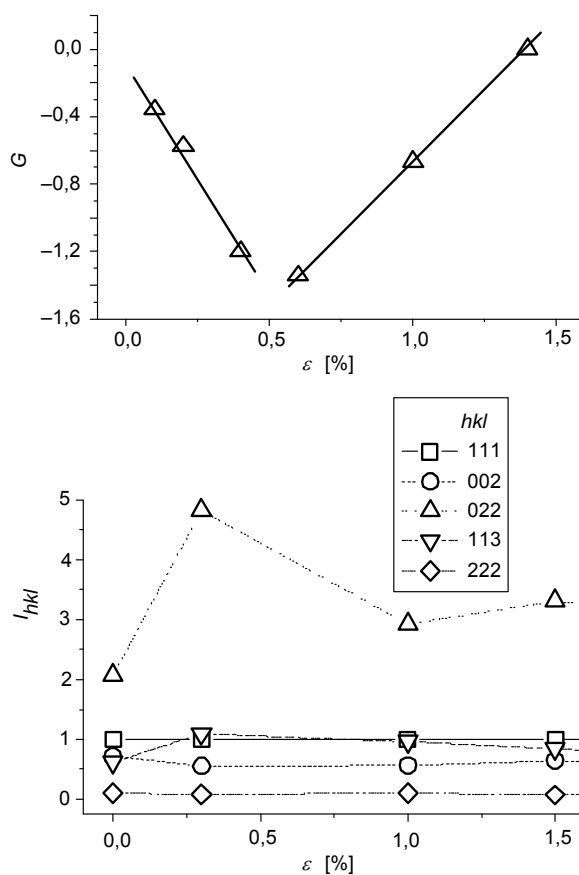
Interesująco wyglądają zmiany rezystywności skojarzone ze zmianami poszczególnych refleksów defrakcyjnych. Zmiany rezystywności wywołane deformacją plastyczną pokazane na rysunkach 4.5 i 4.6 wykazują pewną zbieżność ze zmianami intensywności biegunów. W zakresie stopnia deformacji plastycznej od 0% do około 1,6% zmiany intensywności refleksów biegunów osiągają swoje ekstremum, podobnie jak zmiany rezystywności mierzonej zarówno w temperaturze pokojowej, jak i ciekłego azotu. Ponieważ zmniejszenie rezystywności obserwujemy w zakresie podobnym w jakim występuje wzrost intensywności refleksów w stosunku do refleksu $\langle 111 \rangle$ próbki standardowej, można sądzić, że mamy tu do czynienia z porządkowaniem mikrostruktury, a nawet ze zmianami stopnia stekstrowania. Omawiane efekty przedstawiono na rysunku 4.16, przedstawiającym zależność względnej intensywności poszczególnych refleksów w stosunku do refleksu 100% $\langle 111 \rangle$ dla próbki standardowej oraz zależność współczynnika odkształcenie–rezystywność G_ρ , zdefiniowanego jako pierwsza pochodna rezystywności po stopniu deformacji plastycznej:

$$G_\rho = \frac{d\rho^{wz}}{d\varepsilon} \quad \rho_{wz} = \frac{\rho(\varepsilon) - \rho(\varepsilon = 0)}{\rho(\varepsilon = 0)} \quad (4.16)$$

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 4.16 można stwierdzić wyraźną zbieżność zmian współczynnika G_ρ odkształcenie–rezystywność ze zmianami intensywności refleksu (022) czy (111). Można przypuszczać, że zmniejszenie rezystywności podczas procesu deformacji plastycznej jest wywołane, między innymi, przez porządkowanie struktury, polegające na zmianie stopnia stekstrowania.

Interpretacja uzyskanych wyników jest trudna i skomplikowana, gdyż przedmiotem badań były elementy napowietrznej, samonośnej linii przesyłowej. Wprawdzie były to elementy nie poddane roboczej eksploatacji, niemniej jednak poddane były wstępnej obróbce plastycznej na poziomie procesu produkcyjnego, prowadzącej do otrzymania drutu o określonej średnicy. Sama deformacja plastyczna, polegająca na osiowym rozciąganiu, nie była też czystą deformacją osiową ale kombinacją deformacji osiowej z deformacją ścinającą. Było to wynikiem tego, że próbki będące przedmiotem badań pochodziły z wiązki rozplecionej, która to wiązka przed rozpleceniem była skręcana. Stąd wnioskuje się, że materiał, który był materiałem wyjściowym, w rzeczywistości zawierał (już na wstępie) znacznie większą liczbę defektów niż wyprodukowany stop wyjściowy, będący przedmiotem klasycznych badań materiałowych cytowanych w literaturze. Deformacja plastyczna, wykonywana podczas zaplanowanego cyklu badań, powinna więc być traktowana jako kolejny cykl procesu odkształcania, z których pierwszy wykonany był przez producenta. Tym też należy tłumaczyć teksturę obserwowaną już dla próbek

wyjściowych oraz stosunkowo duże zmiany rezystywności obserwowane podczas stosunkowo niewielkiej deformacji plastycznej. Można też sądzić, że obserwowana zmiana intensywności poszczególnych pików dyfrakcyjnych jest związana z przeorientowaniem się mikrokrystalitów co wiąże się z mobilnością granic międzyziarnowych. Jak pokazano w [93], dla metali f.c.c., ta reorientacja odpowiada rotacji o 30° lub 40° wokół osi $[111]$.



Rys. 4.16. Zależność względnej intensywności I_{hkl}/I_{111} refleksów (111), (002), (022), (113), (222) oraz współczynnika G od stopnia deformacji plastycznej

Wiadomo, że mobilność granic ziaren wpływa na orientację ziaren. Kronberg i Wilson [93] zaobserwowali, że dla serii dyskretnych rotacji wokół osi $[111]$ i $[100]$ w strukturach f.c.c., przemieszczenie atomów niezbędne do dysorientacji sieci jest

niewielkie i dlatego łatwe do wykonania. Poza tym około 14% pozycji atomowych pokrywa się, nie wymagając ruchu w ogóle. W konsekwencji, ta dyskretna orientacja odpowiada maksymalnej mobilności granic ziaren. Dwie z przewidzianych rotacji [111] o kąt 30° i 40° są łatwe do zaobserwowania w Cu i Al.

Efekt odnowy, czyli zmniejszanie elektrycznej rezystywności, obserwowany w temperaturze pokojowej, zauważony został także przez Lindego [93] w stopie złota i chromu (22% atomowych chromu). Rezystywność tego stopu zmniejszała się pod wpływem deformacji plastycznej. Sugerowano, że zmniejszanie rezystywności w badanym stopie jest związane ze zmianą konfiguracji powłok elektronowych w atomie chromu. Jednak studia nad procesem odnowy rezystywności podczas procesu deformacji plastycznej, prowadzone przez Cottrella i Churchmanna [93], są szczególnie interesujące, ponieważ były jednocześnie połączone z określeniem gęstości dyslokacji. Obliczenia wykonane przez Bhatia [93] pokazały, że transfer atomów węgla z objętości stopu żelaza do dyslokacji jest odpowiedzialny za efekt zmniejszania rezystywności. Prace prowadzone przez Luckego [93] pokazały, że dyslokacja w $Fe\alpha$ może przyciągnąć do siebie aż 40 atomów węgla.

Podobne jakościowo zmiany rezystywności pod wpływem deformacji plastycznej zaobserwowano także przez Druyvestena i Manintvelda [93].

Zmniejszanie rezystywności podczas deformacji plastycznej tłumaczono występowaniem defektów, na które wrażliwa jest rezystywność, natomiast niewrażliwa jest granica sprężystości. Ten swoisty proces odnowy właściwości elektrycznych tłumaczono procesem dyfuzji agregatów i wakansów oraz ich anihilacją na granicach ziaren i na granicach struktury mozaikowej. Do naszej dyskusji dołączyć należy także kolejny istotny element, a mianowicie dyfuzję defektów i lokowanie się ich w pozycjach minimum energetycznego czyli na granicach ziaren czy też w pobliżu linii dyslokacji. Mamy więc już trzy procesy odpowiedzialne za zmniejszanie się rezystywności podczas deformacji plastycznej. W kolejności logicznej są to: dyfuzja defektów i lokowanie się ich w pozycjach minimum energetycznego, rotacja mikrokrystalitów jako struktur krystalograficznych oraz reorientacja dyslokacji będąca efektem rotacji mikrokrystalitów.

Podsumowując, można stwierdzić, że w badanym procesie istotne, i nie do pominięcia jest zjawisko dyfuzji i migracji. Stosunkowo niewielkim efektem, o którym warto jednak wspomnieć, może być elektromigracja, która jest wynikiem wymiany pędu pomiędzy atomami metalu i elektronami przewodnictwa podczas przepływu prądu elektrycznego [68]. Zjawisko wymiany pędów powoduje powstanie prądu unoszenia atomów metalu w kierunku anody. Jeśli strumień elektronów jest stały, to nie następuje zniszczenie materiału. Jeżeli natomiast występują rozbieżności strumienia w pewnych miejscach, czyli niejednorodności, to obserwuje się prąd unoszenia z danego obszaru. Efektem tego zjawiska jest ubożenie obszaru, z którego obserwuje się prąd unoszenia o atomy metalu, co w konsekwencji prowadzi do

tworzenia się mikroubytków. W ten sposób wewnątrz materiału powstaje dziura. Efekt ten został po raz pierwszy zaobserwowany w 1985 r. [68] jako niszczenie przewodów w liniach przesyłowych. Wrażliwość elektromigracji i szybkości relaksacji naprężeń jest zdeterminowana szybkością dyfuzji wakansów do miejsc nukleacji dziur. Energia aktywacji dyfuzji objętościowej równa jest 1,4 eV. Inna możliwość dyfuzji to dyfuzja wzdłuż granic ziaren, z energią w granicach od 0,4 do 0,7 eV [68]. Dyfuzja powierzchniowa zachodzi z jeszcze mniejszą energią aktywacji równą 0,28 eV. Istnieje wiele prac wskazujących na to, że dyfuzja powierzchniowa na granicy metal–warstwa pasywacyjna lub tlenkowa nie może być zaniedbana [68]. Nie do pominięcia jest też dyfuzja wewnątrz monokrystalicznych ziaren z energią aktywacji procesu w granicach od 0,28 do 0,65 eV.

Istnieje wiele modeli wyjaśniających zjawisko umocnienia w stopach metali. Najbardziej „fizyczny” z nich jest model oparty na równaniu Orowana. Dla materiałów, takich jak stopy aluminium, charakteryzujących się dużą wartością energii błędów ułożenia, deformacja plastyczna jest wywołana poślizgiem zachodzącym w dobrze zdefiniowanym układzie poślizgu. Dla małych deformacji mikrostruktura pojedynczych kryształów składa się ze splątanych dyslokacji. Po osiągnięciu pewnej deformacji plastycznej mikrostruktura ulega zmianie do struktury komórkowej i podziarnowej. Jeśli deformacja dalej wzrasta, to mikrostruktura poszczególnych kryształów ulega zmianie w komórki blokowe, które odseparowane są przez gęste ściany dyslokacyjne. Struktury blokowe składają się z uporządkowanych równoosiowych komórek dyslokacyjnych [69].

4.4. Pomiary niskotemperaturowe

Rozważmy teraz wyniki pomiarów rezystancji wykonane w temperaturze ciekłego helu (4.2 K). Obserwowana rezystywność oraz ich zmiany wyznaczone na podstawie pomiarów wykonywanych w temperaturze ciekłego helu są odzwierciedleniem procesów o charakterze mikrostrukturalnym i strukturalnym, związanych z obecnością centrów rozpraszania elektronów (dyslokacje, granice ziaren, wytrącenia obcej fazy, agregaty, domieszki, wakanse).

W temperaturach z zakresu od 4 do 300 K rezystywność metalu można opisać zależnością Matthiessena:

$$\rho = \rho_i(T) + \rho_r \quad (4.17)$$

gdzie składowe $\rho_i(T)$ i ρ_r są związane odpowiednio z oddziaływaniem elektron–fonon i z obecnością defektów [195]. Sens tej zależności jest następujący: rozpraszanie elektronów przewodnictwa związane z drganiami sieci jest niezależne

od rozpraszania na defektach sieciowych po założeniu, że defektów tych nie jest zbyt dużo [93]. Zgodnie z formułą Matthiessena szybkość zmian rezystywności wraz z temperaturą, czyli

$$\frac{d\rho}{dT} \quad (4.18)$$

nie zależy od stężenia defektów. Jednak badania dla deformowanych stopów pokazały, że temperaturowy współczynnik rezystywności ulega zwiększeniu podczas procesu deformacji plastycznej. Tłumaczono to efektem wpływu niejednorodnej dystorsji sieci wywołanej defektami na drgania sieci. Tłumaczono to także nieliniową addytywnością prawdopodobieństwa rozpraszania elektronów przewodnictwa [93].

Składowa oporności właściwej wynikająca z oddziaływania elektron–fonon, zależy od temperatury w sposób następujący:

$$\rho_i \propto \frac{T}{\theta^6} \int_0^{\theta/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (4.19)$$

gdzie θ jest temperaturą Debye'a, a $z = T/\theta$. Zależność (4.17) dla wysokiej temperatury ($T \gg \theta$) można uprościć do postaci:

$$\rho_i \approx \frac{C}{4} \frac{T}{\theta^2} \quad (4.20)$$

natomiast dla temperatur niskich ($T \ll \theta$):

$$\rho \approx 124,4 \frac{C}{\theta} \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \quad (4.21)$$

gdzie C jest stałą.

Wynika z tego prosty wniosek, że w wysokiej temperaturze, czyli znacznie przewyższającej temperaturę Debye'a, zależność temperaturowa rezystywności jest linią prostą, natomiast w mniejszej temperaturze niż temperatura Debye'a zależność ta jest potęgowa, z wykładnikiem potęgi równym 5.

Rezystywność drutów wyznaczano na podstawie pomiarów stałoprądowych metodą czteropunktową, na 10–15-centymetrowych elementach próbek. Z powodu małej wartości mierzonej rezystancji natężenie prądu było relatywnie duże i równe 0,01 A, 0,1 A i 1 A. Pomiary prowadzono zarówno w temperaturze pokojowej (293 K) jak i w temperaturze ciekłego azotu (77,3 K) i helu (4,2 K). W celu zapobieżenia wzrostowi

temperatury (wydzielaniu się ciepła Joule'a–Lentza) próbki były chłodzone w cieczy kriogenicznej, do ustalenia się stałej temperatury. Z tego samego powodu pomiary, które prowadzono w temperaturze pokojowej, wykonywane były możliwie jak najszybciej. Wielkość rezystywności wyznaczana była jako wartość średnia z wartości obliczonych na podstawie pomiarów dokonywanych dla różnych wartości przepływającego prądu I_p .

Pokazany wcześniej rysunek 4.6 przedstawia wyniki eksperymentalne zależności rezystywności od stopnia deformacji plastycznej próbek mierzonych w temperaturze ciekłego azotu i ciekłego helu. Prezentowane na rysunku 4.17 przebiegi zależności $\rho = f(\varepsilon)$ są podobne jakościowo, bez względu na temperaturę pomiaru. Minimum wartości rezystywności występuje dla pomiarów dokonywanych w temperaturze 4,2 K, stopień deformacji plastycznej ε jest mniejszy niż dla pomiarów dokonywanych w temperaturze ciekłego azotu czy też w temperaturze pokojowej.

Temperaturowa zależność rezystywności pokazana, na rysunku 4.18 została przeliczona na podstawie równania 4.21 oraz wyników pomiarów w temperaturze 4,2, 77,3 i 293 K. Wartość dla czystego aluminium została przyjęta za White'em [195].

Na rysunkach 4.19–4.21 zaprezentowano wyniki w nieco innej formie. Na rysunku 4.19 przedstawiono temperaturową zależność rezystywności elektrycznej deformowanych próbek, na rysunku 4.20 zaś temperaturową zależność rezystywności deformowanych próbek w stosunku do wartości dla czystego aluminium (ρ_{Al}):

$$\frac{\rho - \rho_{Al}}{\rho_{Al}} \quad (4.22)$$

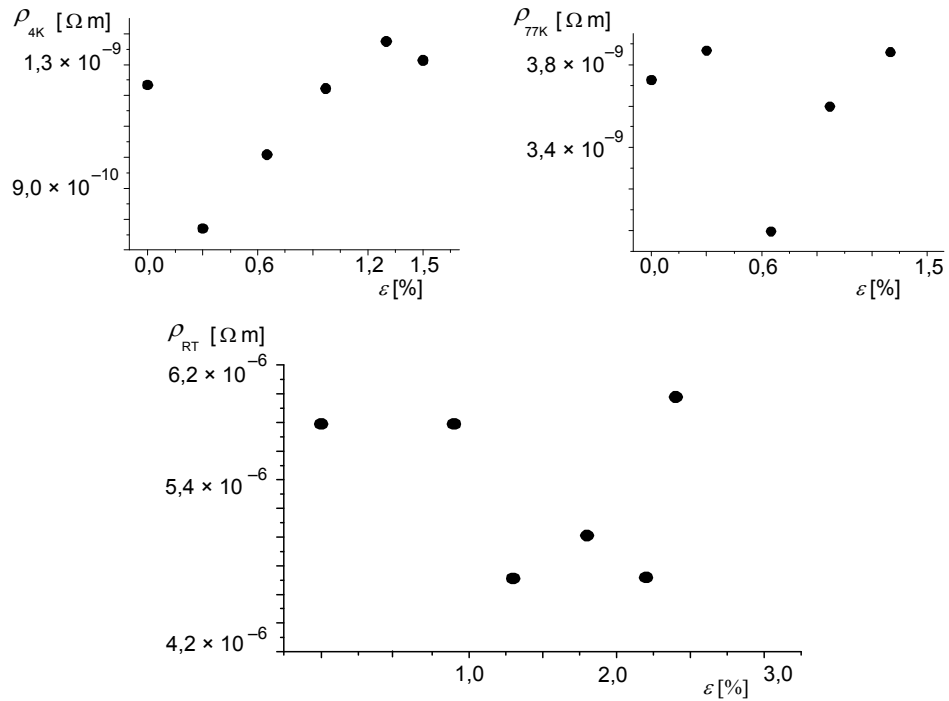
Obie charakterystyki różnią się jedynie w zakresie niskiej temperatury.

Zależność temperaturowa rezystywności deformowania próbek odniesiona do wartości rezystywności próbek niepoddanych deformacji plastycznej przedstawia rysunek 4.20:

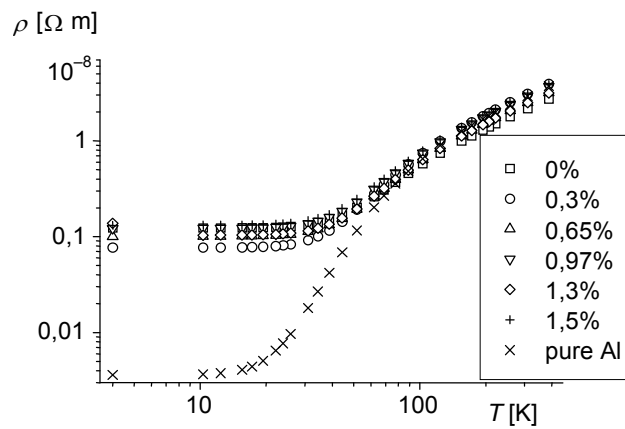
$$\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) \quad (4.23)$$

W tym przypadku charakterystyki różnią się zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach.

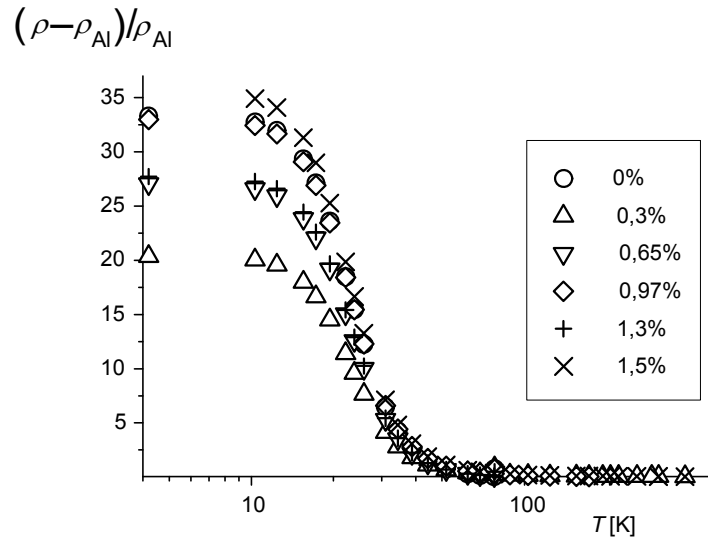
Na podstawie przeanalizowanych danych można stwierdzić, że wyniki pomiarów rezystywności, dokonywane zarówno w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu oraz w temperaturze ciekłego helu, są w równym stopniu czułe na zmiany zachodzące na poziomie struktury i mikrostruktury badanego stopu aluminium.



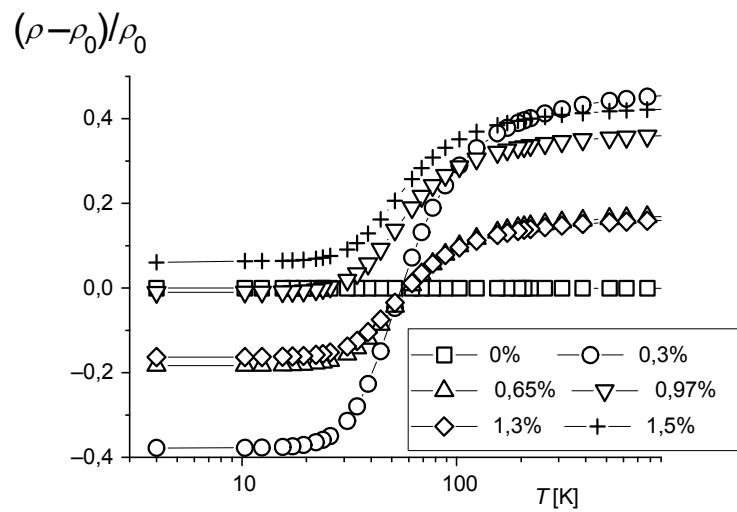
Rys. 4.17. Rezystywność stopu Al w zależności od stopnia deformacji plastycznej mierzona w temperaturach: 4,2, 77,3 i 293 K



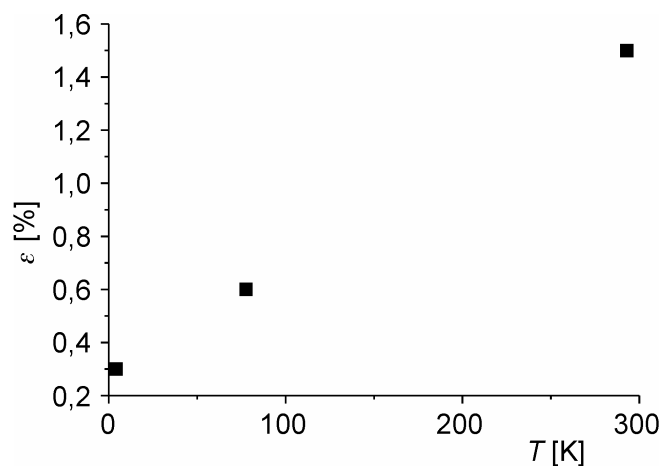
Rys. 4.18. Zależność temperaturowa rezystywności dla badanych próbek oraz czystego aluminium



Rys. 4.19. Rezystywność deformowanych próbek (ρ) w stosunku do rezystywności czystego aluminium (ρ_{Al}): $(\rho - \rho_{Al}) / \rho_{Al}$, jako funkcja temperatury



Rys. 4.20. Rezystywność próbek deformowanych (ρ) w stosunku do rezystywności próbek niepoddanych deformacji plastycznej (ρ_0): $(\rho - \rho_0) / \rho_0$ w funkcji temperatury



Rys. 4.21. Zależność położenia, na skali deformacji plastycznej, punktów, w których obserwowane jest minimum rezystywności elektrycznej od temperatury pomiaru

Na rysunku 4.21 pokazano położenie punktu, na skali deformacji plastycznej, w którym obserwujemy minimum rezystywności. Położenie tego minimum w wyraźny sposób zależy od temperatury pomiaru. Im wyższa temperatura pomiaru, tym deformacja plastyczna, przy której obserwuje się minimum, jest większa. Odwracając nieco problem, można wysnuć przypuszczenie, że im wyższa temperatura pomiaru, tym efekt powrotu rezystywności do wartości początkowej obserwujemy dla większych deformacji plastycznych. Oznacza to, że mierząc rezystywność w wyższej temperaturze, konieczna jest większa liczba defektów dla uzyskania wzrostu rezystywności. Może to oznaczać tworzenie się pod wpływem deformacji plastycznej defektów, których ilość równowagowa znacznie zależy od temperatury. Schładzając próbkę do niskiej temperatury, powodujemy, z jednej strony redukcję drgań termicznych i, zgodnie z regułą Matthiesena, zaczynamy obserwować wpływ samych defektów, z drugiej strony, maleje ilość defektów odpowiedzialnych za wzrost rezystywności.

4.5. Korelacja efektu starzenia ze zmianami rezystywności w roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego

Rozważmy teraz problem w jaki sposób rezystywność ulega zmianie pod wpływem starzenia chemicznego. Proces starzenia chemicznego realizowano w wodnych roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego oraz mieszaninie wodnych roztworów chlorku sodowego z siarczanem i siarczynem sodowym. Charakterystykę badanych próbek oraz roztworów, w których próbki były starzone, pokazano w tabeli 5.

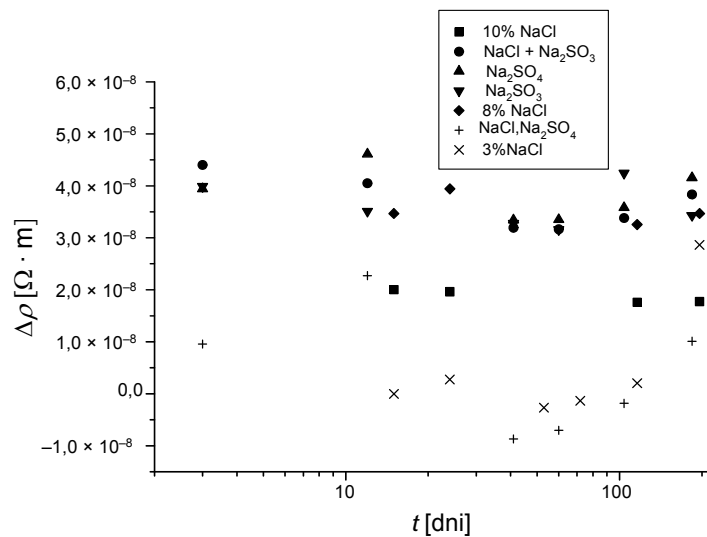
Tabela 5. Wymiary próbek oraz roztwory, w których próbki były starzone
 d – średnica próbki, l – długość próbki

$d \cdot 10^{-3}$ [m]	l [m]	Roztwór
2,09	0,435	3% NaCl
2,10	0,435	8% NaCl
2,12	0,435	10% NaCl
2,09	0,435	3% Na ₂ SO ₄
2,09	0,430	3% Na ₂ SO ₃
2,09	0,430	3% NaCl+3% Na ₂ SO ₄
2,09	0,440	3% NaCl+3% Na ₂ SO ₃

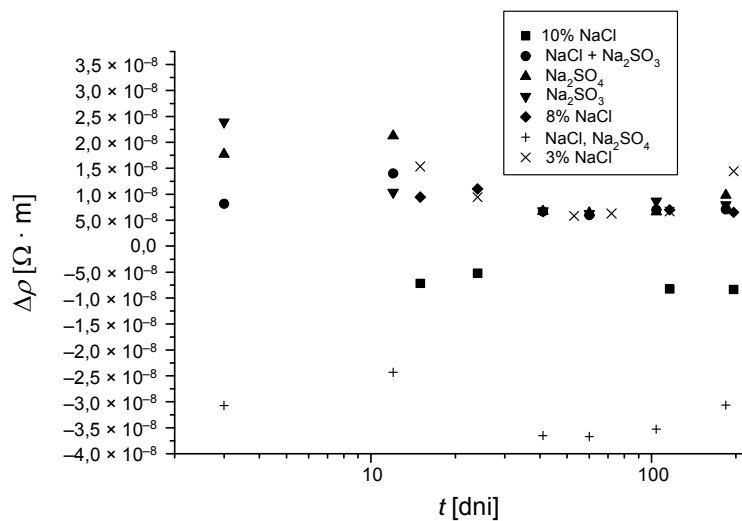
Ponieważ interesujące wydają się same zmiany czasowe wartości rezystywności, zdefiniowano wielkość $\Delta\rho_{RT/LN}$:

$$\Delta\rho_{RT/LN}(t) = \rho_{RT/LN}(t) - \rho_{RT/LN}(t = 0) \quad (4.24)$$

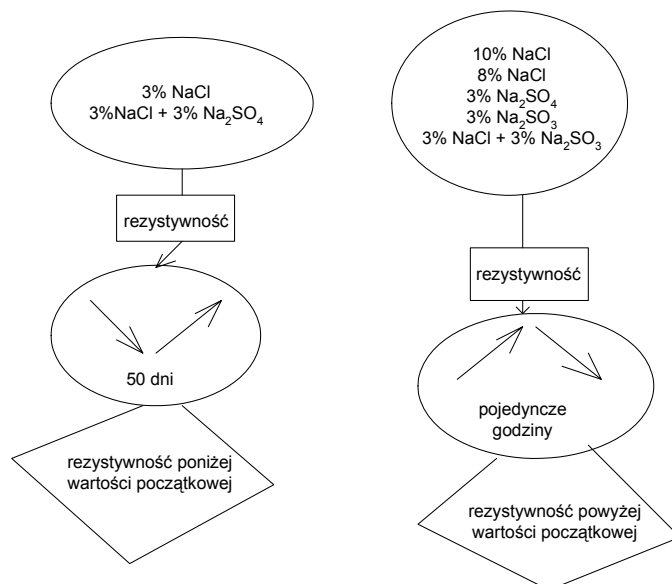
Zależności względnych zmian rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu pokazano na rysunkach 4.22 i 4.23. Na podstawie wyników pomiarów zmian rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu można zauważyć pewne prawidłowości. Po pierwsze, wszystkie wyniki dla obu temperatur pomiaru układają się w dwa rozłączne zbiory. Pierwszy zbiór zawiera wyniki charakteryzujące się zmniejszaniem rezystywności w stosunku do wartości początkowej, czyli do wartości dla próbki niepoddanej działaniu agresywnego środowiska. Zmniejszanie rezystywności obserwuje się dla czasów starzenia do około 50 dni. Po upływie tego czasu obserwuje się wzrost rezystywności, jednak rezystywność utrzymuje się aż do czasu około 150 dni starzenia, na poziomie wartości mniejszych niż wartość próbki wyjściowej. Do zbioru tego zaliczają się próbki starzone w 10% roztworze NaCl oraz mieszaninie 3% roztworu NaCl i 3% roztworu Na₂SO₄. Drugi zbiór zawiera wyniki starzenia w roztworach pozostałych. Przyrost wartości rezystywności próbek podczas starzenia w tych roztworach utrzymuje się w strefie wartości dodatnich. Znaczy to, że starzenie w tych roztworach powoduje wzrost rezystywności w stosunku do wartości rezystywności próbki nie poddanej procesowi starzenia. Również podczas starzenia w roztworach: 3% NaCl, 8% NaCl, 3% Na₂SO₄, 3% Na₂SO₃ oraz mieszaninie roztworu 3% NaCl i 3% Na₂SO₃ obserwuje się szybki, w zakresie kilku dni starzenia, wzrost rezystywności, a następnie jej zmniejszanie do wartości większej niż wartość rezystywności stanu wyjściowego. Schematycznie pokazano to na rysunku 4.24.



Rys. 4.22. Zależność przyrostu rezystywności, mierzonej w temperaturze pokojowej, wywołanej starzeniem chemicznym, w różnych roztworach



Rys. 4.23. Zależność przyrostu rezystywności, mierzonej w temperaturze ciekłego azotu, wywołanej starzeniem chemicznym, w różnych roztworach

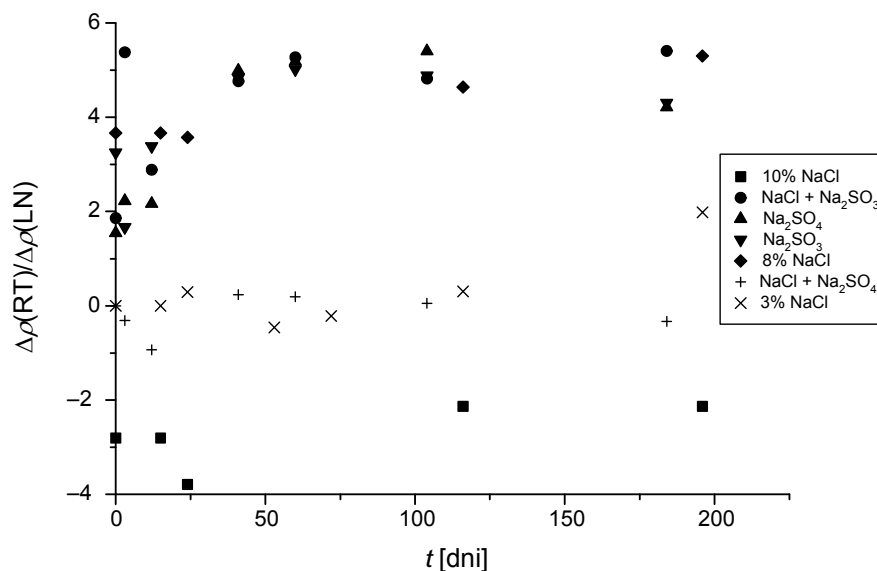


Rys. 4.24. Schematyczne przedstawienie zmian rezystywności podczas procesu starzenia chemicznego

Jakościowe zmiany wartości rezystywności wywołane procesem starzenia chemicznego, mierzonej w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, są do siebie podobne. Zmiany te porównano od strony ilościowej. Porównanie to najlepiej widoczne jest w formie graficznej wykresu zależności stosunku przyrostu rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu (rys. 4.25):

$$\frac{\Delta\rho(RT)}{\Delta\rho(LN)} \quad (4.25)$$

Na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 4.25 można stwierdzić, że względny przyrost rezystywności dla próbki starzonej w 3% roztworze NaCl i mieszaninie 3% roztworu NaCl i 3% roztworu Na₂SO₄, pozostaje praktycznie stały w całym zakresie czasu procesu starzenia. Oznacza to, że szybkość zmian rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej jest taka sama jak zmian rezystywności mierzonej w temperaturze ciekłego azotu. W przypadku próbek starzonych w pozostałych roztworach szybkość zmian rezystywności mierzonej, w temperaturze pokojowej, jest wyraźnie większa od zmian rezystywności mierzonej w temperaturze ciekłego azotu.



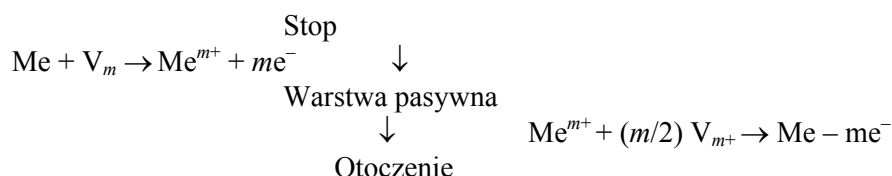
Rys. 4.25. Zależność stosunku przyrostu rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej do przyrostu rezystywności mierzonej w temperaturze ciekłego azotu, wywołanej starzeniem chemicznym, w różnych roztworach

Otrzymany wynik jest nieco zaskakujący i trudny do jednoznacznego wyjaśnienia. Nasuwa się bowiem pytanie, dlaczego starzenia chemiczne powoduje różną czułość rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, dla różnych czynników starzenia chemicznego? Prawdopodobnie podczas procesu chemicznego starzenia w wybranych roztworach wodnych występuje współdziałanie dwóch zjawisk fizycznych lub chemicznych. W początkowym okresie procesu starzenia (do około 60 dni) działa mechanizm powodujący wzrost stosunku rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu.

Przyjmując, że rezystywność ma dwie składowe, a mianowicie składową rozpraszania (nośników prądu) na fononach oraz składową rozpraszania na defektach strukturalnych, można przypuszczać, że początkowe zmiany obserwowane na rysunku 4.25 są spowodowane głównie zjawiskiem rozpraszania elektronów na defektach strukturalnych, będących wynikiem procesu chemicznego starzenia. Proces starzenia chemicznego prowadzi do wzrostu liczby defektów na skutek reakcji fizykochemicznych. Zaczynają pojawiać się jamki trawienne, głównie w miejscach wyjścia dyslokacji oraz innych defektów na powierzchnię, oraz następuje penetracja agresywnego środowiska wzdłuż dróg łatwej dyfuzji (granice ziaren). Wyniki te pozostają w dobrej zgodności z danymi na temat odporności korozyjnej [22, 23, 26].

