



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

## NAUKA O MATERIAŁACH

### Wykład V: Polikryształy II

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

---

---

---

---

---

---

---

---



### 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://insper.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 metatrwałe. 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 nazywam szkloceramicznymi (dewitryfikaty, pyroceram). Otrzymane w 1960 r. w USA - PYROCERAM

Szko      Zarodkowanie      Krystalizacja      Tworzywo szkłokrystaliczne

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**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**

**likwacja** [łac. liquare 'roztopiać'] odmieszanie się czyli proces rozdzielenia się stopu wskutek spadku temperatury na co najmniej 2 niemieszalne ze sobą stopy pochodne, o różnym składzie chem. i różnej gęstości

Temperatura

2 stopy szkła

A B

NAUKA O MATERIAŁACH IV. Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Krystalizacja szkła

Obróbka cieplna najczęściej dwustopniowa dla wytworzenia zarodków i wzrostu krystalitów

temperatura, T

czas, t

$T_2$

$T_1$

$V_1$   $V_2$   $V_3$

$t_1$   $t_2$

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---


---

---


---

---

---

 **Budowa tworzyw szkłokrystalicznych**

- polikryształy SZKŁO-KRYSTALICZNE,
- faza krystaliczna - 5 do 95%,
- wielkość ziaren 0.02 - 2  $\mu\text{m}$  (nieprzeźroczyste),
- porowatość 0%



Mikrostruktura tworzywa szkłokrystalicznego

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---

 **Budowa tworzyw szkłokrystalicznych**

**Przykłady składów:**

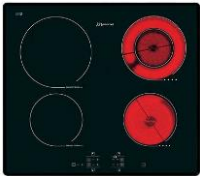
$\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{LiO}_2$  - z metalami szlachetnymi

$\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{MgO}$  z metalami lub  $\text{TiO}_2$

typu miki (o wyglądzie porcelany) ; 58 % $\text{SiO}_2$  -16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -12%  $\text{CaO}$

**Właściwości :**

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



NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---

 **Definicja 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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

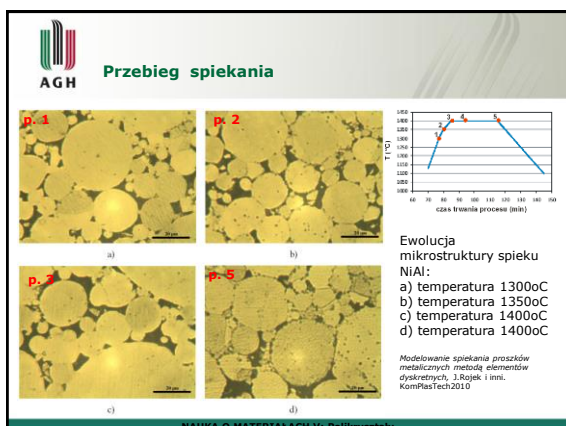
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

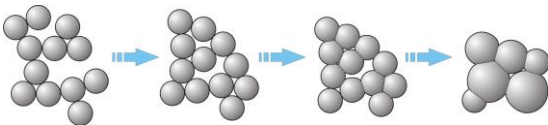
---

---

---

**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, KomPlasTech2010

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

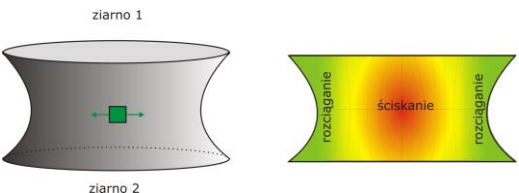
---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

Schemat rozkładu naprężeń w szyjce między ziarnami



ziarno 1

ziarno 2

rozciąganie ściskanie rozciąganie

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

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

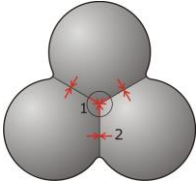
---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

