

CECYLIA DZIUBAK*
WACŁAW M. REĆKO**

Szok cieplny w tworzywach ceramicznych***

Część I – Współczesne teorie szoku cieplnego

W pracy, opisano zjawiska zachodzące na powierzchni próbki podczas szoku cieplnego. Wyprowadzono, ściśle, wzory określające współczynniki odporności na szok cieplny: R (dla ciała termosprężystego) i R''' (dla ciała termosprężysto-kruchego). Pokazano analogię pomiędzy współczynnikami R a R_{ST} .

1. Wstęp

Początki badania wytrzymałości materiałów datują się od renesansu. Leonardo da Vinci zauważył, że wytrzymałość dłuższego sznura jest mniejsza od wytrzymałości sznura krótszego, a Galileusz badał ugięcie belki.

Matematyczna teoria sprężystości rozwijała się od XVIII w., a były to prace Hooke'a, Younga, Poissona. Podstawy termosprężystości datują się na początek XX w., by w latach pięćdziesiątych uzyskać postać teorii dobrze ugruntowanej, np. klasyczna praca Timoszenki [1].

W latach dziewięćdziesiątych XIX w. powstały pierwsze opracowania na temat szoku cieplnego, były to prace Duhamela [2] i Winkelmana [3]. Pierwsze ilościowe prace są autorstwa Kingerego [4] i Hasselmana [5, 6, 7, 8].

Samo zjawisko szoku cieplnego okazało się tak złożone, że metodykę pomiaru odporności na szok cieplny (temperatura krytyczna) ASTM opracowano dopiero na przełomie XX i XXI w. (ASTM C 1525 – 2004 r. ostatnia wersja) [9]; istnieje też Polska Norma (Europejska) [10].

* Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

** Dr, inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

*** Opracowanie powstało przy realizacji projektu INICJATYWA TECHNOLOGICZNA nr KB/60/12973/II=B/U/08 pt. „Opracowanie technologii wytwarzania wysokotemperaturowego materiału odpornego na szoki termiczne do 1000°C”.

Złożoność zjawiska spowodowała pewne zamieszanie w sformułowaniach matematyczno-fizycznych. Nieliczne polskie opracowania tego tematu również zawierają pewne niekonsekwencje.

Celem niniejszej pracy jest możliwie pełne uporządkowanie opisu i teorii szoku cieplnego.

2. Zjawiska zachodzące podczas szoku cieplnego

Gdy gwałtownie zmienia się o ΔT temperatura otoczenia ceramiki, mówimy, że została ona poddana szokowi cieplnemu. Jako przykłady mogą służyć: zawór ceramiczny łazienkowy (niewielki szok cieplny ΔT ok. 80 C°), nośnik katalizatora samochodowego (średni szok cieplny ΔT $500\text{--}600\text{ C}^\circ$), wykładzina w stanowisku ciągłego odlewania stali (duży szok cieplny ΔT 1400 C°), krawędzie natarcia w kosmicznych wahadłowcach (ekstremalny szok cieplny ΔT ponad 2000 C°) i inne.

Badanie odporności na szoki cieplne jest więc ważnym działem inżynierii materiałowej.

Szok cieplny próbki (lub wyrobu) jest jednoznacznie określony, gdy:

- znany jest kierunek szoku: ogrzewanie czy chłodzenie,
- znana jest różnica temperatur próbki (lub wyrobu) przed szokiem i temperatura medium wywołującego szok,
- znane są media chłodzące lub ogrzewające próbkę (lub wyrób),
- znany jest sposób działania mediów (obieg wymuszony, obieg grawitacyjny).

Możemy wyróżnić dwa rodzaje zjawisk zachodzących podczas szoku cieplnego:

- zjawiska na powierzchni próbki – decydują o ilości i czasie wnikania ciepła od próbki, a tym samym o rozkładzie temperatury w próbce w czasie i w objętości;
- zjawiska wewnątrz próbki (lub wyrobu) – w wyniku wnikania ciepła powstaje w próbce gradient temperatury wywołujący naprężenia termiczne.

W pierwszym przypadku parametrem decydującym o przepływie ciepła z próbki do medium (lub na odwrót) jest współczynnik wnikania ciepła k' , którego wymiar przedstawiają zależności:

$$k' \propto \left[\frac{W}{m^2 C^\circ} \right] \propto \left[\frac{J}{m^2 C^\circ s} \right] \propto \left[\frac{N}{m^2 C^\circ s} \right] \quad (2.1)$$

gdzie:

W – wat,

m – metr,

C° – stopień Celsjusza,

J – dżul,

s – sekunda,

N – niuton.

Parametr ten pokazuje, ile ciepła wnika od lub do próbki przez powierzchnię 1 m^2 w czasie 1 sekundy, gdy różnica temperatur między próbką a medium wynosi 1 C° .

Wielkość k' jest według autorów chyba najważniejszym parametrem przy projektowaniu wymienników ciepła [11] i zależy ona od:

- temperatury próbki i medium; w czasie szoku cieplnego zmieniają się obydwie;
- procesu wrzenia zachodzącego na granicy faz, jest kilka rodzajów wrzenia; w trakcie szoku zachodzą co najmniej dwa – pęcherzykowe i zwykłe;
- przepływu wody chłodzącej, grawitacyjnego czy wymuszonego;
- stanu powierzchni próbki – dla wypolerowanej powierzchni k' jest większe.

Oszacowanie wielkości k' jest więc trudne. Według Hoblera [11] k' może przybierać wartości od $100 \text{ W/m}^2\text{C}^\circ$ przy przepływie grawitacyjnym powietrza przy ogrzanej ścianie do ok. $12000 \text{ W/m}^2\text{C}^\circ$ przy różnych rodzajach wrzenia.

O globalnym przepływie ciepła decyduje funkcja bezwymiarowej liczby Biota $f(\beta)$. $\beta = (r \cdot k')/k$, gdzie r oznacza wymiar charakterystyczny: dla kuli i walca – promień, dla płyty połowa grubości, a według ASTM [9] objętość próbki podzielona przez powierzchnię, k współczynnik przewodzenia ciepła. Funkcja ta zależy od kształtu próbki, rodzaju czynnika oraz dynamiki opływania próbki przez czynnik.