Sugeruje się, że w przedziale czasu, w którym obserwuje się zwiększanie rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej, występują procesy lokalne zachodzące

na granicach pomiędzy stopem a warstwą pasywującą oraz pomiędzy warstwą pasywującą a otoczeniem. Przypuszcza się, że w miejscach tych dochodzi do przemieszczania się wakansów anionowych i kationowych [23, 59], m -wartościowość metalu:



Jeżeli przepływy nie są zrównoważone, to na granicy pomiędzy stopem a warstwą pasywującą powstaną skupiska wakansów. Sądzi się, że podczas procesu starzenia w roztworach dochodzi do takich niezrównoważonych przepływów, a tym samym do tworzenia się skupisk wakansów. Gdy w metalu występuje dużo dyslokacji, a tak jest w przypadku stopów metali, wtedy wakanse gromadzą się w otoczeniu linii dyslokacji powyżej płaszczyzny poślizgu. W wyniku tego procesu następuje relaksacja tych wakansów w polu naprężeń dyslokacji, liczba defektów maleje, a to oznacza zmniejszanie się rezystywności [2, 5, 14, 17, 159, 174, 175, 177, 178, 182, 199].

Określenie wpływu agresywnego środowiska na zmiany rezystywności, od strony ilościowej, jest zagadnieniem złożonym i raczej trudnym do dokładnych obliczeń matematycznych.

4.6. Korelacja efektu starzenia ze zmianami rezystywności w roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego dla próbek wstępnie zdeformowanych

Skorelujmy teraz ze sobą zmiany wywołane starzeniem chemicznym i mechanicznym, które są istotne ze względu na warunki pracy przewodów linii napowietrznych [69]. Badano zależności pomiędzy rezystywnością a zmianami mikrostruktury. Istotne były jedynie względne zmiany rezystywności zachodzące podczas procesu starzenia. Względne czasowe zmiany rezystywności mierzonej w temperaturze T dla próbki odkształconej plastycznie, ze stopniem odkształcenia $\varepsilon\%$ zdefiniowano jako:

$$\rho_{T,\varepsilon}^{\text{wz}} = \frac{\rho_T(\varepsilon, t) - \rho_T(\varepsilon, t=0)}{\rho_T(\varepsilon, t=0)} \quad (4.26)$$

a względne zmiany stosunku rezystywności, mierzonej w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu, jako:

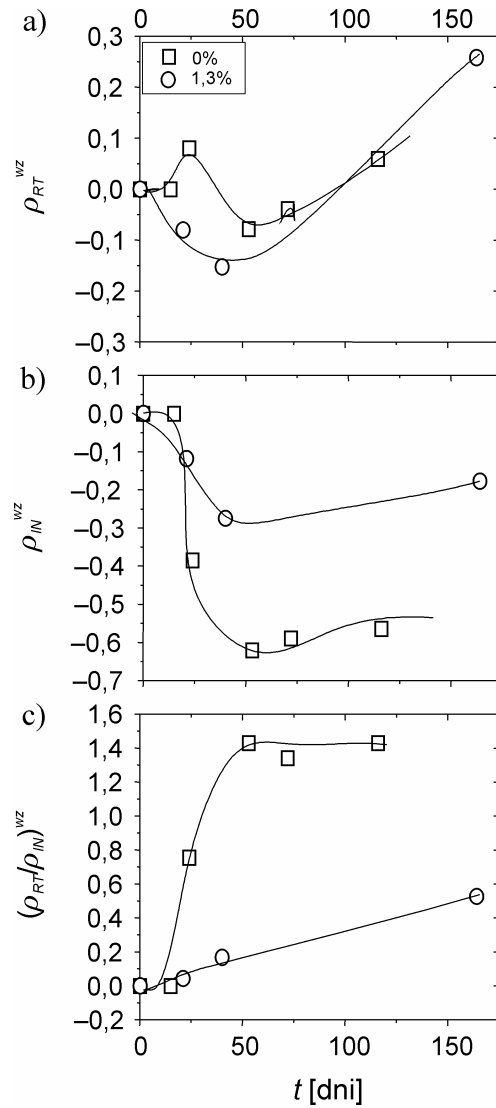
$$\left(\frac{\rho_{RT,\varepsilon}}{\rho_{LN,\varepsilon}} \right)^{wz}(t) = \frac{\frac{\rho_{RT,\varepsilon}(t) - \rho_{RT,\varepsilon}(t=0)}{\rho L(t)} - \frac{\rho_{RT,\varepsilon}(t=0)}{\rho L(t=0)}}{\frac{\rho_{RT,\varepsilon}(t=0)}{\rho_{LN,\varepsilon}(t=0)}} \quad (4.27)$$

gdzie ε jest względną zmianą długości ($\Delta l/l_0$ [%]), $\rho_T(\varepsilon, t)$ jest rezystywnością mierzoną w temperaturze T dla próbki odkształconej plastycznie $\varepsilon\%$ po upływie czasu starzenia t . Wyniki pomiarów rezystywności próbek o różnym stopniu wstępnej deformacji plastycznej, poddanych starzeniu w środowisku wodnym NaCl, pokazano na rysunku 4.26.

Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 4.26 można stwierdzić, że szybkość zmian wielkości $\rho_{RT,\varepsilon}^{wz}(t)$, $\rho_{LN,\varepsilon}^{wz}(t)$ i $(\rho_{RT,\varepsilon}/\rho_{LN,\varepsilon})^{wz}(t)$ jest większa dla próbki nie poddanej wstępnej deformacji plastycznej niż dla próbki odkształconej.

W czasie początkowych 30 dni względne zmiany rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej mają inny charakter dla próbek zdeformowanych i niezdeformowanych. Dla próbek nie poddanych wstępnej deformacji plastycznej rezystywność zwiększa się w tym zakresie czasu. Początkowego wzrostu rezystywności nie obserwuje się, gdy pomiary dokonywane są w temperaturze ciekłego azotu. Początkowy wzrost względnych zmian rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej dla próbek starzonych w środowisku wodnym jonów chlorkowych, występuje tylko dla próbek nie poddanych wstępnej deformacji plastycznej. Na podstawie literatury [30, 144, 145] oraz własnych badań sądzi się, że w próbkach środowiska jonów chlorkowych, dla próbek odkształconych i nieodkształconych zanurzonych w roztworze NaCl występuje intensywny przepływ jonów na granicy między stopem a środowiskiem wodnym. W wyniku tego procesu mogą tworzyć się skupiska wakansów w pobliżu warstwy pasywnej w badanym przewodzie. Skupiska te powodują lokalne zniszczenia warstwy pasywnej (wżery), a tym samym degradację powierzchni przewodu. W konsekwencji wymiary przekroju poprzecznego maleją, a rezystywność, obliczona po założeniu stałych wymiarów, zwiększa się. Początkowy wzrost rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej jest wynikiem założenia stałego wymiaru poprzecznego przewodu na całej jego długości; to założenie nie jest jednak spełnione. Deformacja plastyczna wywołuje także powstanie innych defektów, np. dyslokacji [13, 63]. W polu naprężeń dyslokacji występuje zjawisko relaksacji wakansów. W wyniku tego procesu stopień uporządkowania struktury ulega zwiększeniu i rezystywność się zmniejsza. Poza tym obecność dyslokacji w pobliżu warstwy powierzchniowej zapobiega lokalnym zniszczeniom powierzchni.

Efekt początkowego zwiększania się rezystywności wraz z upływem czasu starzenia nie jest obserwowany, gdy pomiary wykonywane są w temperaturze ciekłego azotu. Sądzi się, że naprężenia powstające podczas gwałtownego schładzania próbki powodują relaksację wakansów.



Rys. 4.26. Względne zmiany: a) rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej $\rho_{RT, \varepsilon}^{wz}(t)$,
 b) rezystywności mierzonej w temperaturze ciekłego azotu $\rho_{LN, \varepsilon}^{rel}(t)$,
 c) $(\rho_{RT, \varepsilon} / \rho_{LN, \varepsilon})^{wz}$, w zależności od czasu starzenia w wodnym

Obserwowana zmiana rezystywności w porównaniu ze zmianami intensywności refleksów rentgenowskich może być przypisana zjawisku anizotropii rezystywności elektrycznej w monokryształach aluminium [191].

Dokładniejsze poznanie i lepsze zrozumienie procesów odpowiedzialnych za zmiany rezystywności podczas mechanicznego i chemicznego starzenia przewodów aluminiowych stosowanych w napowietrznych liniach wymaga dalszych badań. Wyniki badań nad starzeniem mechanicznym i chemicznym drutów aluminiowych potwierdzają, że istnieje wyraźny wpływ obu rodzajów starzenia, skorelowanych ze sobą, na rezystywność aluminiowych przewodów linii napowietrznych. Wyniki te mają walor praktyczny i mogą być wykorzystane do diagnostyki wysokonapięciowych linii energetycznych oraz oceny efektywności przesyłu energii elektrycznej. Problematyka ta jest ze wszech miar ważna dla gospodarki narodowej, ma zatem istotny wymiar ze względu na ochronę środowiska naturalnego i na aspekty ekonomiczne w energetyce przemysłowej. Stąd wniosek, iż należy ją kontynuować.

4.7. Podsumowanie

Metale oraz ich stopy, ze względu na bardzo powszechne zastosowania, począwszy od elementów konstrukcyjnych aż po przewodniki elektryczności, są materiałem szczególnie interesującym pod względem badawczym. Skład stopów metali oraz obróbka termiczna i mechaniczna w procesie formowania blach czy drutów warunkuje tworzenie ogromnej liczby defektów (w porównaniu do domieszkowanych monokryształów) – głównie wytrąceń obcych faz oraz dyslokacji.

W prezentowanej pracy badano element rozplecionej napowietrznej samonośnej linii energetycznej wykonanej z dyspersyjnie utwardzanego stopu Al–Mg–Si charakteryzującego się dużą przewodnością elektryczną oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. Analizowano zagadnienie zmiany rezystywności wywołanej działaniem naprężeń rozciągających, a także agresywnego środowiska w postaci wodnych roztworów chlorku sodowego, siarczynu i siarczanu sodowego. Szczególnie interesujące okazało się powiązanie zmian rezystywności, mierzonej w temperaturze pokojowej, temperaturze ciekłego azotu i ciekłego helu, z wartością stopnia deformacji plastycznej. Pod wpływem deformacji plastycznej następuje wzrost liczby defektów głównie wakansów – proporcjonalnie do stopnia deformacji plastycznej podniesionego do potęgi $3/2$ oraz dyslokacji – proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego ze stopnia deformacji plastycznej. Zaobserwowano zaskakujący efekt zmniejszania się rezystywności w zakresie małych deformacji plastycznych. Zjawisko to tłumaczono współistnieniem dwóch procesów. Jednym z nich jest zjawisko anizotropii rozpraszania przez pojedyncze dyslokacje. Przyjmując zależność Huntera i Nabarro [92] przyrostu rezystywności w kierunku prostopadłym do linii dyslokacji w stosunku do kierunku równoległego (rezystancja mierzona w płaszczyźnie poślizgu dyslokacji jest trzy razy mniejsza od rezystancji mierzonej w kierunku prostopadłym do kierunku poślizgu), oszacowano liczbę dyslokacji, która mogłaby być odpowiedzialna za ten efekt. Dodatkowo założono, że reorientacja może zachodzić tylko przy stosunkowo niewielkim

kącie, w granicach do 6° . Otrzymana wartość okazała się być o jeden do dwóch rzędów większa od literaturowej wartości przyrostu gęstości dyslokacji wywołanego dużą deformacją plastyczną (proces formowania drutów). Dlatego stwierdzono, że efekt zmiany rezystywności wywołany przeorientowaniem dyslokacji, które to przeorientowanie jest skutkiem zmiany orientacji samych mikrokrystalitów, zawierających te dyslokacje, nie jest jedynym procesem odpowiedzialnym za zmniejszenie rezystywności. Sugeruje się, że kolejnym czynnikiem jest efekt anizotropii elektrycznej rezystancji pojedynczych mikrokrystalitów, mierzonej w różnych kierunkach krystalograficznych. Efekt zmniejszania rezystywności podczas deformacji plastycznej znany jest z literatury. Dla kadmu, cyny i miedzi zmiany rezystywności obserwowane podczas deformacji plastycznej są jakościowo podobne [174]. Ponieważ aluminium ma strukturę typu miedzi, sądzi się, że w badanym stopie drugim czynnikiem odpowiedzialnym za zmiany rezystywności podczas deformacji plastycznej jest anizotropia rezystancji elektrycznej pojedynczych krystalitów, które podczas deformacji plastycznej zmieniają wzajemne orientacje.

Potwierdzenie hipotezy o wzajemnej zmianie orientacji krystalitów na skutek jednoosiowego rozciągania, przyniosły wyniki badań rentgenowskich. Materiał wyjściowy, nie poddany deformacji plastycznej, wykazywał istnienie tekstury osiowej. W materiale polikrystalicznym, pod wpływem naprężeń zewnętrznych przyłożonych w wyróżnionych kierunkach, obserwuje się proces przemieszczania się granic międzyziarnowych. Ziarna o wklęsłych granicach międzyziarnowych rosną kosztem ziaren o granicach wypukłych. W ten sposób zaczynają dominować pewne kierunki krystalograficzne. Badając intensywność refleksów dyfraktometrycznych i odnosząc je do najsilniejszego refleksu nieorientowanej próbki, otrzymano wyniki potwierdzające wcześniejszą hipotezę o zmianie stopnia stekstrowania podczas dokonywanej deformacji plastycznej. Okazało się, że intensywność refleksów (022) wyraźnie zmienia się podczas deformacji plastycznej w zakresie od 0 do 3%. Wyznaczona dodatkowo zależność biegunów tekstury od stopnia deformacji plastycznej podczas jednoosiowego rozciągania wykazuje dobrą zgodność ze zmianami rezystywności. Ekstremum zmian intensywności biegunów przypada na zakres stopnia deformacji plastycznej podobny jak ekstremum zmian rezystywności mierzonej w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu. Wartość wyznaczonego współczynnika rezystywność–odkształcenie, zdefiniowanego jako pierwsza pochodna względnych zmian rezystywności po stopniu deformacji plastycznej, osiąga wartość minimalną dla 0,5% deformacji plastycznej natomiast intensywność refleksu (022) i (111) przyjmuje wartość maksymalną. Hipoteza o zmianie orientacji poszczególnych krystalitów, podczas osiowego rozciągania, będąca przyczyną: po pierwsze – zmiany rezystywności na skutek anizotropii samych mikrokrystalitów, po drugie – zmiany rezystywności na skutek anizotropii rozpraszania na dyslokacjach zawartych w tych ziarnach, znajduje potwierdzenie w badaniach rentgenowskich oraz poparta jest danymi literaturowymi. Stwierdzono, że w aluminium rotacja o kąt 30° i 40° wokół osi $\langle 111 \rangle$ jest bardzo łatwa do zaobserwowania [92].

Efekt zmniejszania rezystywności był także, przez wielu badaczy, wyjaśniany na bazie takich zjawisk, jak zmiana konfiguracji powłok elektronowych atomu chromu w stopie złota z chromem, dyfuzja atomów węgla i lokowanie się ich w otoczeniu linii dyslokacji w żelazie oraz, ogólnie, występowaniem defektów, na które wrażliwa jest rezystancja, natomiast niewrażliwa jest granica sprężystości [92]. Istotne znaczenie przy wyjaśnianiu zmian rezystywności zachodzących podczas deformacji plastycznej ma także proces dyfuzji agregatów i wakansów oraz ich anihilacja na granicach ziaren i na granicach struktury mozaikowej [92]. Sugeruje się, że w badanym stopie aluminium występują wszystkie opisane zjawiska z dominacją reorientacji mikrokrystalitów. Skutkiem istnienia zjawiska reorientacji jest anizotropia rezystywności wynikająca z anizotropii rozpraszania wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych poszczególnych mikrokrystalitów – zmiana stopnia sterowania może oznaczać zmniejszenie wartości rezystywności w stosunku do stanu wyjściowego. Zmiana reorientacji mikrokrystalitów pociąga za sobą zmianę reorientacji w stosunku do przyłożonego napięcia elektrycznego, dyslokacji będących we wnętrzu tych mikrokrystalitów. Przy statystycznie większym, w stosunku do stanu wyjściowego, udziale dyslokacji, których płaszczyzna poślizgu równoległa jest do kierunku przepływającego prądu elektrycznego, ze względu na silną anizotropię rozpraszania elektronów na pojedynczych dyslokacjach, obserwuje się zmniejszanie rezystywności w stosunku do stanu początkowego.

Rozważania zostały uzupełnione o wyniki badań i interpretacje wpływu agresywnego środowiska i deformacji plastycznej na wartość rezystywności. Przypuszcza się, że zmiany rezystywności obserwowane podczas starzenia chemicznego zachodzą w dwóch etapach. Początkowe zmniejszanie rezystywności (około 1 miesiąc) jest prawdopodobnie spowodowane istnieniem lokalnych procesów relaksacyjnych zachodzących pomiędzy stopem a warstwą pasywującą oraz pomiędzy warstwą pasywującą a otoczeniem, polegających na przemieszczaniu się wakansów wzdłuż dróg łatwej dyfuzji oraz lokowania się ich w otoczeniu linii dyslokacji, gdzie ulegają anihilacji, powodując w konsekwencji ruch wspinający samych dyslokacji. Dalsze starzenie chemiczne powoduje przewagę procesów niszczenia materiału i zmiany efektywnego przekroju poprzecznego.

5. Wpływ defektów oraz zmian mikrostruktury na właściwości mechaniczne i elektryczne materiałów ceramicznych na przykładzie ceramiki steatytowej i warystorowej

5.1. Wprowadzenie

Prezentowany dotychczas materiał badań oraz interpretacja tych badań dotyczył kolejno materiałów o strukturze monokrystalicznej, polikrystalicznej, szklistej oraz żywicy. W materiałach tych, różnych jeśli chodzi o strukturę i mikrostrukturę, badano zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych. Pomimo dużej różnicy w ich budowie i mikrostrukturze, istnieje między nimi zespół elementów wspólnych. Są to defekty struktury i mikrostruktury, których obecność w istotny sposób wpływa na, dość odległe od siebie, właściwości mechaniczne, elektryczne czy też optyczne. Stężenie i rodzaj defektów występujących w materiale może niejednokrotnie drastycznie zmienić niektóre właściwości materiału. Im większa liczba i różnorodność tych defektów, tym możliwości manipulowania właściwościami stają się większe. Przykładem materiału o znacznej liczbie różnych defektów są materiały ceramiczne.

Przedstawiane w bieżącym rozdziale ceramiki warystorowe, oparte na tlenku cynku, są pod względem budowy i struktury materiałem wielofazowym, i trudnym do jednoznacznego opisu. Niemniej jednak ich specyficzne właściwości, rozciągające się na płaszczyźnie struktury i mikrostruktury, polegające na nieliniowej charakterystyce napięciowo-prądowej, a tym samym na zmiennej wartości rezystywności, są interesujące od strony wyjaśnienia procesów odpowiedzialnych za te właściwości.

Przeprowadzając badania materiałów polikrystalicznych zawierających liczne defekty w postaci wytrąceń obcej fazy oraz granic ziaren, stwierdzono, że zmiany zachodzące na poziomie tych defektów odpowiedzialne są za zmiany rezystywności. Pokazano też, że zewnętrzne środowisko w postaci agresywnych roztworów jest w stanie wpływać na rezystancję. W rozdziale pokazano, jak zmie-

niając skład chemiczny i obróbkę termiczną w trakcie procesu produkcji materiałów, możemy w istotny sposób wpływać na ich właściwości mechaniczne i elektryczne.

Omawianie ceramiki warystorowych poprzedzono krótką dygresją na temat ceramiki steatytowej. Celem tego wtrącenia jest wprowadzenie czytelnika w świat materiałów nie mających jednorodnej mikrostruktury, w świat materiałów, których obraz wewnętrzny ulega drastycznym zmianom pod wpływem temperatury i czasu, w świat materiałów, których właściwości silnie zależą od mikrostruktury. Należy bowiem zdawać sobie sprawę ze złożoności procesów i zjawisk obserwowanych w materiałach ceramicznych, zjawisk nie do końca jeszcze zrozumianych i wyjaśnionych. W dziedzinie materiałów ceramicznych poziom technologii wyprzedza niejednokrotnie poziom zrozumienia i wyjaśnienia istoty zjawisk odpowiedzialnych za właściwości materiałów otrzymywanych przez technologów.

Omawiane do tej pory materiały charakteryzowała, jako całość, mniej lub bardziej jednoznaczna struktura. W przypadku monokryształów wystarczyło podać strukturę krystalograficzną oraz stężenie i rodzaj domieszki, by można było określić liczbę i rodzaj defektów oraz kinetykę procesu formowania tych defektów. Stopy metali, które są materiałami polikrystalicznymi, stanowią już nieco trudniejszy materiał do jednoznacznego opisu. Dużą rolę w zmianie właściwości metali i ich stopów odgrywają granice ziaren, dyslokacje oraz wytrącenia obcej fazy i granice międzyfazowe. Jednak istnieje duże podobieństwo pomiędzy stopami metali o strukturze f.c.c oraz, na przykład, monokryształami chlorku sodowego. Teorie umocnienia domieszkowego Fleishera, Cottrella, Labusha czy też precypitacyjnego cuttingu, czy wreszcie teoria Orowana [63, 75, 76], można zarówno stosować do monokryształów NaCl, jak i do stopów metali. Także właściwości mechaniczne tych materiałów, pod względem jakościowym, są do siebie zbliżone.

Ceramiki będące spiekami składającymi się ze związanych ze sobą ziaren różnych faz i różnych substancji stanowią kolejny etap badań. Badania, których wyniki przyczynią się do pełniejszego wyjaśnienia i zrozumienia zjawisk zachodzących w ciele stałym i związanych z występowaniem defektów struktury. W przypadku ceramiki niewątpliwie mamy do czynienia z wielością zagadnień. Obserwujemy tu zarówno występowanie defektów sieciowych, takich jak w monokryształach, pojedyncze bowiem ziarna stanowiące ceramikę są polikryształami; czyli atomy domieszek w pozycjach substytucyjnych i międzywęzłowych, małe agregaty oraz dyslokacje, jak i granice ziaren i granice międzyfazowe charakterystyczne dla wysokodomieszkowanych monokryształów i polikryształów. Oprócz zjawisk związanych z samymi defektami i ich wzajemnym oddziaływaniem obserwujemy w ceramice inne istotne zjawiska, takie jak przemiany fazowe, zachodzące w ramach poszczególnych ziaren. Niejednokrotnie, tak jak w przypadku ceramiki warystorowej, opartej na tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem bizmutu, obserwujemy tworzenie się fazy ciekłej, która zaczyna separować poszczególne ziarna. Oprócz zjawisk związanych

z istnieniem granic ziaren typu ciało stałe–ciało stałe pojawiają się granice typu ciało stałe–ciecz. Komplikuje to proces wyjaśniania i opisywania obserwowanych zmian właściwości mechanicznych czy elektrycznych. Dygresja na temat ceramiki steatytowej ma za zadanie unaocznienie znaczącej roli, jaką przemiany fazowe, zachodzące na poziomie poszczególnych ziaren, odgrywają w procesie zmian właściwości mechanicznych materiału. Pozwoli to lepiej zrozumieć zjawiska zachodzące w ceramice warystorowej.

Omawiane materiały znacznie różnią się pod względem właściwości elektrycznych. Monokryształy chlorku sodowego są dielektrykami, stopy metali są przewodnikami, tlenek cynku, będący podstawą omawianej ceramiki warystorowej, jest półprzewodnikiem, modyfikowany tlenek bizmutu natomiast stanowiący podstawowy obok tlenku cynku, a ściśle jego odmiany β , γ i δ (odmiana α charakteryzuje się przewodnictwem elektronowym), składnik masy warystorowej, jest przewodnikiem jonowym. Godne podkreślenia jest także to, że pomimo tak dużej różnorodności zarówno strukturalnej, jak i elektrycznej, mechanizmy odpowiedzialne za zmiany właściwości mechanicznych są podobne. Przypomnijmy sobie na czym polega umocnienie domieszkowanych monokryształów czy też stopów. Otóż polega ono na oddziaływaniu ze sobą defektów, takich jak dyslokacje, z defektami w postaci roztworu stałego, agregatów czy wytrąceń obcej fazy. I od tego, z jaką strukturą obcej fazy mamy do czynienia, zależy czy granica sprężystości ulegnie zwiększeniu czy zmniejszeniu. W przypadku cząstek i granic koherentnych poruszająca się dyslokacja przecina cząstkę wytrącenia. W efekcie przecięta cząstka wygląda jak ciało ponownie złożone, ale złożone niedokładnie, z przesunięciem translacyjnym o wartość równą wartości wektora Burgersa dyslokacji, a granica sprężystości materiału ulega zwiększeniu. Oddziaływanie cząstek niekoherentnych z poruszającą się dyslokacją ma nieco inny charakter. Dyslokacja, napotykając cząstkę niekoherentną z matrycą nie przecina tej cząstki, niezgodności bowiem płaszczyzn sieciowych, kierunków krystalograficznych oraz odległości międzyatomowych są zbyt duże. Korzystniejszy pod względem energetycznym jest proces polegający na zawijaniu się linii dyslokacji wokół tej cząstki. W efekcie tego procesu dyslokacja w niezmiennym stanie porusza się dalej, natomiast wokół cząstki wytrącenia pozostaje dyslokacyjna pętla zwana pętlą Orowana. Mechanizm ten, zwany od jego odkrywcy mechanizmem Orowana, prowadzi w efekcie do zmniejszenia granicy sprężystości.

Przemiana fazowa, zachodząca w obrębie pojedynczego ziarna, prowadząca do zmiany stopnia koherencji z matrycą, powoduje zmianę granicy sprężystości. W przypadku ceramiki steatytowej zachodzi podobna zmiana, tylko w znacznie większej skali. Całe ziarna, doznając przemiany fazowej powodują zniszczenie materiału. W przypadku ceramiki warystorowej właściwości mechaniczne są mniej istotne. Istotne natomiast są właściwości elektryczne. Okazuje się, że nie wystarczy do tlenku cynku dodać odpowiednią ilość modyfikowanego domieszkami tlenku bizmutu.

Taki materiał nie musi wykazywać właściwości warystorowych. Dopiero odpowiednia obróbka termiczna, której skutkiem są zjawiska zachodzące na poziomie defektów sieciowych i defektów struktury, powoduje pojawienie się właściwości warystorowych.

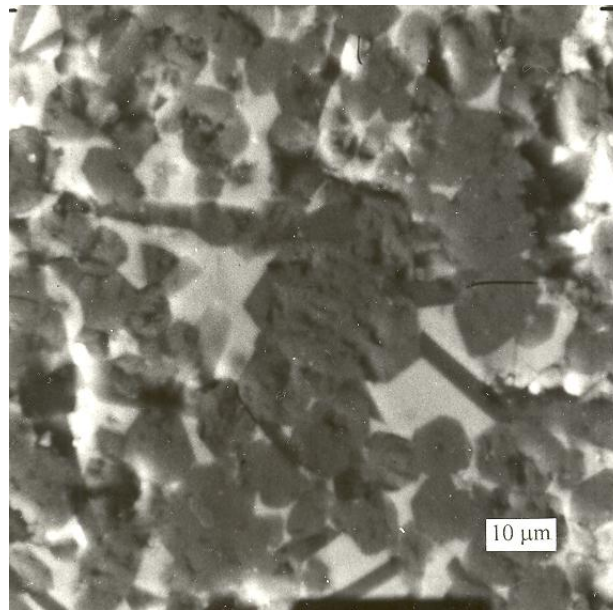
Należy podkreślić, że za omawianymi zjawiskami i procesami kryją się punktowe, liniowe, powierzchniowe i objętościowe defekty materiału.

5.2. Wpływ zmian mikrostruktury na zmiany właściwości mechanicznych ceramiki na przykładzie ceramiki steatytowej

Ceramika steatytowa znajduje powszechne zastosowanie, począwszy od elektrotechniki, a skończywszy na medycynie. Materiał ten jest jednak niestabilny pod względem właściwości mechanicznych. Wysokotemperaturowa faza, której obecność gwarantuje oczekiwane właściwości, ulega niszczącej przemianie w postać niskotemperaturową. Istnieją cztery formy polimorficzne ceramiki steatytowej $MgSiO_3$: enstatyt, protoenstatyt, klinoenstatyt i wysokotemperaturowy klinoenstatyt [3, 43, 122, 132, 173]. Charakter polimorfizmu $MgSiO_3$ jest skomplikowany, a przemiany form zależą od temperatury, ciśnienia, domieszek, wewnętrznych naprężeń w ziarnach, rozmiarów ziaren [12, 159]. Choudhury i Chaplot [20] stwierdzili, że przejście klinoenstatytu w protoenstatyt jest procesem sterowanym termicznie, podczas gdy przejście protoenstatytu w klinoenstatyt jest procesem sterowanym ciśnieniem. Kinetykę tych przemian można opisać równaniem Avramiego. Zastosowanie równania Avramiego do opisu wzrostu nowej fazy umożliwia obliczenie stałej szybkości reakcji w każdej temperaturze [205, 199, 18]. Oczyszczony, rozdrobniony i wypalony w odpowiedniej temperaturze talk, pod wpływem grzania, w kilkustopniowej reakcji, ulega przemianie w wysokotemperaturową postać metakrzemianu magnezu – protoenstatyt.

Ceramikę steatytową otrzymuje się z mieszaniny talku, składników szkłotwórczych i uplastyczniających. Składniki te są, na mokro lub na sucho, mieszane i homogenizowane, a następnie spiekane w temperaturze 1380–1410 °C. Podczas spiekania szklista faza zwilża masę i prowadzi do wzrostu kilkumikrometrowych, dużych ziaren protoenstatytu. W zależności od fazy szklistej istnieją dwie odmiany steatytu: barowy lub skalenitowy. Steatyt barowy jest bardziej przydatny w elektrotechnice [52]. Ceramiki steatytowe różnią się pod względem właściwości mechanicznych i elektrycznych. Prasowany talk stosuje się w elektrotechnice już od ponad stu lat. Najnowsze doniesienia [43] wskazują na zastosowanie tego materiału w medycynie, w stomatologii. Wadą tego materiału jest to, że jego właściwości stosunkowo szybko ulegają pogorszeniu. Pierwszymi oznakami pogarszania się

właściwości są wykwyty jasnych plamek na powierzchni. Duża wilgotność znacznie przyspiesza ten proces [87]. Mikrostrukturę steatytu po 700 godzinach naturalnego starzenia pokazano na rysunku 5.1. Widoczne są pęknięcia oraz nieciągłości międzyziarnowej fazy szklistej.



Rys. 5.1. Mikrostruktura steatytu po 700 godzinach naturalnego starzenia [122]

Pod wpływem podgrzewania w odwodnionych ziarnach talku tworzą się mikropory o wielkości około 500 Å, które podczas dalszego grzania znikają. Temu procesowi towarzyszy wydzielanie się kwarcu. Zarówno mikropory, jak i ziarna kwarcu są elementami niepożądanymi dla ceramiki steatytowej. Innym, także niepożądanym zjawiskiem, jest przemiana wysokotemperaturowego protoenstatytu w niskotemperaturowy klinoenstatyt – metakrzemian magnezu.

Efekt destrukcji materiału wywołany przejściem formy klinoenstatytu w protoenstatyt jest spowodowany 2,8% różnicą w objętości komórki elementarnej klinoenstatytu i protoenstatytu. Różnica objętości, z kolei, jest przyczyną powstania naprężeń wewnętrznych, które prowadzą do pogorszenia wytrzymałości mechanicznej [11]. Dlatego też poprawa właściwości mechanicznych steatytu wydaje się być możliwa przez stabilizację protoenstatytu w temperaturze pokojowej lub przez umacnianie ceramiki z matrycą szklistą. Do tej pory problem był rozwiązywany przez domieszkanie steatytu tlenkiem aluminium [11] lub tlenkiem antymonu [50]. Próbowano tak-

że wzbogacać protoenstatyt przez zamianę substytucyjną jonów magnezu jonami manganu [16].

Celem prezentowanych badań była korelacja polimorfizmu steatyty z jego właściwościami mechanicznymi i mikrostrukturą. Badano wytrzymałość na zginanie w czasie starzenia przeprowadzanego w temperaturze pokojowej, jednocześnie z pomiarami zawartości klinoenstatytu i protoenstatytu w badanym materiale. Przejście fazowe faz krzemianu magnezu w funkcji temperatury było badane w relacji z wielkością krystalitów. Obserwacje mikrostrukturalne prowadzono w celu pokazania przyczyn zniszczenia materiałów.

Materiałem wyjściowym był chiński talk o składzie zamieszczonym w tabeli 6.

Tabela 6. Skład procentowy talku chińskiego, wag. %

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO	NaO + K ₂ O	H ₂ O
58,65	33,55	0,47	0,40	0,047	0,05	5,0

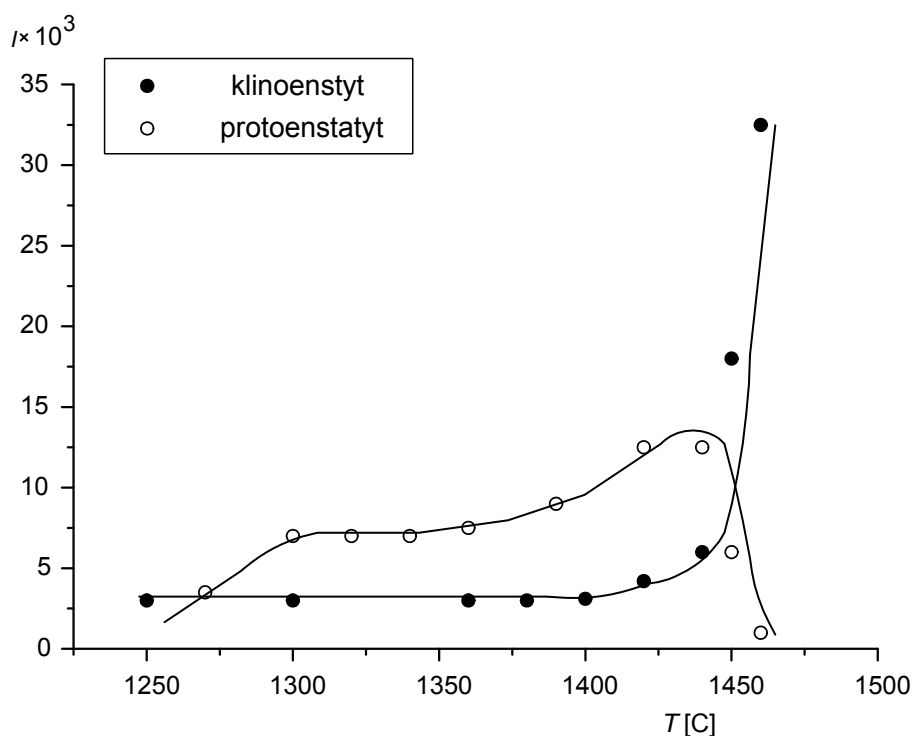
Próbki steatyty baru były produkowane przez mielenie na mokro mieszaniny złożonej z 90% wagowych talku i 10% wagowych węglanu baru przez 24 godziny w młynku kulowym. Po wysuszeniu do mieszaniny dodano 10% wag. czynnika wiążącego (wodny roztwór oleju parafinowego). Próbki były formowane przez prasowanie w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 100 MPa, a następnie spiekane w temperaturze 1380 °C.

Próbki do badań właściwości mechanicznych były formowane w postaci prętów o długości 80 mm i średnicy 10 mm. Przed badaniem próbki były sezonowane w eksykatorze. Realizowano zginanie trójpunktowe z zastosowaniem maszyny do badań wytrzymałościowych INSTRON. Próbki do badań rentgenowskich miały wymiary 15 × 20 × 5 mm.

Do badań mikrostrukturalnych próbki steatytowe były polerowane tlenkiem chromu i osuszane odwodnionym etanolem. Fazy identyfikowano na dyfraktometrze rentgenowskim DRON 2, promieniowaniem Co filtrowanym przez Fe. Ilość protoenstatytu i klinoenstatytu była określana za pomocą obliczeń komputerowych dla wybranego refleksu (221). Odległość międzypłaszczyznową d , dla protoenstatytu i klinoenstatytu, przyjęto odpowiednio jako 2,762 Å i 2,967 Å. Do badań polimorfizmu próbki były kalcynowane w temperaturze 1460 °C, w czasie jednej godziny.

W celu określenia punktu przejścia protoenstatyt–klinoenstatyt próbki były wygrzewane w przystawce, w temperaturze do 1060–1400 °C, a następnie schładzane. W ten sposób podczas chłodzenia powstawał klinoenstatyt [35]. Rozmiary krystalitów określano z równania Scherrera skorygowanego dla poszerzenia aparaturowego i spektralnego dubletu $K\alpha_1\alpha_2$ [67].