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

**Modelowy układ naprężeń spiekania - 3 ziarna**



NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

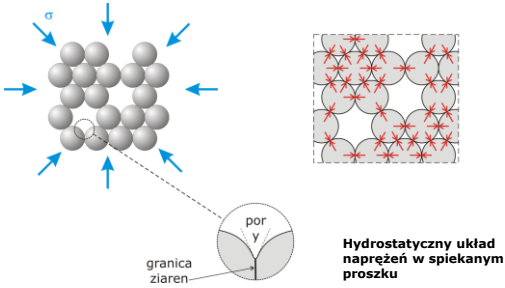
---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania



Hydrostatyczny układ naprężeń w spiekaniu proszku

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Podstawy teorii spiekania

**Siły napędowe i procesy transportu w toku spiekania ziaren**

- 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 krzywiznie w kontakcie z fazą ciekłą**  
 $\ln(a/a_0) = K\gamma/kTr$  stąd rozpuszczanie - krystalizacja

NAUKA O MATERIAŁACH V. Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie – mechanizmy

**MECHANIZMY SPIEKANIA =**  
procesy transportu w toku spiekania ziaren

Diagram illustrating the mechanisms of mass transport during sintering of two grains (Ziarno 1 and Ziarno 2) separated by a neck (Szyjka). The diagram shows various diffusion paths:

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

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie – mechanizmy

**Mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania**

Sposób przenoszenia masy	Mechanizm
ruch pojedynczych atomów: - po swobodnych powierzchniach - po granicach ziaren - w objętości ziaren	- dyфуzja powierzchniowa powierzchniach - dyфуzja po granicach ziaren - dyфуzja objętościowa
ruch całych ziaren	poślizg po granicach ziaren
ruch dyslokacji	odkształcenie plastyczne struktury ziaren
ruch atomów i cząsteczek w fazie ciekłej	dyфуzja 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** Spiekanie – mechanizmy

**Spiekanie – dyфуzja 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 dyфуzji atomów od środka szyjki na zewnątrz decydującej o zmianach w obszarach styku i w konsekwencji o zagęszczaniu zagęszczaniu układu

Dyфуzja zachodzi w objętości lub po granicach ziaren

Zjawisko dyфуzji w ciele stałym

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Spiekanie – mechanizmy**

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

○ stan wcześniejszy  
○ stan późniejszy

↑ strumień wakacji  
↓ strumień atomów  
↓ Przemieszczenie środka ziaren

por

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Spiekanie – mechanizmy**

**Spiekanie - przegrupowanie ziaren**

1. 2. 3.

↓ -  $s^3$   
↑ -  $s^3$

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

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Spiekanie – mechanizmy**

**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 V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

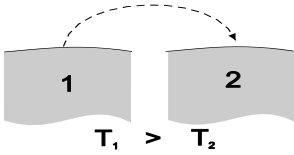
---

---



**AGH** **Spiekanie – mechanizmy**

**Spiekanie: parowanie - kondensacja**

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


$T_1 > T_2$

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

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** **Spiekanie z fazą ciekłą**

**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 V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

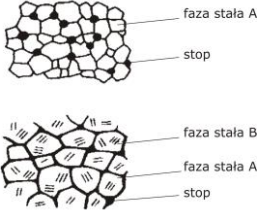
---

**AGH** **Spiekanie z fazą ciekłą**

**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 V: Polikrystaly

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---

 **Spiekanie z fazą ciekłą**

**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

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---

 **Spiekanie z fazą ciekłą**

**Spiekanie z fazą ciekłą**

**Przykład witryfikacji - otrzymywanie porcelany**

Skład surowców wyjściowych:

kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rzędu 50 %
kwarc $\text{SiO}_2$	25 %
skalenie $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	25 %

Przemiany surowców w toku wypalania porcelany

kaolin  $\Rightarrow$  mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) +  $\text{SiO}_2$

kwarc - topi się, reaguje ze skaleniami

skalenie - reagują z kwarcem tworząc fazę szklistą

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Spiekanie z fazą ciekłą**

**Spiekanie z fazą ciekłą**



20kV X5,000 5µm 021138

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystaly

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - kinetyka

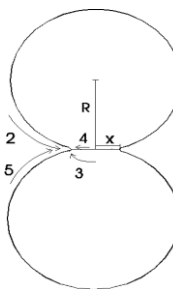
**Spiekanie: kinetyka, mechanizmy**

- 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: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