W drugim przypadku szok cieplny wywołuje w próbce (lub w wyrobie) naprężenia cieplne. Pampuch [12] wyróżnia dwa rodzaje naprężeń cieplnych:

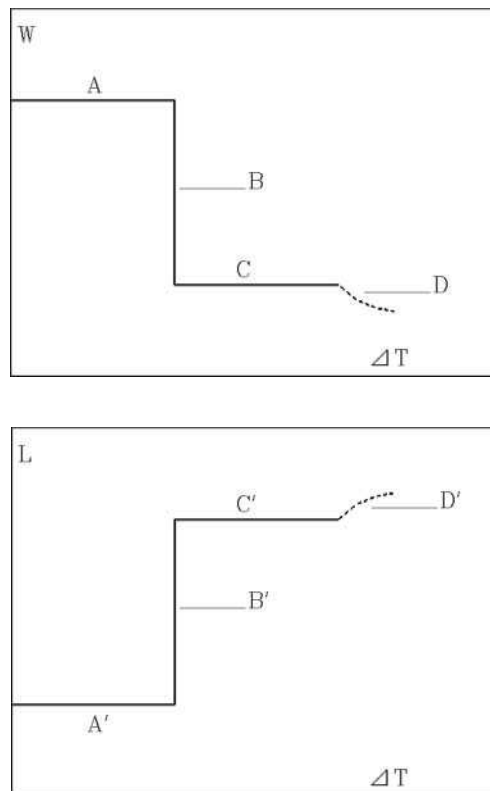
„W przypadku polikryształów złożonych z ziaren rozszerzających się anizotropowo, tj. ziaren o strukturze krystalicznej innej niż regularna, a także materiałów wielofazowych, kierunki rozszerzalności poszczególnych ziaren nie są z sobą zgodne. Pociąga to za sobą powstanie w polikryształach dużych naprężeń, które określa się jako naprężenia cieplne pierwszego rodzaju” [12]. Kingery [4] nazywa je naprężeniami mozaikowymi lub wymiennie mikronaprężeniami (odpowiednio: *tasselated stress* i *microstresses*). Termin *tasselated stress* pochodzi od F. Laszlo [13].

„Obok [...] naprężeń pierwszego rodzaju występują także naprężenia cieplne drugiego rodzaju, których [...] przyczyną jest nierównomierny rozkład temperatury w materiale” [12]. Naprężenia cieplne wywołane gradientem temperatury (zależne od kształtu próbki lub wyrobu) dla różnych prostych brył (kula, walec, płyta) podają prace Kingerego [4] oraz Ganguly i in. [14]. Tabelę z pracy [4] przedrukowuje Pampuch [12]. Wzory na naprężenie, dla nieskończonego pręta, wywołane wzdłużnym i poprzecznym gradientem temperatury zawiera np. praca [15]. Naprężenia te relaksują się tym szybciej, im większy jest współczynnik przewodzenia ciepła k .

Szok cieplny może spowodować zniszczenie lub osłabienie próbki na dwa sposoby:

- 1) naprężenia przekraczają wytrzymałość materiału, i w temperaturze krytycznej następuje znaczne obniżenie wytrzymałości mechanicznej;
- 2) naprężenia cieplne powodują stopniowy wzrost długości pęknięć Griffitha aż do wartości krytycznej powodującej zniszczenie (dekohezję).

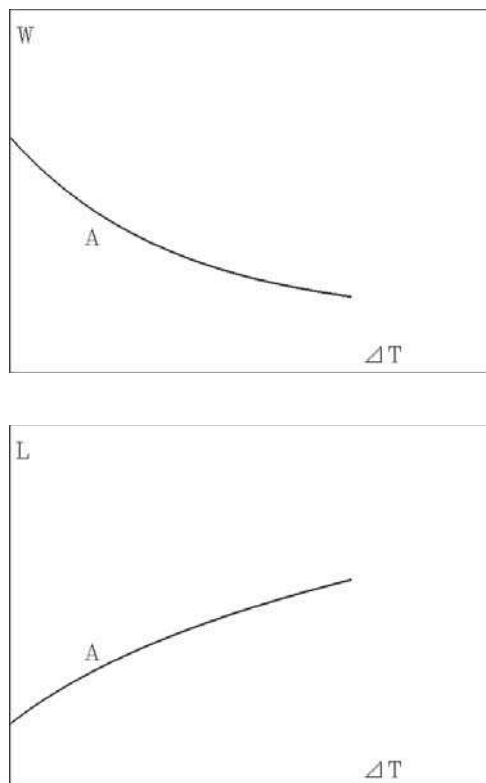
Na rycinie 1 przedstawiono zachowanie się próbki w pierwszym przypadku, zaś na rycinie 2 w przypadku drugim. Najczęściej zniszczenie (lub osłabienie) jest mieszanym skutkiem działania obu tych przyczyn.



- A i A' – stała wytrzymałość i długość pęknięć,
 B i B' – w temperaturze krytycznej następuje gwałtowny spadek wytrzymałości i wzrost długości pęknięć,
 C i C' – stała wytrzymałość i długość pęknięć (pęknięcia podkrytyczne),
 D i D' – stopniowy spadek wytrzymałości i wzrost długości pęknięć.

Ryc. 1. Schematyczna relacja pomiędzy wytrzymałością na zginanie W i długością pęknięć L a temperaturą szoku cieplnego ΔT wg Hasselmana [16]

Takie zachowanie, jak na rycinie 1 jest charakterystyczne dla litych tworzyw, np. korund, azotek krzemu, nieporowaty węgiel krzemu.



Ryc. 2. Schematyczna relacja pomiędzy wytrzymałością W i długością pęknięć L a temperaturą szoku cieplnego ΔT , gdy o osłabieniu próbki decyduje rozwój pęknięć

Zachowanie takie, jak na rycinie 2 charakterystyczne jest dla tworzyw o niewielkiej (do 5%) porowatości, np. tworzyw ogniotrwałych, jak mullit, kordieryt i inne.

Tomaszewski [17] badał fazę międzyziarnową tworzywa korundowego (99% Al_2O_3). Gdy faza międzyziarnowa była krystaliczna, zachowanie tworzywa przebiegało według schematu przedstawionego na rycinie 1. Gdy faza międzyziarnowa była bezpostaciowa, tworzywo zachowywało się tak, jak to przedstawia rycina 2.

3. Teorie odporności na szok cieplny

3.1. Wprowadzenie

Definicja jakościowa szoku cieplnego jest dość prosta, lecz trudna do zdefiniowania ilościowego. Istnieją dwa rodzaje odporności na szok cieplny:

- różnica temperatur szoku, jaką wytrzyma materiał bez utraty swych właściwości,
- liczba szoków o danej różnicy temperatur, jaką wytrzyma materiał bez utraty swych właściwości.

