



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

## NAUKA O MATERIAŁACH

**Wykład V: Polikryształy II**

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

---

---

---

---

---

---

---

---



### Treść wykładu (część II):

**Podstawowe metody otrzymywania polikryształów**

- krystalizacja ze stopów
- krystalizacja szkielek - materiały szkło-krystaliczne
- spiekanie proszków (jednofazowych, z fazą ciekłą, witrafikacja)
- wiązanie chemiczne i hydratacja



<http://shopper.sourceforge.net/>

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---



### Krystalizacja ze stopu

- Podstawową metodą otrzymywania polikryształów jest otrzymywanie drogą krystalizacji ze stopów
- Metodą tą otrzymuje się większość tworzyw metalicznych
- Polikryształy ze stopu otrzymuje się w warunkach sprzyjających krystalizacji wielozarodkowej



NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Krystalizacja w fazie stałej

**Tworzywa szkłokrystaliczne**

- Szkło w zwykłych warunkach jest termodynamicznie metastabile. Procesy krystalizacji są bardzo wolne ze względu na wysoką lepkość.
- Sztucznie wywoływana krystalizacja (katalityczna) ma na celu otrzymanie tworzywa posiadającego wyższą odporność mechaniczną
- Tworzywa takie nazywamy szkło-ceramicznymi (dewitryfikaty, pyroceram). Otrzymane w 1960 r. w USA - PYROCERAM

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Krystalizacja szkła

Do szkła wprowadza się zarodki heterogeniczne powodujące powstawanie centrów krystalizacji:

- cząstki metali (Ag, Au, Pt, Pd) lub fluorki (0.01 – 0.15 %)
- zarodki drugiej fazy szklistej powstałe wskutek likwacji

NAUKA O MATERIAŁACH IV. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Krystalizacja szkła

Obróbka cieplna najczęściej dwustopniowa dla wytworzenia zarodków i wzrostu krystalitów

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---


---

---

---

**AGH** **Budowa tworzyw szkłokrystalicznych**

- polikryształy SZKŁO-KRYSTALICZNE,
- faza krystaliczna - 5 do 95%,
- wielkość ziaren 0.02 - 2 μm (nieprzeźroczyste),
- porowatość 0%



Mikrostruktura tworzywa szkłokrystalicznego

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Budowa tworzyw szkłokrystalicznych**

**Przykłady składów:**  
 $SiO_2 - Al_2O_3 - LiO_2$  - z metalami szlachetnymi  
 $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$  z metalami lub  $TiO_2$   
 typu miki (o wyglądzie porcelany) ; 58 % $SiO_2$  -16%  $Al_2O_3$  -12%  $CaO$

**Właściwości :**

- Wysoka wytrzymałość,
- Wyższa niż szkło odporność na pękanie,
- Odporność na szoki cieplne,
- Nieprzeźroczystość,
- Możliwość formowania metodami szklarskimi.



NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Podstawy teorii spiekania**

**Spiekanie** to podstawowy proces w technologiach otrzymywania materiałów ceramicznych i w metalurgii proszków zachodzące podczas operacji wypalania.

Spiekanie jest procesem w którym zbiór drobnych ziaren (proszek) przekształca się w sposób trwały w lity polikryształ.

Proces zachodzi w temperaturze niższej od temperatury topienia podstawowego składnika proszku (0.5-0.8 temperatury topienia).

Spiekanie jest procesem samorzutnym, gdyż wiąże się z obniżeniem nadmiarowej energii powierzchniowej układu tj. sumaryczna energia powierzchni swobodnej proszku jest większa niż energii powstających w polikryształach granic międzyziarnowych.

