

# Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

## Fizyczne podstawy technologii materiałowych – laboratorium

### Ćwiczenie nr 5

#### Metody nanoszenia warstw ceramicznych

##### Zagadnienia do przygotowania:

1. Cel stosowania powłok i pokryć na materiałach.
2. Metody CVD i PVD. Zasady działania, podobieństwa i różnice.
3. Szklwienie wyrobów ceramicznych.
4. Otrzymywanie powłok metodą zol-żel
5. Chropowatość powierzchni. Pojęcia podstawowe.

##### Literatura:

- [1] J.B. Watchman, R.A. Haber, „Ceramic Films and Coatings” Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993
- [2] R.N. Bunshah, „Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Science, Technology and Applications” Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1994
- [3] H.O.Pierson, „Handbook of Chemical Vapour Deposition (CVD). Principles, Technology and Applications”, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1999
- [4] A.Menning, „Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users”, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, New York, London, 2004
- [5] M.Łączka, A.Terczyńska, K.Cholewa-Kowalska; „Powłoki żelowe na szkle. Część 1 i 2”, *Świat szkła*, nr 9 i 10, 2008
- [6] M.Kordek, „Ceramika Szlachetna i Techniczna”, Wydawnictwo AGH, Kraków 2001
- [7] Mały poradnik mechanika. Tom 2. Podstawy konstrukcji maszyn. Maszynoznawstwo. Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1984

## Wprowadzenie

### Pojęcia podstawowe

Ze względu na cechy wykazywane przez materiały ceramiczne warstwy i pokrycia z nich wykonane znajdują zastosowanie w szeregu, zróżnicowanych dziedzinach poczynając na optyce i elektronice, poprzez ochronę wysokotemperaturową, ulepszanie właściwości narzędzi tnących, a kończąc na wielkogabarytowych zastosowaniach w budownictwie i przemyśle samochodowym.

Jak wiadomo właściwości materiałów ceramicznych wiążą się z ich budową chemiczną (strukturą chemiczną) a przede wszystkim z rodzajem wiązań chemicznych (głównie wiązań mieszanych; jonowo-kowalencyjnych). W efekcie, większość materiałów ceramicznych posiada zupełnie wypełnione elektronowe pasma walencyjne, oddzielone szeroką przerwą energii wzbronionej od zupełnie pustych pasm przewodnictwa, co powoduje, że materiały takie są izolatorami elektrycznymi oraz mogą być przezroczyste. Właściwości materiałów ceramicznych można projektować wprowadzając do ich struktury dodatki wpływające na właściwości elektryczne i optyczne. Materiały ceramiczne mogą być półprzewodnikami, materiałami elektrooptycznymi o powszechnym zastosowaniu jako: falowody, modulatory i detektory. Rodzaj występujących wiązań, jak również struktura krystaliczna niektórych materiałów ceramicznych powoduje, że posiadają one właściwości ferroelektryczne, ferromagnetyczne, piezoelektryczne oraz piroelektryczne. Materiały ceramiczne mają również wysoką twardość, sztywność i wytrzymałość. Wiele z nich wykazuje również wysoką odporność na korozję i utlenianie w wysokich temperaturach. W Tabeli 1 zebrano przykłady zastosowania ceramicznych pokryć i warstw.

**Tabela 1** Obszary zastosowań pokryć i warstw ceramicznych wraz z przykładami tworzyw [1]

Obszary zastosowań	Typowy materiał ceramiczny
Zmniejszenie zużycia ciernego	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_4\text{C}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CrB}_2$ , $\text{CrSi}_2$ , DLC (węglowa struktura diamentopodobna), $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{MoSi}_2$ , $\text{SiC}$ , $\text{TiB}_2$ , $\text{TiC}$ , $\text{WC}$
Zmniejszenie tarcia	$\text{MoS}_2$ , $\text{BN}$ , $\text{BaF}_2$
Zmniejszenie korozji	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{SiO}_2$
Ochrona termiczna	$\text{Ca}_2\text{Si}_4$ , $\text{MgO}$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{ZrO}_2$
Przewodnictwo elektryczne	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
Półprzewodniki	$\text{GaAs}$ , $\text{Si}$
Izolatory elektryczne	$\text{SiO}_2$
Ferroelektryczność	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
Elektromechanika	$\text{AlN}$

Selektywna optyczna transmisja i współczynnik odbicia światła	BaF <sub>2</sub> /ZnS, CeO <sub>2</sub> , CdS, CuO/CuO <sub>2</sub> , Ge/ZnS, SnO <sub>2</sub>
Światłowodowy	SiO <sub>2</sub>
Elektrooptyka	GaAs, InSb
Sensory	SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>

Warstwy ceramiczne znacznie różnią pod względem grubości i pełnionej funkcji. Skrajnymi przypadkami mogą być warstwy tlenków naturalnie tworzących się na powierzchni stali nierdzewnych, które zapobiegają ich dalszemu utlenianiu i których grubość nie przekracza 10 nm, oraz antykorozyjne warstwy emalii na stali o grubości przekraczającej 1 mm. Pomiędzy tymi skrajnymi przypadkami mieści się cała gama grubości warstw i pokryć ceramicznych które pełnią role ochronne, barierowe, estetyczne itp.