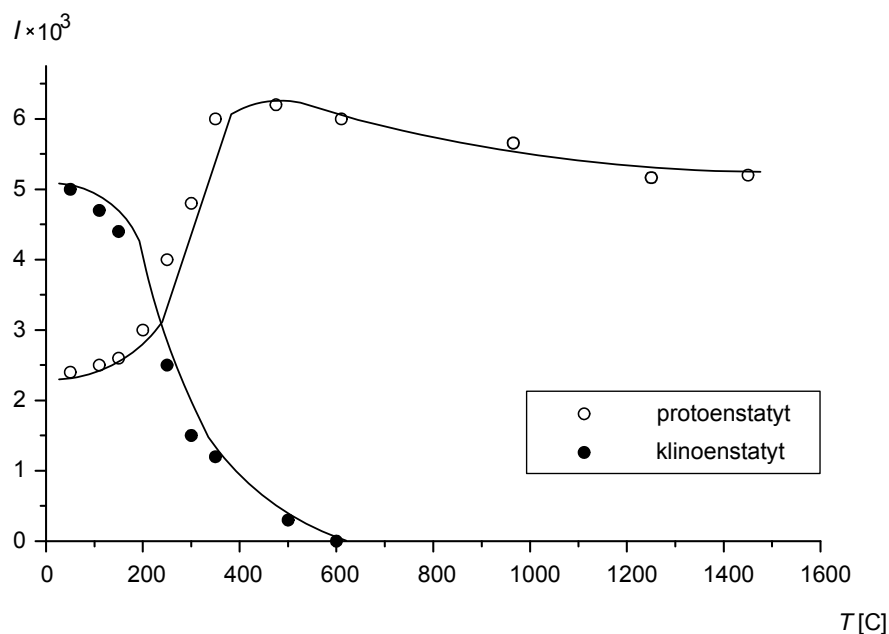
Występowanie faz w badanym materiale, podczas wygrzewania w temperaturze od 1250 do 1450 °C, pokazano na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Schemat polimorfizmu metakrzemianu magnezu w zależności od temperatury kalcynacji talku

Sądzi się, że krystalizacja protoenstatytu rozpoczyna się w temperaturze powyżej 1250 °C, a jej maksimum przypada na temperaturę 1420 °C. W temperaturze 1460 °C formowanie protoenstatytu jest już zakończone. Krystality protoenstatytu powstające w temperaturze 1460 °C (lub wyższej) są niestabilne i ulegają podczas procesu studzenia przemianie w klinoenstatyt.

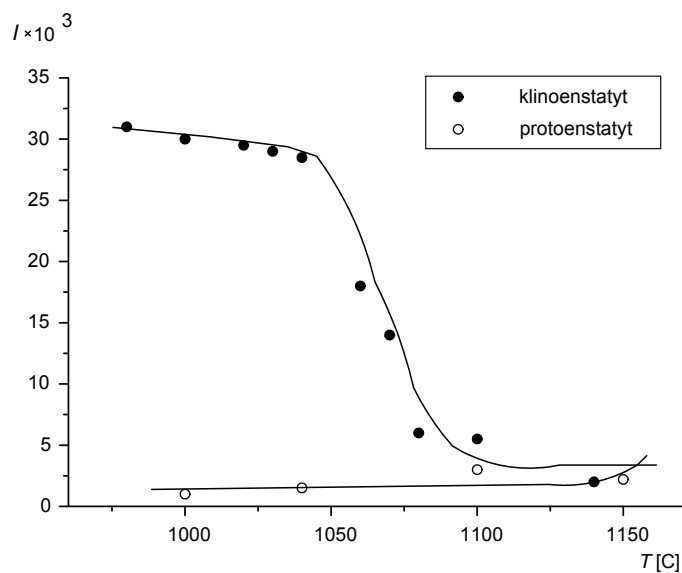
W celu doprowadzenia do przejścia fazowego protoenstatyt → klinoenstatyt próbka była podgrzewana do temperatury 1450 °C, a następnie stopniowo schładzana. Jednocześnie wykonywane badania rentgenowskie pokazały, że aż do temperatury 600 °C (rys. 5.3) nie obserwowano przemiany fazowej.



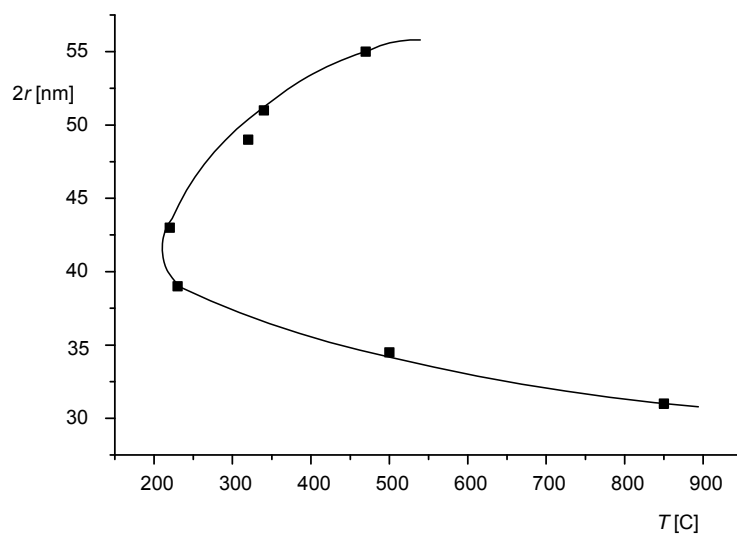
Rys. 5.3. Przejście fazowe protoenstatyt → klinoenstatyt próbek poddanych wstępnej kalcynacji, a następnie schłodzonych [123]

W ponownie podgrzewanej próbce przemiana fazowa klinoenstatyt → protoenstatyt rozpoczyna się w temperaturze 300 °C (rys. 5.4). Porównując przemianę klinoenstatyt → protoenstatyt z przemianą protoenstatyt → klinoenstatyt, można twierdzić, że przemiana klinoenstatyt → protoenstatyt zachodzi w stosunkowo wąskim przedziale temperatury. Tworzenie fazy protoenstatytu nie jest wprost związane z rozpadem fazy klinoenstatytu, co sugeruje, że proces wzrostu fazy protoenstatytu jest kontrolowany procesem dyfuzji. Zniknięcie fazy klinoenstatytowej jest związane z rozrywaniem wiązań Mg–O. Dlatego regeneracja fazy protoenstatytowej zachodzi w wyższej temperaturze.

W celu otrzymania dokładnej temperatury przejścia fazowego protoenstatyt → klinoenstatyt, materiał z fazą klinoenstatytową był podgrzewany w przystawce wysokotemperaturowej aż do temperatury 1060 °C. Od temperatury 1060 °C rozpoczęto badania rentgenowskie, które prowadzono aż do momentu uzyskania temperatury 1400 °C. W każdym cyklu próbka była przetrzymywana w tej temperaturze przez 10 minut, a następnie schładzana. Podczas podgrzewania i schładzania mierzono wielkość kryształitów klinoenstatytu. Wyniki tych pomiarów pokazano na rysunku 5.5.



Rys. 5.4. Przejście fazowe klinkoenstatyt → protoenstatyt próbek poddanych wstępnej kalcynacji, następnie schłodzonych oraz poddanych powtórnemu podgrzaniu [121]



Rys. 5.5. Wielkości cząstek klinkoenstatytu w zależności od temperatury przejścia fazowego protoenstatyt → klinkoenstatyt

Najmniejsze cząstki klinoenstatytu pojawiają się podczas procesu studzenia meta-krzemianu magnezu podgrzanego do temperatury 1060 °C, czyli do temperatury, w której rozpoczyna się przejście fazowe obecnego klinoenstatytu. Wprawdzie temperatura ta jest wystarczająco wysoka dla zaniku krystalitów klinoenstatytu, jednak nieco za niska do tworzenia się protoenstatytu. Te krystality klinoenstatytu pojawiają się w temperaturze 850 °C.

Małe, dobrze skryształizowane ziarna protoenstatytu, pojawiają się podczas wygrzewania w temperaturze 1350 °C. Mechanizm przemiany fazowej jest w tym przypadku dwuetapowy. W pierwszym etapie obserwujemy zanikanie cząstek klinoenstatytu na skutek rozrywania wiązań Mg–O. Następnie, pod wpływem dyfuzji jonów, następuje formowanie się i wzrost cząstek protoenstatytu.

W celu określenia kinetyki procesu wzrostu fazy klinoenstatytu i protoenstatytu próbki monitorowano badaniami rentgenowskimi podczas procesu sezonowania (starzenia) izotermicznego w czasie do 800 godzin, w temperaturze 23 °C i pod ciśnieniem $p = 0,1$ MPa).

Kinetykę określano na podstawie równania Avramiego:

$$p = \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (5.1)$$

gdzie p jest frakcją objętościową fazy protoenstatytu lub klinoenstatytu, natomiast k jest stałą szybkości reakcji, a n – parametrem Avramiego.

Kinetykę wyznaczano zarówno podczas wzrostu fazy klinoenstatytu, jak i protoenstatytu. W celu wyznaczenia parametrów procesu wzrostu fazy klinoenstatytu i protoenstatytu wykreślono, w skali podwójnie logarytmicznej, zależności:

$$-\ln p = (kt)^n \quad (5.2)$$

odpowiednio dla klinoenstatytu i protoenstatytu. Zastosowanie regresji liniowej do otrzymanych zależności pozwoliło na wyznaczenie parametrów procesów. Wykresy zależności (5.2) oraz wyniki regresji liniowych przedstawiono na rysunku 5.6.

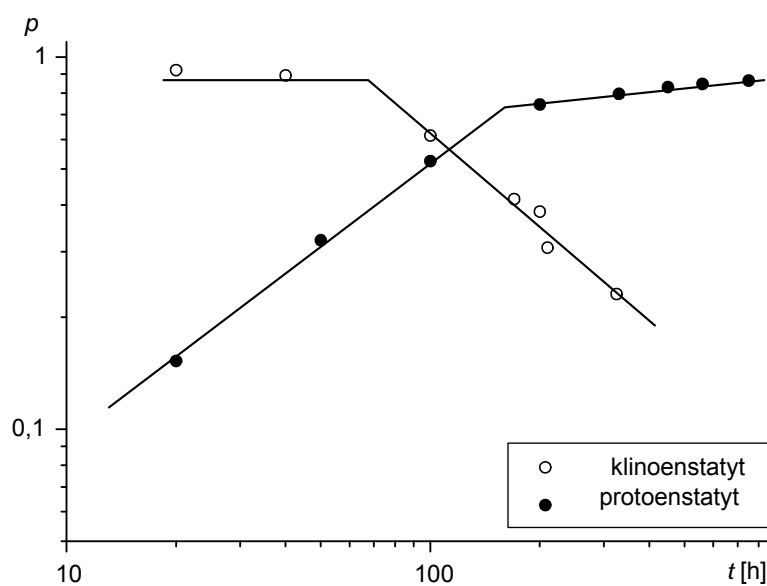
Wyznaczona, za pomocą opisanej metody, wartość parametru Avramiego n dla klinoenstatytu równa 1,1 sugeruje, że proces wzrostu fazy klinoenstatytu jest kontrolowany bardziej przez jednowymiarowe zjawiska zachodzące na granicach faz niż przez proces dyfuzji objętościowej [52, 43, 87].

Interesująca jest zależność temperatury przejścia fazowego protoenstatytu w klinoenstatyt od wielkości cząstek klinoenstatytu. W tym celu próbki były wygrzewane w przystawce wysokotemperaturowej XRD, sukcesywnie co 50 °C, do temperatury 1060 °C, w której to wykonywano badania rentgenowskie. Następnie temperatura była podnoszona do 1400 °C. Próbki były przetrzymywane w tej tem-

peraturze przez 10 minut, a następnie schładzane. Mierzono wielkość ziaren klinoenstatytu w ostudzonej próbce. Na podstawie otrzymanych wartości zaproponowano potęgową zależność temperatury przejścia fazowego od wielkości krystalitów klinoenstatytu ($2r$ – średnica):

$$T = T_0 \cdot (2r)^n \quad (5.3)$$

r jest wyrażone w [nm], a T w [°C] (rys. 5.7).



Rys. 5.6. Zależność $p = (1 - x)$ od czasu, dla różnych temperatur, w skali podwójnie logarytmicznej

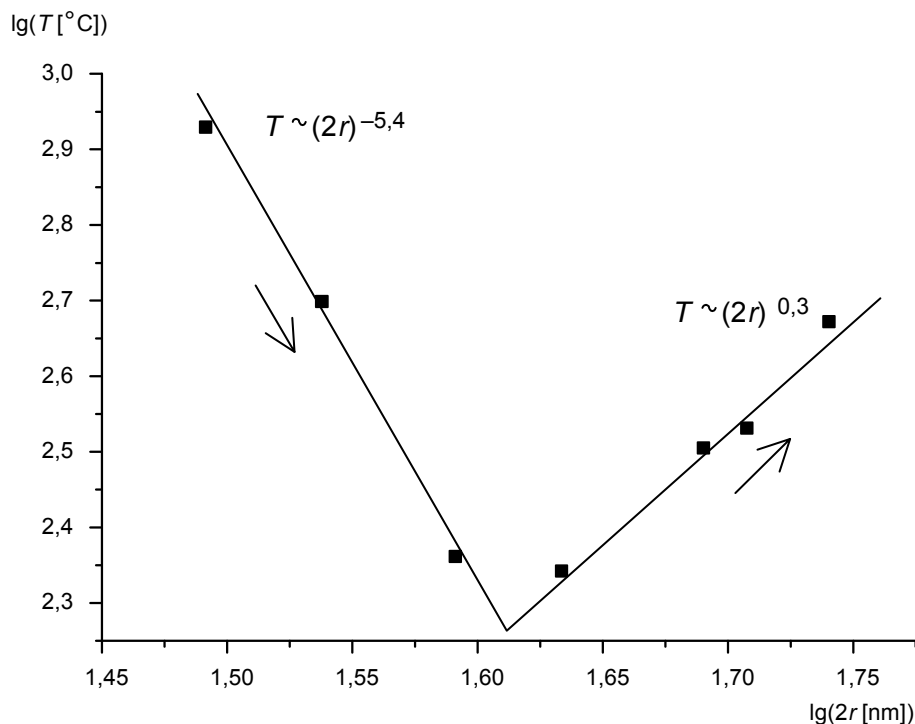
Dokładniejsza analiza danych doprowadziła do określenia wartości potęgi n równej – 5.4:

$$T \approx (2r)^{-5.4} \quad (5.4)$$

gdy krystality protenstatytu nie są dobrze wykształcone oraz, równej 0.3:

$$T \approx (2r)^{0.3} \quad (5.5)$$

gdy krystality protoenstatytu są dobrze wykształcone.



Rys. 5.7. Zależność pomiędzy logarytmem temperatury przejścia fazowego i logarytmem średnicy kryształitów klinkoenstatytu

Małe kryształity klinkoenstatytu pojawiają się ponownie podczas schładzania próbki podgrzanej do temperatury 1060 °C, czyli do temperatury, w której zaczyna się przemiana istniejącego klinkoenstatytu w protoenstatyt. Temperatura ta jest wystarczająca do zaniku klinkoenstatytu. Jest jednak zbyt niska by mogły się formować cząstki protoenstatytu. Ziarna klinkoenstatytu o niewielkich wymiarach pojawiają się ponownie w temperaturze 850 °C. Małe, dobrze wykształcone ziarna protoenstatytu pojawiają się w próbkach podgrzanych do temperatury 1350 °C. Temperatura przejścia protoenstatytu w klinkoenstatyt równa jest 250 °C. Kryształy klinkoenstatytu w tych warunkach mają wielkość 40 nm. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do wzrostu temperatury przejścia.

Wartość energii aktywacji procesu wzrostu fazy klinkoenstatytu i protoenstatytu można wyznaczyć na podstawie temperaturowej zależności współczynnika k , zgodnie z relacją:

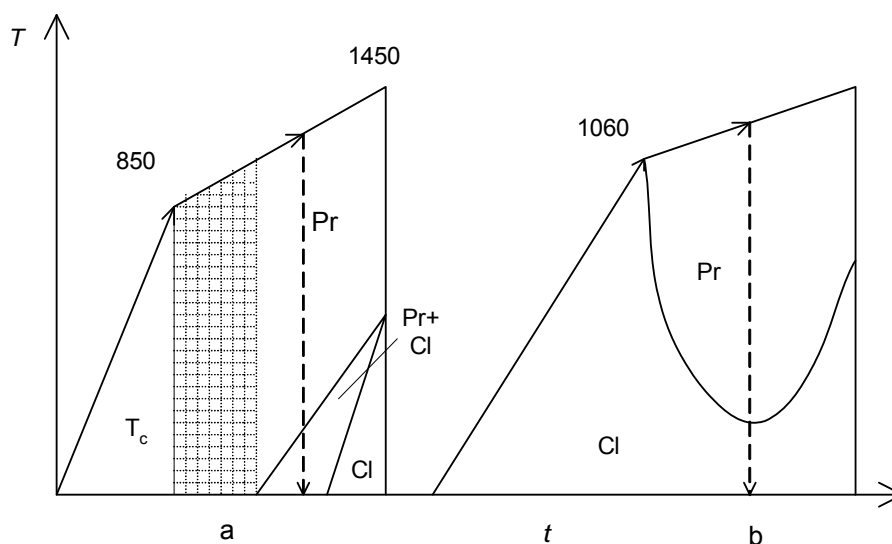
$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, a E energią aktywacji procesu.

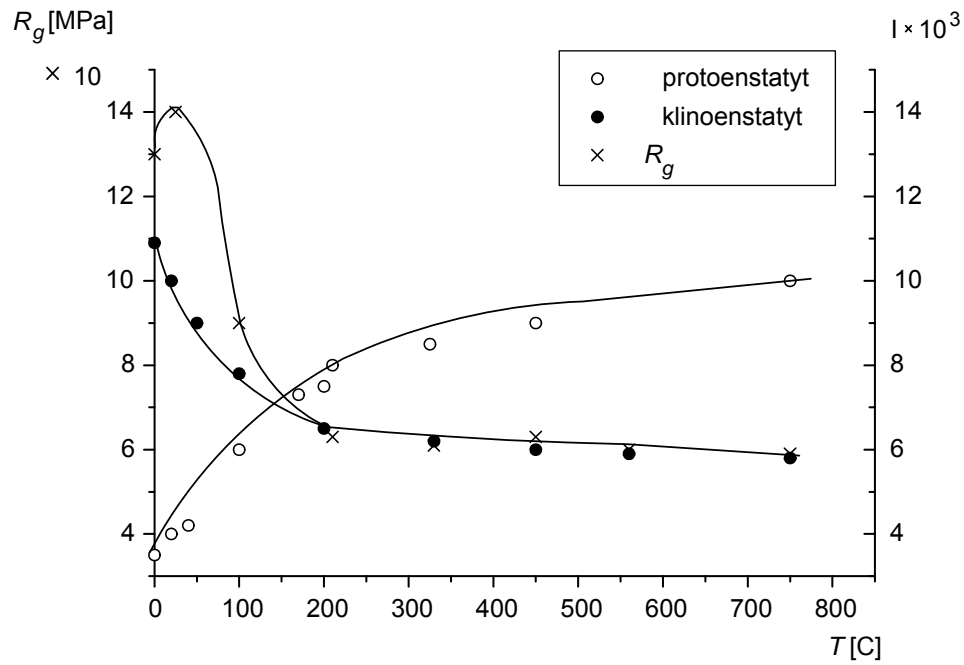
Wyznaczone parametry n i k procesu przedstawiono w tabeli 7. Na podstawie temperaturowej zależności stałej szybkości reakcji, przy zastosowaniu zależności 5.6 wyznaczono wartości energii aktywacji dla klinoenstatytu równą 25 ± 4 kJ/mol, natomiast dla protoenstatytu równą 39 ± 2 kJ/mol (dla części rosnącej) i 12 ± 1 kJ/mol (dla części malejącej) [18].

Tabela. 7. Wielkości stałej szybkości reakcji k , parametrów Avramiego n oraz energii aktywacji wzrostu cząstek fazy klinoenstatytu i protoenstatytu

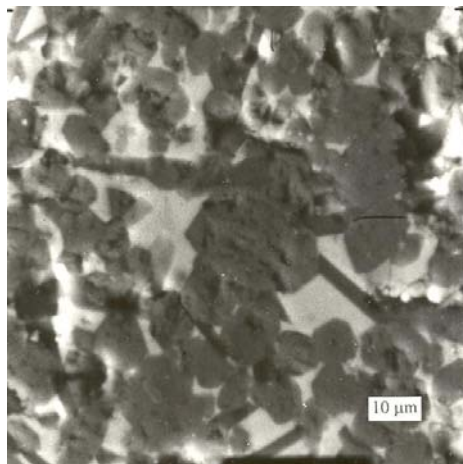
Stala szybkości reakcji k dla danej temperatury T			
T [°C]	k [1/h]	T [°C]	k [1/h]
Klinoenstatyt ($n = 1,1$)		Protoenstatyt ($n = 0,7$)	
1400	0,0047	1300	0,0242
1420	0,0581	1320	0,0492
1440	0,1519	1340	0,1562
1450	1,3303	1360	0,4969
		1390	0,9078
		1420	2,6768
		1450	2,6768
		1460	1,2136
$E = 25\pm 4$ kJ/mol		$E = 39\pm 2$ kJ/mol	



Rys. 5.8. Diagram polimorfizmu metakrzemianu magnezu
(T_c – talk, Pr – protoenstatyt, Cl – klinoenstatyt)



Rys. 5.9. Zmiany naprężenia zginania R_g oraz zawartości protoenstatytu i klioenstatytu I w zależności od czasu starzenia w temperaturze pokojowej



Rys. 5.10. Mikrostruktura steatytu po 700 godzinach naturalnego starzenia: widoczne są pęknięcia i nieciągłości szklistej fazy międzyciarnowej [121]

Otrzymane wartości energii aktywacji procesu wzrostu fazy klinoenstatytu i protoenstatytu są, co do wartości liczbowych, zgodne z danymi literaturowymi [18]. Na podstawie badań własnych, w korelacji z danymi literaturowymi, zaproponowano schemat przemian zachodzących w badanej ceramice steatytowej, przedstawiony na rysunku 5.8 [2, 12, 11, 50, 16, 80]. Zgodnie z zaproponowanym schematem stwierdza się, że proces transformacji talku rozpoczyna się w temperaturze 850 °C (zakresowany obszar rysunku a) od tworzenia małych, stabilnych cząstek protoenstatytu. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do lepszej krystalizacji i wzrostu fazy. Podczas chłodzenia duże cząstki protoenstatytu ulegają przemianie w klinoenstatyt (przerwana linia na rysunku 5.8a). Dalsze wysokotemperaturowe wygrzewanie wywołuje dalszy wzrost wielkości cząstek krystalitów protoenstatytu. Duże cząstki protoenstatytu podczas chłodzenia przechodzą w formę klinoenstatytu. Krystality klinoenstatytu, tworzące się podczas chłodzenia, podczas ponownego podgrzania rozpadają się w temperaturze 1060 °C. Obserwuje się wtedy krystalizację protoenstatytu w wyższej temperaturze wygrzewania (część b rys. 5.8). Temperatura przejścia protoenstatytu w klinoenstatyt zależy od temperatury wygrzewania.

Zaproponowany model polimorfizmu dla metakrzemianu magnezu jest poparty sugestiami Fostera [35], ale pozostaje w kontraście z sugestiami Lindemana [81], który twierdzi, że faza klinoenstatytu jest stabilna w całym zakresie temperatury. Pokazano, że faza klinoenstatytu tworzy się jedynie podczas chłodzenia i powstaje na bazie istniejących cząstek protoenstatytu.

Badany materiał poddano testom zmęczeniowym. Wyniki testów na zginanie, w połączeniu z zawartością fazy protoenstatytu i klinoenstatytu, pokazano na rysunku 5.9. Na podstawie wyników pokazanych na rysunku 5.9 stwierdza się, że po 250 godzinach starzenia, wytrzymałość na zginanie jest około dwa razy mniejsza niż wartość wyjściowa. Szybkość zmniejszania się wytrzymałości na zginanie jest mniejsza, gdy przejście protoenstatytu w klinoenstatyt staje się z czasem bardziej powolne.

Na rysunku 5.10 pokazano mikrostrukturę polerowanej próbki steatytowej po 700 godzinach starzenia w warunkach normalnych.

W materiałach steatytowych naturalnym procesem jest tworzenie się pęknięć i nieciągłości szklistej fazy międzyziarnowej (związaną z fragmentacją dużych ziaren protoenstatytu). Szklista faza pozostaje stabilna tylko w przypadku małych ziaren protoenstatytu [193].

Podsumowując, stwierdza się, że podczas spiekania powstają małe cząstki protoenstatytu. Ich wielkość zależy od temperatury. Podczas chłodzenia następuje przemiana protoenstatytu w klinoenstatyt, który powoduje niszczenie materiału oraz pogorszenie właściwości mechanicznych materiału. Duże cząstki protoenstatytu wykazują większą

tendencję do przechodzenia w formę klinoenstatytu niż cząstki małe. Temperatura 1350 °C jest temperaturą optymalną tworzenia się małych, dobrze skryształizowanych cząstek protoenstatytu. Temperatura, w której przejście klinoenstatytu w protoenstatyt zachodzi najslabiej to 250 °C.

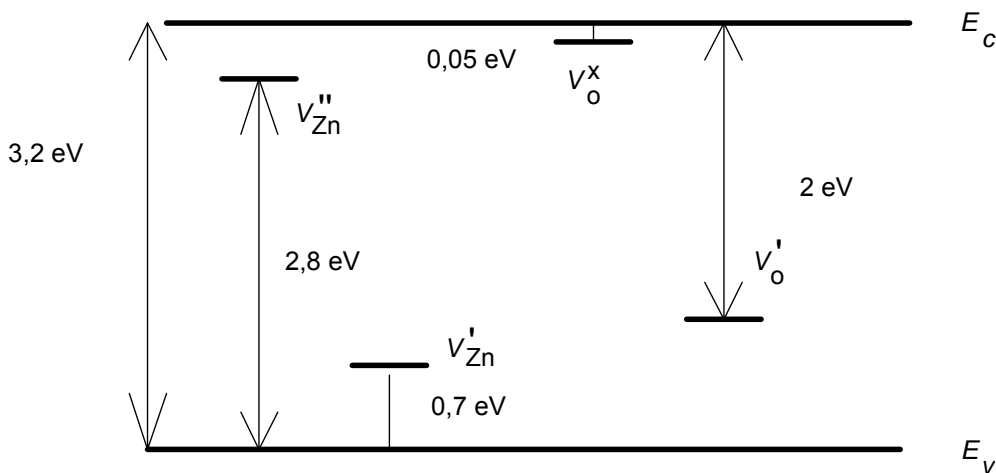
Proces stabilizacji protoenstatytu można osiągnąć przez tworzenie małych cząstek protoenstatytu lub przez wprowadzanie wzmocnionej fazy szklistej. Jednak oba te systemy są metastabilne.

5.3. Struktura ceramiki warystorowej opartej na tlenku cynku modyfikowanym tlenkiem bizmutu

Badania prowadzone nad ceramikami warystorowymi były kontynuacją prac prowadzonych na materiałach monokrystalicznych, polikrystalicznych i amorficznych – prac poszerzanych na coraz bardziej skomplikowane układy. Prace te są jakby podsumowaniem dotychczasowej działalności naukowej. Na bazie badań z monokryształami, szkłem, stopami metalu i ceramiką steatytową, poznawano układy, coraz bardziej skomplikowane pod względem budowy i mikrostruktury. Ceramika warystorowa oparta na tlenku cynku, jako układ zawiera w sobie zarówno pojedyncze krystality, jak i granice ziaren, i granice fazowe. Pojedyncze krystality zawierają w swym składzie defekty sieciowe, takie jak atomy i jony macierzyste lub domieszkowe w pozycjach substytucyjnych lub międzywęzłowych oraz dyslokacje. Granice ziaren i granice fazowe są natomiast elementami charakterystycznymi dla stopów metali. Podczas wytwarzania warystorów, w zależności od sposobu obróbki termicznej, mamy też do czynienia z przejściami fazowymi w obrębie poszczególnych elementów spieków. Jak już wiemy, na przykładzie ceramiki steatytowej, zmiany fazy jednego elementu ceramiki mogą drastycznie zmienić jej właściwości mechaniczne i elektryczne. Pokażemy to na przykładzie ceramiki warystorowej.

Zjawiska fizyczne zachodzące w ceramikach elektrycznych, do których niewątpliwie należy ceramika oparta na tlenku cynku, a także ceramika steatytowa, są silnie zdominowane przez procesy i zjawiska zachodzące na granicach ziaren. Nie należy zapominać, że ceramiki są pewnego rodzaju multikomponentem elementów o różnym składzie chemicznym i różnej strukturze krystalograficznej. Pojedyncze ziarna wykazują także różną wzajemną orientację. Mamy tu więc do czynienia zarówno ze zjawiskami zachodzącymi na poziomie monokryształów,

jak i na granicach ziaren oraz różnych faz. W przypadku ceramiki warystorowej, opartej na tlenku cynku, występuje też faza amorficzna i ciekła. Ogólnie, zjawiska zachodzące w materiale ceramicznym, opartym na tlenku cynku modyfikowanym tlenkiem bizmutu, są efektem wypadkowym takich procesów, jak tworzenie defektów w postaci domieszek obcych atomów, ich agregacja i dyfuzja. Drogami łatwej dyfuzji są różnego rodzaju defekty, takie jak dyslokacje czy granice ziaren lub granice międzyfazowe. Dyfuzja i gromadzenie się domieszki w pobliżu granic ziaren (jony tlenu) jest odpowiedzialna za powstanie efektu warystorowego, czyli za nieliniowość charakterystyki napięciowo-prądowej. Gdyby nie defekty w postaci granic ziaren i domieszek lokujących się w pozycjach minimum energetycznego, nie obserwowalibyśmy efektu warystorowego. Zjawiska i procesy odpowiedzialne za właściwości warystorowe są nie do końca jeszcze dobrze wyjaśnione. Wynika to ze złożoności i braku jednoznacznego opisu materiałów ceramicznych. Istota dobrej ceramiki o określonych i wymaganych właściwościach zależy od dobrej i powtarzalnej technologii. Ponieważ ceramika jest swojego rodzaju aglomeratem złożonym z pojedynczych ziaren, na granicach których lokują się ziarna faz międzyziarnowych, od technologii zależy, jakiej wielkości będą to ziarna i jaka faza międzyziarnowa powstanie, oraz w jakiej ilości. Poza tym to w procesie technologicznym tworzy się mikrostruktura, i to w procesie technologicznym domieszka obecna w postaci atomów substytucyjnych lub międzywęzłowych niejako zmuszana jest termicznie do dyfuzji w kierunku granic ziaren. Obecnie można stwierdzić, że technologia ceramiki warystorowej jest dobrze rozwinięta, a nawet przewyższa swoim rozwojem badania naukowe zmierzające do wyjaśnienia i zrozumienia mechanizmu przewodnictwa elektrycznego. Tlenek cynku jest typowym materiałem półprzewodnikowym typu n , charakteryzującym się obecnością atomów w pozycjach międzywęzłowych i wakansami tlenowymi. Nadmiar cynku występuje w pozycji międzywęzłowej w ilości 10^{15} – 10^{18} cm^{-3} . Wartość energii jonizacji jednowartościowego jonu cynku w pozycji międzywęzłowej równa jest 0,05 eV, natomiast dwuwartościowego 0,2 eV [154–156]. Dlatego w temperaturze pokojowej międzywęzłowy cynk występuje w postaci zjonizowanej, tworząc dodatkowe poziomy energetyczne w obrębie przerwy wzbronionej [188]. Proces jonizacji międzywęzłowych atomów cynku jest przyczyną generowania nośników ładunku w paśmie przewodnictwa. To zjawisko jest, z kolei, przyczyną dużego przewodnictwa tlenku cynku (rezystywność $0,1 \Omega \cdot \text{m}$). Liczba wakansów tlenowych przewyższa liczbę międzywęzłowych atomów cynku [153–156]. Donory w postaci wakansów tlenowych są relatywnie płytkie, tak że pomimo dużej przerwy energetycznej tlenku cynku, równej 3,2 eV, w temperaturze pokojowej te wakanse dają duży wkład do przewodnictwa [28]. Model pasmowy tlenku cynku pokazano na rysunku 5.11.



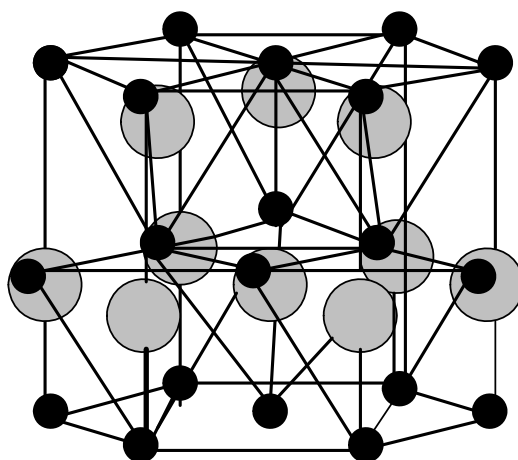
Rys. 5.11. Model pasmowy tlenku cynku

Pasmo przewodnictwa tworzy poziom 4s jonów Zn^{2+} . Należy zaznaczyć, że tlenek cynku może wykazywać, pod pewnymi warunkami, właściwości nieliniowe. Okazało się, że nieliniowość charakterystyki prądowo-napięciowej zależy od wzajemnej orientacji dwóch monokryształów tworzących pojedyncze złącze. Nie można tego jednoznacznie wyjaśnić ani modelem podwójnej bariery Schottky'ego, ani modelem punktowego wzrostu temperatury. Być może dużą rolę w tym przypadku odgrywają defekty struktury w postaci granic ziaren. W zależności od wzajemnej orientacji poszczególnych płaszczyzn sieciowych, miejsce styku dwóch monokryształów staje się miejscem mniej lub bardziej dogodnym do lokowania się wszelkiego rodzaju defektów. Zetknięcie dwóch monokryształów powoduje lokalne zaburzenie stanu równowagi termodynamicznej. Mobilne defekty sieciowe, głównie wakanse lub jony międzywęzłowe, zaczynają się przemieszczać tak, by układ jako całość osiągnął minimum energetyczne. Na granicy styku dochodzi więc do zwiększenia się koncentracji defektów, głównie wakansów. W ten sposób tworzy się bariera potencjału.

Tlenek cynku, który jest podstawowym składnikiem prezentowanych warystorów tlenkowych, krystalizuje w heksagonalnej formie o strukturze typu wurcytu. Schemat komórki pokazano na rysunku 5.12.

W procesie badawczym ceramiki warystorowej, opartej na tlenku cynku, kilka zagadnień jest szczególnie istotnych. Ważne jest wyjaśnienie roli dodatków modyfikujących tlenek bizmutu, który jest domieszką odpowiedzialną za właściwości warystorowe. Istotne jest też określenie korelacji pomiędzy poszczególnymi modyfikatorami a przebiegiem zależności współczynnika nieliniowości dla różnych wartości prądów płynących przez warystor, a także korelacji pomiędzy domieszką i charakterystykami prądowo-napięciowymi oraz korelacji pomiędzy modyfikatorami a procesami degra-

dacyjnymi. W materiale ceramicznym mamy do czynienia z jednoczesnym istnieniem wielu zjawisk, takich jak przemiany fazowe, tworzenie i przemieszczanie się defektów, wzajemne oddziaływanie defektów, przewodnictwo elektronowe i jonowe. Trudno jest jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, jak i dlaczego poszczególne modyfikatory zmieniają badane właściwości. Na pewno odpowiedź na to pytanie wymaga ogromnej pracy eksperymentalnej i powtarzalnej technologii. W prezentowanej pracy próbowano dokonać korelacji pomiędzy obecnością poszczególnych modyfikatorów i właściwościami ceramiek warystorowych.