Niestety współczesne teorie odporności na szok cieplny nie dają dobrej odpowiedzi na powyższe pytania. Na pytanie pierwsze teoria raczej tłumaczy mechanizmy niż służy do obliczeń. Pytaniem drugim teoria nie zajmuje się wcale.

Poszukuje się wyrażeń złożonych ze stałych materiałowych dodatnio skorelowanych z odpornością na szoki cieplne. Wyrażenia te noszą nazwę: współczynników odporności na szok cieplny. (Dodatnio skorelowany oznacza, że im współczynnik większy, tym większa jest odporność na szoki cieplne).

Mechanika ciała stałego wyróżnia (między innymi) dwa modele: ciało termosprężyste i ciało termosprężysto-kruche (ceramika). Modele te opisują powstałe podczas szoku cieplnego naprężenia w zasadniczo różny sposób.

W ciele termosprężystym gradient temperatury wywołuje naprężenia cieplne, a ciało pozostaje spójne. Gdy szok spowoduje, że naprężenia cieplne będą większe niż wytrzymałość, ciało ulegnie zniszczeniu lub znacznemu osłabieniu. Należy zaznaczyć, że pojęcie wytrzymałości (w inżynierskim rozumieniu) nie jest pojęciem wynikającym z modelu. Jest granicą stosowania modelu, która wyznaczona jest przez doświadczenie. Model zakłada całkowitą izotropowość oraz wprowadza współczynniki oporności na szok cieplny R (z różnymi indeksami), zależne od stałych materiałowych. Współczynnik odporności na szok cieplny R ma liczne modyfikacje.

W ciele termosprężysto-krucho gradient temperatury wywołuje klasyczne naprężenia cieplne, a one mogą spowodować rozwój pęknięć, charakterystycznych dla ciała kruchego (o wadach – pęknięciach i warunkach rozwoju pęknięć, stanowi znana teoria Griffitha – Irvinga – Orowana nazywana niekiedy teorią energetyczną od wprowadzonego pojęcia „współczynnik uwalniania energii”). Należy zaznaczyć, że w tym modelu wytrzymałość jest wyznaczana przez inne parametry modelu. Model wprowadza (najczęściej stosowany) współczynnik oporności na szok cieplny R'''' zależny od stałych materiałowych (wymieniony w części informacyjnej ASTM C 1525-04).

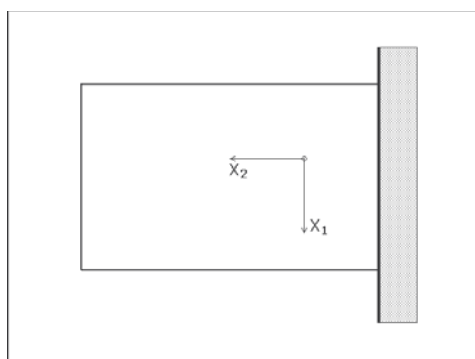
Niniejsza praca przedstawia w jaki sposób powstają w tych modelach współczynniki odporności na szok cieplny i jak są one modyfikowane.

Przy wyprowadzaniu wyrażeń określających współczynniki odporności na szok cieplny posłużono się dwoma różnymi przykładami konkretnych postaci brył. Ze względu na prostotę wyводу dla modelu ciała sprężystego wzięto pod uwagę przykład cienkiej płyty. Dla modelu ciała sprężysto-krucho jako przykładu użyto bryły trójwymiarowej („gruba płyta”) ze względu na znakomity opis w pracy Hasselmana [16]. Przykład cienkiej płyty sprężysto-kruchoj przedstawia Librant, lecz bez funkcji liczby Poissona.

3.2. Model ciała termosprężystego

Założeniem modelu ciała termosprężystego jest uogólnione twierdzenie Hooke'a z liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Model ten podaje wzór określający naprężenia wywołane szokiem cieplnym.

Na rycinie 3 przedstawiono modelowy układ. Jest to cienka płyta z jednorodnego materiału, która może rozciągać się w kierunku X_2 , a nie może w kierunku X_1 . Kierunek X_3 prostopadły do płaszczyzny ryciny to pomijalna w obliczeniach grubość płyty.



Ryc. 3. Model cienkiej płyty

Gdy płyta zostanie poddana szokowi cieplnemu o różnicy temperatur ΔT , to zmieni swoje wymiary o Δl (jest to przyrost na jednostkę długości) w kierunku X_2 , a nie zmieni w kierunku X_1 :

$$\Delta l = \alpha \Delta T \quad (3.2.1)$$

gdzie:

α to średni współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Wówczas zgodnie z prawem Hooke'a wystąpią w niej naprężenia w kierunku X_1 :

$$\sigma_1 = E \varepsilon_1 \quad (3.2.2)$$

gdzie:

ε_1 to odkształcenie z uogólnionego prawa Hooke'a.

Aby powiązać odkształcenie ε_1 i Δl z geometrią układu modelowego (np. płyta, pręt itp.), wprowadza się „poprawkę” związaną z liczbą Poissona ν , która dla płyty wynosi:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta l}{1 - \nu} \quad (3.2.3)$$

Stąd mamy podstawowy wzór opisujący naprężenia cieplne:

$$\sigma = \frac{\alpha E \Delta T}{1 - \nu} \quad (3.2.4)$$

gdzie:

$\Delta T = (T_1 - T_2)$ to różnica temperatur szoku cieplnego,

E – moduł Younga,

α – średni współczynnik rozszerzalności cieplnej (współczynnik ten zależy od temperatury),

ν – liczba Poissona.

Gdy próbka jest chłodzona, wówczas szok cieplny jest ujemny i na powierzchni próbki występują naprężenia rozciągające. Gdy szok jest dodatni, naprężenia są ściskające. Podczas chłodzenia próbki jej powierzchnia powinna się skurczyć, lecz środek próbki ten skurcz powstrzymuje, stąd na powierzchni próbki występują naprężenia rozciągające.

Wzór (3.2.4) pozwala oszacować wielkość naprężeń powstających w szoku cieplnym ΔT . Gdy chcemy znać jak wielki szok cieplny wytrzyma materiał przekształcamy wzór (3.2.4) do następującej postaci (po prawej jego stronie są stałe materiałowe):

$$\Delta T = \frac{\sigma(1 - \nu)}{E\alpha} \quad (3.2.5)$$

Gdy próbka jest chłodzona, to naprężenie σ winno być wytrzymałością na rozciąganie (wytrzymałość na rozciąganie jest bliska wytrzymałości na zginanie, dlatego zazwyczaj wstawiamy wytrzymałość na zginanie); gdy próbka jest ogrzewana naprężenie winno być wytrzymałością na ściskanie. Jak widać, próbka znosi większy szok cieplny przy ogrzewaniu, bowiem wytrzymałość na ściskanie dla tworzyw ceramicznych jest kilka razy większa niż na zginanie.