### Techniki wytwarzania/nanoszenia warstw ceramicznych

Ze względu na sposób otrzymywania warstw techniki wytwarzania ceramicznych warstw i pokryć można ogólnie pogrupować w cztery kategorie: procesy osadzania atomowego, procesy osadzania cząsteczkowego, grube warstwy, modyfikacja powierzchni (Tabela 2).

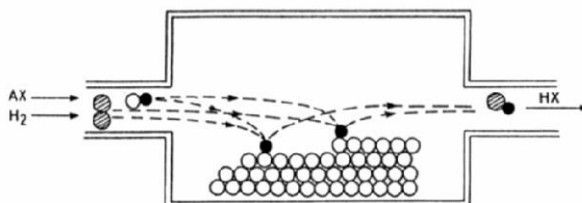
**Tabela 2.** Techniki nanoszenia warstw i powłok wg. [1]

Osadzanie atomowe	Osadzanie cząsteczkowe
Osadzanie chemiczne z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition)	Pokrywanie elektroforetyczne
Osadzanie fizyczne z fazy gazowej (Physical Vapour Deposition)	Warstwy zol-żel
Osadzanie jonowe (ion beam deposition)	Napylenie plazmowe (plasma spraying)
Grube warstwy	Modyfikacja powierzchni
Technika wirowania (spin-coating)	Utlenianie powierzchni
Emaliowanie / szkliwienie	Trawienie powierzchni
Powlekanie przez zanurzenie (dip coating)	Implantacja jonów (ion implantation)

Metody wytwarzania warstw ceramicznych różnią się zarówno podstawami fizycznymi, środowiskiem, w którym dochodzi do powstawania warstwy jak i charakterystyką otrzymanych warstw m.in. grubością.

**Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)** jest to proces, w którym stały materiał jest osadzany z fazy gazowej (pary) w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej w pobliżu, lub na podgrzewanej powierzchni podłoża. Osadzany materiał może mieć postać powłoki, proszku, lub pojedynczych kryształów, a jego postać jest uzależniona od warunków prowadzenia procesu, takich jak rodzaj i temperatura podłoża, skład mieszaniny reakcyjnej oraz ciśnienia gazu. Metoda ta wykorzystywana jest w wielu zastosowaniach cienkowarstwowych np. w przemyśle mikroelektronicznym do otrzymywania warstw działających jako dielektryki, przewodniki, warstwy pasywacyjne, bariery przeciwutleniające czy też warstwy epitaksjalne. Cechą charakterystyczną metody jest możliwość osadzania warstw o równomiernej grubości nawet na podłożach o skomplikowanych kształtach. Schemat procesu CVD przedstawiono na Rys.1. Gazowe reagenty wprowadzane są do komory reakcyjnej, gdzie w pobliżu, lub na podgrzewanym podłożu dochodzi do reakcji typu:

**Gazowe reagenty → Stały materiał + Gazowe produkty**



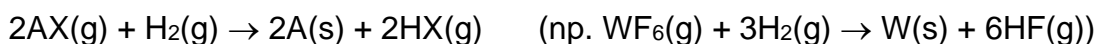
**Rys.1.** Zasada procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej [2]

Reakcje zachodzące w czasie osadzania można zaklasyfikować do kilku grup:

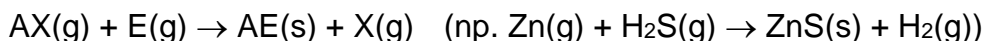
**a) Reakcje rozkładu termicznego**, lub inaczej reakcje pirolityczne, w których gazowy substrat (AX) rozkłada się do stałego (A) i gazowego (X) produktu reakcji:



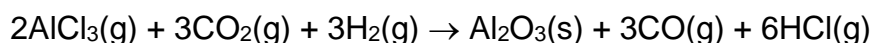
**b) Reakcje redukcji**, w których wodór działa jako czynnik redukujący:



**c) Reakcje wymiany**, w których atom jednego pierwiastka (E) podstawia inny (X) w cząsteczce AX zgodnie z:



**d) Reakcje sprzężone**, to kilka związanych ze sobą reakcji zachodzących równolegle, przykładem może być reakcja powstawania  $Al_2O_3$  którą można zapisać sumarycznie jako:



w której reakcja tworzenia wody:  $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$

jest sprzężona z reakcją hydrolizy:  $AlCl_3(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 6HCl(g)$

Czyli reakcja redukcji jest sprzężona z reakcją wymiany.

**Tabela 3.** Zalety i ograniczenia metody CVD [3]

Zalety	Ograniczenia
Wytwarzanie pokryć o jednorodnej grubości i skomplikowanych kształtach	Metoda jest najbardziej wszechstronna w temperaturze 600°C i wyżej.
Możliwość zlokalizowanego bądź selektywnego nakładania pokryć	Często konieczne jest stosowanie niebezpiecznych bądź toksycznych odczynników. Toksyczne mogą być również produkty reakcji.
Podłoże nie musi znajdować się w „polu widzenia” źródła par reagentów	

Na **metodę fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD)** składają się trzy podstawowe techniki: odparowanie (evaporation), rozpylanie (sputtering) oraz bombardowanie jonami (ion plating). Generalnie można wyróżnić trzy etapy tworzenia warstwy:

- synteza lub tworzenie osadzanych „elementów” (tj. atomów, cząstek)
- ich transport ze źródła do podłoża
- osadzanie na podłożu i wzrost warstwy

Etapy te występują również w procesie CVD, jednakże tam zachodzą praktycznie równocześnie i w przeciwieństwie do metody PVD nie można ich kontrolować.