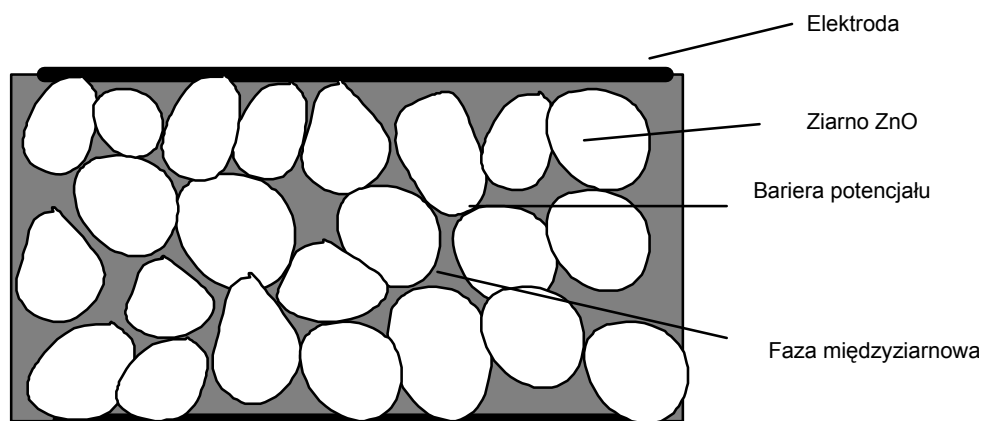


Rys. 5.12. Schemat komórki krystalicznej ZnO

Pierwsze warystory produkowane na szeroką skalę były wykonywane ze spieczonego węgla krzemu [188]. Charakteryzowały się one małym współczynnikiem nieliniowości charakterystyk prądowo-napięciowych. Zasadniczą poprawę współczynnika nieliniowości uzyskano, domieszkując tlenek cynku tlenkami bizmutu, antymonu, kobaltu, manganu i chromu [88, 89]. Istotną cechą warystorów powinna być stabilność parametrów działania. Parametry te nie mogą ulegać zmianie podczas starzenia w warunkach normalnych, ani też zależeć od warunków eksploatacyjnych. Stabilność parametrów elektrycznych warystora zależy od przewodności jonowej jonów tlenu. Decydujący wpływ na przewodność jonów tlenu ma, z kolei, faza międzyziarnowa złożona głównie z tlenku bizmutu.

Wpływ tlenku bizmutu [28, 67] na nieliniowość charakterystyk $I-U$ warystorów z tlenku cynku znano już wcześniej. Matsuoka, którego prace doprowadziły do komercjalizacji warystorów stwierdził, że nieliniowość charakterystyk $I-U$ jest wynikiem występowania warstwy tlenku bizmutu rozdzielającej ziarna tlenku cynku [90].

Tlenek cynku, zawierający kilkuprocentową domieszkę modyfikowanego tlenku bizmutu, wykazuje, po odpowiedniej obróbce termicznej, właściwości warystorowe polegające na nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej. Nieliniowość ta jest ściśle związana ze specyficzną budową spieku tlenku cynku z modyfikowanym tlenkiem bizmutu. W sposób schematyczny warystor można przedstawić graficznie w postaci „ziarnistej kanapki” (rys. 5.13).

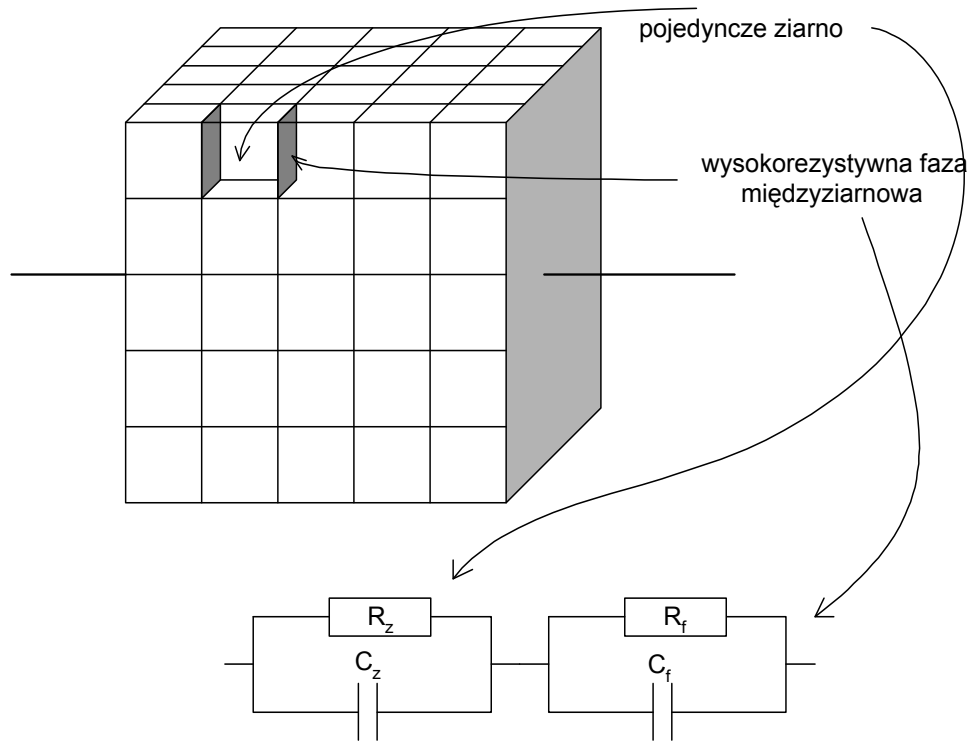


Rys. 5.13. Schematyczne przedstawienie warystora w postaci „ziarnistej kanapki”

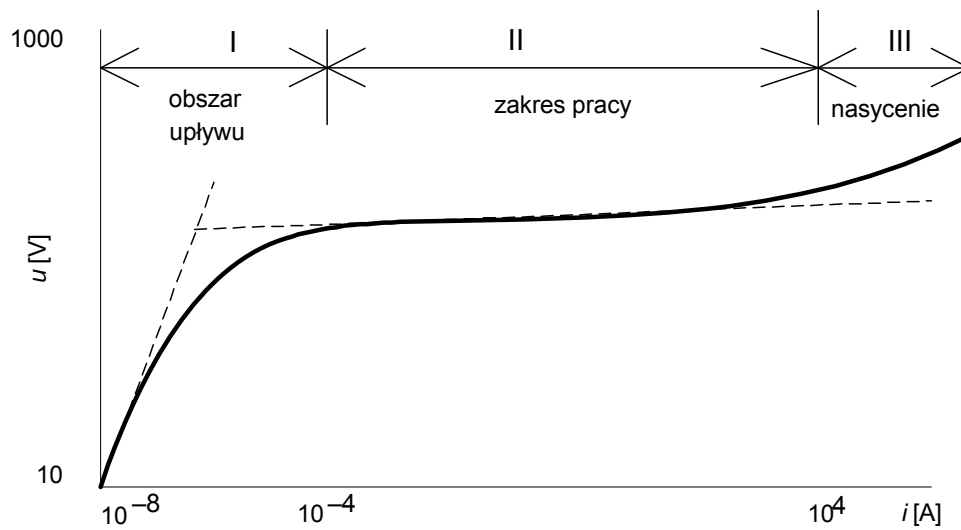
Warystor oparty na tlenku cynku dobrze opisuje model „murarski” (*brick layer*), zgodnie z którym warystor można przybliżyć do równolegle ułożonych, jedno nad drugim, sześciątów reprezentujących ziarna ZnO i wysokorezystywnej fazy międzyziarnowej pomiędzy nimi. Model ten przedstawiono graficznie na rysunku 5.14.

Układ zastępczy dla tego rodzaju modelu warystora jest bardzo prosty. Składa się z dwóch bloków połączonych szeregowo reprezentujących: jeden – wewnątrz ziaren, natomiast drugi – granice ziaren. Każdy blok składa się z połączonych równolegle kondensatora i rezystora odpowiedzialnych odpowiednio za pojemność i rezystancję ziarna oraz doprowadzeń. W rzeczywistości model ten nie zawsze dobrze opisuje zachowanie się badanej ceramiki.

Typowa zależność prądowo-napięciowa warystora opartego na tlenku cynku charakteryzuje się występowaniem trzech różnych obszarów o zmiennym przebiegu (rys. 5.15).



Rys. 5.14. Model murarski wraz z elektrycznym układem zastępczym [32]



Rys. 5.15. Typowa charakterystyka prądowo-napięciowa warystora opartego na tlenku cynku

Mikrostruktura omawianych materiałów warystorowych składa się z domieszko-
wanych ziaren tlenku cynku oraz granic międzyziarnowych. Duża liczba granic mię-
dzyziarnowych wraz ze zgromadzonymi w ich otoczeniu defektami, takimi jak jony
tlenu, międzywęzłowe atomy/jony cynku czy też wakanse, stanowią główną przyczy-
nę nieliniowości charakterystyki napięciowo-prądowej. Dla małych wartości napięć,
rezystywność warystora jest na tyle duża, że można go traktować jako izolator.
Po przekroczeniu pewnej wartości napięcia następuje szybki wzrost natężenia prądu i ,
zgodnie z relacją:

$$i = \text{const} u^\alpha \quad (5.7)$$

gdzie α jest współczynnikiem nieliniowości zdefiniowanym w sposób następujący:

$$\alpha = \frac{d(\log i)}{d(\log u)} \quad (5.8)$$

Rezystor omowy charakteryzuje się wartością współczynnika nieliniowości równą 1,
natomiast dla idealnego warystora wartość ta powinna być równa nieskończoności.
Dla materiału warystorowego istotne są dwa obszary: obszar przedprzebiciowy oraz
zakres pracy. W obszarze przedprzebiciowym przewodność elektryczna jest funkcją
temperatury:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{eE}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

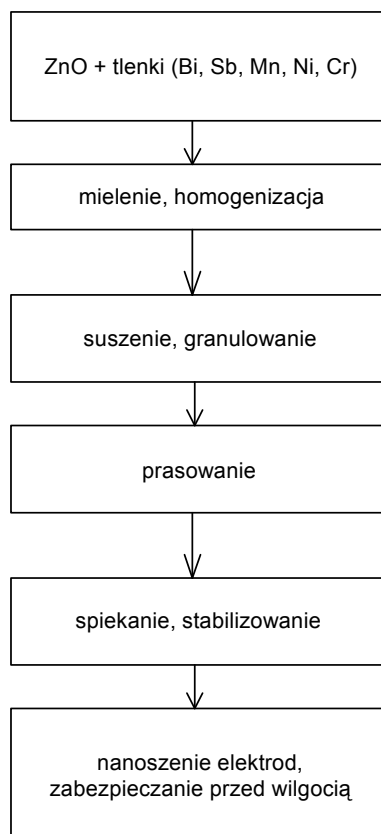
gdzie E jest energią aktywacji przewodnictwa, a T temperaturą wyrażoną w skali bez-
względnej.

Typowe wartości energii aktywacji mieszczą się w zakresie 0,6 eV–0,8 eV. Obszar
przedprzebiciowy jest szczególnie wrażliwy na procesy starzeniowe. Pod wpływem
czasu i przykładanego napięcia następuje wzrost przewodności w tym obszarze. Efekt
ten, prowadzący do pogorszenia się właściwości warystora, zwany jest procesem de-
gradacji. Proces degradacji jest wynikiem przemieszczania się defektów w postaci
międzywęzłowych jonów cynku czy też tlenu w obszarze granicy ziaren. Migracja ta
prowadzi do akumulacji ładunków ujemnych na granicy ziaren, a tym samym
do deformacji bariery Schottky'ego.

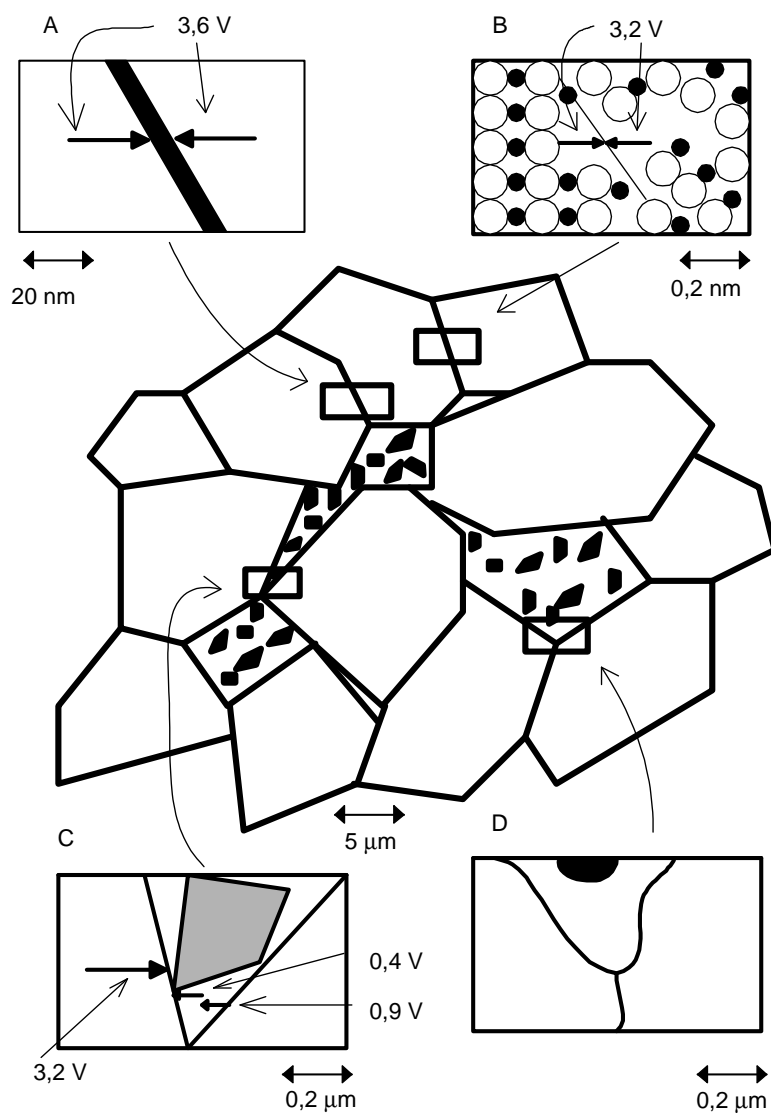
Defekty struktury mają duży wpływ na właściwości warystorowe [167–170].
Istotne są przede wszystkim defekty powierzchniowe, czyli granice ziaren oraz
defekty punktowe w postaci międzywęzłowego cynku, atomów/jonów domieszek
modyfikujących oraz wakanse. Istnieje wiele teorii procesu degradacji. Wszystkie
one jednak opierają się na istnieniu defektów struktury oraz wzajemnego ich od-

działywania. Prowadzono wiele prac (których prezentowana monografia jest podsumowaniem) nad wyjaśnieniem roli mikrostruktury, a zwłaszcza roli domieszek, na istotne właściwości elektryczne warystorów [101–107, 111–113, 115–120, 123–127, 152].

W warystorach dąży się z jednej strony do uzyskania dużej wartości współczynnika nieliniowości, utrzymującego się na wysokim poziomie w możliwie dużym zakresie napięciowym (obszar II, rys. 5.15), z drugiej dąży się do zahamowania procesu degradacji polegającego na wzroście konduktywności w obszarze przedprzebiciowym (obszar I, rys. 5.15). Zahamowanie procesu degradacji można osiągnąć przez zmniejszenie przewodności tlenu. Zmniejszenie przewodnictwa tlenu zapewnia obecność tlenku bizmutu pod postacią fazy γ lub α , o małym przewodnictwie jonowym jonów tlenu.



Rys. 5.16. Schemat sposobu wytwarzania warystorów



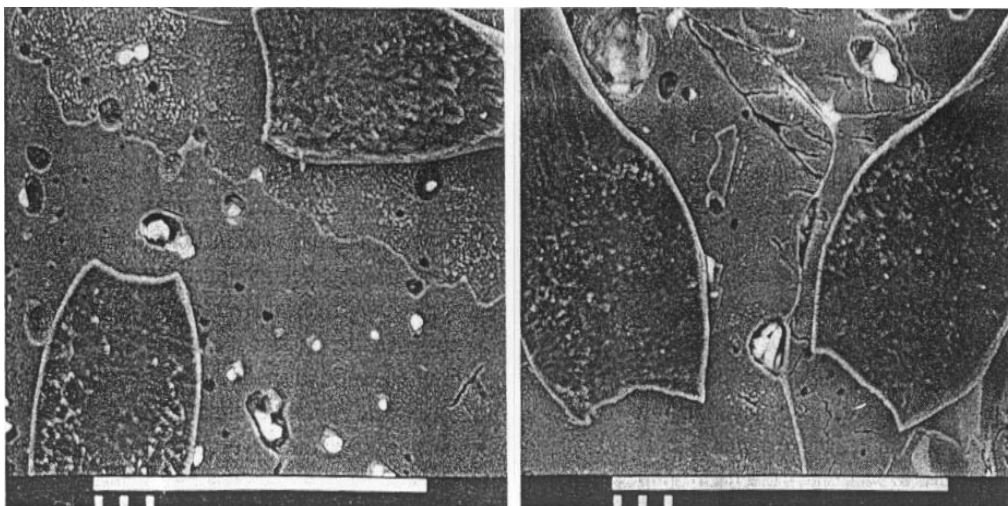
Rys. 5.17. Schemat struktury warystora. Widoczne są ziarna ZnO, spinelu antymonowo-cynkowego oraz obszary międzyziarnowej [153–156]

Proces produkcji warystorów jest kilkusetapowy. Rozpoczęto go od sporządzenia mieszaniny tlenku bizmutu z wybranymi dodatkami, w proporcjach atomowych: 85% Bi i 15% dodatku. Mieszaninę homogenizowano na mokro w młynku agatowym przez 1 godzinę, a następnie suszono. Próbkę prasowano w formie pa-

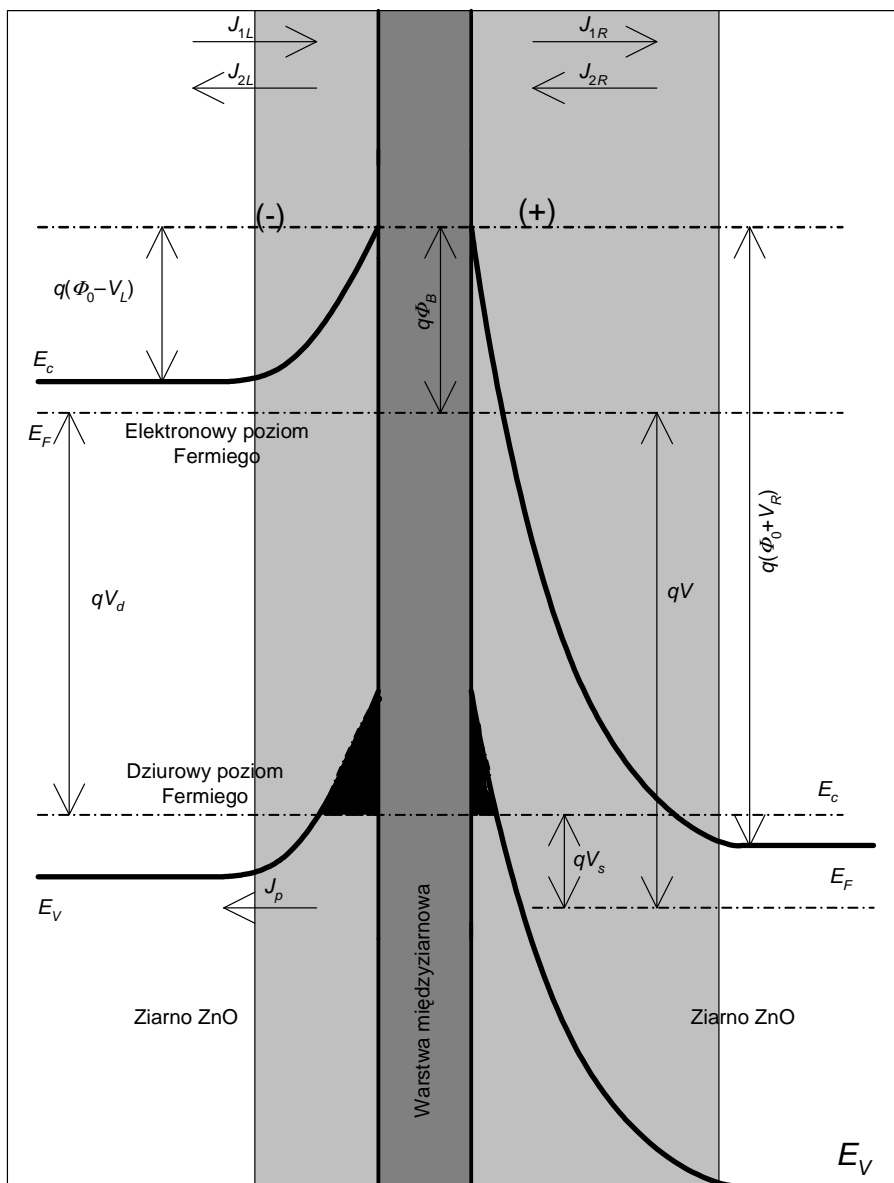
stylek i kalcynowano w temperaturze 750 °C przez 1,5 godziny. Po kalcynacji próbki rozdrabniano w młynku agatowym, aż do chwili uzyskania właściwej granulacji. Próbki ze modyfikowanym tlenkiem bizmutu, do pomiarów przewodności jonowej i do pomiarów wpływu tlenku cynku na kierunek reakcji, wykonano w podobny sposób. Podstawowym składnikiem, w ilości 98% molowych, był tlenek cynku. Próbki prasowano w formie beleczek i pastylek, a następnie kalcynowano w 1050 °C. Warystory wykonano w sposób typowy, stosowany przy wytwarzaniu materiałów ceramicznych. W wyniku tego procesu technologicznego otrzymano materiał o złożonej mikrostrukturze.

Prezentuje to rysunek 5.17, na którym widać cztery różne rodzaje granic ziaren. Większość ziaren tlenku cynku jest pozbawiona warstwy międzyziarnowej. W tym przypadku na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono występowanie na grubości 2 nm po każdej stronie ziarna, strefy bogatej w defekty w postaci atomów bizmutu. Jest to tak zwane zjawisko segregacji domieszki na granicy ziarna (rys. 5.17 typ B). W badanym materiale część ziaren ZnO otoczona jest cienką, około 10 nm, warstwą amorficznej fazy bogatej w bizmut (rys. 5.17 typ A). Ziarna ZnO mogą sąsiadować także z fazą spinelu (rys. 5.17 typ D) oraz tlenkiem bizmutu Bi_2O_3 (rys. 5.17 typ C) [65, 71, 154–156].

Na rysunku 5.18 pokazano granice ziaren widoczne pod mikroskopem elektronowym [190].



Rys. 5.18. Ziarna warystora – cienkie linie są granicami ziaren [190]



Rys. 5.19. Model bariery potencjału na granicy ziaren ZnO [62]

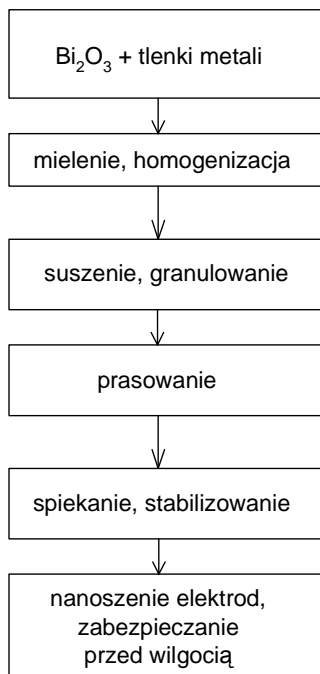
Defekty w postaci granic ziaren są kluczowymi elementami w powstawaniu efektu warystorowego [129]. Podczas technologicznego schładzania spieku, zmiana ulega równowagowe stężenie defektów. W wysokiej temperaturze defektami większościowymi są wakanse tlenowe, natomiast w niższej temperaturze dominują

wakanse cynkowe. Wraz z obniżaniem temperatury ulega zmniejszeniu współczynnik dyfuzji. Zmniejszanie się współczynnika dyfuzji powoduje ustalenie się niejednorodnego rozkładu defektów w ziarnach ZnO. Obszary granicy ziaren, ze względu na skrócenie długości dróg dyfuzji w stosunku do wnętrza ziaren, szybciej osiągają stan równowagi termodynamicznej niż wnętrza ziaren. W rezultacie wakanse tlenowe, które są dominującymi defektami w wysokiej temperaturze, ulegają „zamrożeniu” we wnętrzu ziarna, które staje się półprzewodnikiem typu *n* z poziomem donorowym leżącym 0,05 eV poniżej dna pasma przewodnictwa [10]. Obszar granicy ziarna, w którym doszło znacznie szybciej do ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej, charakteryzuje się nadmiarem wakansów cynkowych, tworzących poziom akceptorowy leżący 0,7 eV powyżej pasma walencyjnego. Poziom akceptorowy jest na tyle wysoki, że obszar typu *p* można uznać za warstwę izolatora. Jest to model złącza *n-i-n* [154–156]. Inny model, model podwójnej bariery Schottky’ego *n-p-n*, zakłada, że wewnątrz ziarna staje się obszarem zubożonym w ładunki, co powoduje efekt zagięcia pasma.

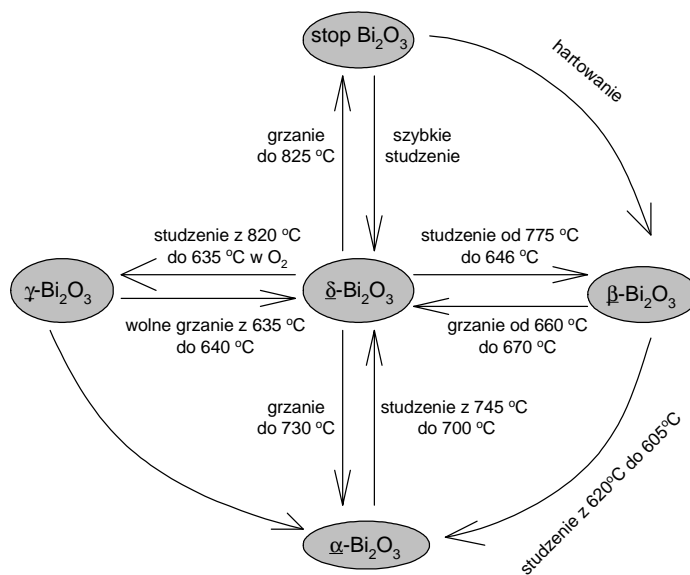
Sugeruje się [154–156], że bariera przewodnictwa elektrycznego na granicy ziarna jest kombinacją warstwy dielektrycznej i podwójnej bariery Schottky’ego, a stany elektronowe na granicy są związane z obecnością bizmutu i tlenu. Obecność innych defektów, takich jak na przykład domieszka kobaltu, powoduje zmianę temperatury, w której stężenie wakansów tlenowych jest równe stężeniu wakansów cynkowych. Efekt ten wywołany jest substytucyjnym lokowaniem się atomu kobaltu w pozycję cynku, co powoduje zwiększenie koncentracji cynku w pozycji międzywęzłowej. Model bariery potencjału na granicy ziaren ZnO, z uwzględnieniem przemieszczania się wakansów, pokazano na rysunku 5.19.

5.4. Struktura tlenku bizmutu jako podstawowego modyfikatora tlenku cynku

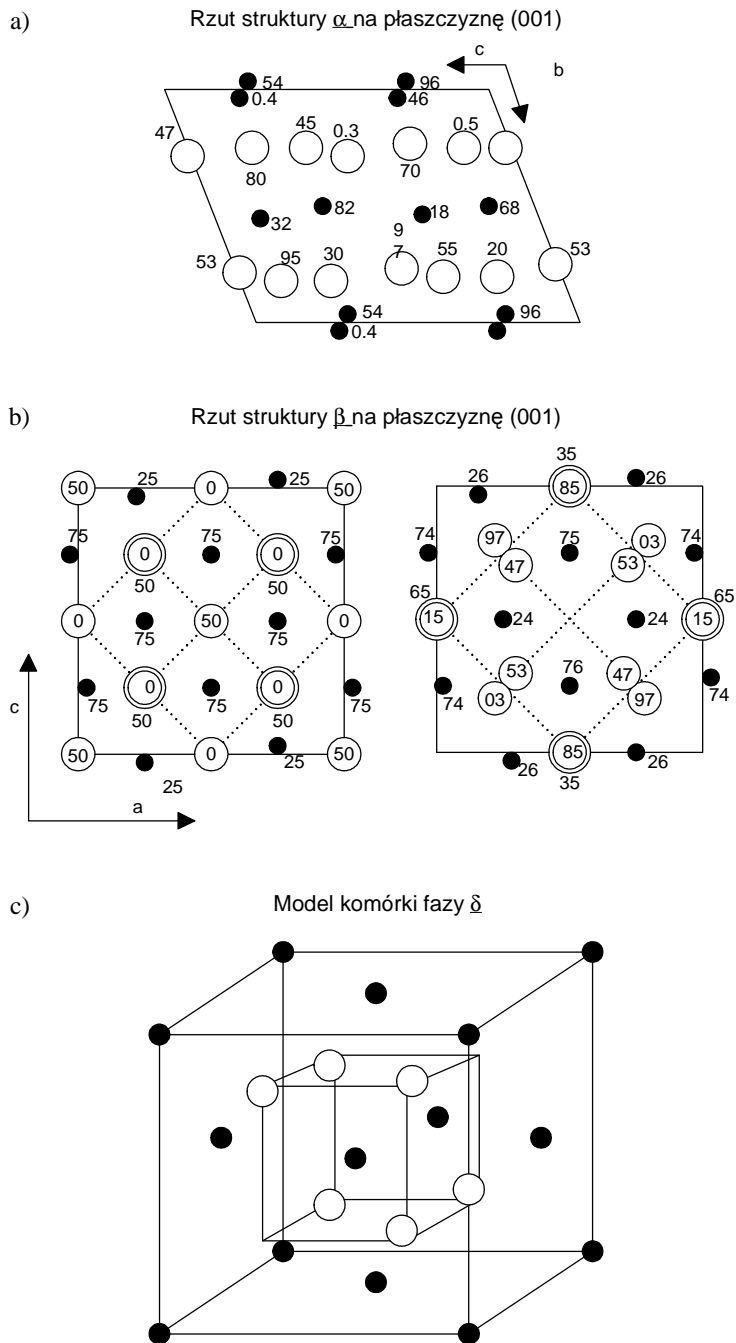
Modyfikowany tlenek bizmutu jest podstawowym składnikiem masy warystorowej. Wprowadzanie domieszek, takich jak kobalt, antymon, aluminium, stront, ołów itp. podlega procedurze technologicznej takiej samej jak wprowadzanie tlenku bizmutu do tlenku cynku. Modyfikowane formy Bi_2O_3 otrzymywano, spiekając w 770 °C mieszaninę 85 mol% Bi_2O_3 z 15 mol% tlenku innego metalu. Składniki mielono na mokro przez 18 h w młynku kulowym, suszono, formowano granulaty, dodając środek poślizgowy i prasowano pastylki pod naciskiem 500 kG. Następnie próbki spiekano w 1250 °C przez 1 godzinę. Do pomiarów właściwości elektrycznych naparowywano elektrody srebrne. Ilustruje to schemat – rys. 5.20.



Rys. 5.20. Schemat procesu technologicznego modyfikacji tlenku bizmutu tlenkami innych metali



Rys. 5.21. Schemat przemian fazowych tlenku bizmutu



Rys. 5.22. Odmiany polimorficzne tlenku bizmutu [54]

Ponieważ tlenek bizmutu ma niebagatelny wpływ na właściwości nieliniowe ceramiki opartej na tlenku cynku, przyjrzyjmy się bliżej jego właściwościom, ze szczególnym uwzględnieniem odmian polimorficznych. Tlenek bizmutu Bi_2O_3 występuje w czterech odmianach polimorficznych: podstawowej niskotemperaturowej α , oraz wysokotemperaturowych β , γ i δ [54–56, 60, 82, 171]. Strukturę odmiany α (jednoskośną) tworzą naprzemiennie warstwy atomów bizmutu i tlenu. Odmiana fazowa α - Bi_2O_3 – nie jest strukturą najgęstszej upakowania [170]. W temperaturze 729 °C niskotemperaturowa odmiana α - Bi_2O_3 przechodzi w wysokotemperaturową formę δ . Forma δ jest stabilna do temperatury topnienia tlenku bizmutu 824 °C. W czasie chłodzenia forma δ przechodzi w formę kubiczną przestrzennie centrowaną γ lub w metastabilną tetragonalną fazę β . Po wyżarzeniu w temperaturze poniżej 700 °C i szybkim schłodzeniu, forma δ przechodzi w romboedryczną fazę β , której struktura opisana została w [4, 21, 25, 42, 209]. Odmiana γ , ze względu na małe przewodnictwo jonów tlenu, w czystym Bi_2O_3 występuje przy wzbogaceniu w tlen z formy δ [3, 39, 98–100]. Schemat przemian fazowych zaprezentowano na rysunku 5.21, natomiast strukturę faz pokazano na rysunku 5.22.

5.5. Wpływ domieszki tlenku metalu na formę krystaliczną tlenku bizmutu

Tlenek bizmutu występuje w kilkunastu postaciach o zróżnicowanej budowie krystalicznej, w których bizmut występuje na różnych stopniach utlenienia. Tlenki bizmutu mogą rozpuszczać w swojej sieci krystalicznej atomy innych domieszek, nie zmieniając zasadniczo swojej struktury. Do badań jako modyfikatory wybrano tlenki stosowane w technologii warystorów. Wpływ domieszki tlenku metalu na formę krystaliczną tlenku bizmutu badano metodą dyfrakcji proszkowej. Analizę składu fazowego próbek wykonano na dyfraktometrze DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe. Stosowano metody rejestracji ciągłej. Wyniki analiz zestawiono w tabelach 9–11.

Tabela 9. Skład fazowy próbek $(\text{Bi}_{0.85}\text{Me}_{0.15})_2\text{O}_3$

Badany układ	Nr karty PDF	Zidentyfikowane fazy
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2\text{O}_3$	27–53	α - Bi_2O_3
	39–871	$\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{O}_3$	27–53	α - Bi_2O_3
	27–48	$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15})_2\text{O}_3$	27–52	β - Bi_2O_3
	27–50	γ - Bi_2O_3
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2\text{O}_3$	27–52	$\text{Al}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{39}$
	11–173	Al_2O_3
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_2\text{O}_3$	37–485	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
$\text{ZnO}_{0.98}((\text{Bi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3)_{0.02}$	27–53	α - Bi_2O_3
	17–457	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Modyfikacja tlenku bizmutu przez domieszkowanie go tlenkami innych metali powoduje powstanie nowych faz krystalicznych lub tylko przemianę fazową wyjściowej fazy α - Bi_2O_3 . W wyniku modyfikowania tlenku bizmutu dodatkiem metalu w ilości 1 atom domieszki na 6 atomów bizmutu uzyskano fazy odpowiadające silenitowi $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ zawierającemu 1 atom domieszki na 12 atomów bizmutu, co świadczy o możliwości łatwego wbudowywania większych ilości dodatku. Odmiana ta jest również korzystna z powodu małej przewodności jonów tlenu.

Jak wykazały badania, dodatek kobaltu powoduje powstanie nowej formy γ , $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$, o strukturze silenitu, natomiast dodatek manganu powoduje powstanie związku $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ i transformację fazy α w fazę γ tlenku bizmutu. Dodatek antymonu powoduje powstanie fazy β - Bi_2O_3 oraz małych ilości fazy δ - Bi_2O_3 . Dodatek glinu powoduje powstanie fazy $\text{Al}_2\text{Bi}_{24}\text{O}_{39}$ odpowiadającej silenitowi, oraz śladowych ilości korundu. Dodatek krzemu powoduje powstanie silenitu $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. W przypadku cyny dodając ilość odpowiadającą stechiometrii uzyskano związek $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ o temperaturze topnienia wyższej od 1250°C . Tlenek bizmutu w układzie z tlenkiem cynku ma temperaturę topnienia 750°C .

Próbka warystorowa domieszkowana Bi_2O_3 modyfikowanym Sb, poza tlenkiem cynku, zawiera spinel antymonowo-cynkowy i fazę pirochlorową. Modyfikacja tlenku bizmutu przez domieszkowanie go tlenkami innych metali nie spowodowała zasadniczych zmian w składzie fazowym struktury warystora. Korzyści wynikające z tego sposobu domieszkowania masy warystorowej polegają na uzyskaniu równomiernego rozkładu faz międzyziarnowych.