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

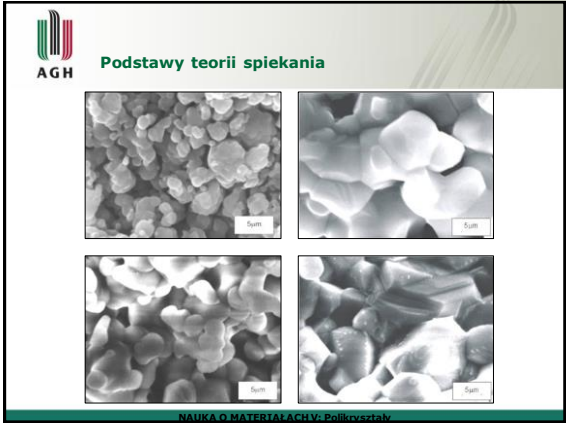
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

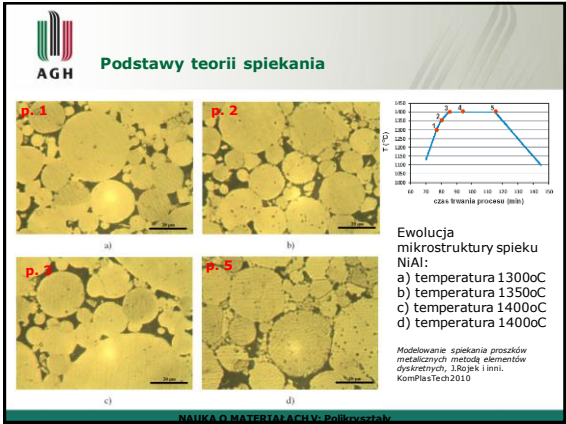
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

W układzie proszku występują zjawiska realizujące przemiany układu w kierunku obniżenia sumarycznej energii proszku wywołwane lokalnymi siłami napędowymi wynikającymi ze zróżnicowania wartości potencjału chemicznego.

Zróżnicowanie to wynika głównie z różnic krzywizn powierzchni ziaren w miejscu kontaktu.

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

Wiązanie dwóch ziaren w postaci szyjki,

Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, 1984  
Za: J. Rojek i inni: Modelowanie spiekania proszków metalicznych metodą elementów dyskretnych, Kom Plas Tech2010

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

Schemat rozkładu naprężeń w szyjce między ziarnami

Wielkości rozkład naprężeń w szyjce wynika z działania sił napięcia powierzchniowego na zakrzywionych powierzchniach.

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

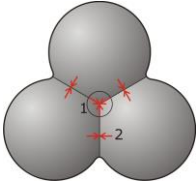
---

---

**AGH** Podstawy teorii siekania

Przyczyną ukształtowania się w porowatym zbiorze ziaren stanu odpowiadającego hydrostatycznemu ściskaniu są występujące wewnątrz tego zbioru *naprężenia siekania*, których źródłem są zakrzywione granice rozdziału: ciało stałe - gaz (por).

**Modelowy układ naprężeń siekania - 3 ziarna**



NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

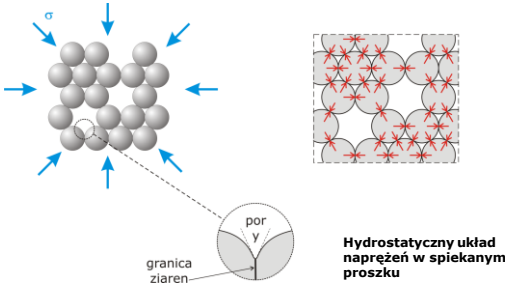
---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii siekania



**Hydrostatyczny układ naprężeń w siekanyim proszku**

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii siekania

- Różnice potencjału chemicznego atomów w obszarach ściskanych i rozciąganych**  
 $\Delta\mu = -2\gamma\Omega/r$  stąd dyfuzja objętościowa i po granicach ziaren
- Różnice potencjału chemicznego atomów na powierzchni wypukłej i płaskiej**  
 $\Delta\mu = -\gamma\Omega/r$  stąd dyfuzja po powierzchni
- Różnice prężności par nad powierzchnią zakrzywioną i płaską**  
 $\ln(p/p_0) = \gamma\Omega/(kTr)$  stąd transport masy typu parowanie-kondensacja
- Różnice aktywności chemicznej ziarn o różnej krzywiźnie w kontakcie z fazą ciekłą**  
 $\ln(a/a_0) = K\gamma/kTr$  stąd rozpuszczanie - krystalizacja

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH Podstawy teorii spiekania**