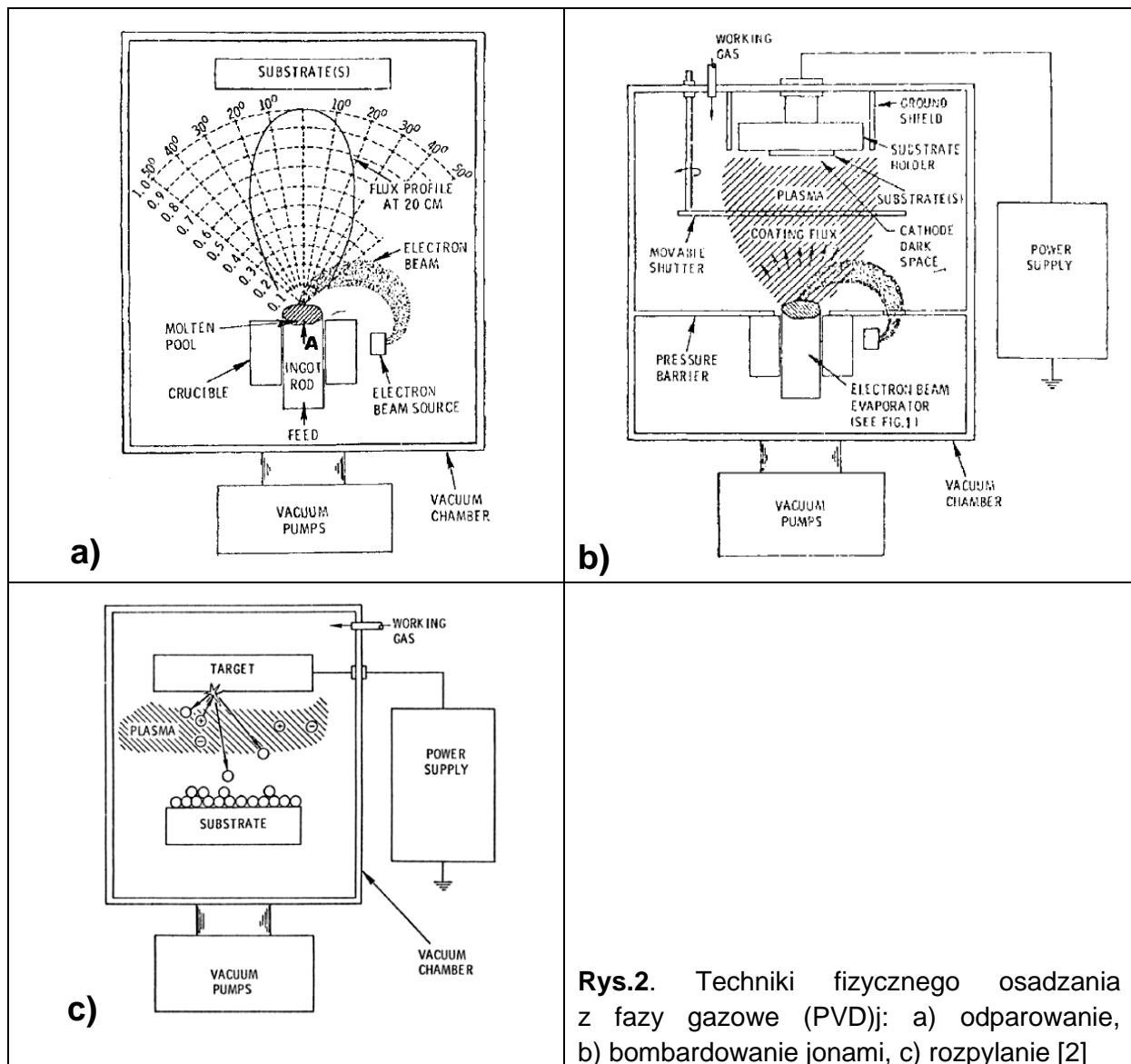
**a) Proces odparowania** polega na produkcji par materiału poprzez jego nagrzewanie oporowe, radiacyjne, prądami wirowymi, wiązką elektronów lub jonów, bądź na drodze wyładowania łukowego. Proces zachodzi w próżni, a odparowane atomy przenoszone są bezpośrednio na podłoże, które zwykle jest uziemione (Rys.2a).

**b) W przypadku bombardowania jonami**, materiał jest odparowywany w podobny sposób, jednak w drodze do powierzchni podłoża przechodzi on przez strefę wyładowania jarzeniowego, które powoduje jonizację niektórych atomów. Wyładowanie to jest efektem przyłożenia wysokiego ujemnego napięcia do podłoża oraz wprowadzenia gazu (np. Ar) do komory. Zjonizowany gaz bombarduje powierzchnię substratu i powoduje ciągłe jej rozpylanie, co prowadzi do jej oczyszczania, Jest to zabieg pożądaný ze względu na uzyskanie lepszej adhezji warstwy i obniżenia poziomu zanieczyszczeń (Rys.2b)

**c) W procesie rozpylania** dodatkowo naładowane jony (zwykle Ar) wytworzone w wyładowaniu jarzeniowym, bombardują materiał „targetu” (katodę) usuwając grupy atomów, które następnie przechodzą do fazy gazowej i osadzają się na podłożu (Rys.2c).