Tabela 10. Skład fazowy próbek $\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Me}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$

Badany układ	Nr karty PDF	Zidentyfikowane fazy
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Co}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	27–53	α - Bi_2O_3
	39–871	$\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	27–53	α - Bi_2O_3
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	27–53	α - Bi_2O_3
	0–15	$\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}$
	15–687	$\text{Zn}_{2,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_4$
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Al}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	14–699	Bi_2O_3
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Si}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	27–52	α - Bi_2O_3
$\text{ZnO}_{0,98}(\text{Bi}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})\text{O}_3)_{0,02}$	36–1451	Zn O
	14–699	Bi_2O_3
	7–195	SnO

Tabela 11. Skład fazowy próbek warystorów domieszkowanych modyfikowanym tlenkiem bizmutu

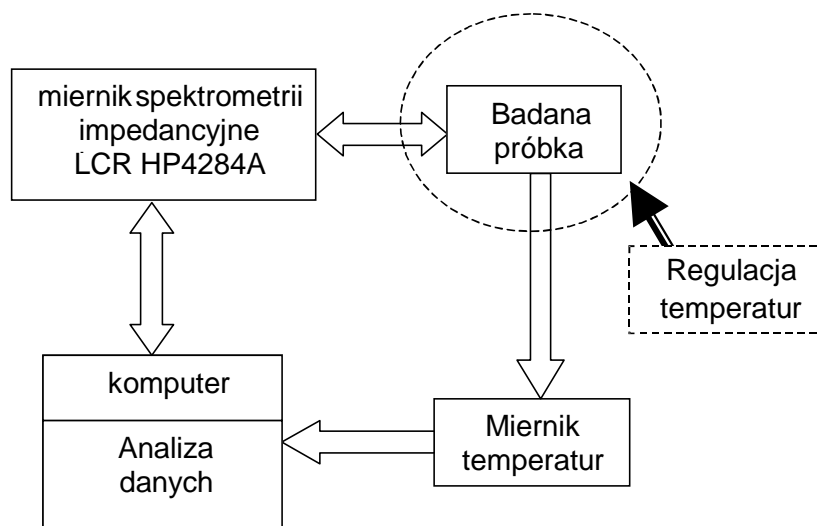
Modyfikator	Zidentyfikowane fazy	
	Nr karty PDF	Wzór chemiczny związku
Bi ₂ O ₃ niemodyfikowane	36–1451	Zn O
	27–52	α -Bi ₂ O ₃
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
Co	36–1451	Zn O
	27–50	γ -Bi ₂ O ₃
	39–871	Bi ₂₅ CoO ₄₀
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
Mn	36–1451	Zn O
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
	26–230	Bi ₄₈ ZnO ₇₃
Sb	36–1451	Zn O
	27–52	α -Bi ₂ O ₃
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
Al	36–1451	Zn O
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
	23–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
Si	36–1451	Zn O
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
	27–52	α -Bi ₂ O ₃
Sn	36–1451	Zn O
	15–687	Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄
	27–52	α -Bi ₂ O ₃
	27–54	δ -Bi ₂ O ₃

5.6. Elektryczny model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu

Z uwagi na konieczność podniesienia jakości produkowanych warystorów, wydaje się istotnym przebadanie ich elementów składowych. Dlatego potrzebne są bieżące informacje dotyczące właściwości materiału, w tym parametrów elektrycznych. Z właściwościami elektrycznymi nierozdzielnie związany jest matematyczny model badanego materiału. Na podstawie takiego modelu łatwiej jest ocenić stopień złożoności rozwiązywanego problemu i łatwiej dobrać parametry, tak by jak najlepiej przybliżyć się do warunków rzeczywistych. Niestety, odwrotne procedury są znacznie trudniejsze. W prezentowanej pracy model matematyczny zawiera pochodne ułamkowe, które są wprowadzone poprzez zastosowanie elementu ułamkowego o stałym kącie fazowym. Daje to szerszą możliwość dopasowania się do systemu rzeczywistego oraz uwzględnienia wpływu istotnych czynników fizycznych. Czynnikami tymi są: porowatość elektrod lub samego złącza, rozkład oporności samej elektrody, zwłaszcza elektrody o znacznej oporności – dotyczy to wnętrza materiału, rozkładu statystycznego oporności ziaren w próbce ceramicznej (np. rozkład rozmiarów ziaren, czas relaksacji

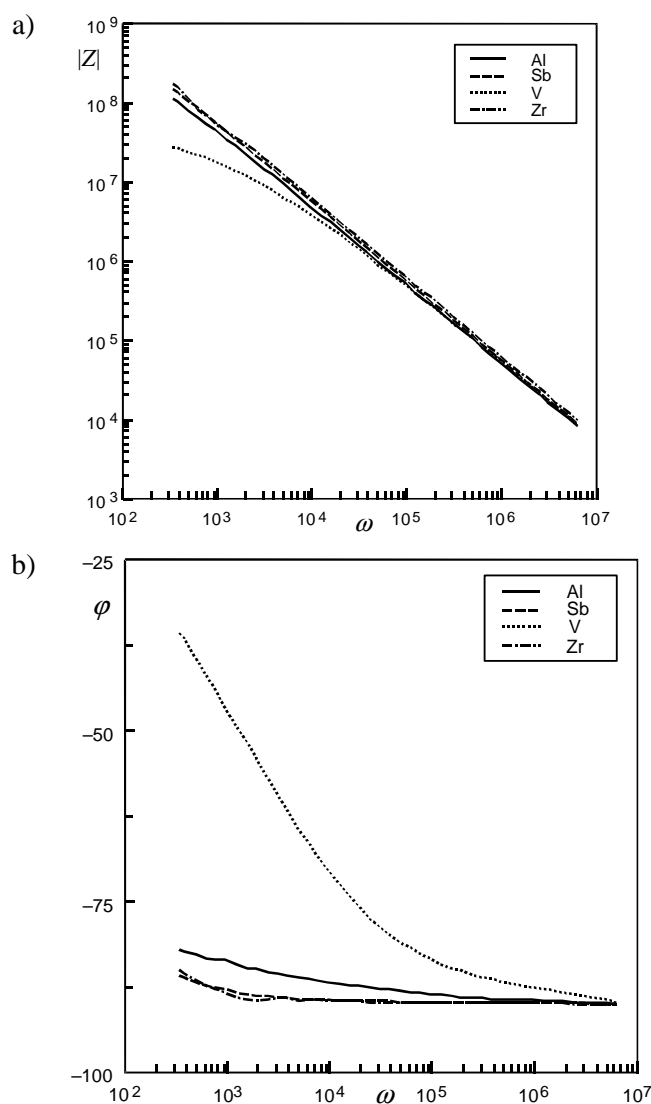
spowodowany rozkładem energii aktywacji ruchu jonów, itp). W celu wyznaczenia elektrycznego modelu zastępczego badanego materiału, poddano go badaniom spektrometrii impedancyjnej. Uzyskane w ten sposób wyniki pomiarów zawierają wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji obiektu, zmieniające się w funkcji częstotliwości. W badaniach uwzględniono wpływ domieszkowania i wpływ temperatury, przy stałym ciśnieniu i stałej wilgotności. Na podstawie otrzymanego zbioru wartości zespolonej wielkości elektrycznej, zmierzonej w funkcji częstotliwości w przedziale kilku dekad, można dokonywać pełnej analizy dynamicznych właściwości mierzonego obiektu. Właściwości te, dla układów liniowych w dziedzinie częstotliwości, można opisać impedancją $Z(\omega)$.

Badania spektrometrii impedancyjnej modyfikowanego tlenku bizmutu wykonano w układzie przedstawionym na rysunku 5.23, z zastosowaniem przystawki wysokotemperaturowej. Pomiar temperatury był wykonywany przy pomocy miernika temperatury firmy IWT INTECH typ DT5. Próbkę była badana miernikiem spektrometrii impedancyjnej LCR HP4284A firmy Hewlett Packard. Pomiar był wykonywany dla przedziału częstotliwości 10^2 – 10^6 Hz. Wykonano pomiary spektrometrii impedancyjnej tlenku bizmutu modyfikowanego tlenkami metali: Al, Zr, Sb i V. Tlenku bizmutu było 85% at, resztę stanowiły domieszki tlenków metali. Skład fazowy spieku sprawdzano metodami rentgenowskimi. Próbkę wykonywano typową metodą stosowaną w ceramikach i spiekano w formie pastylek w temperaturze 770 °C [161]. Pomiary wykonywano w dwóch temperaturach, 20 i 400 °C.



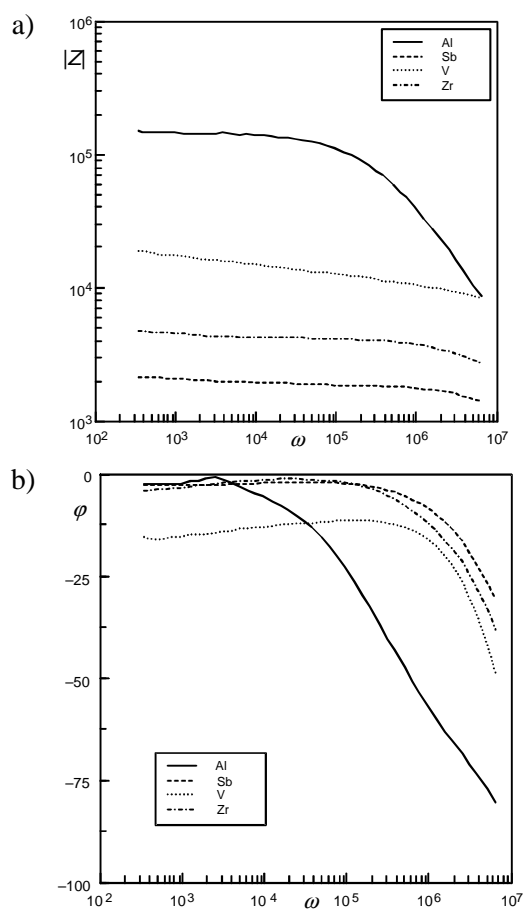
Rys. 5.23. Schemat układu pomiarowego [57]

Uzyskane wyniki $\text{Re}Z(\omega)$ i $\text{Im}Z(\omega)$, nie obejmujące wpływu rezystancji doprowadzeń (rezystancja kabli, naniesionych elektrod), poddano obróbce w celu wyeliminowania zakłóceń z uzyskanych sygnałów. Wyniki, z dziesięciu pomiarów, zostały uśrednione w celu wyeliminowania błędów przypadkowych. Na rysunkach 5.24a, b przedstawiono wyniki badań dla 4 różnych domieszek, czyli zależności modułu $|Z(\omega)$ i fazy $\varphi(\omega)$ w temperaturze 20 °C, natomiast na rysunku 5.25a, b te same zależności w temperaturze 400 °C.

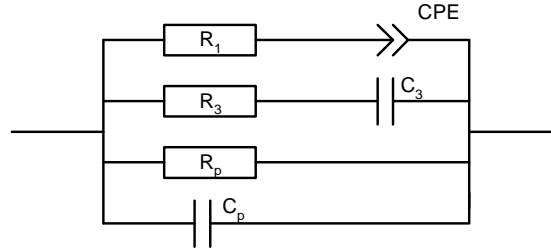


Rys. 5.24 Zależność modułu $|Z(\omega)$ a), kąta fazowego $\varphi(\omega)$, dla 4 domieszek, w temperaturze 20 °C b)

Rozpatrywany będzie teraz model elektryczny rozważanego materiału, bez uwzględniania wpływu elektrod oraz przewodów doprowadzających. Przebiegi zależności modułu impedancji $|Z|$ od częstości kołowej ω , przedstawione na rysunkach 5.24 i 5.25, wskazują na znaczący wpływ temperatury na właściwości elektryczne badanego materiału. Obserwowane zmiany, zarówno $|Z|(\omega)$, jak i $\varphi(\omega)$, w obu badanych temperaturach, dla próbki modyfikowanej wanadem, są największe. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów założono wstępny model badanego materiału, który dobrze opisuje tlenek bizmutu, modyfikowany omawianymi domieszkami w obu temperaturach. Przedstawiony został na rysunku 5.26. Model ten lepiej opisuje badane tlenki niż model zaproponowany przez Vera i Aragona w [192].



Rys. 5.25. Zależność modułu $|Z|(\omega)$, a) kąta fazowego $\varphi(\omega)$ dla 4 domieszek, w temp. 400 °C b)



Rys. 5.26. Elektryczny model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu

W modelu tym, oprócz elementów RLC, wprowadzono element stałofazowy CPE [84], którego transmitancja jest określona następującym wyrażeniem:

$$CPE(\omega) = \frac{1}{T_{CPE}(j\omega)^\mu} \quad (5.10)$$

przy czym $T_{CPE}(j\omega)$ i μ ($\mu \in [0,1]$) są parametrami elementu stałofazowego CPE. Element CPE w modelu matematycznym, po przekształceniu czasowym, np. \mathcal{L}^{-1} , \mathcal{F}^{-1} (\mathcal{L} , \mathcal{F} transformaty Laplace'a i Fouriera) wprowadza pochodną ułamkową zapisaną w postaci $D^\mu y(t)$. Model matematyczny można zapisać w następujący sposób:

$$\begin{aligned} [b_1 D^{2+\mu} + b_2 D^2 + b_3 D^{1+\mu} + b_4 D + b_5 D^\mu + b_6]y(t) \\ = [a_1 D^{1+\mu} + a_2 D + a_3 D^\mu + a_4]u(t) \end{aligned} \quad (5.11)$$

gdzie współczynniki a i b zależą od pojemności, rezystancji i parametrów poszczególnych elementów elektrycznego schematu zastępczego:

$$a_1 = R_1 R_p R_3 C_3 T_{CPE} \quad (5.12)$$

$$a_2 = R_p R_3 C_3 \quad (5.13)$$

$$a_3 = R_1 R_p T_{CPE}; \quad a_4 = R_p \quad (5.14)$$

$$b_1 = R_1 R_p R_3 C_3 C_p T_{CPE} \quad (5.15)$$

$$b_2 = R_p R_3 C_3 C_p \quad (5.16)$$

$$b_3 = T_{CPE} (R_3 C_3 (R_p + R_1) + R_p R_1 (C_3 + C_p)) \quad (5.17)$$

$$b_4 = R_p(C_3 + C_p) + R_3C_3 \quad (5.18)$$

$$b_5 = T_{CPE}(R_p + R_1) \quad (5.19)$$

Należy zaznaczyć, iż założony model odpowiadający modyfikowanemu tlenkowi bizmutu jest prosty i oparty na sugestiach literaturowych, dotyczących podobnych rodzajów materiałów [31]. Sprawdza się on dla różnej temperatury i prezentowanych domieszek. Zakładając, że podany model jest właściwy dla tego typu materiału, skoncentrowano się na wyznaczeniu jego parametrów R , L , C , $CPE(T, \mu)$. Transmitancja modyfikowanego tlenku bizmutu ma postać:

$$Z(\omega) = (C_p j\omega + R_1 + (R_p)^{-1} + (R_3 + (C_3 j\omega)^{-1})^{-1} + (R_1 + (T_{CPE}(j\omega)^\mu)^{-1})^{-1})^{-1} \quad (5.20)$$

Po przekształceniach uzyskuje się następującą postać:

$$Z(\omega) = \frac{a_1(j\omega)^{1+\mu} + a_2 j\omega + a_3(j\omega)^\mu + a_4}{b_1(j\omega)^{2+\mu} + b_2(j\omega)^2 + b_3(j\omega)^{1+\mu} + b_4 j\omega + b_5(j\omega)^\mu + 1} \quad (5.21)$$

Identyfikację przeprowadzono metodą przekształcenia Fouriera według algorytmu identyfikacji parametrów. W wyniku tego uzyskano wartości rezystancji i pojemności oraz parametrów T_{CPE} i μ przedstawione w tabeli 12.

Tabela 12. Wartości rezystancji i pojemności oraz parametrów T_{CPE} i μ

Domieszka	T [°C]	T_{CPE} [F]	μ	R_1 [Ω]	R_p [Ω]	C_p [F]	R_3 [Ω]	C_3 [F]
Al	20	5,22E-11	0,65	4336200	1,00E20	1,95E-11	1,00E20	7,61E-11
Sb	20	2,88E-11	0,53	1486300	4,28E20	1,77E-11	1,00E20	1,00E-9
V	20	4,08E-9	0,35	12688	8,67E10	1,90E-11	1,00E20	1,78E-12
Zr	20	1,67E-11	0,41	162,5	3,52E9	1,63E-11	1,00E20	1,00E-9
Al	400	1,92E-9	0,63	54398	1,48E5	2,53E-14	3,26E2	1,71E-11
Sb	400	3,08E-4	0,19	2523	5,33E3	5,51E-11	1,86E4	2,49E-11
V	400	1,52E-5	0,12	3234	2,38E9	1,24E-11	3,68E4	1,34E-7
Zr	400	1,12E-5	0,43	10831	6,49E3	3,48E-11	2,10E4	3,33E-11

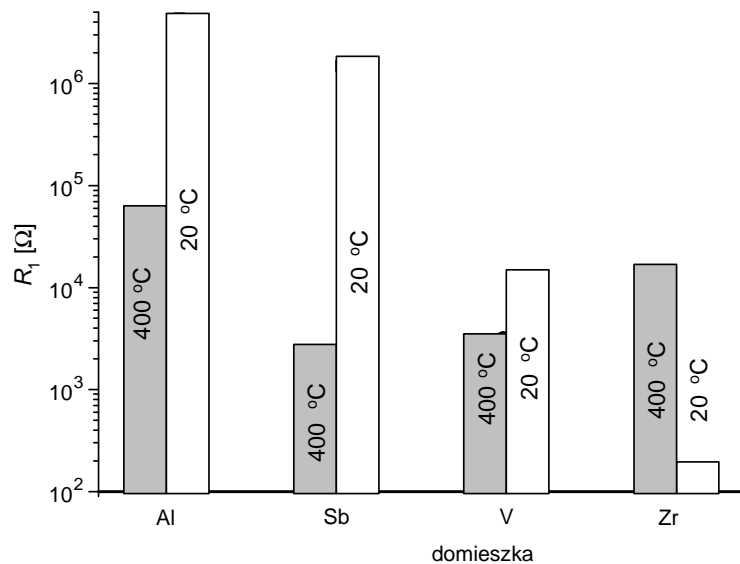
Na podstawie prowadzonych badań, z zastosowaniem metody pochodnych ułamkowych, otrzymano prosty matematyczny model modyfikowanego tlenku bizmutu. Parametry tego modelu zależą zarówno od rodzaju domieszki, jak i od temperatury wygrzewania. Dzięki metodom identyfikacji można poszukać bardziej

złożonych modeli zastępczych, które dokładniej opisywałyby właściwości modyfikowanego tlenku bizmutu. Poszukiwanie takich rozbudowanych modeli musi być jednak skorelowane z rzeczywistymi właściwościami rozpatrywanego obiektu. Na podstawie parametrów przedstawionych w tabeli 12 stwierdza się, że parametry T_{CPE} , μ , R_l , R_p i C_p zależą, w stałej temperaturze, od rodzaju domieszki, a dla tej samej domieszki, zależą od temperatury. Najmniejszą rezystancję R_p ma tlenek z domieszką Zr, co predysponuje go do zastosowania w warystorach. Sądzi się, że przeprowadzone rozważania pomogą w kontrolowaniu parametrów metrologicznych oraz przyśpieszą i ułatwią sterowanie procesem technologicznym wytwarzania nowoczesnych materiałów. W celu pełniejszego zrozumienia zjawisk zachodzących w materiale ceramicznym, opartym na tlenku cynku z domieszką modyfikowanego tlenku bizmutu, badano korelacje pomiędzy różnymi domieszkami tlenku bizmutu a wynikami badań spektrometrii impedancyjnej. W materiałach polikrystalicznych na widmo impedancyjne istotny wpływ mają, między innymi, granice ziaren oraz defekty w postaci domieszek w pozycjach substytucyjnych lub międzywęzłowych, czy też w postaci agregatów i wytrąceń obcej fazy. W celu dokonania jakościowej i ilościowej analizy wpływu dodatków modyfikujących właściwości elektryczne badanego tlenku bizmutu, celowe jest proponowanie elektrycznego modelu zastępczego. Elektryczny model zastępczy jest myślowym przybliżeniem materiału do postaci elementów rezystancyjnych i pojemnościowych połączonych za sobą w sposób równoległy i szeregowy. Prostim przykładem elektrycznego modelu warystora jest model „murarski”. Układ zastępczy jest w tym przypadku szeregowym połączeniem bloczków złożonych z równoległego połączenia rezystancji i pojemności. W prezentowanej pracy próbowano, na podstawie wyników badań analizy częstotliwościowej impedancji, znaleźć elektryczny model zastępczy lepiej opisujący badane materiały, a następnie powiązać poszczególne elementy modelu zastępczego z domieszką modyfikującą właściwości tlenku bizmutu. Podczas doboru układu zastępczego do wyników badań spektroskopii impedancyjnej zastosowano nowatorską metodę pochodnych ułamkowych [57]. Metoda daje bardzo dobre dopasowanie przebiegów zależności dla poszczególnych punktów pomiarowych.

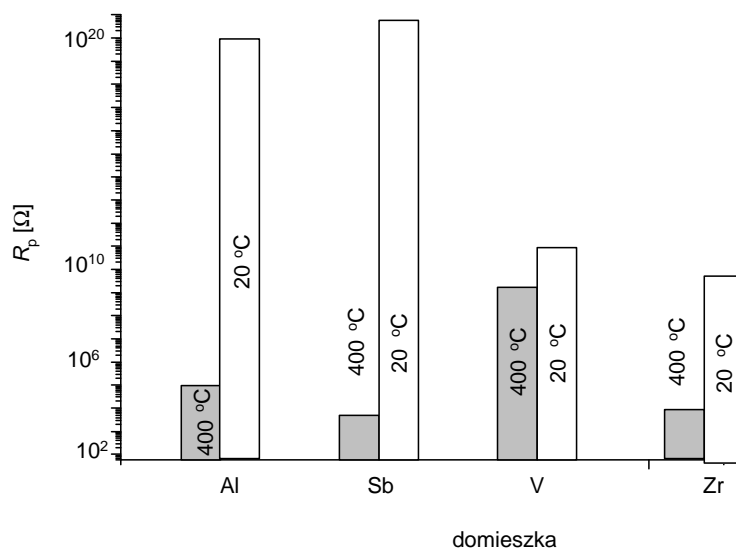
Podstawowym kryterium doboru modelu zastępczego jest jakość dopasowania. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że często istnieje możliwość porównywalnie dobrego dopasowania różnych modeli zastępczych. Istotne więc staje się nie tylko mechaniczne – symulacyjne dobranie modelu zastępczego – ale także przede wszystkim skorelowanie poszczególnych parametrów modelu zastępczego z poszczególnymi modyfikatorami, w naszym przypadku z domieszkami Al, V, Sb i Zr. Istotnym zadaniem, którego rozwiązanie może mieć w przyszłości zarówno zastosowanie aplikacyjne, jak i stanowić istotny element w samym procesie badawczym, jest zaproponowanie matematycznego modelu przewodnictwa wytypowanego komponentu – modyfikowanego tlenku bizmutu – opisanego przez ułamkowe równanie różniczkowe.

Zaproponowany model jest jednym z wielu modeli opisujących tego typu materiały. Przypuszcza się, że wprowadzenie elementów ułamkowych pozwoli na opisanie niektórych zachowań, jak np. rozkład statystyczny oporności w próbce, czego nie opisywano do tej pory. Model opisuje tlenek bizmutu modyfikowany aluminium, antymonem, wanadem i cyrkonem. Wartości poszczególnych elementów modelu zastępczego dla badanych próbek przedstawiono na rysunkach 5.27–5.31.

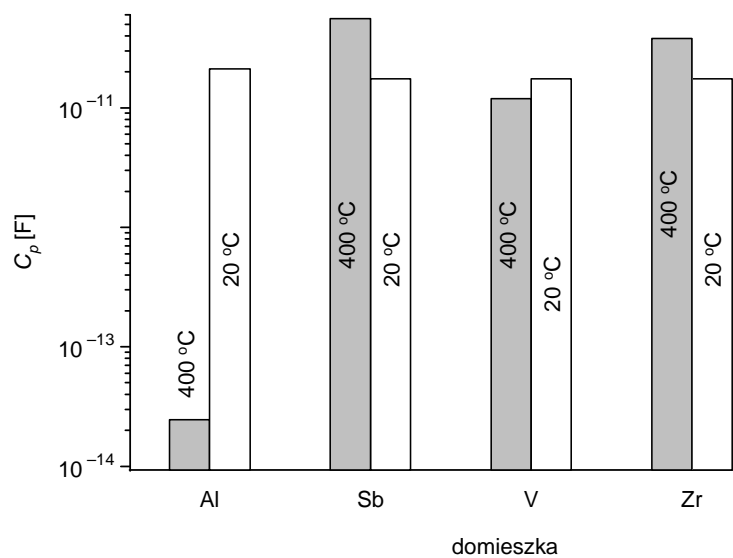
Badania nad modelem elektrycznym tlenku bizmutu modyfikowanego tlenkami innych metali mają na celu opracowanie ilościowego opisu wpływu poszczególnych modyfikatorów na wartość przewodnictwa oraz jego dominujący mechanizm. Zastosowana metoda pochodnych ułamkowych w procesie opisu wyników analizy częstotliwościowej daje zadowalające rezultaty i jest przedmiotem bieżących badań. Celem tych badań jest znalezienie jednoznacznego powiązania między wartościami poszczególnych parametrów układu zastępczego a rodzajem i stężeniem domieszki tlenku bizmutu. Na podstawie prezentowanych badań i obliczeń stwierdza się, że dla wszystkich modyfikatorów można, z podobną dokładnością, zastosować ten sam model zastępczy. Ten sam model można także zastosować dla materiału z dominacją zjawiska przewodnictwa elektronowego (w temperaturze 20 °C) oraz w przypadku dominacji przewodnictwa typu jonowego (w temperaturze 400 °C). Dodatkowo zaproponowany model, ze względów matematycznych, pozwala na dokładniejsze dopasowanie się do warunków rzeczywistych. Zastosowanie modeli bardziej złożonych nieuwzględniających elementów ułamkowych może spowodować, że zmieniane parametry nie odzwierciedlają konkretnych zjawisk fizycznych czy chemicznych, a jedynie są instrumentem korygującym niedociągnięcia modelowe. Dla przypadków skrajnych mogą one nie funkcjonować prawidłowo. Analiza tego modelu pokazała, że jego parametry zależą zarówno od rodzaju domieszki, jak i od temperatury wygrzewania. Na podstawie parametrów przedstawionych w tabeli i na rysunkach stwierdza się, że parametry T_{CPE} , μ , R_I , R_p i C_p zależą, w stałej temperaturze, od rodzaju domieszki, a dla tej samej domieszki, zależą od temperatury. Najmniejszą wartość R_p ma tlenek z domieszką Zr, co predysponuje go do zastosowania w warystorach. Przeprowadzone rozważania pomogą w kontrolowaniu parametrów metrologicznych oraz przyspieszą i ułatwią sterowanie procesem technologicznym wytwarzania nowoczesnych materiałów. Należałoby przy tym zaznaczyć, iż dzięki metodom identyfikacji można poszukać bardziej złożonych modeli zastępczych, które dokładniej odzwierciedlałyby właściwości modyfikowanego tlenku bizmutu. Trzeba jednak stwierdzić, iż poszukiwanie rozbudowanych modeli musi być skorelowane z rzeczywistymi właściwościami rozpatrywanego obiektu.



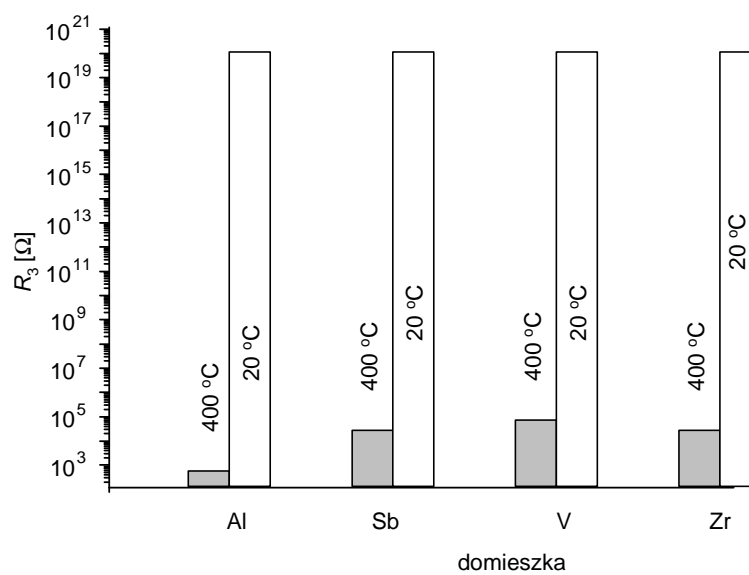
Rys. 5.27. Graficzne przedstawienie wartości parametru R_1 dla różnych domieszek tlenku bizmutu



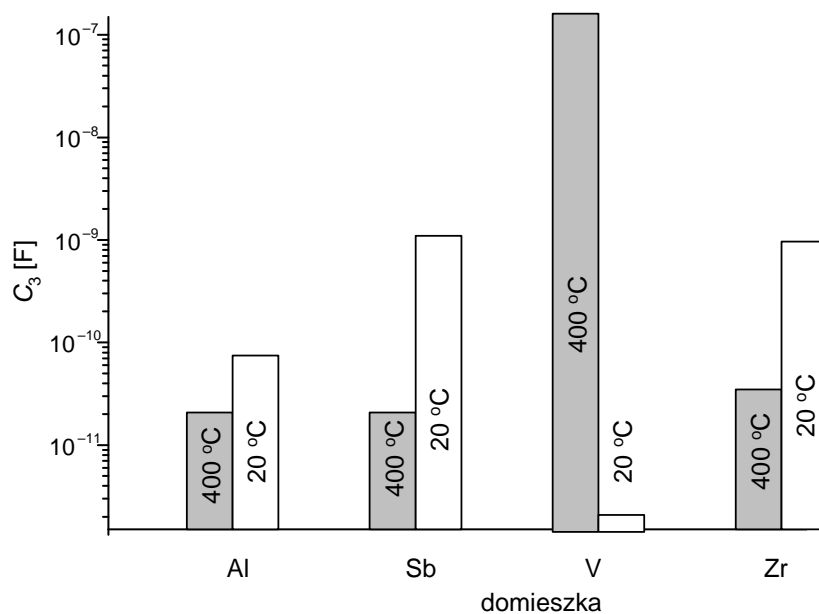
Rys. 5.28. Graficzne przedstawienie wartości parametru R_p dla różnych domieszek tlenku bizmutu



Rys. 5.29. Graficzne przedstawienie wartości parametru C_p dla różnych domieszek tlenku bizmutu



Rys. 5.30. Graficzne przedstawienie wartości parametru R_3 dla różnych domieszek tlenku bizmutu



Rys. 5.31. Graficzne przedstawienie wartości parametru C_3 dla różnych domieszek tlenku bizmutu

Zaproponowany model różni się od modelu „murarskiego”, w którym główny nacisk został położony na występowanie składowej przewodnictwa wewnątrz i przez granicę ziarna. W zaproponowanym tu modelu główna uwaga została skierowana na istnienie różnych ścieżek przewodzenia, w zależności od różnych granic międzyziarnowych.

5.7. Wpływ domieszek modyfikujących przewodnictwo jonowe tlenku bizmutu na właściwości elektryczne ceramiki warystorowej

Wprowadzenie warystorów tlenkowych (MOV) przyniosło zasadniczą poprawę ich współczynnika nieliniowości. Zagadnieniu temu, dla układu ZnO–Bi₂O₃, poświęcono wiele prac [88–90]. Ich wyniki wykazały, że przyczyną wzrostu nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej jest występowanie warstwy tlenku bizmutu rozdzielającej ziarna tlenku cynku i powodującej powstanie bariery potencjału na granicach ziaren.

Kolejnym etapem pracy, prowadzącej do zrozumienia i ujęcia w określone ramy, zjawisk zachodzących w badanych materiałach i związanych z występowaniem defektów, jest próba ilościowego ujęcia zagadnienia wpływu dodatków modyfikujących przewodnictwo jonowe tlenku bizmutu na stabilność parametrów elektrycznych warystorów.

Ilościowe określenie tego wpływu umożliwi, w dalszej perspektywie, poprawę niezawodności i obniżkę kosztów wytwarzania warystorów, poprzez modyfikację składu i technologii produkcji. Do badań przewodności jonów tlenu wykonano próbki z domieszkowanym tlenkiem bizmutu. Następnie, dla próbek tych, zbadano wpływ domieszki na parametry elektryczne warystorów. W szczególności wykonano pomiary charakterystyk: prądowo-napięciowych, starzeniowych (w podwyższonej temperaturze 115 °C) i impedancyjnych, a także wyznaczono skład fazowy próbek.

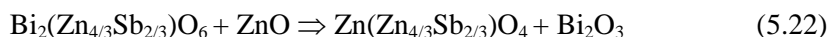
Skład masy warystorowej przedstawiony w tabeli 13 zestawiono na podstawie danych literaturowych i wcześniejszych opracowań własnych.

Tabela 13. Skład masy warystorowej

Składnik	% molowy
$(\text{Bi}_{0,85}\text{M}_{0,15})_2\text{O}_3$	1
Sb_2O_3	1
Co_2O_3	0,5
MnO	0,5
NiO	0,8
Cr_2O_3	0,4
ZnO	95,8

Typowe warystory ZnO produkuje się prasując mieszaninę ZnO z małą ilością (poniżej 3% wt) innych tlenków metali (Bi, Sb, Co, Mn, Ni i Cr) i spiekając całość w temperaturze 1100–1300 °C. Podczas procesu spiekania ziarna ZnO są otaczane izolującą warstwą międzyziarnową. Na granicy ziaren tworzy się bariera potencjału odpowiedzialna za właściwości warystorowe, czyli za nieomowy charakter przebiegu zależności napięciowo-prądowej.

Głównym i najważniejszym składnikiem warstwy międzyziarnowej jest Bi_2O_3 . Ciekła faza Bi_2O_3 , w temperaturze powyżej 740 °C, penetruje i modyfikuje ziarna ZnO. W ciekłej fazie Bi_2O_3 znajdują się rozpuszczone jony (Bi, Zn, Sb, Cr, Co, Mn) oraz wytracone fazy krystaliczne Bi_2O_3 , spinel $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ oraz pirochlorok $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$. Faza pirochloroku została zidentyfikowana przez Wonga. Tworzy się ona w temperaturach 750–850 °C. Powyżej 1050 °C reaguje z ZnO, tworząc spinel oraz fazę ciekłą.



Stopień rozpuszczenia Bi_2O_3 na granicach ziaren ZnO decyduje o charakterystyce nieliniowej warystora. Aby materiał miał właściwości warystorowe wystarczy nanowarstwa tlenku bizmutu. Jednak faza Bi_2O_3 ma tendencję do tworzenia aglomeratów w warstwie międzyziarnowej i zwykle, zamiast teoretycznie wystarczającego dodatku o stężeniu 0,1 mol%, faza Bi_2O_3 dodawana jest ze znacznym nadmiarem (1 mol%).

Poprawę dystrybucji fazy międzyziarnowej, a tym samym własności warystorowych ceramiki ZnO, można otrzymać poprzez modyfikację Bi_2O_3 tlenkami innych metali. W celu określenia wpływu domieszki na skład fazowy modyfikowanego tlenku bizmutu wykonano analizę rentgenowską. Pomiary wykonano na dyfraktometrze proskowym DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe. Dyfraktogramy wykonano metodą rejestracji ciągłej w zakresie kątowym $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$. Do identyfikacji występujących faz krystalicznych użyto programu XRAYAN. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 14. W wyniku domieszkowania tlenek bizmutu zmienił swoją formę krystaliczną z $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na β i $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fazy β , δ są trudno rozróżnialne metodą rentgenowską) lub $\gamma\text{-Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$ (związek ten jest uważany za odmianę polimorficzną tlenku bizmutu).

Tabela 14. Fazy krystaliczne w domieszkowanym Bi_2O_3

Domieszka (Bi_2O_3) _{0,85}	Fazy krystaliczne
(Sb_2O_3) _{0,15}	β , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
(MnO_2) _{0,3}	β , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$
(PbO) _{0,3}	$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$
(SrO_2) _{0,3}	Bi_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$
(Co_2O_3) _{0,15}	$\gamma\text{-Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$

W próbkach domieszkowanych manganem i strontem obserwuje się związki manganu z bizmutem i strontu z bizmutem. Świadczy to o przereagowaniu dodatków z tlenkiem bizmutu. Podstawą struktury warystora jest układ dwufazowy. Ziarna tlenku cynku związane są osnową zawierającą głównie bizmut z rozpuszczonymi w nim domieszkami. Efekty starzeniowe zachodzą głównie w obszarze międzyziarnowym i są związane z ruchem jonów, w tym jonów tlenu. W celu odwzorowania tych warunków i uwypuklenia wpływu poszczególnych domieszek wykonano próbki zawierające dominującą ilość tlenku cynku – 98% mol. i 2 % mol. domieszkowanego tlenku bizmutu. Skład fazowy próbek przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Skład fazowy próbek:
ZnO – 98% mol., (Bi_2O_3)_{0,85}(MO)_{0,3} – 2% mol

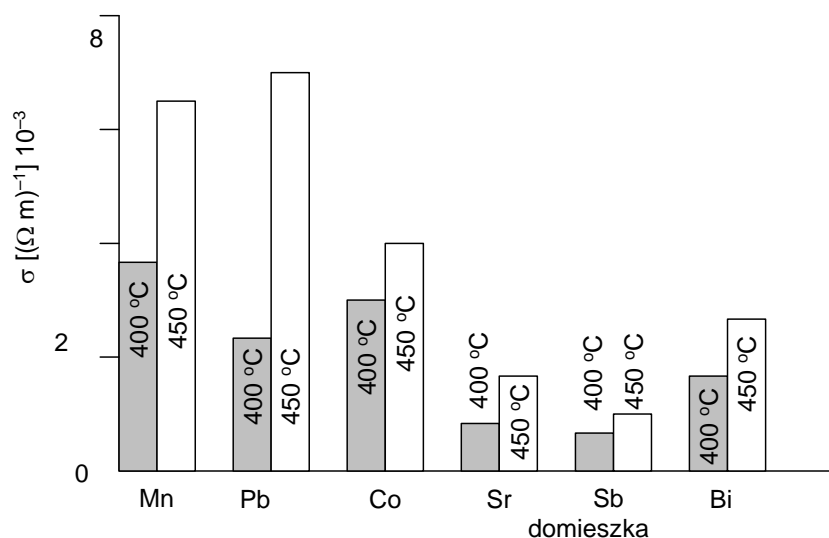
Domieszka	Skład fazowy
(Sb_2O_3) _{0,15}	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$
(MnO_2) _{0,3}	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$
(PbO) _{0,3}	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
(SrO_2) _{0,3}	$\gamma\text{-Bi}_{12}\text{CoO}_{20}$
(Co_2O_3) _{0,15}	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$
Bi_2O_3	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Próbki zawierają głównie tlenek bizmutu, a domieszki tworzą w nim roztwór stały. Tlenek bizmutu występuje w nich w kilku odmianach polimorficznych:

- w formie β , δ - Bi_2O_3 w próbkach domieszkowanych antymonem i ołowiem,
- w formie α - Bi_2O_3 dla próbek domieszkowanych manganem, kobaltem i wyjściowej:
- w formie zbliżonej do γ dla próbki z kobaltem.