Wzór (3.2.5) przedstawiony następująco określa współczynnik odporności na szok cieplny:

$$R = \Delta T = \frac{\sigma(1 - \nu)}{E\alpha} \quad (3.2.6)$$

gdzie:

R – nazywany jest współczynnikiem (parametrem) odporności na szok cieplny (ang. *thermal shock parameter*). Im większe R , tym materiał jest odporniejszy na szoki cieplne.

Możemy założyć, że R jest w przybliżeniu równe krytycznej temperaturze szoku, powyżej której badany materiał po szoku gwałtownie traci wytrzymałość [16, 18] lub inne właściwości. Dla tworzywa korundowego, ΔT wyznaczone doświadczalnie jest w przybliżeniu równe 200–300°C. W tabeli 1 pokazano właściwości trzech tworzyw korundowych i obliczone wartości R .

Tabela 1

Porównanie wielkości R i R'''' dla trzech tworzyw korundowych

Wielkość	Oznaczenie	Jednostka	Kyocera A-459	Kyocera A-479	Sumitomo AES 11C
Zawartość Al_2O_3	-	%	90	99	99
Wytrzymałość na zginanie	σ	MPa	284	304	371
Moduł Younga	E	GPa	255	343	382
Liczba Poissona	ν	-	0,30	0,25	0,24
Współczynnik rozszerzalności linowej	α	$1/^\circ K$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Praca pęknięcia	γ	J/m^2	25*	25*	25*
R		$^\circ K$	111	92	92
$R'''' \cdot 10^3$		m	0,08	0,09	0,07

* wielkość oszacowana, bardzo silnie zależy od wielkości badanej próbki.
 R'''' jest współczynnikiem odporności termicznej w modelu ciała termosprężysto-krucho.
 (patrz rozdział 3.3).

Wartości R dla obydwu tworzyw o zawartości 99% Al_2O_3 są identyczne, lecz różnią się znacznie od wartości doświadczalnej. Zaskoczeniem jest, że „teoretycznie” odporniejsza na szok cieplny jest ceramika „gorsza” o mniejszej zawartości Al_2O_3 .

Wzór (3.2.6) był wielokrotnie modyfikowany, by zyskać lepszą zgodność z doświadczeniem:

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E \cdot \alpha} \Psi \quad (3.2.7)$$

gdzie:

Ψ to funkcja stałych materiałowych lub stałych procesowych (β liczba Biota).

Modyfikacja 1 [18, 19, 20, 21, 22, 23]

$$R = \Delta T = \frac{\sigma(1-\nu)}{E \cdot \alpha} \cdot \frac{1}{f(\beta)} \quad (3.2.8)$$

gdzie:

$f(\beta)$ to funkcja liczby Biota (patrz pkt 2).

Gdy przekształcimy wzór (3.2.8) do postaci (3.2.9), to modyfikacja ta pokaże, jakie naprężenia występują w materiale podczas szoku cieplnego ΔT :

$$\sigma = \frac{\Delta T \cdot \alpha \cdot E}{1-\nu} f(\beta) \quad (3.2.9)$$

Ta modyfikacja jest „najbardziej” fizyczna, wadą jej jest trudność w wyznaczeniu k' w liczbie Biota, oraz funkcji $f(\beta)$. Dość łatwo jest tak dobrać $f(\beta)$, aby uzyskać zgodność z doświadczeniem. Pokazuje to poniższy przykład.

PRZYKŁAD:

Oszacujmy liczby Biota dla typowych próbek laboratoryjnych stosowanych podczas badania szoku cieplnego. Próbki te to: belka 5 x 5 x 50 mm i wałek φ 5 mm i długości 50 mm. Obliczony wg ASTM (objętość/powierzchnia) wymiar charakterystyczny r dla obydwu próbek wynosi 1,19 mm. Połowa średnicy wałka i połowa boku kwadratu wynoszą 2,5 mm. Do obliczeń przyjęto arbitralnie $r = 2,5$ mm. Współczynnik przewodzenia ciepła dla ceramiki korundowej wynosi 30–9 W/mC° w temperaturach odpowiednio 20 i 600 C° [30]. Współczynnik wnikania ciepła k' zależy od czynnika chłodzącego. Dla chłodzenia silnym nadmuchem powietrza wartość k' można oszacować na 200 W/m²C° [11], wartość ta z temperaturą zmienia się nieznacznie. Znacznie trudniej oszacować k' dla chłodzenia wodą. Przy wrzuceniu próbki o temperaturze wyższej od 100 C° do kąpieli chłodzącej, woda przez chwilę wrze na powierzchni próbki. Parametr k' wynosi wtedy ok. 12 000 W/m²C°, w temperaturze pokojowe k' wynosi ok. 1000 W/m²C° [11]. Dla podanych warunków liczby Biota wynoszą:

chłodzenie powietrzem:

$$\beta_{pocz} = \frac{0,0025 \cdot 200}{9} = 0,055$$

$$\beta_{końc} = \frac{0,0025 \cdot 200}{30} = 0,016$$

chłodzenie wodą:

$$\beta_{pocz} = \frac{0,0025 \cdot 12000}{9} = 3,33$$

$$\beta_{końc} = \frac{0,0025 \cdot 1000}{30} = 0,083$$

Kingery [31] podaje, że podczas hartowania k' zmienia się od 4200 do 42 000 W/m²C°. Zdaniem autorów wielkości te są zawyżone (zwłaszcza ta ostatnia). O zmianach w próbce podczas szoku cieplnego decydują pierwsze milisekundy (chłodzenie wodą). Gdy do obliczenia temperatury krytycznej weźmiemy wartość $\beta_{pocz} = 3,33$; użyjemy wzoru (3.2.8) w postaci:

$$\Delta T_C = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \cdot \frac{1}{f(\beta)} \quad (3.2.10)$$

oraz przyjmując za Mansonem [32] półempiryczną zależność dla $0 < \beta < 5$:

$$\frac{1}{f(\beta)} = 1,5 + \frac{3,25}{\beta} \quad (3.2.11)$$

i biorąc wartość pierwszego ułamka prawej strony (3.2.10), wynosi ona 111 (patrz tab. 1), to otrzymamy wartość temperatury krytycznej równą 275°C dość bliską rzeczywistości (nieco zawyżoną). Trzeba jednak zauważyć, że wiele wielkości obrano arbitralnie.