**Tabela 4.** Zalety i ograniczenia metody PVD [2]

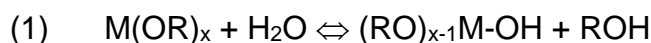
Zalety	Ograniczenia
Ogromna różnorodność materiałów, które można osadzać	Wysoki koszt aparatury wynikający ze stopnia jej skomplikowania
Temperatura podłoża może zmieniać się w szerokich granicach od ujemnych do bardzo wysokich	Praktyczny brak możliwości osadzania warstw z tworzyw polimerowych
Zdolność do tworzenia powłok i samodzielnych kształtek z bardzo dużymi szybkościami osadzania	Podłoże musi znajdować się „w polu widzenia” targetu
Wysoka czystość uzyskiwanych warstw	



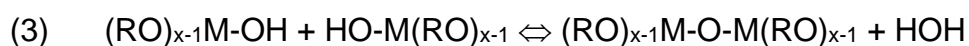
**Rys.2.** Techniki fizycznego osadzania z fazy gazowe (PVD): a) odparowanie, b) bombardowanie jonami, c) rozpylanie [2]

**Metoda zol-żel** to wszechstronna technika służąca do syntezy materiałów tlenkowych – zarówno krystalicznych jak i amorficznych (szkieł) w postaci monolitów, proszków, włókien oraz warstw o różnej grubości. Syntezy zol-żel zachodzą w środowisku cieczy w temperaturach dużo niższych niż typowe reakcje w stanie stałym. Metoda ta często stosowana jest do otrzymywania powłok szklanych, w tym tzw. powłok hybrydowych tj. organiczno-nieorganicznych posiadających interesujące właściwości optyczne. Podstawowymi surowcami do syntezy tlenków są zwykle alkoholany metali oraz inne związki, np. chelaty, estry lub kombinacje związków organicznych i nieorganicznych (azotany, chlorki, tlenochlorki). Tworzenie warstw ceramicznych w przypadku zastosowania alkoholów opiera się na reakcjach hydrolizy i kondensacji (1-3).

W czasie pierwszej reakcji alkoholany i wodą umieszczane są we wspólnym rozpuszczalniku i dodawany jest odpowiedni katalizator. Hydroliza wiązania alkoksylowego (M-OR) prowadzi do utworzenia wiązania hydroksylowego (M-OH):

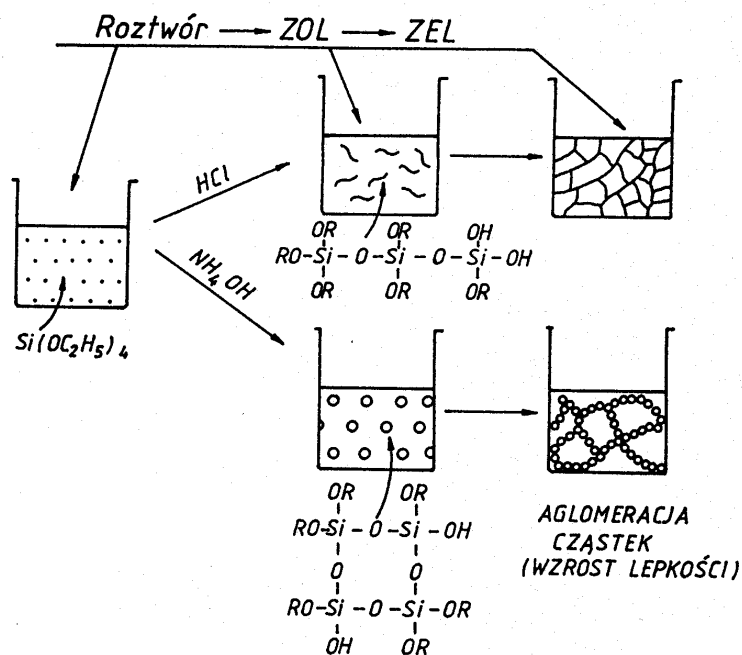


W następnym etapie dochodzi do reakcji kondensacji pomiędzy ligandem hydroksylowym i alkoksylowym (2) lub pomiędzy dwoma ligandami hydroksylowymi (3), która prowadzi do utworzenia mostka metal-tlen-metal, który stanowi szkielet struktury każdego tlenku.



Ciągła kondensacja prowadzi do wzrostu gęstości połączeń tlen-metal aż do momentu rozpoczęcia żelowania. Procesy hydrolizy i kondensacji zachodzą równolegle, a ich przebieg zależy od takich czynników jak: temperatura i pH roztworu, ilość rozpuszczalnika, wody oraz rodzaj katalizatora (w przypadku alkoholów krzemu, są nimi np. HCl lub NH<sub>4</sub>OH).

Makroskopowy przebieg wyżej opisanych reakcji ilustruje schemat podany na Rys.3. W roztworze znajdują się pojedyncze cząsteczki częściowo zhydrolizowanych alkoholów. W zolu cząsteczki są już częściowo spolimeryzowane, ale stopień polimeryzacji jest niewielki. Przejściu zolu w żel towarzyszy aglomeracja spolimeryzowanych cząsteczek i na skutek tego wzrost lepkości. Wszystkie wyżej opisane reakcje odbywają się w temperaturach pokojowych.



