



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

## NAUKA O MATERIAŁACH

### Wykład IV: Polikryształy I

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

---

---

---


---

---

---

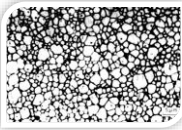
---

---



### Treść wykładu (część I i II):

- ❑ 1. Budowa polikryształów - wiadomości wstępne.
- ❑ 2. Budowa polikryształów:
  - jednofazowych
  - porowatych
  - z fazą ciekłą
- ❑ 3. Metody otrzymywania polikryształów
  - krystalizacja ze stopów i przemiany w fazie stałej
  - krystalizacja szkieł - materiały szkło-krystaliczne
  - spiekanie proszków (jednofazowych, z fazą ciekłą, witrifikacja)
  - wiązanie chemiczne, hydratacja



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

---

---

---

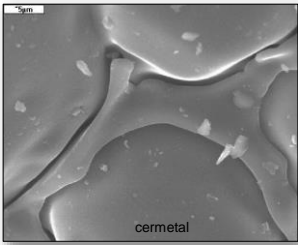


### Budowa polikryształów - wiadomości wstępne

**Obraz materiału w mikroskali**

Mikrostruktura

- ❑ Obraz w mikroskopie (optycznym, skaningowym)
- ❑ wielkość obrazu rzędu  $10^{-5}m$
- ❑ wielkości elementów rzędu  $10^{-6}m = 1\mu m$



cermetal

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

Obraz materiału w mikroskali



TiC

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

Obraz materiału w mikroskali



Gres

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

Obraz materiału w mikroskali



Płytki ścienna

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

Większość występujących naturalnie w przyrodzie i wytwarzanych syntetycznie materiałów ma budowę typu polikryształów.

**POLIKRYSZTAŁ**

materiał o złożonej budowie, którego podstawą są połączone trwale (granicami fazowymi) różnie zorientowane elementy krystaliczne

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

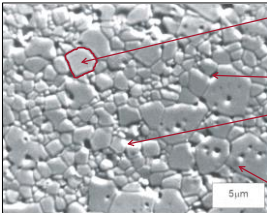
---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

**Podstawowe elementy budowy polikryształu**



**A. ZIARNA** - pojedyncze kryształy oddzielone granicami międzyziarnowymi. W polikryształach mogą znajdować się ziarna wielu faz.

**B. PORY** - puste przestrzenie między ziarnami wypełnione fazą gazową

**C. FAZA AMORFICZNA (SZKLISTA)** - występująca jako oddzielne elementy mikrostruktury lub w postaci warstw na granicach ziaren

**D. WTRĄCENIA DYSPERSYJNE** - małe kryształy występujące w objętości ziaren

5µm

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów - wiadomości wstępne**

**KLASYFIKACJA POLIKRYSZTAŁÓW**

- Polikryształy są układami termodynamicznie nietrwałymi
- Budowa polikryształów jest ściśle związana ze sposobem ich otrzymywania
- Budowa polikryształu może być bardzo zróżnicowana

Celem wykładu jest omówienie budowy najbardziej typowych polikryształów, zasad decydujących o ich budowie i podstawowych metod otrzymywania.