Liczby Biota obliczone dla próbek laboratoryjnych są bardzo małe w porównaniu z wartością $\beta = 20$ podaną w przykładzie Kingerego [31] dotyczącą hartowania szkła.

Modyfikacja 2 [25, 26, 27]

$$R = \frac{\sigma(1 - \nu)}{E\alpha} \cdot k \quad (3.2.12)$$

gdzie:

k to współczynnik przewodzenia ciepła.

Modyfikacja 3 [24]

$$R = \frac{\sigma(1 - \nu)}{E\alpha} \cdot k \quad (3.2.13)$$

gdzie:

D to dyfuzyjność cieplna,

$D = k/\rho c$, ρ [g/cm^3] – gęstość,

c [$\text{J}/\text{gC}^{\circ}$] – ciepło właściwe.

Modyfikacja 2 powstała z intuicji fizycznej mówiącej, że w tworzywie o większym k po szoku cieplnym szybciej zanika gradient temperatury. Takie tworzywo jest bardziej odporne na szoki cieplne. Podobne uzasadnienie ma modyfikacja 3, gdzie rolę k pełni dyfuzyjność cieplna.

Modyfikacje 2 i 3 według wzorów (3.2.12) i (3.2.13) zmieniają wymiar prawej strony wzoru (3.2.8), przez co nie reprezentują one temperatury. Tych modyfikacji można używać tylko porównawczo. Modyfikacje te oznaczane są przez R z różnymi indeksami.

Wzór (3.2.9) pozwala oszacować rzeczywiste natężenia wywołane szokiem cieplnym dla prostych kształtów, np. nieskończona płyta, walec, kula itp.

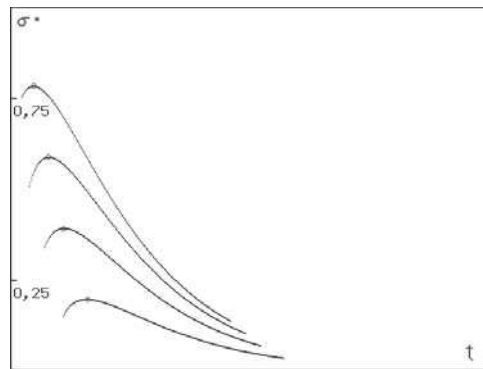
Kingery [31] stwierdza: „Jeżeli powierzchnia jest ochładzana strumieniem powietrza lub zanurzeniem próbki w nowe środowisko i zmienia się temperatura powierzchni, jak i średnia temperatura próbki, to przeprowadzenie analitycznych obliczeń jest bardzo trudne. Wyniki zależą od wielkości współczynnika wnikania ciepła na powierzchni k' (uwzględniającego również różnicę pomiędzy powierzchnią a środowiskiem), współczynnika przewodzenia ciepła k i rozmia-

rów próbki (chodzi o rozmiar charakterystyczny r – przyp. tł.). Proces ten charakteryzuje liczba Biota $\beta = (r \cdot k')/k$. Obliczenia można uprościć, jeżeli posłużymy się bezwymiarowym naprężeniem σ^* , równym stosunkowi rzeczywistego naprężenia (na powierzchni płyty – przyp. tł.) do naprężenia wywołanego nieskończonym szybkim ochłodzeniem powierzchni (od temperatury T_0 do T'). Jeżeli dla płyty rzeczywiste obserwowane naprężenie wynosi σ^* , to mamy:

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{E\alpha(T_0 - T') / (1 - \nu)} \quad (3.2.14)$$

To bezwymiarowe naprężenie zmienia się z czasem, tak jak to pokazano na rysunku 18.4" (w niniejszej publikacji to ryc. 4).

Odpowiedni rysunek dla walca kołowego podano w pracy [29].



Maksima na krzywych oznaczono punktami. Krzywe licząc od najniższej odpowiadają następującym liczbom Biota: 0,7 – 2,0 – 5,0 – 10,0. Skala czasu jest nieoznaczona.

Ryc. 4. Schematyczna wg [4, 31] funkcja zależności bezwymiarowego naprężenia σ od bezwymiarowego czasu t^* dla płyty ($t^* = tD/r^2$, t czas rzeczywisty, D dyfuzyjność cieplna, r wymiar charakterystyczny)

Dla $\beta = \infty$, naprężenie bezwymiarowe $\sigma_{\max}^* = 1$ i naprężenie rzeczywiste podaje wzór (3.2.4). Zachodzi to dla $t = 0$. Dla $\beta < \infty$ maksymalne naprężenie pojawia się po pewnym czasie.

Na rycinie 4 widać, że $\sigma^* < 1$, po podstawieniu wybranej wartości do wzoru (3.2.12) otrzymujemy większą wartość ΔT , bliższą rzeczywistości.

Dla oszacowania naprężeń w próbce, ważne jest tylko naprężenie maksymalne, próbowano więc znaleźć zależność:

$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} = \frac{1}{f(\beta)} \quad (3.2.15)$$

Jest to równanie linii łączącej maksima z ryciny 4.

Jak podaje Kingery [4]: „dla względnie małych wartości β (ma to duże znaczenie w opisie chłodzenia gazem i stygnięcia przez promieniowanie) sugerowane są następujące relacje dla oceny naprężeń na powierzchni

$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \cong \frac{4}{\beta} \quad \text{Brashaw [33]} \quad (3.2.16)$$

$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \cong 1 + \frac{4}{\beta} \quad \text{Buessem [34]} \quad (3.2.17)$$

$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \cong \frac{3}{\beta} \quad \text{Cheng [35]} \quad (3.2.18)$$

$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \cong \frac{3,25}{\beta} \quad \text{Manson [32]} \quad (3.2.19)$$

Ostatni wzór jest uproszczeniem wzoru (3.2.11) dla $\beta < 1$. Naprężenie bezwymiarowe omawiane jest też w pracach [25, 28, 29, 30].

3.3. Model ciała termosprężysto-kruchego

Tak jak uogólnione prawo Hooke'a jest podstawowym równaniem dla modelu ciała sprężystego, tak dla ciała sprężysto-kruchego podstawowymi są równania (3.3.1, 3.3.2 i 3.3.3). Wynikają one z modelu ciała sprężystego, które posiada „wady”. Wadami są mikropekania, osłabienia międzyziarnowe i tym podobne. Twórcami tego modelu byli: Griffith, Irving i Orowan.

$$\sigma_c = \frac{1}{Y} \left(\frac{2\gamma E}{l} \right)^{1/2} \quad (3.3.1)$$

$$K_{lc} = Y \sigma_c \sqrt{l} \quad (3.3.2)$$

$$K_{lc}^2 = 2\gamma E \quad (3.3.3)$$

gdzie:

σ_c – oznacza naprężenie krytyczne,

γ – praca pęknięcia,

E – moduł Younga,

Y – bezwymiarowy czynnik geometryczny zależny od kształtu wady,

l – długość wady,

K_{lc} – krytyczny współczynnik intensywności naprężeń.