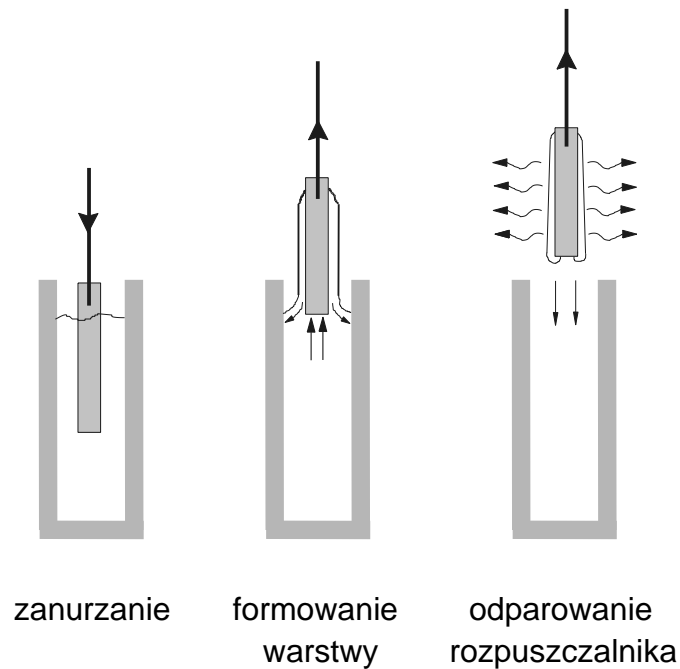
**Rys.3** Schemat przemian zachodzących przy przejściu roztwór – zol – żel [5]

Przykładami popularnie stosowanych alkoholanów krzemu są tetraetyloortokrzemian (TEOS;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) i tetrametyloortokrzemian (TMOS). Ich zaletą jest to, że w ich przypadku reakcje hydrolizy i kondensacji zachodzą na tyle powoli, że tworzy więźba tlenkowa i nie dochodzi do wytracenia nierozpuszczalnych wodorotlenków.

Rodzaj użytego katalizatora wpływa na kształt otrzymanych rodzajów krzemionki. Kataliza kwasowa prowadzi do otrzymania polimerów łańcuchowych, które z kolei mają formę zoli nadających się na przykład do wyciągania włókien, lub monolitycznych, mikroporowatych żeli (średnia średnica porów  $< 20\text{Å}$ ). Kataliza zasadowa prowadzi do bardziej zwartych tworów, które w trakcie żelowania przekształcają się w gęste kuliste koloidy lub też mezporowate żele (średnia średnica porów  $50\text{-}100\text{Å}$ ) (Rys.3). Otrzymany żel zbudowany jest z fragmentów sieci tlenkowej, ale posiada również duża ilość grup  $\text{OH}^-$  i grup organicznych i jest bardzo porowaty. Pierwszym etapem przemiany żelu w szkło jest „starzenie”, polegające na jego suszeniu w temperaturze pokojowej przez okres kilkunastu – kilkudziesięciu dni. W tym czasie zostają usunięte z porów woda i alkohol pochodzące z roztworu wyjściowego jak i będące produktami reakcji hydrolizy i polikondensacji. Dalsza obróbka żelu zachodzi w temperaturze około  $400^\circ\text{C}$  i ma ona na celu usunięcie wody i grup  $\text{OH}$  nie tylko z porów, lecz również ze struktury żelu. Tak uzyskany amorficzny materiał z ciągłą więźbą tlenkową ma dużo mniejszą porowatość niż wysuszony żel, jednak jego gęstość różni się od gęstości topionego szkła o takim samym składzie. Konieczna jest więc dalsza, wieloetapowa obróbka cieplna. Pełne zagęszczenie uzyskuje się przy obróbce w temperaturze ok.  $1000^\circ\text{C}$ .



Nakładanie powłok metodą zol-żel często odbywa się przy pomocy techniki zanurzeniowej (Rys.4). W metodzie tej powierzchnia pokrywana zostaje zanurzona w roztworze, z którego ma być nałożona warstwa, a następnie wynurzona ze ściśle określoną prędkością. Podczas doboru parametrów procesu istotny jest dobór temperatury roztworu, z którego warstwa będzie otrzymywana. Proces odbywa się przy ciśnieniu atmosferycznym. Grubość powłoki regulowana jest poprzez szybkość wynurzania pokrywanej powierzchni oraz lepkość cieczy.



**Rys.4.** Nakładanie warstwy metodą zol-żel [5]

Metoda zol-żel służy m.in. do otrzymywania warstw powierzchniowych na opakowaniach szklanych i wyrobach szkła gospodarczego, modyfikacji powierzchni implantów tytanowych (np. endoprotezach) i metalach z pamięcią kształtu.

**Szklwienie** polega na pokrywaniu powierzchni wyrobu cienką warstwą szkła stopioną na powierzchni wyrobu podczas wypalania. Szkliwa stosuje się celem nadania wyrobom szczelności (nieprzepuszczalność dla cieczy i gazów), zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, gładkości ułatwiającej splanowanie powierzchni, obojętności chemicznej a także walorów dekoracyjnych.

Podstawowym składnikiem szkłotwórczym szklaw jest krzemionka ( $\text{SiO}_2$ ) a dużo rzadziej  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Jako modyfikatory występują w szklawach alkalia takie jak  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  oraz tlenki ziemi alkalicznych:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  a ponadto  $\text{PbO}$  i  $\text{SrO}$ . Czasami w skład więźby szklanej, zastępując do pewnego stopnia jony krzemu lub boru wchodzi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ .

Szkliva różnią się od zwykłych szkieł sodowo-wapniowych mniejszą zawartością alkaliu, a większą tlenku glinu. Szkliva można podzielić ze względu na: jego skład chemiczny, temperaturę topnienia, wygląd zewnętrzny czy zastosowanie. Szklwieniu podlegają wyroby porcelanowe, fajansowe, porcelitowe, kamionkowe i inne. Szkliva mogą być wstępnie stapiane (frytowane) bądź surowe, nakładane bezpośrednio na powierzchnię. Najczęściej szkliva nanosi się przez zanurzenie, polewanie, natryskiwanie lub malowanie pędzlem. Najpowszechniej stosuje się metodę zanurzania wyrobu w gęstwie szkliva. Woda wsiąka w pory wyrobu, a na powierzchni osadza się cienka warstewka szkliva. Grubość osiadłej warstwy szkliva zależy od nasiąkliwości czerepu, czasu zanurzenia wyrobu, gęstości i lepkości zawiesiny i rośnie wraz z ich wzrostem. Szklivo nakłada się na częściowo spieczony wyrób tzw. biskwit i w takim przypadku, aby otrzymać gotowy wyrób konieczne są dwa wypalania (tzn. na biskwit i finalne). Obecnie coraz częściej stosuje się metodę jednokrotnego wypału (tzw. „na ostro”) nakładając szklivo na surowy wyrób. W takim przypadku należy dopasować temperaturę tworzenia szkliva z temperaturą spiekania wyrobu.

### **Właściwości powłok**

Badania nad właściwościami powłok związane są z funkcją powłoki/warstwy jaka ma pełnić na materiale. Można, zatem badać ich właściwości mechaniczne takiej jak twardość, czy przyczepność do powierzchni, odporność na zużycie cierne, właściwości optyczne, magnetyczne, czy też odporność na działanie danego środowiska. Bardziej uniwersalne dla wszystkich warstw są badania mikrostruktury (np. SEM) składu chemicznego (np. XPS, EDS, AES) oraz grubości (prądy wirowe, elipsometria, profilometria itd.).

Jednym z parametrów opisujących powierzchnię jest **chropowatość**, którą definiuje się jako cechę powierzchni ciała stałego, oznaczającą rozpoznawalne optycznie lub wyczuwalne mechanicznie nierówności powierzchni, niewynikające z jej kształtu, lecz przynajmniej o jeden rząd wielkości drobniejsze. W przeciwieństwie to podobnej cechy – falistości, jest pojęciem odnoszącym się do nierówności o relatywnie małych odległościach wierzchołków, powstałych w wyniku procesu obróbkowego. Wielkość chropowatości powierzchni zależy od rodzaju materiału i przede wszystkim od rodzaju jego obróbki. Często celem nakładania warstwy np. szkliva jest zmniejszenie chropowatości powierzchni, np. aby ułatwić jej czyszczenie lub zwiększyć jej refleksyjność. Chropowatość można określać przy użyciu wielu takich parametrów liczbowych jak:

**1. Średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej  $R_a$**  – średnia arytmetyczna bezwzględnych wartości odległości:  $y_1, y_2, \dots, y_n$  punktów profilu zaobserwowanego od linii średniej, na długości odcinka elementarnego  $l$  (Rys.5a). W przybliżeniu:

$$R_a = \frac{1}{n}(y_1 + y_2 + \dots + y_n)$$

**2. Wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu  $R_z$**  – średnia odległość pięciu najwyższych położonych wierzchołków od pięciu najniższych położonych punktów wgłębień profilu zaobserwowanego na długości odcinka elementarnego  $l$ , mierzona od linii odniesienia równoległej do linii średniej (Rys. 5b):

$$R_z = \frac{1}{5}(R_1 + R_3 + R_5 + R_7 + R_9) - (R_2 + R_4 + R_6 + R_8 + R_{10})$$

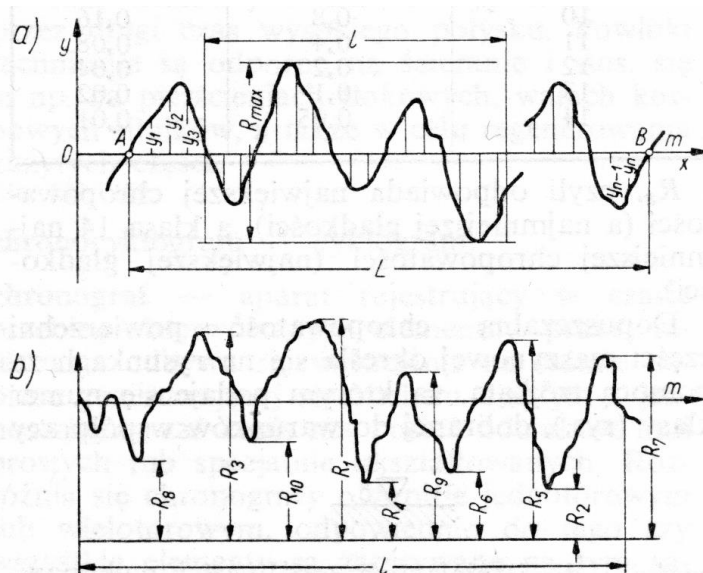
*Linia średnia profilu* – linia, która ma kształt profilu nominalnego (teoretycznego) powierzchni i dzieli profil zaobserwowany w ten sposób, że na długości odcinka elementarnego suma kwadratów odległości:  $y_1, y_2, \dots, y_n$  (Rys. 5a) punktów profilu zaobserwowanego od tej odległości jest najmniejsza.