W próbce z antymonem występuje dodatkowo spinel antymonowo-cynkowy powstały w wyniku reakcji fazy pirochlorowej z tlenkiem cynku.

Jak wspomniano wcześniej od formy krystalicznej tlenku bizmutu oraz dodatków zależy przewodnictwo jonowe. Pomiar przewodnictwa jonowego materiału prądem stałym może być prowadzony w układzie, w którym próbka danego materiału jest umieszczona między dwoma przewodnikami o czysto jonowym przewodnictwie. Przykładem może być układ skonstruowany na bazie spieków $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MO}$ (MO – tlenek metalu). Jako blokadę dla elektronów zastosowano zsyntetyzowany przewodnik superjonowy jonów tlenu – BICUVOX ($\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$), którego jonowa liczba przenoszenia w temperaturze $500\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi 0,9. Wyniki pomiarów przewodnictwa jonowego wykonanych próbek w temperaturach 400 i $450\text{ }^\circ\text{C}$ przedstawiono na rysunku 5.32.



Rys. 5.32. Przewodność jonowa tlenu w Bi_2O_3 , w układzie $\text{ZnO}_{0,98}[(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,85}(\text{MO})_{0,3}]_{0,02}$

Pomiary te wykazały znaczące różnice w przewodności jonów tlenu. Najmniejszą przewodność, a więc najkorzystniejszą dla zastosowań w warystorze, ma próbka z dodatkiem antymonu, mimo, że tlenek bizmutu występuje tu w formie δ charakteryzującej się, w stanie czystym, dużym przewodnictwem jonowym. Niewiele

większą przewodność tlenu ma próbka zawierająca stront. Próbki z ołowiem, kobaltem i manganem wykazują kilkukrotnie większą przewodność, przy czym dla próbki z ołowiem zależność temperaturowa przewodności jest znacznie silniejsza niż dla pozostałych.

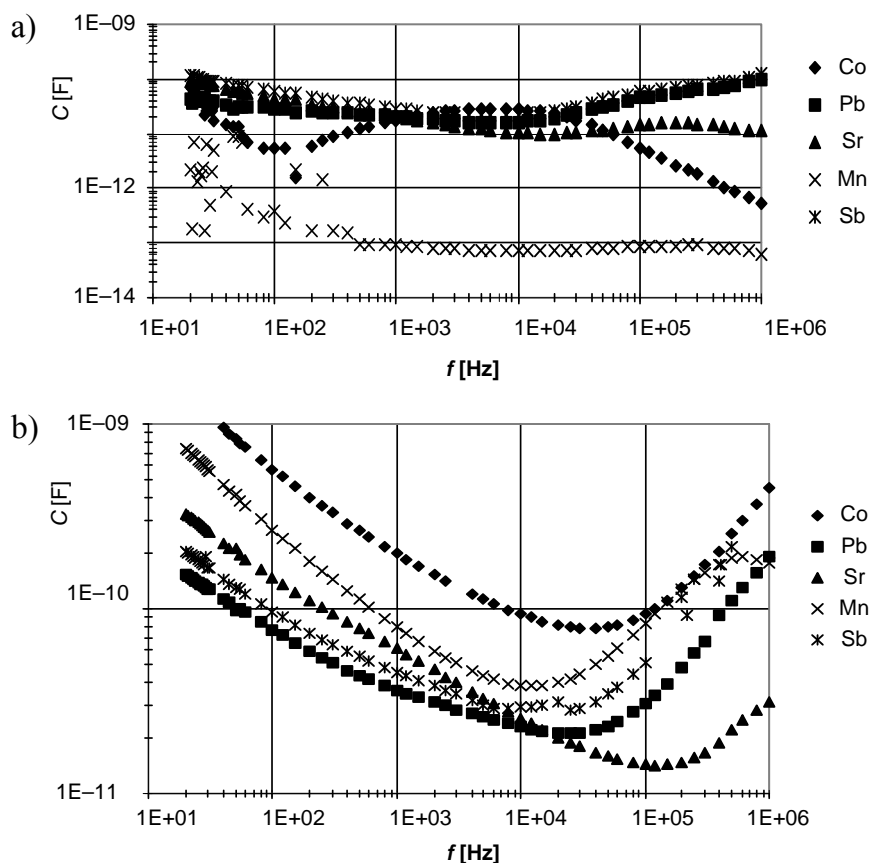
Modyfikacja tlenku bizmutu domieszkami znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowaniu właściwości elektrycznych. Charakterystyki stałoprądowe próbek przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Charakterystyki $I-U$ układu $ZnO_{0,98}[(Bi_2O_3)_{0,85}(MO)_{0,3}]_{0,02}$

Próbka	I [A]	U [V]	α	$U_{1/1}$ [V/mm]
BiSbO	10^{-5}	251	5	
	10^{-4}	397	7	
	10^{-3}	553	11	263
BiMnO	10^{-2}	680		
	10^{-5}	518		
	10^{-4}	900		
BiPbO	10^{-5}	186	10	
	10^{-4}	237	40	
	10^{-3}	251	19	93
	10^{-2}	284		
BiPbO	10^{-5}	29	2	
	10^{-4}	81	2	
	10^{-3}	204	6	82
	10^{-2}	219		
BiSrO	10^{-5}	130	4	
	10^{-4}	245	9	
	10^{-3}	317	21	117
	10^{-2}	354		
BiCoO	10^{-5}	82	5	
	10^{-4}	129	9	
	10^{-3}	169	17	77
	10^{-2}	193		

Próbki warystorów charakteryzują się małym współczynnikiem nieliniowości α , zwykle nieprzekraczającym kilkunastu. Napięcia jednostkowe $U_{1/1}$ (dla 1 mA na 1 mm grubości próbki) wynoszą około 100 V/mm. Największą rezystancję mają próbki z dodatkiem manganu i antymonu. Świadczy to o efektywnym działaniu tych domieszek, polegającym na podwyższeniu barier potencjału. Część próbek jest niestabilna (w miarę upływu czasu mają znacznie mniejsze napięcia i współczynniki nieliniowości), co szczególnie wyraźne jest dla próbki z dodatkiem PbO.

Pomiary impedancyjne składowej pojemnościowej spektrum impedancyjnego (rys. 5.33), prowadzone w temperaturze otoczenia i w 115 °C, wykazały, że zmiany składowe pojemnościowej zależą od rodzaju domieszek.



Rys. 5.33. Charakterystyki impedancyjne próbek $\text{ZnO}_{0,98}[(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,85}(\text{MO})_{0,3}]_{0,02}$, a) temperatura otoczenia, b) 115 °C

Składowa pojemnościowa w temperaturze otoczenia przyjmuje najniższe wartości dla dodatku Mn i osiąga maksimum przy 500 kHz w 115 °C. Widmo impedancyjne próbki z dodatkiem Co osiąga maksimum przy 8 kHz (w temperaturze otoczenia). Dla pozostałych dodatków maksima występują dla częstotliwości wyższych od 1 MHz przy 115 °C. Maksima te są prawdopodobnie związane z poziomami pułpkowymi mogącymi występować na granicy ziaren, jak i w paśmie zabronionym tlenku cynku. Taki poziom pułpkowy o energii 2eV tworzy kobalt w paśmie zabronionym tlenku cynku.

Charakterystyki prądowo-napięciowe I - U warystorów mierzono prądem stałym w zakresie 0,01–10 mA. Wyniki przedstawiono w tabeli 17. Najwyższe współczynniki nieliniowości uzyskano dla próbek BiSb ($\alpha = 55$ –58), przy wysokim napięciu jednostkowym 236 V. Dodatki Mn, Pb, Sr powodowały sukcesywny spadek napięć jednostkowych do 184 V. Mały współczynnik nieliniowości α wykazuje próbka z dodatkiem Co, w zakresie niskich prądów.

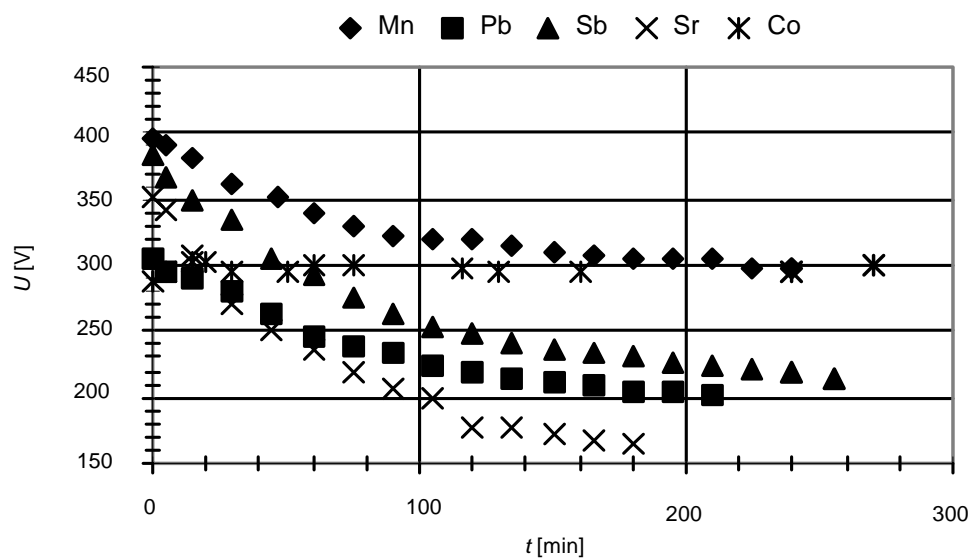
Tabela 17. Charakterystyki prądowo-napięciowe warystorów z domieszkowanym tlenkiem bizmutu

Domieszka	I [A]	U [V]	α	$U_{1/1}$ [V/mm]
Sb	10^{-5}	432	47	
	10^{-4}	454	58	
	10^{-3}	473	55	236
Mn	10^{-5}	390	45	
	10^{-4}	411	55	
	10^{-3}	428	44	210
Pb	10^{-5}	315	33	
	10^{-4}	352	45	
	10^{-3}	371	45	199
Sr	10^{-5}	320	28	
	10^{-4}	348	41	
	10^{-3}	368	41	184
Co	10^{-5}	377	18	
	10^{-4}	427	36	
	10^{-3}	444	49	224

Pomiary wykonano w podwyższonej temperaturze 115 °C. Temperatura ta jest przyjęta w normie PN/IEC 99-4 „Beziskernikowe zaworowe ograniczniki przepięć z tlenków metali do sieci prądu zmiennego” i stosowana podczas badania stabilności ograniczników. Pomiary prowadzono przy stałym prądzie 50 μ A. Wyniki przedstawiono w formie wykresów na rysunku 5.34. W tabeli 18 zaprezentowano cechy charakterystyczne procesu degradacyjnego, którego przebieg widoczny jest na rysunku 5.34.

Największą stabilność parametrów wykazała próbka z dodatkiem kobaltu. Z pozostałych próbek najmniejsze zmiany wykazywał warystor domieszkowany tlenkiem bizmutu modyfikowanym manganem. Efekt regresji zmian napięcia (zmniejszenie napięcia) w wyniku starzenia warystora w 115 °C (powtórny wzrost napięcia po starzeniu w 115 °C) po odjęciu prądu wymuszającego degradację, obserwowano zwykle do poziomu 73–99% wartości początkowej. Również trwały spadek napięcia w temperaturze otoczenia jest niewielki i wynosi 2%. Różnica między napięciami mierzonymi

przy prądzie 0,01 mA i kierunku zgodnym z kierunkiem prądu starzenia i przeciwnym, nie odbiega od wartości tej różnicy dla pozostałych próbek. Największym zmianom uległ warystor z dodatkiem tlenku strontu.



Rys. 5.34. Zmiany w czasie napięcia warystora przy stałym prądzie, w temperaturze 115 °C

Tabela 18. Zmiany napięć warystora wywołane starzeniem w 115 °C przez 5 h

Domieszka	Sb	Mn	Pb	Sr	Co
Wymiar zmian	%	%	%	%	%
Degradacja $U/0,05\text{mA}/115\text{C}/5\text{h}$	60	75	66	46	103
Regeneracja $U/115\text{C}/0,35\text{h}$	94	99	90	73	103
Degradacja $U_{\text{degr}}/U_{\text{wyj}}(0,01)$	94	98	94	97	
Asymetria pol. $+/-U/0,01\text{mA}$	91	92	85	96	

Pomiary rentgenowskie wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego. Warystori, oprócz fazy podstawowej – tlenku cynku, zawierają spinel antymonowo-cynkowy oraz tlenek bizmutu w formie β (δ). Jedynie warystor z tlenkiem bizmutu domieszkowanym tlenkiem kobaltu, oprócz spinelu, zawiera tlenek bizmutu w formie γ

charakteryzującą się małą przewodnością jonów tlenu, co tłumaczy jego odporność na zmiany starzeniowe.

Zahamowanie degradacji charakterystyk prądowo-napięciowych uzyskano dla warystora z tlenkiem bizmutu modyfikowanym kobaltem [163, 164]. Jest to wynik uzyskania fazy γ tlenku bizmutu w trakcie jednego cyklu temperaturowego, bez stosowanego zwykle wygrzewania stabilizacyjnego. Faza ta powstała już na wstępnym etapie w próbce tlenku bizmutu kalcynowanej z tlenkiem kobaltu. Dla próbki tlenku cynku z tlenkiem bizmutu modyfikowanym tlenkiem kobaltu uzyskano fazę α (wykazującą przewodnictwo elektronowe), jednak nie potwierdziły tego pomiary przewodności jonów tlenu. Przewodność jonów tlenu dla próbki domieszkowanej kobaltem jest większa niż dla próbki z czystym tlenkiem bizmutu. Z drugiej strony, najmniejsze przewodnictwo jonów tlenu dla próbki z dodatkiem antymonu nie znalazło odzwierciedlenia w stabilności charakterystyk warystora. Zmiany starzeniowe warystora z tlenkiem bizmutu domieszkowanego tlenkiem antymonu były znaczne. Ogólnie można stwierdzić, że modyfikacja tlenku bizmutu przez domieszkowanie umożliwia efektywne kształtowanie jego przewodnictwa jonowego, a nawet formowanie odpowiednich odmian polimorficznych.

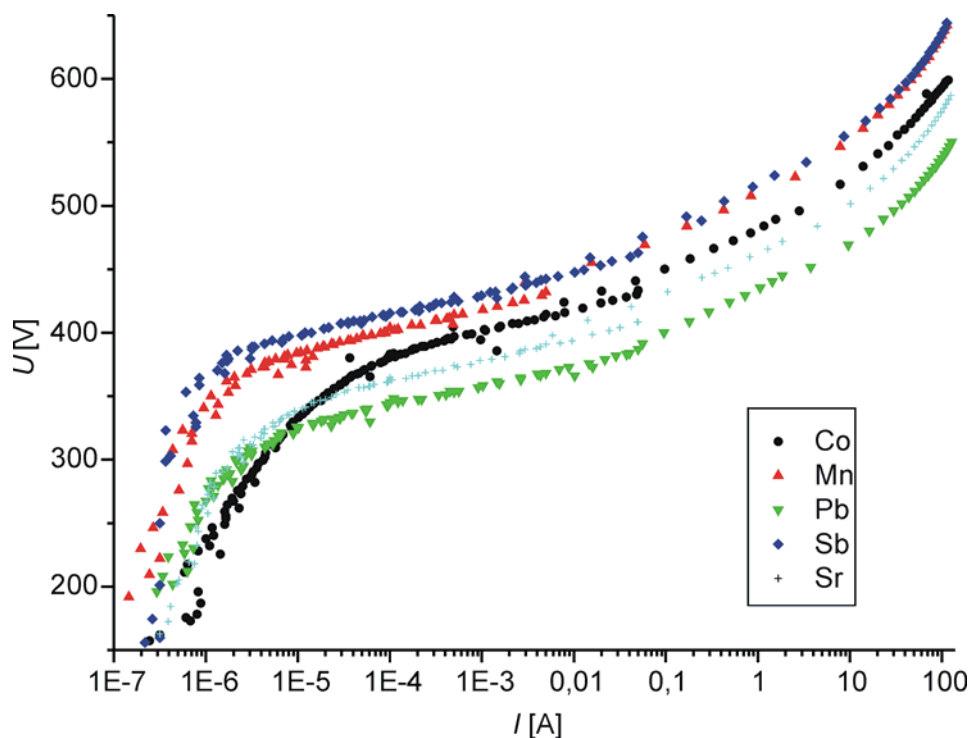
W materiałach ceramicznych warystorowych istotne jest ograniczenie zjawiska przewodnictwa jonów tlenu prowadzące do wzrostu konduktywności w obszarze przedprzebiciowym, a tym samym do degradacji właściwości elektrycznych, warystor bowiem powinien w zakresie przedprzebiciowym charakteryzować się jak najmniejszą konduktywnością. Oprócz zjawiska degradacji istotny jest obszar prądu upływu. W tym zakresie warystor powinien być w miarę stabilny i odpowiednio duży współczynnik nieliniowości.

Jako modyfikatory wybrano tlenki, którymi zwykle domieszkuje się ceramikę warystorową oraz takie, które mają właściwości szkłotwórcze. Bi_2O_3 modyfikowane było tlenkami Co, Mn, Sb, Pb i Sr. Działanie zmodyfikowanych form Bi_2O_3 sprawdzano na próbkach warystorowych o składzie podanym w tabeli 19.

Tabela 19. Skład próbek warystorowych [mol%]

ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Co_2O_3	MnO	Cr_2O_3	NiO
95,8	1,0	1,0	0,5	0,5	0,4	0,8

Próbki warystorowe były wytwarzane tradycyjną techniką ceramiczną. Do pomiarów elektrycznych naparowano techniką próżniową elektrody srebrne. Pomiary charakterystyk $I-U$ wykonano na generatorze metodą stałoprądową w zakresie 10^{-6} – $5 \cdot 10^{-3}$ A i impulsową w zakresie wysokoprądowym. Charakterystyki prądowo-napięciowe mierzono od 10^{-7} do 10^2 A. Wyniki pokazano na rysunku 5.35.



Rys. 5.35. Charakterystyki prądowo-napięciowe badanych warystorów

Tabela 20. Napięcia warystorów domieszkowanych modyfikowanym tlenkiem bizmutu mierzone dla prądu: 10 μ A, 100 μ A, 1 mA, 10 mA

Rodzaj modyfikatora	$V_{1 \mu A}$ [V]	$V_{10 \mu A}$ [V]	$V_{100 \mu A}$ [V]	$V_{1 mA}$ [V]	$V_{10 mA}$ [V]
Sb_2O_3	350	400	415	430	450
Co_2O_3	230	330	380	400	420
MnO	330	385	400	420	435
PbO	270	325	345	340	375
SrO	260	340	360	380	395

W tabeli 20 zamieszczono wartości napięcia na warystorze dla poszczególnych charakterystycznych prądów płynących przez warystor równych 10 μ A, 100 μ A, 1 mA i 10 mA.

Warystor z domieszkami tlenku antymonu, manganu i ołowiu charakteryzuje wyraźne przejście charakterystyki z obszaru upływu do obszaru przewodzenia. Dla warystorów z domieszką tlenku kobaltu i strontu przejście to jest wyraźnie

łagodniejsze. Wartości prądu, przy którym następuje przejście od obszaru upływu do obszaru przewodzenia, dla poszczególnych warystorów, zamieszczono w tabeli 21.

Tabela 21. Wartości prądu, przy którym charakterystyka przechodzi ze stanu upływu w stan przewodzenia

Rodzaj modyfikatora	I [A]	U_1 [V]
Bi_2O_3		
Sb_2O_3	$3 \cdot 10^{-6}$	390
Co_2O_3	$2 \cdot 10^{-5}$	350
MnO	$3 \cdot 10^{-6}$	370
PbO	$6 \cdot 10^{-6}$	320
SrO	$5 \cdot 10^{-6}$	330

Jak pokazano na rysunku 5.35 charakterystyki prądowo-napięciowe warystorów domieszkowanych tlenkami manganu i antymonu przebiegają prawie równolegle. Charakterystyka warystora z Bi_2O_3 domieszkowanym antymonem przesunięta jest w kierunku wyższych napięć w stosunku do charakterystyki warystora z Bi_2O_3 domieszkowanym manganem. Charakterystyka I - U warystora z Bi_2O_3 domieszkowanym tlenkiem strontu nie ma już tak wyraźnego przejścia od zakresu upływu do zakresu przewodzenia. Przesunięta jest też w kierunku niższych napięć w stosunku do warystorów domieszkowanych manganem i antymonem. Wartość prądu, przy którym obserwuje się przejście od zakresu upływu do zakresu przewodzenia jest większa niż w poprzednio omawianych warystorach i równa około $5 \cdot 10^{-6}$ A. Charakterystyka warystora domieszkowanego tlenkiem ołowiu jest jeszcze bardziej przesunięta w kierunku niższych napięć, a przejście od zakresu upływu do zakresu przewodzenia ma nieco bardziej rozmyty charakter niż w przypadku warystora z Bi_2O_3 modyfikowanym tlenkiem strontu. Najbardziej rozmyty przebieg, jeśli chodzi o przejście od zakresu upływu do zakresu przewodzenia, ma charakterystyka warystora z Bi_2O_3 modyfikowanym tlenkiem kobaltu.

Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych wykonano obliczenia współczynnika nieliniowości. W tym celu wyniki badań charakterystyk w zakresie prądowym od 10^{-6} do 10^2 A aproksymowano zależnością [189]:

$$\log U = B_1 + B_2 \log I + B_3 e^{-\log I} + B_4 e^{\log I} \quad (5.23)$$

Wyniki aproksymacji posłużyły do wyznaczenia zależności współczynnika nieliniowości od wartości przepływającego przez warystor prądu. Aproksymacja zależnością (5.23) [189] daje dobre rezultaty niezupełnie w całym zakresie prądów. Jednak

w zakresie pracy warystora aproksymacja ta daje dobre rezultaty dla wszystkich badanych próbek. W zakresie pracy zależność pomiędzy natężeniem płynącego prądu i przyłożonym napięciem ma charakter potęgowej

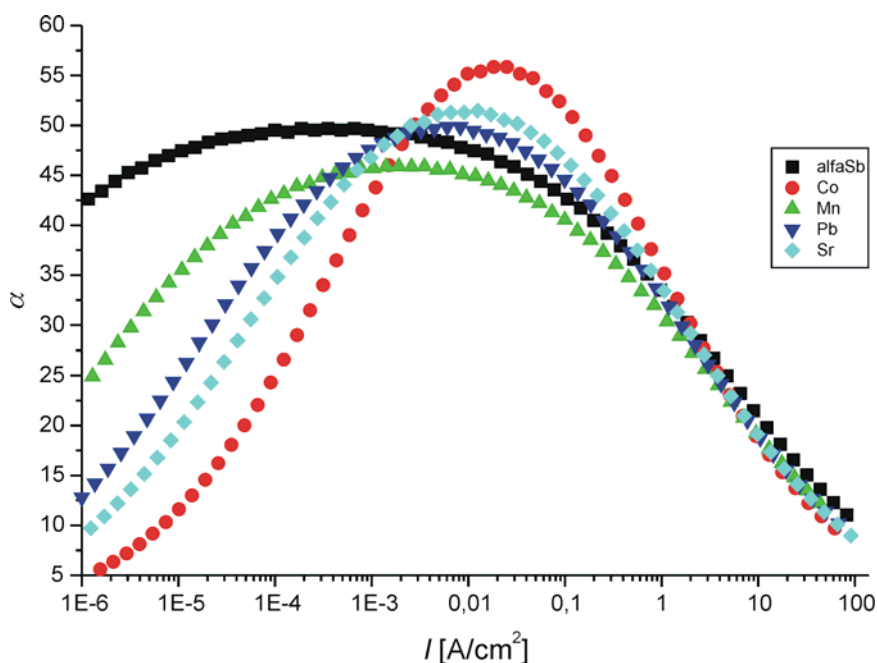
$$I = \text{const } V^\alpha \quad (5.24)$$

gdzie α jest współczynnikiem nieliniowości. Współczynnik ten można wyrazić zależnością:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\ln I_i - \ln I_{i+1}}{\ln U_i - \ln U_{i+1}} \quad (5.25)$$

gdzie $i \in N$. Współczynnik nieliniowości jest miarą szybkości zmian natężenia prądu w funkcji napięcia.

Na podstawie tak aproksymowanych wyników obliczono numerycznie współczynniki nieliniowości dla poszczególnych warystorów, w interesującym nas zakresie pomiarowym. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.36.



Rys. 5.36. Przebieg zmian współczynnika nieliniowości warystorów domieszkowanych modyfikowanym Bi_2O_3 , w zależności od prądu warystora

Współczynnik nieliniowości w zakresie prądów od 10^{-6} do 10^{-2} A dla warystora domieszkowanego tlenkiem antymonu praktycznie pozostaje stały i utrzymuje się na poziomie 40–50. Wartość współczynnika nieliniowości dla warystora domieszkowanego manganem zmienia się w granicach 25–45. Największe zmiany obserwuje się dla warystora domieszkowanego tlenkiem kobaltu. Zakresy zmienności współczynnika nieliniowości dla poszczególnych warystorów zamieszczono w tabeli 22.

Tabela 22. Współczynnik nieliniowości α dla ustalonego prądu płynącego przez warystor

Rodzaj modyfikatora	$\alpha_{1 \mu\text{A}}$	$\alpha_{10 \mu\text{A}}$	$\alpha_{100 \mu\text{A}}$	$\alpha_{1 \text{mA}}$	$\alpha_{10 \text{mA}}$
Sb ₂ O ₃	43	48	50	50	48
Co ₂ O ₃	5	12	25	44	55
MnO	23	35	43	47	50
PbO	13	25	38	47	50
SrO	9	20	35	46	51

Przebiegi charakterystyk prądowo-napięciowych I - U dla warystorów domieszkowanych tlenkami manganu i antymonu oraz dla warystorów domieszkowanych tlenkami strontu i ołowiu są parami podobne. Przebieg charakterystyki I - U dla warystora domieszkowanego tlenkiem kobaltu ma znacznie bardziej rozmyty charakter. Wartości współczynników nieliniowości dla warystora domieszkowanego tlenkiem antymonu praktycznie utrzymują się na jednym poziomie (43–50) w zakresie prądowym od 10^{-6} do 10^{-2} A. Największą zmienność współczynnika nieliniowości wykazuje warystor domieszkowany tlenkiem kobaltu. Biorąc jako kryterium wartość współczynnika nieliniowości w zakresie prądów 10^{-6} – 10^{-2} A uszeregowanie stosowanych modyfikatorów Bi₂O₃, od najgorszego do najlepszego, wyglądałoby następująco: Sb₂O₃→MnO→PbO→SrO→Co₂O₃.

W warystorach istotnymi elementami mikrostruktury, których obecność decyduje o specyficznych właściwościach, są granice ziaren i granice międzyfazowe. Ważne są także zjawiska zachodzące na poziomie pojedynczych ziaren związane ze zjawiskiem przewodnictwa jonowego. Przewodnictwo jonowe istotnie wpływa na zjawisko degradacji obserwowane w zakresie przedprzebiciowym pracy warystora.

Degradację warystora badano za pomocą techniki termostymulowanego prądu (TSC). Sądzi się, że asymetryczna degradacja prądem stałym jest związana z gromadzeniem się ładunku elektrycznego w obszarze międzyfazowym, po przeciwnej stronie bariery. Ceramika oparta na tlenku cynku z niewielką ilością domieszek tlenków takich metali, jak Bi, Sb, Cr, Co, Mn, Ni wykazują właściwości nieomowe. Nieomowe właściwości są konsekwencją defektu w postaci granicy ziaren ZnO. Granica ziaren jest miejscem, w którym obserwuje się silne zaburzenie periodyczności struktury ZnO. Te miejsca stają się miejscami uprzywilejowanymi lokowania się defektów w postaci wakansów czy domieszek obcych atomów oraz jonów. Proces zmiany miejsca pobytu domieszki musi być aktywo-

wany. Podczas wygrzania, a następnie powolnego schładzania spieku ceramicznego dochodzi do procesu dyfuzji w kierunku granic ziaren. Układ jako całość dąży do osiągnięcia minimum energetycznego. Wynikiem tego procesu jest powstanie bariery będącej według jednych badaczy podwójnym złączem Schottky'ego [154–156], według innych złączem typu *n-i-n*. W obu przypadkach istotny jest tu proces dyfuzji i ustalania się stanu równowagi termodynamicznej. W temperaturze spiekania, równej co najmniej 1200 °C, mamy do czynienia z ogromną koncentracją defektów, głównie defektów Schottky'ego. Podczas chłodzenia wędrują one w kierunku granicy, gdzie ulegają anihilacji. W ten sposób obszar w pobliżu granicy ziarna staje się obszarem zubożonym w ładunki i w ten sposób tworzy się bariera potencjału [89, 90]. Zjawisko degradacji charakterystyki *I-U* jest ściśle związane ze zmianami zachodzącymi na granicy ziarna [47–49]. Podczas przykładania stałego napięcia jedna część złącza jest spolaryzowana w kierunku przewodzenia, natomiast druga w kierunku zaporowym. Znaczącą rolę odgrywa część bariery spolaryzowana zaporowo. Niesymetryczna degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej jest wywołana gromadzeniem się ładunku po przeciwnej stronie bariery potencjału.

Badania mikrostrukturalne [65] tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem bizmutu modyfikowanym tlenkiem kobaltu pokazały bardzo dużą rozpuszczalność kobaltu w matrycy ZnO oraz segregację bizmutu na granicach ziaren tlenku cynku. Pokazano także, że w degradowanych warystorach obserwowano zwiększenie segregacji bizmutu na granicach ziaren oraz koncentracji rozpuszczonych jonów kobaltu w kierunku normalnym do kierunku elektrycznego pola degradującego.

Bardzo zbliżony model degradacji zaproponowano w pracy [49]. Wiązano w nim degradację charakterystyki *I-U* z międzywęzłowymi jonami cynku w obszarze zubożonym. Wyniki badań Chianga [19] dla modyfikatora w postaci kobaltu potwierdzają teorię degradacji wywołaną dodatnimi międzywęzłowymi jonami cynku oraz wypełnianiem opuszczonych przez te jony wolnych pozycji międzywęzłowych przez jony domieszki kobaltu [65]. Pewna część jonów kobaltu zajmuje opuszczone przez jony cynku międzywęzłowe pozycje, część natomiast pozostaje mobilna. Energia aktywacji dyfuzji chemicznej międzywęzłowych jonów cynku jest równa 0,55 eV. Leite i in. [79] wątpili jednak w stwierdzenie, że proces degradacji jest kontrolowany procesem dyfuzji jonów międzywęzłowych cynku, ponieważ energia aktywacji procesu degradacji obliczona przez tych autorów wynosiła 0,96 eV. Zgodnie z ich propozycjami proces degradacji jest wywołany reakcjami prowadzącymi do eliminacji defektów tworzących się podczas procesu spiekania. Ta hipoteza prowadzi do stwierdzenia, że degradacja prądem stałym jest wywołana obniżaniem bariery potencjału w początkowym etapie, a następnie prowadzi do zmniejszenia szerokości obszaru zubożonego.

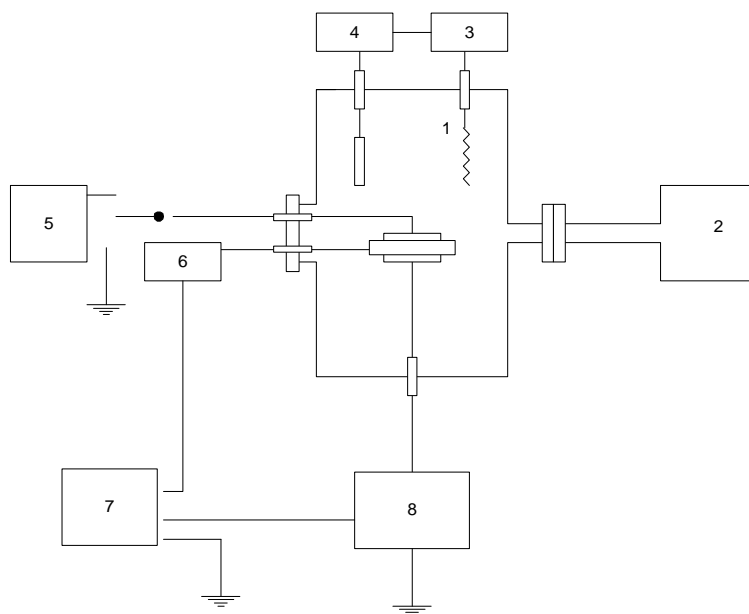
W celu ustosunkowania się do zaprezentowanych teorii, przebadano próbki warystorowe o różnej zawartości domieszki kobaltu. Zakładano, że proces degradacji jest wywołany akumulacją domieszki, jak proponował to Chiang [19].

Próbki produkowano typową techniką dla ceramiki. Badano próbki tlenku cynku z tlenkiem bizmutu zawierającym: 1 mol%, 0,5 mol%, 0,125 mol% i 0,0 mol% tlenku

kobaltu. W celu uzyskania jednorodnego rozkładu domieszki w materiale, kobalt był dodawany do tlenku w postaci ciekłej, jako wodny roztwór octanu kobaltu. Jednorodność rozkładu była istotna ze względu na małe ilości domieszki. Warunki spiekania ustalano na podstawie wyników badań derywatograficznych [8] oraz danych literaturowych. Próbkę ZnO zawierającą octan kobaltu, były spiekane w temperaturze 550 °C. Temperatura ta zapewniała, z jednej strony rozkład octanu kobaltu, a z drugiej, była dostatecznie niska w stosunku do temperatury spiekania warystora (1250 °C).

Tak przygotowana próbka była mieszana z tlenkami Bi, Sb, Ni oraz Cr i na wilgotno mielona oraz homogenizowana przez 18 godzin. Następnie, po osuszeniu, zgranolowaniu i sprasowaniu pod ciśnieniem 400 kG/cm², otrzymano próbki w postaci dysków o średnicy 14 mm i grubości 2,6 mm. W ten sposób przygotowane próbki spiekano w temperaturze 1250 °C przez 1 godzinę, a następnie, po wyłączeniu pieca, w sposób naturalny schładzano je do temperatury pokojowej. Po wypolerowaniu powierzchni próbek nanoszono na nie srebrne elektrody.

Proces starzenia realizowano, przepuszczając przez próbkę prąd stały o natężeniu 50 μA, w temperaturze 115 °C, w czasie do 5 godzin. Próbkę mierzono przed procesem starzenia, w jego trakcie, a także po zakończeniu, dla prądu starzeniowego o przeciwnych polaryzacjach. Pomiary TSC wykonywano metodą *short circuit* [136]. Schemat układu pomiarowego TSC pokazano na rysunku 5.37.



Rys. 5.37. Schematyczne przedstawienie aparatury pomiarowej TSC: 1 – komora pomiarowa (kriostat), 2 – układ próżniowy, 3 – termoregulator, 4 – programator temperatury, 5 – źródło mocy, 6 – zimny koniec termoelementu, 7 – rejestrator, 8 – elektrometr [44]

Próbka była umieszczona między elektrodami 3 i 4 odseparowanymi elektrycznie płytką monokryształu Al_2O_3 . Przed każdym pomiarem TSC próbka była gwałtownie schładzana do temperatury ciekłego azotu (77,3 K) w celu zahartowania, czyli zamrożenia stanu na danym etapie procesu starzenia. Następnie próbkę podgrzewano z prędkością 4 °C/min. Przed pomiarem elektrody były zwierane w celu rozładowania ładunku pojemnościowego.