Równania te nie są niezależne, gdy ze wzoru (3.3.2) obliczymy naprężenie krytyczne σ_c i wstawimy do wzoru (3.3.1) otrzymamy wzór (3.3.3). Równania te opisują stan statyczny. Nie mówią nic o warunkach rozwoju pęknięć.

W modelu tym czynnikiem decydującym o zniszczeniu ciała termosprężysto-kruche (ceramiki) jest rozwój pęknięć wywołany naprężeniami cieplnymi. Przyjmuje się, że naprężenia cieplne są zgodne z modelem ciała termosprężystego (patrz rozdz. 3.2).

Zgodnie z hipotezą Griffitha warunkiem propagacji pęknięć jest nierówność:

$$\frac{\partial W}{\partial l} \leq 0 \quad (3.3.4)$$

gdzie:

W – to całkowita energia ciała (energia pochodząca z istniejących naprężeń mechanicznych i termicznych),
 l – długość pęknięcia.

Warunek ten można wyrazić też następująco: podczas rozwierania się szczeliny (rozwój pęknięcia) energia ciała nie wzrasta. Propagacja pęknięcia zaczyna się, gdy:

$$\frac{\partial W}{\partial l} = 0 \quad (3.3.5)$$

Energia ciała W_l z wadami o długości l , podanego szokowi cieplnemu ΔT zależy od jego postaci (ciało musi być jakąś konkretną trójwymiarową bryłą, np. grubą płytą, prętem, kulą itp.) i dla bryły trójwymiarowej wyraża się zależnością [16]:

$$W_l = \frac{3(\alpha\Delta T)^2 E_0}{2(1-2\nu)} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{9(1-2\nu)} \right]^{-1} + 2\pi N l^2 \gamma \quad (3.3.6)$$

gdzie:

ν – liczba Poissona,
 E_0 – moduł Younga materiału bez wad ($N = 0$),
 γ – praca pęknięcia,
 l_0 – początkowa długość pęknięcia,
 N – liczba wad (pęknięć) na jednostkę objętości.

Z wzorów (3.3.5) i (3.3.6) po przekształceniach otrzymujemy:

$$\Delta T = \left[\frac{\pi\gamma(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl^3}{9(1-2\nu)} \right] \left(\frac{1}{l} \right)^{-1/2} \quad (3.3.7)$$

Dla małych l wyrażenie w drugim kwadratowym nawiasie jest bliskie jedności, i mamy:

$$\Delta T = \left[\frac{\pi\gamma(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha^2(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{l} \right)^{-1/2} \quad (3.3.8)$$

Pomijając ν i opuszczając l stwierdzamy, że wartość ΔT jest proporcjonalna do:

$$\Delta T = \sqrt{\frac{\gamma}{E\alpha^2}} = R_{ST} [^\circ C m^{1/2}] \quad (3.3.9)$$

Wartość R_{ST} może być uważana za współczynnik odporności na szoki cieplne, zależy bowiem tylko od stałych materiałowych. Wadą tego współczynnika jest nieuwzględnienie wielkości l , a wpływa ona dość istotnie na wartość R_{ST} . Odporność na szoki jest oczywiście większa, gdy wady są małe lub jest ich mało (małe N).

Jak podaje Librant, wyrażenie R_{ST} jest to „współczynnik odpornościowy charakteryzujący stabilność mikropełnięć w polu naprężeń cieplnych – ich stabilność na propagację”. Ta interpretacja stanie się bardziej widoczna po przekształceniu wzoru (3.3.9). Licznik i mianownik ułamka pod pierwiastkiem mnożymy przez E i podstawiamy w liczniku wyrażenie z wzoru (3.3.3). Wtedy mamy:

$$R_{ST} = \frac{K_{lc}}{E\alpha} [^\circ C m^{1/2}] \quad (3.3.10)$$

Widzimy tu pełną analogię ze wzorem (3.2.5), tam w liczniku występuje wytrzymałość na rozerwanie, tu odporność na kruche pęknięcie.

Podczas propagacji pęknięć od stanu początkowego o długości pęknięcia l_0 , do stanu stabilności (końcowego), gdzie długość pęknięcia wynosi l_k , całkowita energia ciała nie wzrasta:

$$W_{L_0} - W_{l_f} \quad (3.3.11)$$

mamy więc zależność:

$$\frac{3(\alpha\Delta T)^2 E_0}{2(1-2\nu)} \left\{ \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl_0^3}{9(1-2\nu)} \right]^{-1} - \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)Nl_k^3}{9(1-2\nu)} \right]^{-1} \right\} = 2\pi N\gamma(l_k^2 - l_0^2) \quad (3.3.12)$$

Można udowodnić, że dla $l_k > l_0$ wartość w nawiasie klamrowym wynosi 1. Obliczając z wzoru (3.3.8) wartość $(\Delta T\alpha)^2$, wstawiając ją do wzoru (3.3.12) i przyjmując, że: $l_k^2 - l_0^2 = l_k^2$ otrzymujemy ważną zależność:

$$l_k = \left[\frac{3(1-2\nu)}{8(1-\nu^2)Nl_0} \right]^{1/2} \quad (3.3.13)$$

Pokazuje ona, że równowagowa (końcowa) długość pęknięcia zależy od materiału tylko w funkcji liczby Poissona ν . Liczba ta dla większości tworzyw ceramicznych wynosi 0,2–0,3. Można więc powiedzieć, że końcowa długość wady jest określona jedynie przez liczbę wad N i ich długość początkową.

Gdy przyjmiemy, że wzór (3.3.1) opisuje jakiś stan początkowy z długością wady l_0 , to po wstawieniu do wzoru (3.3.12) wartości l_0 , otrzymujemy wyrażenie na końcową długość wady:

$$l_k = \sqrt{C \frac{1}{N} \frac{\sigma^2}{\gamma E}} \quad (3.3.14)$$

gdzie:

C – jest stałą.