Diagram illustrating mass transport mechanisms during sintering between two grains (Ziarno 1 and Ziarno 2) connected by a neck (Szyjka). The mechanisms shown are:

- Dyfuzyja przez objętość od granicy międzyziarnowej (Volume diffusion from grain boundary)
- Dyfuzyja od dyslokacji wewnątrz ziarna (Diffusion from dislocations inside the grain)
- Dyfuzyja wzdłuż granicy międzyziarnowej (Grain boundary diffusion)
- Dyfuzyja przez objętość ziarna (Volume diffusion through the grain)
- Dyfuzyja powierzchniowa lub wzdłuż granicy międzyziarnowej (Surface diffusion or along grain boundary)
- Parowanie i kondensacja (Evaporation and condensation)

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH Podstawy teorii spiekania**

**Mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania**

Sposób przenoszenia masy	Mechanizm
ruch pojedynczych atomów: - po swobodnych powierzchniach - po granicach ziaren - w objętości ziaren	- dyfuzyja powierzchniowa powierzchniach - dyfuzyja po granicach ziaren - dyfuzyja objętościowa
ruch całych ziaren	poślizg po granicach ziaren
ruch dyslokacji	odkształcenie plastyczne struktury ziaren
ruch atomów i cząsteczek w fazie ciekłej	dyfuzyja i płynięcie lepkościowe w fazie ciekłej; rozpuszczanie i krystalizacja
ruch atomów i cząsteczek w fazie gazowej	przenoszenie masy przez fazę gazową drogą odparowania - kondensacji

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH Podstawy teorii spiekania**

**Spiekanie – dyfuzja objętościowa**

Układ naprężeń w „szyjce” wywołuje zróżnicowanie stężenia defektów w obszarze styku ziaren. Wewnątrz szyjki stężenie defektów jest mniejsze niż w obszarach przypoверхniowych.

Jest to przyczyną dyfuzji atomów od środka szyjki na zewnątrz decydującej o zmianach w obszarach styku i w konsekwencji o zagęszczaniu zagęszczaniu układu

Dyfuzja zachodzi w objętości lub po granicach ziaren

Zjawisko dyfuzji w ciele stałym

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie – dyfuzja objętościowa i po granicach ziaren**

○ stan wcześniejszy  
○ stan późniejszy

↑ strumień wakacji  
↓ strumień atomów  
↓ Przemieszczenie środka ziaren

por

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie - przegrupowanie ziaren**

1. 2. 3.

↓ -  $\sigma$   
↑ -  $\sigma$

- Procesy przemieszczania się całych ziaren zachodzą pod wpływem niejednorodnych naprężeń w układzie
- Zwiększają zagęszczenie
- Są istotne we wstępnych etapach spiekania

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie: dyfuzja powierzchniowa**

- Procesy dyfuzji po powierzchni zmieniają kształt kontaktów i ziaren ale nie powodują zagęszczania układu
- Są istotne we wstępnych etapach spiekania

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---



**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie: parowanie - kondensacja**

$$P_{\text{równ},1}(T) > P_{\text{równ},2}(T)$$

$T_1 > T_2$

- Procesy transportu przez fazę gazową zmieniają kształt kontaktów i ziaren ale nie powodują zagęszczenia układu
- Są istotne we wstępnych etapach spiekania

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie z fazą ciekłą**

- Obecność w toku spiekania faz niżej topiących się niż podstawowy materiał proszku powoduje, że spiekanie zachodzi w sposób odmienny niż dla spiekania w fazie stałej. Przeważnie faza ciekła przyspiesza spiekanie.
- Fazy ciekłe mogą pochodzić z zanieczyszczeń surowca (np. naturalne surowce ceramiczne), tworzenia się eutektyk lub topienia celowo wprowadzonych dodatków do spiekania.
- Fazy ciekłe po schłodzeniu najczęściej tworzą fazy szkliste (amorficzne)

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie z fazą ciekłą**

**A. Niewielka (kilka %) obecność zwilżającej i reaktywnej fazy ciekłej**

- b. intensywne procesy przegrupowania ziaren
- spiekania drogą rozpuszczania - kondensacji
- intensyfikacja spiekania

Otrzymywanie:

- materiałów ogniotrwałych,
- węglików spiekanych (WC + Co)
- ceramiki specjalnej

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie z fazą ciekłą**

**B. Duża ilość fazy ciekłej**

Powstawanie w toku spiekania dużych ilości fazy ciekłej powoduje, że proces zagęszczania ma charakter płynięcia lepkościowego (jak dla szkła) przeważnie z zachodzącymi w fazie ciekłej procesami rozpuszczania i krystalizacji.