Wszystkie starzone warystory wykazywały istnienie siły elektromotorycznej przeciwnej do kierunku przyłożonego napięcia. Asymetria mierzonego napięcia po 18 godzinach od usunięcia napięcia starzenia pokazano w tabeli 23.

Tabela 23. Napięcie na warystorze mierzone po 18 godzinach od wyłączenia napięcia wymuszającego DC

Zawartość domieszki kobaltu	[mol%]	1,0	0,5	0,125	0,0
Początkowe $V_{1\text{mA}}$	[V]	479	513	489	620
$V_{1\text{mA}}$ po starzeniu Kierunek zgodny	[V]	465	503	484	605
$V_{1\text{mA}}$ po starzeniu Kierunek przeciwny	[V]	441	482	469	561

Maksimum prądu TSC I_m , temperatura T_{max} w której obserwuje się maksimum piku TSC, oraz energie aktywacji E próbek o różnej zawartości kobaltu, pokazano w tabeli 24.

Tabela 24. Wyniki pomiarów prądów TSC dla próbek z różną zawartością domieszki kobaltu

Co_2O_3 [mol %]	1,0	0,5	0,125	0,0
$I_m \cdot 10^{-8}$ [A]	8,8	25	30	100
T_{max} [K]	415	420	430	445
E [eV]	0,39	0,39	0,45	0,39

Jak widać, temperatura, w której obserwuje się maksimum piku prądu TSC przesuwa się w kierunku wyższej temperatury wraz ze stopniem degradacji (większa wartość maksimum prądu TSC). Ta sama wartość aktywacji sugeruje, że niezależnie od stężenia domieszki mamy do czynienia z tym samym procesem odpowiedzialnym za zjawisko degradacji.

Prezentowane wyniki badań raczej nie potwierdzają teorii, że degradacja charakterystyki $I-U$ warystora jest związana z gromadzeniem się ładunku (dodatnie jony, Zn i Co międzywęzłowe) w pierwszym etapie procesu starzenia i powstawaniem prądu upływu w drugim etapie. Stwierdza się, że obserwowany mechanizm degradacyjny nie jest związany z ruchem jonów międzywęzłowych cynku, ponieważ energia aktywacji ruchu międzywęzłowych jonów cynku przyjmuje wartość znacznie większą, równą 0,55 eV.

Należy określić teraz jak domieszka kobaltu wpływa na wartość współczynnik nieliniowości. Otrzymane wartości przedstawiono w tabeli 25. Ceramika ZnO z małą ilością domieszki tlenków metali (Bi, Sb, Cr, Co, Mn, Ni) wykazuje silne właściwości nieliniowe. Wpływ kobaltu na nieliniowe właściwości jest dość dobrze poznany [154–156, 62, 109, 114]. Pokazano, że współczynnik nieliniowości zwiększa się w miarę zwiększania stężenia domieszki kobaltu.

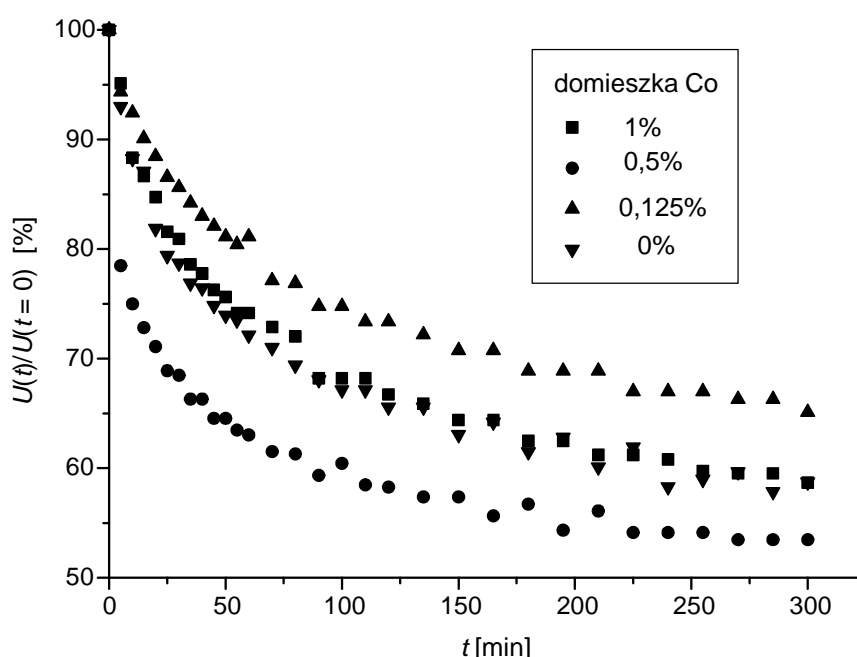
Tabela 25. Właściwości elektryczne próbki warystora z różną zawartością domieszki kobaltu [110, 114]

Co [mol%]	I [mA]	U [V]	α
1	0,01	198	
	0,1	204	89
	1,0	210	68
	10,0	220	52
0,5	0,01	215	
	0,1	224	65
	1,0	232	60
	10,0	242	52
0,125	0,01	197	
	0,1	209	44
	1,0	248	50
	10,0	228	52
0,0	0,01	218	
	0,1	262	13
	1,0	290	23
	10,0		

Typowym stężeniem domieszki kobaltu poprawiającym jego współczynnik nieliniowości to 1%. Pole elektryczne, pod którego działaniem znajduje się warystor w swoich warunkach eksploatacyjnych, powoduje zmianę charakterystyki $I-U$. Zwiększeniu ulega przewodność w zakresie napięć poniżej napięcia przebicia [79]. Skutkiem tego jest wzrost prądu upływu. Półprzewodzący tlenek cynku zwiększa swoje przewodnictwo elektryczne wraz ze wzrostem temperatury. Jeżeli moc generowana przez warystor jest większa niż jego zdolność dysypacyjna, to obserwujemy wzrost prądu upływu, prowadzący do zniszczenia warystora. W temperaturze 90–100 °C wzrost prądu upływu jest ograniczony do wartości 2 mA [79].

Proces degradacji jest związany z obecnością granic ziaren ZnO i międzywęzłowymi jonami cynku. Czysty tlenek cynku jest niestechiometryczny [72–74], a kobalt jako domieszka chętnie lokuje się w miejscach substytucyjnych po jonach cynku,

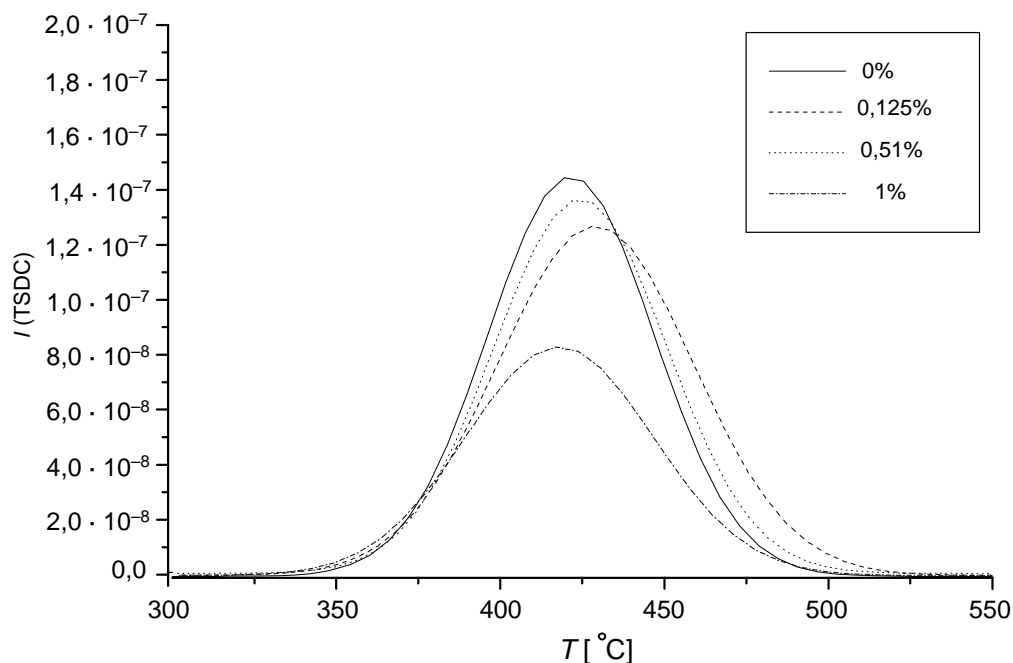
które zajęły pozycje międzywęzłowe [62]. Część domieszki kobaltu zajmuje pozycje międzywęzłowe i pozostaje mobilna podobnie jak międzywęzłowy cynk. Domieszka kobaltu opóźnia degradację warystora. Termostymulowane prądy (TSC) są miarą ładunku zgromadzonego i związanego z reorientowanymi dipolami i wychwyconymi elektronami oraz mobilnymi jonami. Migrujące jony są odpowiedzialne za powstanie piku w zakresie temperatury 150–200 °C. Jest on obserwowany tylko w próbkach degradowanych oraz ulega zwiększeniu i przesunięciu w kierunku wyższej temperatury wraz ze wzrostem stopnia degradacji (rys. 5.38).



Rys. 5.38. Efekt starzenia charakterystyk $I-U$ mierzonych przy prądzie 50 μA w temperaturze 115 °C

Na rysunku 5.39 pokazano widma termostymulowanego przewodnictwa (TSC) dla próbek z różną zawartością kobaltu

Jak widać na rysunku 5.39 wysokość piku TSC po procesie starzenia prądem stałym o natężeniu 50 μA , w temperaturze 115 °C, jest praktycznie taka sama dla próbek z zawartością domieszki w ilości od 0 mol% do 0,5 mol%. Dla próbek z zawartością 1 mol% nawet nieznacznie maleje. Oznacza to, że aby domieszka kobaltu działała jako „opóźniacz” procesu degradacji, jej zawartość powinna być przynajmniej równa 0,5 mol%.

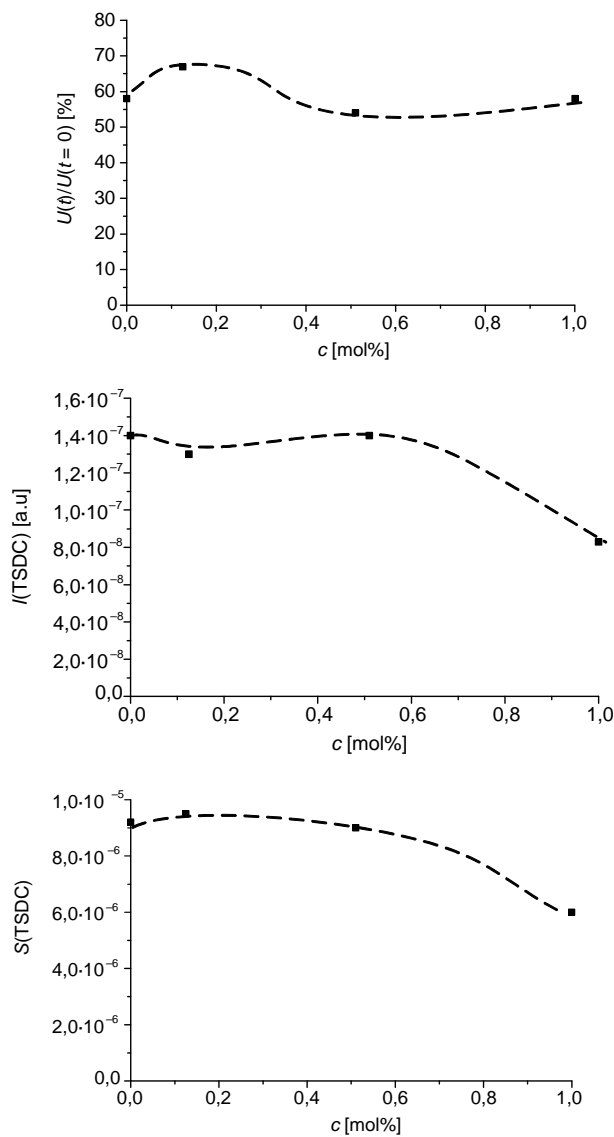


Rys. 5.39. Widma TSC dla próbek z różną zawartością domieszki kobaltu

Na rysunku 5.40 zaprezentowano zależności $U(t)/U(t=0)$, maksimum piku TSC ($I(\text{TSDC})$) i pik TSC scałkowany ($S(\text{TSDC})$) w zależności od zawartości domieszki kobaltu.

Zmiany $U(t)/U(t=0)$ zależności są spójne z wynikami otrzymanymi przez Chianga i in. [19], którzy sugerowali, że część (około 20 ppm) domieszki kobaltu występuje w pozycji międzywęzłowej i że międzywęzłowy Zn jest odpowiedzialny za wzrost prądu upływu w obszarze przedprzebiciowym. Jest to prawda dla małej zawartości domieszki ($< 0,125 \text{ mol}\%$) kobaltu. Zwiększenie ilości domieszki kobaltu nie powoduje już dalszego zwiększania prądu upływu odpowiedzialnego na proces degradacji. Z drugiej jednak strony, na podstawie zachowania się maksimum intensywności pasma TSC (rys. 5.40) można sądzić, że domieszka kobaltu w ilości większej niż $0,125 \text{ mol}\%$ powoduje słabe zahamowanie procesu degradacji. Ogólnie można stwierdzić, że domieszka kobaltu w ilości powyżej $0,5 \text{ mol}\%$ nie wpływa na proces degradacji warystora. Jednak dla próbek z zawartością $1 \text{ mol}\%$ intensywność piku TSC jest nieznacznie mniejsza. Takie same wnioski można wysnuć, analizując scałkowany pik TSC.

Kobalt jako domieszka tlenku bizmutu nie wpływa na zmianę procesu wzrostu ziaren tlenku cynku podczas procesu spiekania. Nie tworzy także własnych faz. Występuje w postaci defektów tlenku cynku, tlenku bizmutu i spinelu antymonowocynkowego, zajmując pozycje substytucyjne w sieci krystalicznej matrycy.



Rys. 5.40. Zmiany zależności $U(t)/U(t=0)$, maksimum piku TSC ($I(TSDC)$) oraz scałkowanego piku TSC ($S(TSDC)$) dla różnej zawartości domieszki kobaltu

Domieszka kobaltu jest dobrze znaną domieszką poprawiającą właściwości warystorowe. Sądzi się jednak, że ma ona także wpływ na proces degradacji warystora. Na podstawie prezentowanych wyników badań można stwierdzić, że domieszka kobaltu nie sprzyja procesowi degradacji, a nawet zwiększa odporność na degradację, pod warunkiem, że jest wystarczająco dużo domieszki (> 5 mol%).

5.8. Podsumowanie

Materiały ceramiczne znajdujące obecnie coraz powszechniejsze zastosowanie przemysłowe, ze względu na swoją mikrostrukturę, są także ciekawym obiektem badawczym. W trakcie procesu produkcji materiałów ceramicznych, polegającego na mieleniu, homogenizacji, suszeniu, granulacji, prasowaniu oraz spiekaniu w wysokiej temperaturze różnych tlenków, wykształca się struktura charakteryzująca się obecnością ogromnej liczby defektów. Dominującymi i bardzo istotnymi defektami są granice fazowe i granice międzyziarnowe.

Badanie wpływu defektów oraz zmian mikrostruktury na właściwości mechaniczne i elektryczne materiałów ceramicznych rozpoczęto od ceramiki steatytowej, która ma szerokie zastosowanie, począwszy od medycyny, a skończywszy na przemyśle elektrotechnicznym. Istotnym problemem w ceramice steatytowej jest opanowanie procesu przemiany fazowej fazy wysokotemperaturowej (klinoenstatyt) w fazę niskotemperaturową (protoenstatyt), prowadzącej do niekorzystnej zmiany właściwości mechanicznych. U podstaw tej niekorzystnej zmiany leży różnica w objętości komórki elementarnej fazy wysokotemperaturowej i niskotemperaturowej, wynosząca 28%. Tak duża różnica w wielkości komórki elementarnej powoduje powstanie ogromnych naprężeń wewnętrznych oraz formowanie wewnętrznych mikropęknięć, prowadzących do pogorszenia wytrzymałości mechanicznej materiału. Problem ten próbowano rozwiązać przez domieszkowanie steatytu tlenkami aluminium lub antymonu, a także manganu (mangan lokuje się w pozycjach substytucyjnych na miejscu magnezu). Prezentowane badania polegały na powiązaniu ze sobą wyników badań właściwości mechanicznych, w szczególności wytrzymałości na zginanie, ze zmianami mikrostruktury oraz z przemianami fazowymi steatytu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że niszcząca przemiana protoenstatytu w klinoenstatyt zależy od wielkości cząstek fazy wysokotemperaturowej, tworzącej się podczas procesu spiekania. Im większe cząstki protoenstatytu wykształca się podczas spiekania, tym większa występuje tendencja do przemiany destrukcyjnej.

Zakładając model Avramiego do opisu kinetyki procesu wzrostu fazy klinoenstatytu, wyznaczono zależność temperatury przemiany fazowej od wielkości cząstek tej fazy. Okazało się, że zależność ta jest zależnością typu potęgowego. Potęga przyjmuje dwie różne wartości, inną, gdy kryształity protoenstatytu, na którego bazie tworzy się klinoenstatyt, są dobrze wykształcone (duże), oraz inną, gdy nie są dobrze wykształcone. Obliczono także energię aktywacji procesu wzrostu cząstek fazy protoenstatytu i klinoenstatytu. Stwierdzono, że wielkością cząstek fazy wysokotemperaturowej, która to wielkość jest istotna w procesie przemiany destrukcyjnej w fazę niskotemperaturową, można sterować zarówno domieszkowaniem, jak i temperaturą wygrzewania.

Istotna, ze względu na zastosowania przemysłowe oraz ze względu na interesującą pod względem badawczym budowę i właściwości, jest ceramika warystorowa oparta

na tlenku cynku. W przypadku materiałów ceramicznych najbardziej znaczącymi defektami, pod względem kształtowania właściwości elektrycznych, są granice ziaren. W tlenku cynku domieszkowanym modyfikowanym tlenkiem bizmutu występują aż cztery różne typy granic ziaren. Dwa z nich są szczególnie istotne w procesie kształtowania właściwości elektrycznych. Podczas procesu wytwarzania badanej ceramiki tworzy się spiek złożony z ziaren tlenku cynku, spinelu antymonowo-cynkowego oraz fazy amorficznej bogatej w bizmut. Nie wszystkie jony wprowadzane jako modyfikatory są związane w postaci fazy amorficznej czy też spinelu. Niezwiązane atomy lub jony, na skutek procesu dyfuzji, lokują się w miejscach uprzywilejowanych pod względem energetycznym. Takim miejscem są defekty powierzchniowe w postaci granic ziaren. W ten sposób tworzy się jedna z dwóch niezwykle istotnych granic międzyziarnowych – granica ZnO/ZnO bogata w atomy Bi. Drugim istotnym typem granic jest granica ZnO/ZnO przedzielona cienką amorficzną fazą bogatą w bizmut.

W przypadku ceramiki warystorowej właściwości takie, jak przewodnictwo jonowe, nieliniowość charakterystyki prądowo-napięciowej i procesy degradacyjne silnie zależą od defektów powierzchniowych w postaci granic ziaren oraz defektów w postaci domieszek modyfikatorów. Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych wyznaczono współczynnik nieliniowości. Okazało się, że w zakresie prądów od mikroamperów do dziesięciu miliamperów najkorzystniejsze modyfikatory, pod względem zachowania się współczynnika nieliniowości, to antymon, potem mangan, stront, a na końcu kobalt. Zaobserwowano także dużą zależność przewodnictwa jonowego od zawartości domieszek modyfikujących. Dodatek takich modyfikatorów tlenku bizmutu jak mangan, ołów, kobalt, stront czy antymon wpływa w sposób istotny na przewodnictwo jonowe oraz na składową pojemnościową spektrum impedancyjnego, oraz na przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych i, w konsekwencji, na współczynnik nieliniowości warystorów opartych na tlenku cynku.

Ponieważ modyfikowany tlenek bizmutu jest kluczowym elementem w procesie produkcji omawianych warystorów, badania rozpoczęto od analizy wyników pomiarów rentgenowskich oraz elektrycznych Bi_2O_3 domieszkowanego jonami metali wprowadzanych w postaci tlenków.

Na podstawie wyników badań rentgenowskich (dyfrakcja proszkowa) skojarzonych z wynikami badań elektrycznych, takich jak analiza częstotliwościowa impedancji, stwierdzono, że domieszkowanie tlenku bizmutu takimi metalami, jak kobalt, mangan, antymon, aluminium, krzem czy też cyna, wpływa na proces formowania się poszczególnych faz. Stwierdzono, że dodatek tlenków tych metali, w stosunku 1 atom domieszki na 6 atomów bizmutu, powoduje utworzenie fazy odpowiadającej strukturze silenitu i wskazującej na możliwość łatwego wbudowywania się w sieć większej ilości domieszki. Domieszkowanie tlenku bizmutu powoduje wykształcenie się w badanym materiale fazy α – w przypadku domieszkowania manganem i krzemem oraz fazy β i γ – dla antymonu. Należy zaznaczyć, że modyfikacja tlenku bizmutu poprzez domieszkowanie tlenkami innych metali nie wpływa zasadniczo na zmiany

składu fazowego samych warystorów, a jedynie na jego mikrostrukturę, powodując bardziej jednorodny rozkład fazy międzyziarnowej.

Badając impedancję pod względem zmian częstotliwościowych, opracowano elektryczny model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu. Opierając analizę wyników badań na zastosowaniu metody pochodnych ułamkowych w procesie identyfikacji, zaproponowano model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu. Sugeruje się, że poszczególne gałęzie schematu zastępczego są związane ze strukturą i mikrostrukturą modyfikowanego tlenku bizmutu.

Mikrostruktura warystora jest mikrostrukturą typowo dwufazową, w której ziarna tlenku cynku są związane ze sobą osnową bogatą w atomy bizmutu. Wszystkie istotne dla właściwości warystorowych procesy zachodzą w otoczeniu granic fazowych i granic międzyziarnowych. Dominującym zjawiskiem, oprócz dyfuzji defektów punktowych w postaci międzywęzłowego cynku oraz atomów domieszek modyfikujących i samego bizmutu, jest migracja jonów tlenu. Procesy te prowadzą do formowania i podwyższania bariery potencjału na granicy ziaren tlenku cynku. W szczególności okazało się, że domieszkowanie tlenkiem kobaltu powoduje poprawienie właściwości elektrycznych (zwiększenie współczynnika nieliniowości oraz opóźnienie procesu degradacji) pod warunkiem, że jego stężenie jest nie mniejsze niż 1 procent molowy.

6. Rola defektów struktury w ciałach monokrystalicznych, polikrystalicznych i ceramicznych – podsumowanie

Defekty struktury są nieodłącznymi elementami wszystkich ciał rzeczywistych. Wpływają one w istotny sposób na właściwości mechaniczne, optyczne i elektryczne materiału. Można je traktować jako odrębne twory zdolne do wzajemnego oddziaływania prowadzącego do tworzenia nowych defektów (na przykład powstawanie dipoli domieszka-wakans czy też progów i przegięć dyslokacyjnych), zmiany wielkości lub struktury defektów istniejących (głównie zjawisko agregacji lub precypitacji), a także wzajemnej anihilacji (oddziaływanie dyslokacji o wartościach wektora Burgersa równych co do wartości ale przeciwnym zwrocie, lub ruch wspinający dyslokacji wywołany lokowaniem się wakansów na linii dyslokacji). Wzajemne oddziaływanie defektów, a także zmiana ich stężenia, mają istotny wpływ na proces kształtowania właściwości mechanicznych czy też elektrycznych materiałów.

W materiałach monokrystalicznych i polikrystalicznych najbardziej znaczącymi defektami, pod kątem zmian właściwości, są defekty punktowe, dyslokacje oraz granice ziaren. Same defekty punktowe występujące w postaci roztworu stałego mają istotny wpływ na właściwości optyczne (centra barwne), mechaniczne (umocnienie domieszkowe) i elektryczne (przewodnictwo jonowe). Obecność dyslokacji jest przyczyną zjawiska plastyczności materiałów, natomiast granice ziaren są miejscami nieciągłości strukturalnej i dlatego mają duże znaczenie w procesach dyfuzyjnych. Oddziaływanie wzajemne pomiędzy defektami punktowymi, liniowymi, powierzchniowymi i objętościowymi prowadzi do zaskakujących wyników. Przyglądając się procesowi przemieszczania się defektów punktowych w postaci domieszki obcych atomów lub jonów, obserwujemy tendencję do ich łączenia się w większe skupiska. W kryształach jonowych, na przykład, domieszka o wartościowości większej co do wartości bezwzględnej od wartościowości jonów matrycy, powoduje utworzenie wakansu anionowego lub kationowego w zależności od znaku wartościowości domieszki, kompensującego nadmiarowy ładunek wprowadzany przez domieszki. Domieszka ta występuje więc w parze z wakensem, tworząc elektryczny dipol. Dipole łączą się

w dimery, trimery oraz większe aglomeraty. W pewnych warunkach, kontrolowanych przez temperaturę, czas lub stężenie domieszki, może dojść do dalszego wzrostu cząstki aglomeratu oraz do wykształcenia się struktury krystalograficznej innej niż struktura matrycy. Wewnątrz ciała stałego o określonej strukturze krystalograficznej tworzą się więc cząstki wytrącenia obcej fazy mające własną, niezależną strukturę krystalograficzną. Struktura ta może być taka sama jak struktura matrycy lub może być całkiem odmienna. W pierwszym przypadku mówimy o wytrąceniach koherentnych, w drugim o niekoherentnych. Nawet w przypadku takiej samej struktury krystalograficznej matrycy i precypitatu, ze względu na różne wartości promieni atomowych lub jonowych domieszki czy też wartościowości, cząstka wytrącenia, w razie odpowiednio dużych jej rozmiarów, staje się cząstką niekoherentną. Mówimy wtedy o niekoherencji rozmiarowej.

W zależności od stopnia niekoherencji pomiędzy matrycą i precypitatem, w otoczeniu precypitatu obserwuje się mniejsze lub większe zniekształcenie sieci krystalograficznej, zarówno po stronie matrycy, jak i wytrącenia. Sieć krystalograficzna ulega w pewnych miejscach naprężeniom ściskającym, a w innych – rozciągającym. Pod wpływem tych naprężeń powstają nowe defekty – dyslokacje. W ten sposób układ jako całość osiąga nowy stan minimum energetycznego. Granice ziaren i granice międzyfazowe, ze względu na znaczne deformacje sieci krystalicznych, stają się miejscami szczególnie uprzywilejowanymi do lokowania się atomów lub jonów domieszki o rozmiarach odbiegających od rozmiarów atomów lub jonów matrycy. Proces ten nabiera szczególnego znaczenia w materiałach ceramicznych warystorowych, opartych na tlenku cynku. W wyniku procesu dyfuzji przebiegającego podczas wolnego schładzania od temperatury spiekania, defekty w postaci domieszki bizmutu, międzywęzłowego cynku, wakansów cynkowych (centra akceptorowe) oraz wakansów tlenowych (centra donorowe) gromadzą się na granicy pomiędzy ziarnami ZnO. W wysokiej temperaturze dominującymi defektami są wakanse tlenowe, natomiast w miarę obniżania temperatury liczba wakansów tlenowych maleje z równoczesnym zwiększeniem stężenia równowagowego wakansów cynkowych. Rezultatem tego procesu jest niejednorodny rozkład stężenia defektów w pobliżu granicy. Wnętrze ziarna ZnO staje się więc bogatsze w wakanse tlenowe stanowiące poziom donorowy (typ n), natomiast granica ziarna ma przewagę wakansów cynkowych stanowiących poziom akceptorowy (typ p). Podczas procesu schładzania od temperatury spiekania, procesy zachodzące we wnętrzu ziarna są opóźnione w czasie w stosunku do procesów zachodzących na jego granicy. We wnętrzu ziarna obserwuje się pewną równowagową wartość stężenia wakansów tlenowych w danej temperaturze, podczas gdy procesy obserwowane na granicy ziaren prowadzą do przewagi wakansów tlenowych, właśnie bowiem tam, w temperaturze końcowej stan jest już „zamrożony”. Oddziaływanie defektów, takich jak granice ziaren, z wakansami tlenowymi i cynkowymi, będącymi defektami punktowymi, prowadzi do niejednorodnego rozkładu stężenia wakansów tlenowych i cynkowych. Wakanse tlenowe przeważają we wnętrzu ziaren,

natomiast wakanse cynkowe – na granicy ziarna. Współczynnik dyfuzji wakanów cynkowych po granicach ziaren ma większą wartość niż współczynnik dyfuzji wakanów tlenowych. Większe stężenie wakanów tlenowych we wnętrzu ziarna wiąże się z większą koncentracją jonów tlenu na granicach. Jest to zrozumiałe, jeśli weźmie się pod uwagę wielkości promieni jonowych jonów cynku i tlenu. Promień jonowy podwójnie zjonizowanego atomu cynku równy jest $0,60 \text{ \AA}$, natomiast promień jonowy podwójnie zjonizowanego atomu tlenu wynosi $1,38 \text{ \AA}$. Jon Zn^{++} jest więc ponad dwukrotnie mniejszy od jonu tlenu. Granica ziaren stanowi miejsce, w którym geometria struktury krystalicznej zostaje zaburzona w ten sposób, że tworzą się tam miejsca „rozciągnięte” i miejsca „ściśnięte”. Korzystniejszym, pod względem energetycznym, jest proces prowadzący do lokowania się dużych jonów tlenu w miejscach „rozciągniętych”.

W omawianych spiekach ceramicznych defekty, takie jak dyslokacje, chociaż istnieją wewnątrz ziaren, mają nieznaczny wpływ na właściwości mechaniczne i elektryczne. Właściwości mechaniczne są związane głównie z wielkościami ziaren spieku oraz strukturą faz międzyziarnowych, uwarunkowaną czynnikami technologicznymi oraz procesem starzenia (czas, temperatura, szybkość i kierunek zmian temperatury). Na właściwości elektryczne istotny wpływ mają procesy dyfuzji jonów metali oraz jonów tlenu wewnątrz ziaren, a także po ich granicach. Na skutek tego procesu powstają bariery potencjału na granicy ziaren tlenku cynku. Proces dyfuzji domieszek jonów metali, który w ceramice warystorowej, opartej na tlenku cynku, prowadzi głównie do powstania bariery potencjału na granicy ziaren tlenku cynku, w materiałach monokrystalicznych steruje głównie procesami dekorowania dyslokacji domieszkami oraz procesami agregacji i precypitacji tej domieszki. W wyniku tego dyslokacje poruszające się pod wpływem zewnętrznego naprężenia, doznają mniejszych lub większych oporów ruchu, co prowadzi do zmiany granicy sprężystości materiału. Bez względu na to, czy domieszki występują w materiale monokrystalicznym, polikrystalicznym czy też ceramicznym, ich dyfuzja prowadzi do ich umiejscawiania w otoczeniu defektów powodujących, swoją obecnością, dystorsję sieci. Miejscami takimi w monokryształach i polikryształach są dyslokacje oraz granice międzyfazowe, w materiałach ceramicznych natomiast – granice międzyziarnowe.

Prowadząc badania izotermicznego starzenia monokryształów chlorku sodowego domieszkowanego dwuwartościowymi jonami wapnia, stwierdzono, że zmiany granicy sprężystości oraz twardości Viskersa są związane z procesem zanikania dipoli domieszka-wakan będącego konsekwencją procesu agregacji. Zmiana stanu domieszki z prostych dipoli do większych tworów w postaci cząstek agregatów prowadzi do zmiany mechanizmu umocnienia: od prostego mechanizmu typu Cottrella i Fleishera do mechanizmu bardziej złożonego, polegającego na wnikaniu dyslokacji do wnętrza cząstki wytrącenia. Podczas tego procesu dyslokacja musi pokonać dwie granice matryca/agregat.

Interesujące wyniki otrzymano badając elektryczną rezystywność stopu E–Al–Mg–Si poddanego procesowi mechanicznego starzenia. Zaobserwowano zjawisko malenia rezystywności (mierzonej zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze ciekłego azotu i ciekłego helu) dla niewielkich odkształceń w zakresie do około 1,5%, a następnie powrót do stanu wyjściowego, w zakresie deformacji do 3%. Przyczyn tego jest kilka, niemniej jednak wszystkie one mają podłoże leżące na poziomie struktury i mikrostruktury badanego stopu. Wspomnieć można tu o takich zjawiskach, jak zmiana konfiguracji powłok elektronowych atomów domieszki, sugerowana w stopie złota z chromem, czy też migracja atomów domieszki do linii dyslokacji, jak to się dzieje z atomami węgla w żelazie. Możliwe jest także zjawisko występowania defektów mających różny wpływ na zmiany wartości rezystywności i granicy sprężystości. Nie do pominięcia są także procesy dyfuzji i anihilacji wakansów, i agregatów na dyslokacjach i granicach struktury mozaikowej [92]. Inne, także prawdopodobne choć mające niewielki wpływ na zmiany rezystywności, to elektromigracja, będąca wynikiem wymiany pędu pomiędzy atomami metalu i elektronami przewodnictwa, powodująca powstanie prądu unoszenia atomów metalu w kierunku anody. Wynikiem tego procesu są wewnętrzne mikroubytki, zmieniające efektywny przekrój czynny na rozpraszanie. Ponieważ obserwowane zmiany nie były zmianami tak subtelnymi, jak sugerowano w literaturze, ich zasadniczych przyczyn szukano w procesach, takich jak anizotropia rozpraszania elektronów na defektach liniowych-dyslokacjach, anizotropia rozpraszania elektronów w poszczególnych mikrokrystalitach aluminium związana z anizotropią rozpraszania wzdłuż różnych kierunków krytalograficznych, a także zmiana stopnia stekstrowania, potwierdzona dla badanego materiału badaniami rentgenowskimi. Stosując model Huntera i Nabarro [93], oszacowano (szukając potwierdzenia postawionej hipotezy), po założeniu, że liczba dyslokacji śrubowych i krawędziowych jest taka sama, koncentrację dyslokacji ulegających reorientacji o kąt do 6° i tym samym wywołujących mierzoną zmianę rezystywności. Wartość ta, około 10^{14} – 10^{15} [cm^{-2}], wydaje się być, biorąc pod uwagę wstępną technologiczną obróbkę drutów, a następnie ich skręcanie do postaci przewodów samonośnej linii napowietrznej, wielkością prawdopodobną. Reorientacja dyslokacji jest oczywiście skutkiem procesu zmiany reorientacji samych mikrokrystalitów.

Zarówno w monokryształach, jak i w stopach metali, a także w materiałach ceramicznych, procesy odpowiedzialne za zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych są ściśle uwarunkowane istnieniem defektów struktury, ich stężeniem oraz ich wzajemnym oddziaływaniem. Zmianie ulega jedynie stopień skomplikowania budowy rozpatrywanego materiału oraz złożoność zachodzących w nim procesów. Defekty takie jak atomy lub jony domieszki oraz granice międzyfazowe są niezmiernie istotne w kształtowaniu się właściwości zarówno monokryształów, stopów metali, jak i ceramiki warystorowej. W ciałach monokrystalicznych i polikrystalicznych procesy dyfuzji i migracji defektów punktowych powodują tworzenie agregatów i precipitów, ich wzrost oraz zmiany stopnia koherencji z matrycą. Ma to istotny wpływ na

kształtowanie się, między innymi, właściwości mechanicznych poprzez zmianę mechanizmu umocnienia. Istotne, w tym przypadku, są zjawiska związane z procesami oddziaływania defektów liniowych z objętościowymi, powierzchniowymi i punktowymi. W ceramice warystorowej opartej na tlenku cynku, dyfuzja i migracja defektów punktowych prowadzi do utworzenia na granicy ziaren tlenku cynku bariery potencjału, mającej istotny wpływ na właściwości elektryczne. W zjawisku tym ogromne znaczenie mają defekty w postaci granic międzyziarnowych oraz ich wzajemne oddziaływanie z defektami punktowymi.

7. Wnioski końcowe

W prezentowanej pracy badano wzajemne powiązanie pomiędzy strukturą, mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi oraz elektrycznymi materiałów monokrystalicznych, polikrystalicznych i ceramicznych.

1. Zaproponowano liniową zależność między twardością Viskersa i granicą sprężystości dla monokryształów chlorku sodowego domieszkowanego dwuwartościowymi jonami wapnia.

2. Stwierdzono istotny wpływ procesów dyfuzji jonów srebra jako modyfikatorów szkła sodowego, na częstotliwość formowania pęknięć.

3. Stwierdzono, że proces utwardzania żywicy epoksydowej (nowatorską metodą w polu wysokiego napięcia) kontrolowany jest zjawiskiem dyfuzji łańcuchów polimerowych.