Oczywiście chcemy, by długość końcowa wady była jak najmniejsza, więc odwrotność ułamka – pod pierwiastkiem prawej strony wzoru (3.3.14) – powinna być jak największa. Stąd mamy nowy współczynnik odporności na szoki cieplne.

$$R'''' = \frac{\gamma E}{\sigma^2} [m] \quad (3.3.15)$$

Wymiar $[m]$ można interpretować jako wielkość „bezpiecznej długości wad”.

Współczynniki R_{ST} i R'''' reprezentują różne cechy materiału odpowiedzialne za odporność na szoki cieplne.

Współczynnik R'''' przedstawiany jest niekiedy następująco (korzysta się ze wzoru 3.3.3):

$$R'''' = \frac{K_{lc}^2}{\sigma^2} \quad (3.3.16)$$

Ocena czy R'''' lepiej wyrażać wzorem (3.3.15), czy wzorem (3.3.16) jest trudna. K_{lc} prawdopodobnie nie zależy od wielkości próbki (autorzy nie znają takich prac), natomiast γ zależy bardzo mocno dla prawie wszystkich ceramik. Jedyną ceramiką, dla której γ nie zależy od wielkości próbki to LUKALOKS (spiekany w wysokiej temperaturze przezroczysty tlenek glinu).

Tabela 2 podaje wartości R'''' dla kordierytu i mullitu.

T a b e l a 2

Porównanie współczynników odporności na szok cieplny dla mullitu i kordierytu

Parametr	Jednostka	Mullit Kyocera		Kordieryt ISiC
		K-690	K-693	
Gęstość	g/cm ³	2,0	2,2	1,5
Wytrzymałość na zginanie σ	MPa	59	44	30**
Moduł Younga E	GPa	60**	50**	35**
Liczba Poissona	–	0,2	0,2	0,2**
Współczynnik rozszerzalności $\times 10^6$	1/°K	4,5	4,5	1,3
Współczynnik przewodzenia ciepła	W/(m*°K)	2,1	1,3	1,4
Praca pęknięcia γ	J/m ²	15**	15**	13**
R	°K	175	156	527
R''''	m	0,26	0,39	0,51

** – Wartości oszacowane.

Mullit i kordieryt mają doskonałą odporność na szoki cieplne.

4. Podsumowanie

W artykule omówiono zjawiska zachodzące podczas szoku cieplnego na powierzchni i wewnątrz próbki. Przedstawiono trudności w wyznaczaniu współczynnika wnikania ciepła oraz pokazano rozbieżności w ocenie jego wielkości. Możliwie ściśle pokazano w jaki sposób tworzone są współczynniki odporności na szok cieplny w obu modelach ciał: sprężystym i sprężysto-kruchym.

Dla modelu ciała sprężystego, parametrem odporności na szok cieplny R jest wyrażenie (dla przejrzystości opuszczono słabo zmienną dla różnych ceramik, funkcję liczby Poissona, patrz wzór 3.2.5):

$$R = \Delta T = \frac{\sigma}{E\alpha} \quad [C^0] \quad (4.1)$$

Wzór posiada dobrą interpretację fizyczną, ΔT możemy interpretować jako największą różnicę temperatur szoku cieplnego jaką znieśie ciało o wytrzymałości σ . Wielkości po prawej stronie wzoru (4.1) są mierzalnymi stałymi materiałowymi. Modelową wytrzymałość na rozciąganie zastępuje się wytrzymałością na zginanie. Liczne modyfikacje tego wyrażenia, zwłaszcza wprowadzenie bezwymiarowego naprężenia, pozwalają uzyskać przydatne w praktyce oszacowania naprężeń w prostych bryłach.

W modelu ciała sprężysto-kruchego pierwszy współczynnik odporności na szok termiczny (opisujący naprężenia wywołane zmianą temperatury) wyprowadza się w inny sposób niż w modelu ciała sprężystego. Oblicza się krytyczną różni-

cę, ale ponieważ jest ona dość skomplikowaną funkcją różnych wielkości przyjmuje się, że jest proporcjonalna do wyrażenia:

$$R_{ST} = \sqrt{\frac{\gamma}{E\alpha^2}} \quad [^{\circ}\text{C m}^{1/2}] \quad (4.2)$$

Współczynnik R_{ST} miałby wymiar temperatury, gdyby nie opuszczono w mianowniku wielkości l_0 , początkowej długości pęknięć. Wielkość ta jest w zasadzie niewyznaczalna doświadczalnie. Współczynnik ten należałoby stosować w postaci zaproponowanej przez autorów (patrz 3.3.10)

$$R_{ST} = \frac{K_{lc}}{E\alpha} \quad [^{\circ}\text{Cm}^{1/2}] \quad (4.3)$$

Jego sens jest wtedy bardziej oczywisty, widać wówczas analogię ze wzorem (4.1). W modelu ciała sprężysto-kruche współczynnik odporności na kruche pęknięcie (krytyczny współczynnik intensywności naprężeń) K_{lc} w przypadku czystych naprężeń termicznych odgrywa podobną rolę, jak wytrzymałość w modelu ciała sprężystego.

Drugi, w tym modelu, współczynnik odporności R'''' , uzasadnia się tym, by końcowa długość pęknięcia niepowodująca jeszcze katastrofalnego zniszczenia próbki była jak najmniejsza. Uzyskuje się wówczas wyrażenie:

$$R'''' = \frac{\gamma E}{\sigma^2} \quad [\text{m}] \quad (4.4)$$

lub równoważne mu:

$$R'''' = \frac{K_{lc}^2}{\sigma^2} \quad [\text{m}] \quad (4.5)$$

W konkluzji możemy stwierdzić, że teorie odporności na szoki cieplne bardziej służą wyjaśnieniom mechanizmów degradacji tworzyw niż obliczaniu rzeczywistych wartości naprężeń.

Literatura

- [1] T i m o s h e n k o S., G o o d i e r J.N., *Teoria sprężystości*, Arkady, Warszawa 1962 (przekład polski z angielskiego: T i m o s h e n k o S., G o o d i e r S.N., *Theory of Elasticity*, 2. ed., McGraw-Hill Book Co, New York 1951).
- [2] D u h a m e l J.M.C., *Memoir sur calcul des actions moleculaires developpers par les changement de temperature dans les corps solides*; *Memoir de l'institute de France*, V 440 (1838).
- [3] W i n k e l m a n n A., S c h o t t O.; *Ueber Thermische Widerstands-coefficient verschiedener Glasser in ihrer Abhangigkeit von der chemischen Zusammensetzung*, „Ann. Physic. Chem.” 1894, Vol. 51, s. 730.