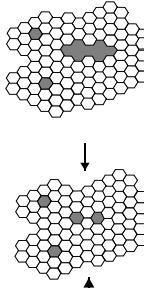
---

---

**AGH** Wspomaganie 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: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

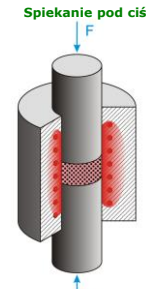
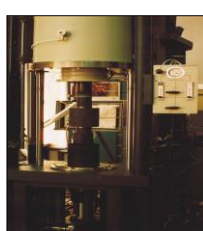
---

---

---

**AGH** Wspomaganie spiekania

**Spiekanie pod ciśnieniem**

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - podsumowanie

**Podsumowanie**

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

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - 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 V: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - podsumowanie

**Piece do wypalania**

Piec do spiekania ceramiki specjalnej

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - podsumowanie

Piece do wypalania



Piec do wypalania porcelany

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Spiekanie - podsumowanie

Piece do spiekania pod ciśnieniem



HP HIP

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

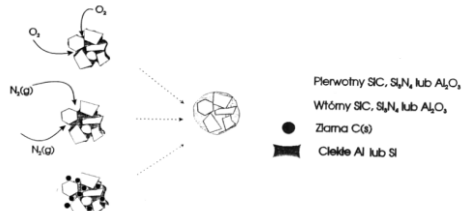
---

---

**AGH** Polikrystały wytwarzane drogą wiązania chemicznego

A. Reakcyjne wiązanie w wysokich temperaturach

Przykład:  
Otrzymywanie reakcyjnie wiązanych tworzyw ceramicznych specjalnej



Pierwotny SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Włóky SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 ● Złama C(s)  
 ■ Ciekłe Al lub Si

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikrystały

---

---

---

---

---

---

---

---



## Polikryształy wytwarzane drogą wiązania chemicznego

### B. Wiązanie tworzyw drogą reakcji hydratacji

Tworzywa polikrysztaliczne można otrzymywać drogą wiązania chemicznego w temperaturach pokojowych.

Ważną grupę zajmują tworzywa otrzymywane wykorzystując reakcje hydratacji cementu z wodą.

Przykład. Hydratacja cementu portlandzkiego.

Podstawowe składniki klinkieru cementu portlandzkiego:

Krzemian trójwapienny  $3 \text{ CaO SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) - alit (60%)

Krzemian dwuwapienny  $\text{C}_2\text{S}$  - belit

Glinian dwuwapienny  $\text{C}_3\text{A}$

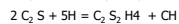
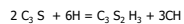
Faza ferrytowa

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy



## Polikryształy wytwarzane drogą wiązania chemicznego

### Podstawowe reakcje hydratacji



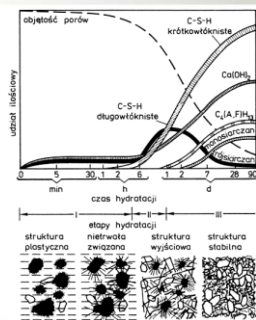
Powstają fazy C-S-H o zmiennym składzie chemicznym. Fazy te początkowo w formie żelu a następnie wydłużonych igieł (rurek) powodują stężenie zaczynu cementowego i wiążąc ziarna kruszywa powstawanie trwałej struktury betonu.

Uwaga: rzeczywiste reakcje są b. złożone

NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy



## Polikryształy wytwarzane drogą wiązania chemicznego



NAUKA O MATERIAŁACH V: Polikryształy



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**NAUKA O MATERIAŁACH**

**Dziękuję.  
Do zobaczenia  
za tydzień.**

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

---

---

---

---

---

---

---

---