4. Zmiany rezystywności stopu E–Al–Mg–Si wywołane procesem starzenia mechanicznego (jednoosiowe naprężenia rozciągające wzdłuż osi drutu) powiązано z takimi zjawiskami, jak rozpraszanie elektronów na pojedynczych dyslokacjach, anizotropia rozpraszania elektronów w różnych kierunkach krystalograficznych oraz tekstura badanych drutów.

5. Na podstawie wyników badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego próbek stopu E–Al–Mg–Si stwierdzono wyraźną zmianę stopnia stekstrowania materiału pod wpływem deformacji plastycznej.

6. Na podstawie zmian stopnia stekstrowania stopu E–Al–Mg–Si oraz zmian rezystywności stwierdzono istnienie procesu reorientacji mikrokrystalitów.

7. Zakładając, że za zmiany rezystywności stopu E–Al–Mg–Si odpowiedzialne jest zjawisko anizotropii – rozpraszanie elektronów na pojedynczych dyslokacjach, oszacowano dla modelu Huntera i Nabarro gęstość powierzchniową dyslokacji odpowiedzialnych za obserwowane zmiany rezystywności.

8. Zakładając, możliwą reorientację ziaren stopu E–Al–Mg–Si w zakresie kątowym do 6° , uściślono otrzymaną gęstość dyslokacji (około 10^{14} – 10^{15} cm^{-2}).

9. Stwierdzono, że istotnymi czynnikami odpowiedzialnymi za obserwowane zmiany rezystywności stopu E–Al–Mg–Si jest porządkowanie mikrostruktury (tekstura) oraz zjawisko anizotropii rozpraszania elektronów na mikrokrystalitach aluminium oraz na dyslokacjach, chociaż nie wykluczono istnienia takich procesów, jak migracja

domieszek do linii dyslokacji, zmiana konfiguracji powłok elektronowych domieszek czy też anihilacja defektów na granicach ziaren.

10. Zmiany rezystywności, wywołane starzeniem chemicznym stopu E–Al–Mg–Si w wodnych roztworach wybranych soli powiązano z procesami lokalnymi o charakterze elektrochemicznym, w których główną rolę odgrywają procesy migracji defektów (głównie wakansów) po granicach międzyziarnowych oraz w otoczeniu granicy stop–warstwa pasywna.

11. Dla ceramiki steatytowej przedyskutowano powiązanie jej polimorfizmu z właściwościami mechanicznymi.

12. Wyznaczono kinetykę procesu wzrostu krystalitów fazy klinoenstatytu oraz oszacowano energię aktywacji procesu wzrostu cząstek fazy protoenstatytu i klinoenstatytu w ceramice steatytowej.

13. Zaproponowano wykładniczą zależność pomiędzy temperaturą przemiany fazowej protoenstatytu w klinoenstatyt i wielkościami cząstek fazy protoenstatytu.

14. Na podstawie analizy badań rentgenowskich omówiono podstawowe zjawiska obserwowane w ceramice warystorowej opartej na tlenku cynku, zachodzące na poziomie mikrostruktury, ze szczególnym uwzględnieniem roli defektów struktury.

15. Na podstawie wyników badań częstotliwościowych impedancji tlenku bizmutu modyfikowanego tlenkami aluminium, antymonu, wanadu i cyrkonu, stosując pochodne ułamkowe w procesie identyfikacji sygnałów, dopasowano elektryczny model zastępczy badanego materiału.

16. Stwierdzono wpływ defektów w postaci różnych domieszek na poszczególne parametry elementów zaproponowanego elektrycznego modelu zastępczego.

17. Na podstawie badań rentgenowskich oraz wyników pomiarów wielkości elektrycznych (przewodność elektryczna, charakterystyki prądowo-napięciowe, reaktancja pojemnościowa) omówiono wpływ domieszek modyfikujących tlenek bizmutu na właściwości elektryczne warystora opartego na tlenku cynku z tlenkiem bizmutu.

18. Stosując aproksymację logarymiczno-wykładniczą zależności prądowo-napięciowej warystorów opartych na tlenku cynku modyfikowanym tlenkiem bizmutu, wyznaczono zależności wartości współczynnika nieliniowości od wartości przepływającego prądu.

19. Na podstawie wyników badań termostymulowanych prądów (TSC), omówiono wpływ domieszki kobaltu na procesy degradacyjne warystorów tlenkowych opartych na tlenku cynku domieszkowanym modyfikowanym tlenkiem bizmutu.

20. Oszacowane, po założeniu modelu Avramiego, wartości energii aktywacji procesu odpowiedzialnego za zjawiska degradacyjne, okazały się znacznie niższe niż wartości energii aktywacji ruchu międzywęzłowych jonów cynku.

21. Na tej podstawie stwierdzono, że migracja domieszki kobaltu zajmującego pozycje substytucyjne w sieci tlenku cynku, tlenku bizmutu i spinelu antymonowo-cynkowym, ma istotny wpływ na formowanie bariery potencjału oraz prądu upływu.

22. Pokazano, że w ciałach stałych, o budowie krystalicznej i w ceramicznych spiekach, wzajemne oddziaływanie defektów sieciowych powoduje istotne zarówno jakościowe, jak i ilościowe zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych.

23. Podsumowano prezentowane zagadnienia ze szczególnym uwzględnieniem powiązania pomiędzy obserwowanymi zmianami właściwości elektrycznych i defektami w postaci domieszek oraz defektami powierzchniowymi w postaci granic międzyziarnowych; zwrócono uwagę na zjawisko wzajemnego oddziaływania defektów punktowych z powierzchniowymi oraz na proces dyfuzji.

8. Podsumowanie

Prezentowana praca zawiera opis i analizę zjawisk zachodzących w materiałach monokrystalicznych, polikrystalicznych, amorficznych, a także w spiekach ceramicznych, dokonaną na bazie badań własnych oraz na tle literatury światowej. Omówiono zwłaszcza zagadnienia związane z defektami struktury (defekty punktowe, problem odstępstwa od stechiometryczności, rodzaje granic fazowych i międzyziarnowych, proces tworzenia się dyslokacji, efekty makroskopowe ruchu dyslokacji, modele umocnienia domieszkowego i precypitacyjnego, mechanizmy procesu dyfuzji sieciowej). Przeanalizowano właściwości mechaniczne i elektryczne monokryształu chlorku sodowego, szkła sodowego modyfikowanego jonami srebra, stopu E–Al–Mg–Si, ceramiki steatytowej i ceramiki warystorowej opartej na tlenku cynku z modyfikowanym tlenkiem bizmutu.

Określono wpływ izotermicznego starzenia monokryształu chlorku sodowego domieszkowanego dwuwartościowymi jonami wapnia, na twardość Viskersa oraz granicę sprężystości. Na tej podstawie zaproponowano liniową zależność pomiędzy twardością Viskersa i granicą sprężystości.

Omówiono procesy starzeniowe zachodzące w ciałach szklistych na przykładzie szkła sodowego modyfikowanego jonami srebra, pod kątem wpływu procesów dyfuzji jonów srebra jako modyfikatora szkła sodowego, na częstotliwość formowania pęknięć.

Na przykładzie żywicy epoksydowej utwardzanej nowatorską metodą w polu wysokiego napięcia, przedstawiono zmianę właściwości elektrycznych podczas tego procesu oraz stwierdzono, że proces utwardzania kontrolowany jest zjawiskiem dyfuzji łańcuchów polimerowych.

Dla stopu E–Al–Mg–Si stwierdzono istnienie zależności pomiędzy zmianami rezystywności, mierzonej w temperaturze pokojowej oraz w cieczach kriogenicznych (ciekły azot i ciekły hel), i zmianami zachodzącymi na poziomie zmian struktury i mikrostruktury. Zmiany rezystywności wywołane procesem starzenia mechanicznego (jednoosiowe naprężenia rozciągające wzdłuż osi drutu) powiązano z takimi zjawiskami, jak rozpraszanie elektronów na dyslokacjach, anizotropia rozpraszania elektronów w różnych kierunkach krystalograficznych oraz zjawisko tekstury badanych drutów. Zmiany rezystywności, wywołane starzeniem chemicznym w wodnych roztworach wybranych soli, tłumaczono migracją defektów punktowych – wakansów głównie w polu naprężeń dyslokacji oraz po granicach ziaren. Przyjmując hipotezę o anizotropii rozpraszania

elektronów na pojedynczych dyslokacjach, oszacowano, dla modelu Huntera i Nabarro, gęstość powierzchniową dyslokacji odpowiedzialnych za obserwowane zmiany rezystywności. Otrzymane wartości skorygowano, zakładając dodatkowo możliwość reorientacji mikrokrystalitów w zakresie kątowym do 6 stopni, otrzymując gęstość około 10^{14} – 10^{15} cm^{-2} . Na podstawie wyników badań rentgenowskich stwierdzono wyraźne zmiany stopnia stekstrowania materiału wywołane deformacją plastyczną. Fakt ten potwierdził hipotezę o wpływie anizotropii rozpraszania elektronów na dyslokacjach na rezystywność deformowanych próbek. Stwierdzono bowiem, że reorientacja mikrokrystalitów powoduje reorientację dyslokacji będących w ich wnętrzu. Istotnymi czynnikami odpowiedzialnymi za obserwowane zmiany rezystywności jest porządkowanie mikrostruktury (tekstura) oraz zjawisko anizotropii rozpraszania elektronów na mikrokrystalitach aluminium oraz na dyslokacjach, chociaż nie wyklucza się istnienia takich procesów, jak migracja domieszek do linii dyslokacji, zmiana konfiguracji powłok elektronowych domieszek czy też anihilacja defektów na granicach ziaren oraz granicach międzyfazowych. Zaprezentowano wyniki starzenia chemicznego skorelowanego ze starzeniem mechanicznym, w wodnych roztworach chlorku sodowego, siarczanu i siarczynu sodowego. Stwierdzono, że obserwowane zmiany rezystywności są wywołane procesami lokalnymi o charakterze elektrochemicznym, w których główną rolę odgrywają granice międzyziarnowe oraz granica stop–warstwa pasywna.

Na przykładzie ceramiki steatytowej przedyskutowano powiązanie jego polimorfizmu z właściwościami mechanicznymi, a także stwierdzono istnienie wykładniczej zależności pomiędzy temperaturą przemiany fazowej protoenstatytu w klinoenstatyt i wielkością cząstki fazy protoenstatytu.

Omówiono podstawowe zjawiska obserwowane w ceramice warystorowej opartej na tlenku cynku, zachodzące na poziomie mikrostruktury, takie jak zmiana formy krystalicznej tlenku bizmutu pod wpływem obecności różnych domieszek oraz zmiana właściwości elektrycznych samego warystora. Wyniki badań częstotliwościowych impedancji modyfikowanego tlenku bizmutu przeanalizowano z zastosowaniem pochodnych ułamkowych w procesie identyfikacji sygnałów. Na tej podstawie zaproponowano elektryczny model zastępczy badanego warystora oraz omówiono wpływ domieszek na poszczególne jego elementy. Stwierdzono, że migracja domieszki kobaltu zajmującego pozycje substytucyjne w sieci tlenku cynku, tlenku bizmutu i spinelu antymonowo-cynkowym, ma istotny wpływ na formowanie bariery potencjału na granicy ziaren ZnO oraz na wartość prądu upływu.

Podsumowano prezentowane zagadnienia ze szczególnym uwzględnieniem powiązania pomiędzy obserwowanymi zmianami właściwości elektrycznych i mechanicznych oraz defektami w postaci domieszek czy też defektów powierzchniowych w postaci granic międzyziarnowych.

Zwrócono uwagę na wpływ zjawiska wzajemnego oddziaływania defektów punktowych z powierzchniowymi oraz na procesy dyfuzji powierzchniowej i objętościowej na zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych różnych ciał.

Literatura

- [1] Andreev G.A., Klimov V.A., 1982, *Crystal Res. Technol.* 17, 1159.
- [2] Atlas L., 1952, *J. Geol.*, 60, 125.
- [3] Audebrand N., Auffredic J-P., Louer D., 1998, *Chem. Mater*, 10, 2450.
- [4] Aurivillius B., Sillen G., 1945, *Nature*, (London), 155, 305.
- [5] Babic R., Metikos-Hukovic M., Omanovic S., Grubac Z., Brinic S., 1995, *Br. Corros. J.*, 26, 268.
- [6] Benedek G., Capelletti R., Breitschwerdt A., 1984, *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 741.
- [7] Berg K.J., Grau P., Nowak-Woźny D., Petzold M., Suszyńska M., 1995, *Materials Chemistry and Physics*, 40, 131.
- [8] Berg K.J., Berg G., Frohlich F., 1985, *Silikattechnik*, 36, 133.
- [9] Berg K.J., Berger A., Hofmeister H., 1969, *Z. Phys.*, 224, 307.
- [10] Babtista J.L., Mantos P.Q., 2000, *J. Electroceram.*, 4, 215.
- [11] Bloor E.G., 1964, *J. Brit. Ceram Soc.*, 63, 309.
- [12] Brown W.L., Moromoto N., Smith J.W., 1961, *J. Geol.*, 69, 609.
- [13] Cahn R., 1965, *Physical Metallurgy* (Amsterdam: North-Holland Publishing Company).
- [14] Carroll W.M., Breslin C.B., 1991, *Br. Corros. J.*, 26, 255.
- [15] Castro M.S., Aldao C.M., 1996, *Ceramics International*, 22, 39.
- [16] Chao M.H., 1994, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 262.
- [17] Chang J.S., 1993, *NATO ASI Series G* (Berlin: Springer/part A, 1–32).
- [18] Chen R., 1969, *J. Appl. Phys.*, 40, 570.
- [19] Chiang Y.M., Kingery W.D., Levinson L.M., 1982, *J. Appl. Phys.*, 53, 1765.
- [20] Choudhury N., Chaplot S.L., 2000, *Solid State Com.*, 114, 127.
- [21] Conflant P., Boivin J.C., Nowogrocki C., Thomas D., 1983, *Solid State Ionics*, 2, 925.
- [22] *Corrosion guide 1968* (Amsterdam-New York/ Elsevier Publishing Company) 665.
- [23] *Corrosion 1963* (London: George Newnes Ltd.), Vol. 1.
- [24] Coulomb P., 1972, *Les textures dans les metaux de reseau ubiquie* (Paris/Dunod).
- [25] Craig D.C., Stephenson N.C., 1975, *J. Solid State Chem.*, 15, 352.
- [26] Damborenea J. De, Conde A., 1995, *Br. Corros. J.*, 30, 4.
- [27] Damm J.Z., Macalik B., 1991, *Phys. Stat Sol. (b)*, 164, 113.
- [28] Delaney R.A., Kaiser H.D., 1967, *J. Electrochem. Soc. Sol. State Science*, 114, 833.
- [29] Domke W., 1982, *Vademecum materialoznawstwa*, WNT, Warszawa.
- [30] Ebtehaj K., Hardie R.N., Parkins D., 1989, *Br. Corros. J.*, 24, 183.
- [31] Eda K., 1989, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5, 28.
- [32] Fleig J., Maier J., 1999, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 693.
- [33] Fleisher R.L., 1962, *Acta Met.*, 9, 996; *ibid.*, 10, 835.
- [34] Fleisher R.L., 1962, *J. Appl. Phys.*, 33, 3504.
- [35] Foster W.R., 1951, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 255.
- [36] Frohlich F., Grau P., Grelmann W., 1977, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 42, 79.

- [37] Gajewski J.B., Mączka T., Nowak-Woźny D., Fleszyński J., Poźniak R., 2003, *Proceedings: 11th Conference on Electrostatics*, Edinburgh, U.K., March 23–27.
- [38] Gajewski J.B., Mączka T., Nowak-Woźny D., Fleszyński J., Poźniak R., 2004, *Journal of Electrostatics*, 62, 269.
- [39] Gattow G., Schutze I.D., 1964, *Z. F. anorg. U all. Chem.*, 328, 44.
- [40] Garcia J.M., Hernandez E.H., Carillo E.H., Rubio J.O., 1980, *Phys. Rev. B*, 21, 5012.
- [41] Gaultieri A.F., Immovilli S., Prudenziati M., 1997, *Powder Diffraction*, 12, 90.
- [42] Gerold V., 1974, *Trans. Indian Inst. Metals*, 27, 317.
- [43] Goeuriot D., 1998, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 2045.
- [44] Gubański A., Macalik B., 1985, *Polski patent NoP-245128*.
- [45] Gubański A., Suszyńska M., Nowak-Woźny D., 1988, *Internat. Conference on Defects in Insulating Crystals*, Parma, 1988, Published as an extended abstract in the *Proceedings of this Conference: TU-P.91*, 289.
- [46] Gubański A., Suszyńska M., Nowak-Woźny D., 1989, *Bull Acad. Polon. Sci., Ser. sci. phys.-chem.*, 37, 393.
- [47] Gupta T.K., Carlson W.G., 1985, *Journal of Materials Science*, 20, 3487.
- [48] Gupta T.K., Carlson W.G., Hower P.L., 1981, *J. Appl. Phys.*, 52, 4104.
- [49] Gupta T.K., Carlson W.G., 1982, *J. Appl. Phys.*, 53, 7401.
- [50] Guzek Z., 1974, *Wpływ modyfikacji struktury i tekstury steatytu na jego wytrzymałość mechaniczną*. Praca doktorska, Instytut Elektrotechniki, Politechnika Wroclawska.
- [51] Hackam R., Akiyama H., 2000, *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7, 654.
- [52] Haertling G., Cook R., 1963, *Adv. Tech. Ceram.*, 30, 47.
- [53] Haimann R., 1974, *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej, Wrocław.
- [54] Hartwig H.A., 1978, *Z. Anot. Allg. Chem.*, 444, 151.
- [55] Inada M., 1978, *Jap. J. Appl. Phys.*, 17, 1.
- [56] Inada M., 1980, *Jap. J. Appl. Phys.*, 19, 409.
- [57] Janiczek T., Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., *CICC-4 Proc. of The Fourth International Conference on High- Performance Ceramics*, Oct. 23–26, 2005, Chengdu, China.
- [58] Jiang D., Wang C., 2003, *Materials Science and Engineering A*, 352, 29.
- [59] Jim-Young Jang, Hong-Pyo Kim, Su-Il Pyun, In-Sik Choi, 1987, *Br. Corros. J.*, 22, 4.
- [60] Kim J., Kimura T., Yamaguchi T., 1989, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1541.
- [61] Kalinowski L., 1973, *Fizyka metali*, PWN, Warszawa.
- [62] Kim M-S., Oh H-H., Kim Ch.K., 1991, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1917.
- [63] Kelly A., Nicholson R.B., 1971, *Strengthening Methods in Crystals* (Amsterdam: Elsevier Publishing Company Ltd.).
- [64] Ke-Shen Cheong, Esteban P. Busso, 2006, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54, 671.
- [65] Kurzydłowski K.J., Bucki J.J., Czreplko W., Łazęcki D., 1993, *Arch. Nauki Mater.*, 14, 83.
- [66] Klug H., Alexander L., 1974, *X-ray Diffraction Procedures* (New York: John Wiley & Sons), 635.
- [67] Kosman M.S., Geese J.A., 1958, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R. Ser. Fiz.*, 22, 315.
- [68] Kordic S., Auguar R.A., Dirks A.G., Wolters R.A.M., 1995, *Applied Surface Science*, 91, 197.
- [69] Kotsikos G., Sutcliffe J.M., Holroyd N.J.H., 1995, *Br. Corros. J.*, 30, 302.
- [70] Kreibig U., Fragstein C.V., 1969, *Z. Phys.*, 224, 307.
- [71] Kobayashi K.I., Wada O., Kobayashi M., Takada Y., 1998, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2071.
- [72] Kutty T.R., Raghau N., 1993, *J. Europ. Cer. Soc.*, 11, 161.
- [73] Kutty T.R., Ezhilvalavan S., 1996, *Mater. Lett.*, 27, 355.
- [74] Kutty T.R., Philip S., 1995, *Mat. Sc. and Engin.*, B33, 58.
- [75] Labusch R., 1970, *Phys. Stat. Sol.*, 41, 659.
- [76] Labusch R., 1971, *Acta Met.*, 20, 917.

- [77] Lawn B.R., Evans A.G., 1975, *J. Mater. Sci.*, 10, 2016.
- [78] Lawn B.R., Fuller E.R., 1984, *J. Mater. Sci.*, 19, 4061.
- [79] Leite E.R., Varela J.A., Longo E., 1992, *J. Mater. Sci.*, 27, 5325.
- [80] Lee W.E., Heuer A.H., 1987, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 349.
- [81] Lindeman W., 1961, *Sprechsal.*, 94, 508.
- [82] Levin E.M., Roth R.S., 1964, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A*, 68, 189.
- [83] Lewandowska M., Mizera J., Fillit R., Wyrzykowski J.W., 1997, *Archiwum nauki o materiałach*, 18, 95.
- [84] MacDonald J.R., Kenan W.R., 1987, *Impedance Spectroscopy: Emphasis Solid Materials and Systems* (Willey-Inter-Science).
- [85] Macalik B., Suszyńska M., 1996, *Proc. 3rd ECAPD, Bled. Slovenia, 26–29 August 1996*.
- [86] Malik M.A., Malik S.A., 1999, *J. Nat. Gas Chem.*, 8, 166.
- [87] Maslennikowa G.N., Folgina N.P., 1973, *Stieкло, Kieramika*, 1, 29.
- [88] Matsuoka M., Masuyamai T., Iida Y., 1969, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 1275.
- [89] Matsuoka M., Masuyamai T., Iida Y., 1970, *J. Jap. Soc. Appl. Phys. Suppl.*, 39, 94.
- [90] Matsuoka M., 1971, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 736.
- [91] Matsuoka M., Masuyamai T., Iida Y., 1970, *J. Jap. Soc. Appl. Phys. Suppl.*, 39, 94.
- [92] Mazurek B., Mączka T., Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., 2005, *Proc. 28th International Convention MIPRO 2005, 57–60, ISBN 953-233-011-9*.
- [93] Mott N.F., 1954, *Advances in Physics* (London: Taylor & Francis, Ltd, Red Lion Court), 3, 27.
- [94] Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., Nix W.D., 1990, *J. Mater. Res.*, 5, 1073.
- [95] Marshall D.B., Oliver W.C., 1990, *Mater. Sci. Eng. A*, 126, 95.
- [96] Marshall D.B., Lawn B.R., 1978, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 271.
- [97] McAdams R., Carlow J., Gillespie R., Greenough M., Harte M., Jorgensen N., King R., Stedman J., Winterbotton F., 1999, *Proc. 2nd Int. Symp. on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies* (Sheffield University, 4–6 July 1999), 1–12.
- [98] Medernach W., 1975, *J. Sol. Stat. Chem.*, 15, 352.
- [99] Medernach J.W., Synder R.L., 1978, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 494.
- [100] Medernach J.W., Snyder R.L., 1978, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 494.
- [101] Mielcarek W., Paściak G., Prociów K., Nowak-Woźny D., 2001, *Proc. 9th Internat. Conf. on Switching Arc Phenomena, Łódź*, p. 314.
- [102] Mielcarek W., Paściak G., Prociów K., 1998, *Polski patent No P-328359, 1998*.
- [103] Mielcarek W., Prociów K., 2001, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 5, 711.
- [104] Mielcarek W., Paściak G., Prociów K., 1999, *Warystory II generacji. Opracowanie technologii i zbadanie właściwości*, Dokumentacja techniczna.
- [105] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A., 2001, *Conference Proceedings APTADM, 17–19 September 2001, Wrocław*.
- [106] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Wilczyński W., 2000, *XLII Konwersatorium krystalograficzne, Wrocław 2000*.
- [107] Mielcarek W., Prociów K., Bernik S., Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2001, *XLIII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2001*.
- [108] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2001, *Materiały konferencyjne XLIII Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2001*.
- [109] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2001, *VI Polish Conference on Crystal Growth, Poznań, 20–23, V, 2001*, p. 47.
- [110] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A., 2001, *Przegląd Elektrotechniczny, Zeszyt Specjalny, Proc. Dielectric Materials APTADM '2001, Wrocław 17–19 IX 2001*, p. 179.
- [111] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Paściak G., Prociów K., 2000, *Postępy w elektrotechnologii, Materiały konferencyjne, Jamrozowa Polana, 2000*.

- [112] Mielcarek W., Paściak G., Prociów K., Nowak-Woźny D., Ruziewicz T., 2000, Dokumentacja Techniczna, nr 500-2860-26, Instytut Elektrotechniki O/W, Wrocław.
- [113] Mielcarek W., Paściak G., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2000, *Sposób wytwarzania elektrolitycznego czujnika tlenków azotu* – zgłoszenie patentowe BTI/WP/I/3/2000.
- [114] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A., 2001, 37th International Conference on Microelectronics, Devices and Material, MIDEM 2001, Slovenia Bohinj 10–12 October: Proceedings. Ed by F. Smole, M. Topic, L. Sorli (Ljubljana: MIDEM-Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials 2001), 317.
- [115] Mielcarek W., Prociów K., Nowak-Woźny D., 2001, Dokumentacja Techniczna nr 500-6840-26, Instytut Elektrotechniki O/W, grudzień 2001.
- [116] Mielcarek W., Prociów K., Nowak-Woźny D., Dziedzic A., 2002, 25th International Spring Seminar on Electronics Technology Prague May 11–14 ISSE 2002: proceedings (Piscataway, NJ: IEEE 2002), (Technology for improvement of quality of life environment), ed. E.P. Mach, J. Urbanek, 63–67.
- [117] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A., 2002, Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, July 1–5, Wrocław 2002, TU-P76.
- [118] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Gubański A., 2002, Radiation Effects in Solids, 157, 1051.
- [119] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2003, Raport końcowy z realizacji projektu badawczego *Poprawa stabilności pracy warystorów tlenkowych poprzez modyfikację przewodności jonowej tlenku bizmutu*, nr 8 T 10A 04220, Wrocław 2003.
- [120] Mielcarek W., Chojcan J., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2003, XLV Konwersatorium Krystalograficzne, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 26–27 VI 2003.
- [121] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2003, XLV Konwersatorium Krystalograficzne, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 26–27 VI 2003.
- [122] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2004, J. Europ. Ceram. Soc., 24, 3817.
- [123] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2004, II International Conference on Advances in Processing Testing and Application of Dielectric Materials. APTADM '2004, September 18–22, Wrocław, ISSN 0324-9441, 224–228.
- [124] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2004, XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 24–25 VI 2004.
- [125] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., 2004, XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 24–25 VI 2004.
- [126] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Warycha J., 2006, XLVIII Konwersatorium Krystalograficzne, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 2006.
- [127] Mielcarek W., Nowak-Woźny D., Prociów K., Warycha J., 2006, Konferencja naukowa „Postępy w Elektrotechnologii”, Jamrozowa Polana, 2006-06-12, Materiały konferencyjne.
- [128] Miksch K., 1995, Biotechnologia środowiskowa (Katowice: Fundacja Ekologiczna „Silesia”).
- [129] Mizuno A., Shimizu K., Chakrabarti A., Dascalescu L., Furuta S., 1995, IEEE Trans. on Ind. Appl., 31, 957.
- [130] Morawska-Kowal T., Nowak-Woźny D., Suszyńska M., 1994, Acta Phys. Polon. A, 86, 297.
- [131] Morawska-Kowal T., Nowak-Woźny D., Suszyńska M., 1994, Acta Phys. Polon. A, 3, 263.
- [132] Morimoto N., Appleman E.D., Evans H.T., 1960, Zeitschrift. Krist., 114, 120.
- [133] Modelling of Aeolian Vibration of Single Conductors: Assessment of the Technology, 1998, Electra 181, 53.

- [134] Mrowec S., 1974, *Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych*, PWN, Warszawa.
- [135] Morris G., 1976, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 926.
- [136] Nawata M., Kawamura K., Ieda M., 1989, Conference Proceedings Sixth International Symposium on High Voltage Engineering, New Orleans, USA Aug. 28-Sept. 1, 1989.
- [137] Nowak-Woźny D., Suszyńska M., 1989 *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. phys.-chem.* 37 405
- [138] Nowak-Woźny D., 1989, *Crys. Res. Technol.*, 24, 979.
- [139] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., 2000, XLII Konwersatorium krystalograficzne, Wrocław 2000.
- [140] Nowak-Woźny D., 1994, *Umocnienie precypiracyjne kryształów chlorku sodowego domieszkowanych jonami Eu(2+) i Ni(2+)*, Rozprawa doktorska, Wrocław.
- [141] Nowak-Woźny D., Suszyńska M., Szmidła M., 1991, *Acta Phys.Polon. A*, 79, 915.
- [142] Nowak-Woźny D., Suszyńska M., 1992, *Acta Phys.Polon. A*, 81, 419.
- [143] Nowak-Woźny D., Suszyńska M., Szmidła M., Capelletti R., 1993, *Mater. Sci.*, 28, 645.
- [144] Nowak-Woźny D., 1999, Dokumentacja Techniczna, nr 500-9740-26, Instytut Elektrotechniki O/W, 1999.
- [145] Nowak-Woźny D., 2001, *Przegląd Elektrotechniczny*, 3, 79.
- [146] Nowak-Woźny D., 2001, *Przegląd Elektrotechniczny*, 6, 164.
- [147] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., Woźny L., Gajewski B., 2002, Konferencja naukowo-techniczna ENERGETYKA 2002, 6–8 listopada 2002, Wrocław: Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wrocławska, 2002, 509–516.
- [148] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., 2002, XLIV Konwersatorium Krystalograficzne. Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Wrocław, 28–29 VI 2002.
- [149] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., 2000, *Postępy w elektrotechnologii*, Materiały konferencyjne, Jamrozowa Polana, 2000.
- [150] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., Woźny L., Gajewski J.B., 2005, *Serbian Journal of Electrical Engineering*, 2, 63.
- [151] Nowak-Woźny D., Mielcarek W., Prociów K., Woźny L., 2005, *Przegląd elektrotechniczny*, 9, 51.
- [152] Nowak-Woźny D., Janiczek T., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J., 2006, XLVIII Konwersatorium Krystalograficzne. Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 2006.
- [153] Olsson E., Dunlop G.L., 1989, *J. Appl. Phys.*, 66, 4317.
- [154] Olsson E., Dunlop G.L., 1989, *J. Appl. Phys.*, 66, 3666.
- [155] Olsson E., 1998, (Goteborg: Chalmers Techniska Hogskola 1998).
- [156] Olson E., Falk L.K.L., Dunlop G.L., Osterlund R., 1985, *J. Mater. Sci.*, 20, 4091.
- [157] Pampuch R., 1977, *Zarys nauki o materiałach*, PWN, Warszawa.
- [158] Penkala T., 1972, *Zarys krystalochemii*, PWN, Warszawa.
- [159] Perrotta A.J., Stephenson D., 1965, *Science*, 148, 1090.
- [160] Petzold M., Grau P., 1984, *Silicattechnik*, 35, 44.
- [161] Podlubny I., 1999, *Fractional Differential Equations* (San Diego, Academic Press, 1999).
- [162] Poffenberger J.C., Swart R.L., 1965, *IEEE Winter Power Meeting*, New York, 1965, Jan. 31-Feb. 5.
- [163] Raghu N., Kutty T.R.N., 1991, *Appl. Phys. Lett*, 58, 1050.
- [164] Raghu N., Kutty T.R.N., 1992, *Mat. Scien. and Engin. B*, 13, 181.
- [165] „Raport on aeolian vibration” Working Group 01 of Study Committee 22 (overhead lines), 1989, *Electra*, 124, 40.
- [166] Raport końcowy z realizacji projektu badawczego Nr 8 T10A 04220 pt. „Poprawa stabilności pracy warystorów poprzez modyfikację przewodności jonowej tlenku bizmutu”, 2002, praca niepublikowana.

- [167] Rohatgi A., Pang S.K., Gupta T.K., Shaube W.D., 1988, *J. Appl. Phys.*, 63, 5375.
- [168] Santhaman A.T., Gupta T.K., Carlson W.G., 1979, *J. Appl. Phys.*, 50, 852.
- [169] Sato K., Takada Y., 1982, *J. Appl. Phys.*, 53, 8819.
- [170] Sato K., Takada Y., Marwekawa H., Ototake M., Tominonga S., 1980, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, 909.
- [171] Schumb W.C., Rittner E.S., 1943, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1055.
- [172] Sillen L.G., 1937, *Ark. Kemi. Miner. Geol.*, 12A, 24.
- [173] Słonka T., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J., Nowak-Woźny D., 2005, XLVII Konferencja Krystalograficzna. Komitet Krystalografii PAN, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN., Wrocław, 30 VI–1 VII 2005.
- [174] Spathis P., Poullos J., Papastergiadis E., 1995, *Br. Corros. J.*, 30, 233.
- [175] Spivatsan T.S., Sudarshan T.S., Bobeck G.E., 1990, *Br. Corros. J.*, 25, 1.
- [176] Stanfong E.G., Fearon J.H., 1960, *Progress in non-destructive testing* (London, Heywood & Company Ltd.)
- [177] Su-II Pyun, Moon-Hee Hong, Hong-Pyo Kim, 1991, *Br. Corros. J.*, 26, 260.
- [178] Sunka P., Babicky V., Clupek M., Stuka C., 1995, *Shock Waves @ Marseille III* ed. R. Brun, L.Z. Dumitrescu, (Berlin: Springer), 455–458.
- [179] Suzuki K., 1958, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 10, 794.
- [180] Suzuki K., 1958, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13, 179.
- [181] Suzuki K., 1961, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 16, 67.
- [182] Stepień-Damm A., Łukaszewicz K., 1980, *Acta Cryst. A*, 36, 54.
- [183] Suszyńska M., Nowak-Woźny D., *Internat. Symposium on Electron Microscopy in Plasticity and Fracture Research of Materials, Holzgau near Dresden, 1989* (Berlin Akademie Verlag 1990), ed's U. Messer-schmidt, F. Appel, J. Heidenreich, V. Schmidt (*Physical Research* 14), 217–222.
- [184] Suszyńska M., Nowak-Woźny D., 1990, *Crystal Res. And Technol.*, 25, 855.
- [185] Suszyńska M., Czapelski M., Nowak-Woźny D., 1990, *Colloque Intern. C.N.R.S. „Mechanisms de Deformation et Resistance de Materiaux Nouveaux”*, Aussois, 1990, 27.
- [186] Suszyńska M., Opyrchał H., Nierzewski K.D., Macalik B., 1986, *Crystal Res. Technol.*, 12, 931.
- [187] Suszyńska M., Grau P., Szmida M., Nowak-Woźny D., 1997, *Materials Science and Engineering A*, 234, 747.
- [188] Świt A., Pótorak J., 1979, *Przyrządy półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa.
- [189] Tang H., Scuka V., 1999, *ETEP*, 9, 109.
- [190] Tao M., Bui A., Dorlanne O., Loubiere A., 1987, *J. Appl. Phys.*, 61, 1562.
- [191] Ueda Y., Tamura H., Hashimoto T., 1995, *J. Phys.; Cond. Matter*, 7, 361.
- [192] Vera C.M.C., Aragon A., 2005, *Materials Science & Engineering B*, 121, 1.
- [193] Vereshchagin V., Gurina V., 1997, *Glass and Ceramics*, 54, 365.
- [194] Vignound L.V., David L., Sixou B., Vigier G., 2001, *Polymer*, 42, 4657.
- [195] White Guy K., 1979, *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics*, (Oxford, Clarendon Press).
- [196] Weertman J., Weertman J.R., 1969, *Podstawy teorii dyslokacji*, PWN, Warszawa.
- [197] Westbrook J.H., Conrad H., 1973, *Science of Hardness Testing and its Research Applications* (Ohio, Metals Park).
- [198] Wert C., 1949, *J. Appl. Phys.*, 20, 943.
- [199] Wrubl C., Mollica A., Montini U., 1991, *Br. Corros. J.*, 26, 268.
- [200] Yang S-L., Wu J-M., 1993, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 145.
- [201] Yang S-L., Wu J-M., 1995, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2203.
- [202] Zakrzewski S.F., 1995, *Podstawy toksykologii środowiska*, PWN, Warszawa.
- [203] Zavjalowa A., Imanov R., Pinsker Z., 1964, *Kristallografija*, 9, 857.
- [204] Zener C., 1946, *Trans. A. I. M. E.*, 167, 550.



W pracy zaprezentowano całościowe zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych monokryształów, polikryształów oraz materiałów ceramicznych pod kątem defektów punktowych, liniowych i objętościowych. Praca obejmuje wyniki pomiarów mikrotwardości, granicy sprężystości, rezystywności w temperaturze: pokojowej, ciekłego azotu i ciekłego helu oraz charakterystyki prądowo-napięciowe i dyfrakcji rentgenowskiej.

Książka jest przeznaczona dla badaczy i dydaktyków zajmujących się zagadnieniami kształtowania właściwości mechanicznych i elektrycznych ciał stałych, a także dla studentów zainteresowanych prezentowaną tematyką.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni
„Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. 071 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISBN 978-83-7493-303-2