*Odcinek elementarny  $l$*  – znormalizowana długość odcinka linii średniej (0,08; 0,25; 0,8; 2,5; 8 lub 25 mm) wybrana do określenia chropowatości bez uwzględnienia innych błędów powierzchni takich jak falistość.

*Odcinek pomiarowy chropowatości  $L$*  – długość odcinka linii średniej potrzebna do określenia wartości parametru  $R_a$  lub  $R_z$ . Odcinek pomiarowy może obejmować jeden lub kilka odcinków elementarnych  $l$ .

**3. Największa wysokość nierówności  $R_{max}$**  – czyli odległość między dwiema liniami równoległymi do linii odniesienia, z których jedna przechodzi przez wierzchołek najwyższego wzniesienia, a druga przez najniższy punkt wgłębienia profilu w granicach elementarnego odcinka (Rys.4a)

Chropowatość wyznacza się za pomocą urządzeń zwanych profilometrami.



**Rys.5** Określenie chropowatości powierzchni za pomocą: a) średniego arytmetycznego odchylenia profilu od linii średniej -  $R_a$ , b) wysokości chropowatości według 10 punktów profilu [6]

## Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch niezależnych części:

- 1) Otrzymywania warstw na szkle metodą zol-żel
- 2) Szkliwienia płytek ceramicznych

### 1. Otrzymywanie warstw na szkle płaskim przy zastosowaniu metody zol-żel

Celem tej części ćwiczenia jest otrzymanie amorficznej warstwy SiO<sub>2</sub> na płaskiej powierzchni szkła zol-żel, oraz określenie wpływu sposobu nanoszenia na chropowatość otrzymanej warstwy.

W ćwiczeniu zostaną użyte następujące odczynniki:

- Tetraetoksylan, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS – **prekursor SiO<sub>2</sub>** :  
gęstość = 0,93 g/cm<sup>3</sup>, masa molowa = 208,33 g/mol, czystość = 99 %
- Kwas solny, HCl – **katalizator reakcji hydrolizy i polikondensacji** :  
gęstość = 1,18 g/cm<sup>3</sup>, masa molowa = 36,6 g/mol, stężenie **0,1 mol/dm<sup>3</sup>**
- Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – **rozpuszczalnik**:  
gęstość = 0,79 g/cm<sup>3</sup>, masa molowa = 46 g/mol, czystość = 96 %

Warstwy będą nakładane na powierzchnię mikroskopowych szkiełek podstawkowych metodą zanurzeniową.

Pierwszym etapem jest przygotowanie powierzchni szkiełek podstawkowych. Przed nakładaniem warstw powinna ona zostać odtłuszczona przy użyciu detergentu i bardzo dobrze wypłukana wodą destylowaną. Następnie szkiełka przemywa się propanolem i acetonem.

Do wykonania roztworu wyjściowego należy użyć:

- **20 ml** TEOS -u
- **20 ml** etanol -u
- **1 ml** r-ru HCl o stęż. **0,1 mol/dm<sup>3</sup>**
- **1 ml** H<sub>2</sub>O dest.

Wszystkie odczynniki odmierzamy cylindrem miarowym lub pipetą, **osobną dla każdego związku i SUCHĄ i CZYSTĄ!**

W trakcie syntezy zlewki powinny być nakryte szkiełkami zegarkowymi. Syntezę roztworu wyjściowego rozpoczyna się od odmierzenia przy pomocy cylindrów miarowych odpowiednich ilości TEOSu i etanolu.

Należy wlać odpowiednią ilość etanolu do czystej i **suchej** zlewki o pojemność 100 ml odmierzoną objętość etanolu, a następnie rozpuścić w nim odmierzoną uprzednio objętość TEOS-u.

Tak sporządzony roztwór miesza się przy pomocy mieszadła magnetycznego przez okres **30 min**. Zlewkę przykryć w celu zminimalizowania odparowywania etanolu.

**Nie podgrzewać roztworu.** Umyć cylinder miarowy użyty do odmierzenia TEOSu propanolem. Nie używać do tego celu wody.

Po upływie tego czasu do roztworu dodaje się odmierzoną ilość HCl i wody, a następnie kontynuuje mieszanie przez dalsze **30 min** w temperaturze otoczenia. Do mieszającego się roztworu można dodać niewielką ilość barwnika w celu poprawienia widoczności warstwy – roztwór powinien mieć intensywny kolor.