- [4] Kingery W.D., *Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1955, Vol. 38, [1], s. 3–17.
- [5] Hasselman D.P.M., Shaffer P.T.B., *Factors Affecting Thermal Shock Resistance of Polyphase Ceramic Bodies*, Tech. Rept. WADD-TR-60-749. Part 2. Contract AF 33(616)-6806; February 1962, s. 155.
- [6] Hasselman D.P.M., *Thermal Shock by Radiation Heating*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1963, Vol. 46, [5], s. 229–234.
- [7] Hasselman D.P.M., Crandall W.B., *Thermal Shock Analysis of Spherical Shapes*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1963, Vol. 46, [9], s. 434–437.
- [8] Hasselman D.P.M., *Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as design Criteria for Thermal Shock*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1963, Vol. 46, [11], s. 535–540.
- [9] ASTM C 1525 - 04: Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics for by Water Quenching.
- [10] Polska Norma. PN-EN 820-3: Techniczna ceramika zaawansowana. Metody badania ceramiki monolitycznej. Właściwości termomechaniczne. Część 3: Oznaczanie odporności na szok termiczny w wyniku szybkiego chłodzenia wodą.
- [11] Hoibler T., *Ruch ciepła i wymienniki*, WNT, Warszawa 1979.
- [12] Pampuch R., *Zarys nauki o materiałach. Materiały ceramiczne*, PWN, Warszawa 1977.
- [13] Laszlo F., *Tessellated Stresses*; „J. Iron Steel Inst.” (London) 1943, 148, [1], s. 173–199.
- [14] Ganguly B.K., McKinney K.R., Hasselman D.F.H.; *Thermal – Stress Analysis of plate with Temperature – Dependent Thermal Conductivity*, „J. Am. Ceram. Soc.” (Discussions and Notes) 1975, Vol. 58, [9/10], s. 455–456.
- [15] Jin Z.H., Luo W.J., *Thermal shock residual strength of functionally gradient ceramics*, „May. Sci. Engineering” 2006, A 435–436, s. 71–77.
- [16] Hasselman D.P.M., *Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1969, Vol. 52, s. 600.
- [17] Tomaszewski H., *Wpływ postaci fazy międzyziarnowej na własności termomechaniczne tworzywa korundowego*, „Inżynieria Materiałowa” 1978, Vol. 8, s. 25.
- [18] Hasselman D.P.M., *Strength Behavior of Polycrystalline Alumina Subjected to Thermal Shock*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1970, Vol. 53, No. 9, s. 490–495.
- [19] Lanin A.G., Tkachev A.L., *Numerical method of thermal shock resistance estimation by quenching of samples in water*, „J. of Mat. Sci.” 2000, Vol. 35, s. 2353–2359.
- [20] Hugot F., Glandus J.C., *Thermal shock of alumina by compressed air cooling*, „J. Europ. Ceram Soc.” 2007, Vol. 27, s. 1919–1925.
- [21] Absi J., Glandus J.C., *Improved method for severe thermal shock testing of ceramics by water quenching*, „J. Euro. Ceram. Soc.” 2004, Vol. 24, s. 2835–2838.
- [22] Maensiri S., Roberts S.G., *Thermal Shock Resistance of Sintered Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites Evaluated by Indentation Techniques*, „J. Am. Ceram. Soc.” 2002, Vol. 85, [8], s. 1971–1978.
- [23] Collin M., Rowcliffe D., *Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials*, „Acta Materialia” 2000, Vol. 48, s. 1655–1665.
- [24] Zhou Z., Ding P., Tan S., Lan J., *A new Thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation*, „Nat. Sci and Engin.” A 2005, Vol. 405, s. 272–276.
- [25] Aksel C., Warren P.D., *Thermal shock parameters [R , R'' and R'''] of magnesia-silicium composites*, „J. Europ. Ceram. Soc.” 2003, Vol. 23, s. 301–308.
- [26] Nieto M.I., Martinez R., Mazarolles L., Baudin C., *Improvement in the thermal shock resistance of alumina through the addition of submicron-sized aluminium nitride particles*, „J. Europam. Cer. Soc.” 2004, Vol. 24, s. 2293–2301.
- [27] Tomba A.G., Cavalieri A.L., *Alumina disk with different surface finish: thermal shock behavior*, „J. Euro. Ceram. Soc.” 2000, Vol. 20, s. 889–893.

- [28] Satyamurthy K., Singh J.P., Hasselman D.P.M., Kamat M.P., *Effect of spatially Varying Thermal Conductivity on the Magnitude of thermal Stress in Brittle Ceramics Subjected to Convective Heating*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1980, Vol. 63, s. 363–367.
- [29] Ozyener T., Satyaamurthy K., Knight C.E., Singh J.P., Hasselman D.P.M., Ziegler G., *Effect of – and Spatially Varying Heat Transfer Coefficient On Thermal Stress Resistance of brittle Ceramics Measured by the Quenching Method*, „J. Am. Ceram. Soc.” 1955, Vol. 66, s. 53–58.
- [30] Pampuch R., *Materiały ceramiczne – zarys nauki o materiałach nieorganiczno-niemetalicznych*, PWN, Warszawa 1988, s. 254 i nast.
- [31] Kingery W.D., *Wwiedzenie w keramiku*, Izd. Literatury po Stroitelstwu, Moskva 1964 (przekład rosyjski: *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York–London; w rosyjskim wydaniu bez daty).
- [32] Manson S.S., *Behavior of materials under Condition of Thermal Stress*, N.A.C.A. Technical Note 2933, Washington D.C. 1953; cyt. za: [4].
- [33] Brashaw F.J., *Thermal Stresses in Non-Ductile High-Temperature Materials*, Tech. Note NET 100, British RAE, February 1949; „Improvement of Ceramics for Use in Heat Engines”, Tech. Note MET 111, British RAE, October 1949; cyt. za: [4].
- [34] Buessem W., *Ring Test and Its Application to Thermal Shock Problem*, O.A.R. Report Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio 1950; cyt. za: [4].
- [35] Cheng C.M., *Resistance to Thermal Shock*, „J. Am. Rocket Soc.” 1951, Vol. 21, [6], s. 147–153; cyt. za: [4].

CECYLIA DZIUBAK
WACŁAW M. REĆKO

THERMAL SHOCKS IN CERAMICS
PART I – THE CONTEMPORANEOUS THEORIES

Phenomenon taking place on the surface of the sample during thermal shocks are described in this work. Formulae, rigorous defining resistance coefficients to thermal stress: R (for thermo-elastic solid) and R''' (for thermo-elastic-brittle solid), were derived. Analogy between R and R_{ST} coefficients is shown.