Proces taki nosi nazwę **witryfikacji** (zeszklenia)

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie z fazą ciekłą**

**Przykład witryfikacji - otrzymywanie porcelany**

Skład surowców wyjściowych:

kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	rzędu 50 %
kwarc $SiO_2$	25 %
skalenie $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	25 %

Przemiany surowców w toku wypalania porcelany

kaolin  $\Rightarrow$  mulit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) +  $SiO_2$

kwarc - topi się, reaguje ze skaleniami

skalenie - reagują z kwarcem tworząc fazę szklistą

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

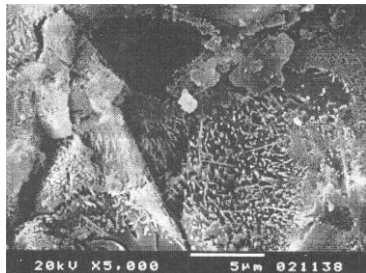
---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie z fazą ciekłą**



20kV X5,000 5µm 021138

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie: kinetyka, mechanizmy**

- Makroskopowym rezultatem spiekania jest skurcz spiekane go wyrobu oraz wzrost grubości kontaktu między ziarnami
- Modele spiekania określają teoretyczne zależności szybkości zmian geometrii układu
- Mierząc zmiany skurczu lub grubości kontaktów w czasie możemy wnioskować o mechanizmach spiekania

$$\frac{\Delta V}{V} = A^m t^u$$

$$\frac{x^n}{R^m} = Bt$$

m, n, u – charakterystyczne dla mechanizmów spiekania

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie pod ciśnieniem**

- Procesy zagęszczania można przyspieszyć przez przyłożenie zewnętrznego ciśnienia
- Pozwala to na uzyskanie wysokich gęstości spieków bez towarzyszącego im rozrostu ziaren
- Stało się podstawą technik prasowania na gorąco i izostatycznego prasowania na gorąco

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Spiekanie pod ciśnieniem**

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Podsumowanie**

Przekształceniu się materiału z postaci zagęszczonego proszku do formy polikryształu towarzyszą zmiany właściwości materiału, głównie fizycznych jak np. gęstość, porowatość, twardość, wytrzymałość, przewodnictwo cieplne, kolor, przenikalność dielektryczna itp.

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania - podsumowanie

**Krzywe temperaturowe wypalania**

porcelana

**Wypalanie – proces obróbki cieplnej surowego wyrobu w toku którego zachodzą przemiany surowca w końcowy materiał m.in. spiekanie**

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania - podsumowanie

**Piece do wypalania**

Piec do spiekania ceramiki specjalnej

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania - podsumowanie

Piece do wypalania



Piec do wypalania porcelany

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania - podsumowanie

Piece do spiekania pod ciśnieniem



HP HIP

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

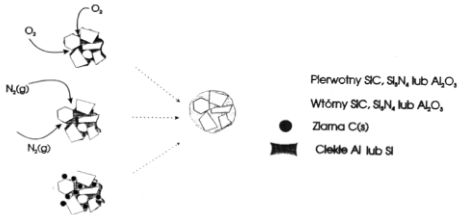
---

---

**AGH** Polikrystaly wytwarzane drogą wiązania chemicznego

**A. Reakcyjne wiązanie w wysokich temperaturach**

Przykład:  
Otrzymywanie reakcyjnie wiązanych tworzyw ceramicznych specjalnej



● Pierwotny Si, S, N, lub Al, O  
▲ Wtórny Si, S, N, lub Al, O  
● Złama C(a)  
■ Ciekłe Al lub Si

NAUKA O MATERIAŁACH: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---





---

---

---

---

---

---

---

---