Przygotowane, czyste szkiełka mikroskopowe zanurza się w uprzednio przygotowanym roztworze (po wyłączeniu mieszadła magnetycznego). Bezpośrednio po zanurzeniu płytkę szklaną wyciąga się z taką samą prędkością, starając się aby zarówno zanurzanie jak i wynurzanie było równomierne. Należy wykonać kilka wariantów zanurzania szkiełek z różnymi szybkościami wyciągania lub/i nałożyć kolejno dwie warstwy lub/i zastosować różne temperatury suszenia. Poniżej przedstawiono przykładowe warunki nakładania warstw:

1. Powolne zanurzanie i wynurzanie płytki szklanej (1a - suszenie w t. pokojowej, 1b – suszenie w 60°C)
2. Szybkie zanurzanie i wynurzanie płytki szklanej (2a – suszenie w t. pokojowej, 2b– suszenie w 60°C)
3. Dwukrotne powolne zanurzanie i wynurzanie płytki szklanej (3a – suszenie w t.pokojowej, 3b – suszenie w 60°C)
4. Dwukrotne szybkie zanurzanie i wynurzanie płytki szklanej (4a – suszenie w t.pokojowej, 4b – suszenie w 60°C)
5. Szybki lub powolne zanurzanie i wynurzanie płytki szklanej i przetrzymanie jej przez chwilę nad roztworem (5a – suszenie w t. pokojowej, 5b – suszenie w 60°C)

#### **Warunki formowania wskazuje prowadzący.**

W opracowaniu wyników należy dokładnie opisać zastosowaną procedurę syntezy warstw SiO<sub>2</sub> na szkle oraz określić jej wpływ na charakterystykę otrzymanych warstw (grubość, jednolitość, przyczepność do podłoża itp.).

## 2. Szklwienie płytek ceramicznych

Celem tej części ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką nanoszenia szkliwa na wyroby ceramiczne oraz określenie wpływu techniki nanoszenia na chropowatość warstwy szkliwa.

Podłożem, na które będzie nanoszone szkliwo jest **plytka gresowa** wypalona na **biskwit**.

W ćwiczeniu zostanie użyte **średniotopliwe** ( $T = 1100^{\circ}\text{C}$ ) szkliwo stosowane do podłogowych płytek fajansowych. Szkliwo ma postać gotowej do użycia wodnej zawiesiny zawierającej ok. 10% kaolinu, którego zadaniem jest utrzymanie pozostałych składników szkliwa w zawiesinie.

Pierwszym zadaniem jest określenie nasiąkliwości płytek gresowych. Pomiary przeprowadza się na niewielkich fragmentach płytek, zakładając, że cały materiał cechuje podobna nasiąkliwość.

Pomiar polega na zważeniu 3-5 fragmentów płytek na wadze analitycznej w stanie suchym oraz próbek nasączonych wodą. Próbki należy oznaczyć ołówkiem.

Każdą próbkę waży się trzykrotnie. Ważenia rozpoczyna się od suchych próbek, które następnie nasącza się wodą.

Nasączenie próbek wodą polega na ich gotowaniu przez okres ok. 45 minut w wodzie destylowanej. Próbki umieszcza się w metalowych naczyniach i powoli zalewa wodą destylowaną, tak aby były przykryte przynajmniej 1 cm warstwą wody. Naczynia ustawia się na kuchenkach elektrycznych i przykrywa, co jakiś czas kontrolując poziom wody i w razie potrzeby należy go uzupełnić. Po wystudzeniu próbki waży się trzykrotnie na wadze analitycznej. Przed pomiarem próbkę delikatnie osusza się **wilgotną** ściereczką.

**Nasiąkliwość** ( $N$ ) jest to stosunek masy wody wchłoniętej przez próbkę do masy próbki w stanie suchym i oblicza się ją stosując zależność:

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \%$$

gdzie:  $N$  – nasiąkliwość [%];  $m_s$  – masa próbki suchej [g];  $m_n$  – masa próbki nasączonej wodą [g].

Wynik przedstawić w postaci średniej z trzech pomiarów i odchylenia standardowego.

Kolejnym zadaniem jest nakładanie szkliwa. Wskazaną przez prowadzącego ilość wodnej zawiesiny szkliwa wlać do zlewki o pojemności 1000 ml i mieszać intensywnie przy użyciu mieszadła elektrycznego przez cały czas trwania ćwiczenia.

Szkliwo nanosi się poprzez zanurzenie płytki (mniej więcej do połowy wysokości) do mieszającego się szkliwa. Należy nałożyć jedną, dwie i trzy warstwy szkliwa na kolejne płytki gresowe.

Należy **trwale oznaczyć** ilość nałożonych warstw szkliwa (np., robiąc nim odpowiednią ilość kropek na płytce). Płytki następnie zostaną wypalone w temperaturze 1100°C, przez 1 godzinę. Na uprzednio przygotowanych próbkach zmierzyć chropowatość powierzchni w **trzech** miejscach przy użyciu profilometru.

**Pomiar przeprowadzany jest pod nadzorem osoby prowadzącej ćwiczenia.**

W sprawozdaniu należy podać obliczoną nasiąkliwość płytek gresowych, opisać procedurę nakładania szkliwa, oraz podać i porównać chropowatość szkliw składających się z 1, 2 i 3 warstw.

## Zagrożenia

- Ze względu na wykorzystywanie odczynników chemicznych oraz zawiesiny szkliwa należy stosować fartuch ochronny.
- Pobieranie odczynników pipetą powinno odbywać się przy użyciu odpowiedniej pompki.
- Należy zwrócić uwagę czy szkiełka podstawkowe nie są uszkodzone (uszczerbione, połamane) i używać jedynie całe szkiełka.
- Kuchenka elektryczna nagrzewa się do wysokiej temperatury i w związku z tym należy uważać żeby się o nią nie oparzyć. Nie należy dotykać powierzchni grzewczej kuchenki nawet jeżeli jest wyłączona z sieci.