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---




---

---

---

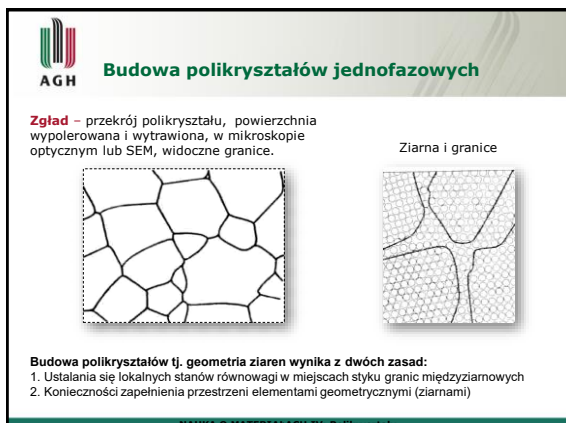
---

---

---

---

---




---

---

---

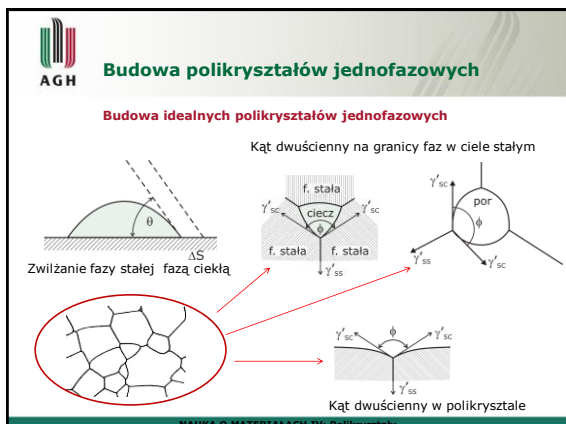
---

---

---

---

---




---

---

---


---

---

---

---

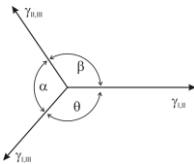
---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**

**Budowa idealnych polikryształów jednofazowych**

Równowaga na styku trzech ścian

W warunkach równowagi  $\sum \gamma_i = 0$   
 stąd dla trzech ścian:  
 $\gamma_1 = \gamma_2 \cos(\alpha/2) + \gamma_3 \cos(\alpha/2)$   
 jeżeli:  
 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$  to  $\gamma = 2\gamma \cos(\alpha/2)$   
 stąd  $\cos(\alpha/2) = 1/2$   
 to:  
 $\alpha = 120^\circ$  czyli  $\alpha = \beta = \theta = 120^\circ$



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

---

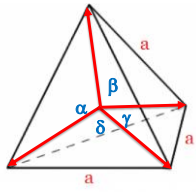
---

---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**

**Budowa idealnych polikryształów jednofazowych**

Podobnie w wypadku miejsca styku czterech ścian:



$\alpha = \beta = \theta = \delta = 109^\circ 28'$

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

---

---

---

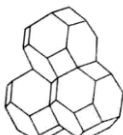
 **Budowa polikryształów jednofazowych**

**Budowa idealnych polikryształów jednofazowych**

Brak jest bryły geometrycznej spełniającej powyższe warunki równości kątów i kryterium zapełnienia przestrzeni.

Kryteria te najlepiej przybliża tzw. **czternastościan Kelvina** który posiada:

- \* 8 ścian sześciobocznych
- \* 6 ścian kwadratowych
- \* zniekształcone (wypukłe lub wklęsłe) krawędzie dla zachowania kątów w miejscu styku



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**

W rzeczywistości w polikryształach jednofazowych ziarna mają różne wymiary. Zachowanie warunków równowagi napieć powierzchniowych powoduje, że ściany ziaren mają krzywizny - wypukłe lub wklęsłe.



Mikrostrukturę polikryształu obrazuje struktura piany mydlanej

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**



spiek korundowy

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---


---

---

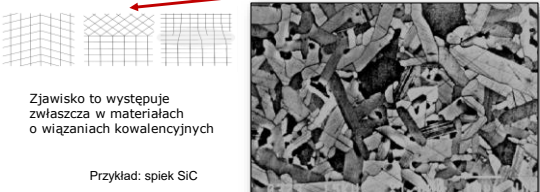
---

---

---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**

W przypadku silnego zróżnicowania wartości energii powierzchniowej na poszczególnych płaszczyznach krystalograficznych, w polikryształach mogą powstawać ziarna o dominacji ścian o najniższych energiach zorientowanych tak, aby wystąpiła największa koincydencja sieci.



Zjawisko to występuje zwłaszcza w materiałach o wiązaniach kowalencyjnych

Przykład: spiek SiC

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów jednofazowych**



spiek węglika krzemu

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

Budowę polikryształów złożonych z ziaren różnych faz określają także warunki równowagi w miejscach styku granic międzyziarnowych.



Przykład gęstego spieku 25 %SiC - sialon  
Gęsty polikryształ dwufazowy o zbliżonych wartościach energii powierzchniowej obu faz.

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



SiC + B<sub>4</sub>C

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



ZrO<sub>2</sub> + WC

Acc.V	Spot	Mag	Det	WD	Exp
10.4 kV	3.6	1.00x	BSE 7.6	5229	TZP 20%WC

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



Korund + Si + grafit

200µm

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



Korund + ZrO<sub>2</sub> + mullit

25kV X35 500µm 012860

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---


---

---

---

---



 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**W wypadku polikryształów wielofazowych (zwłaszcza ceramicznych) na wyróżnienie zasługuje obecność w materiale drugiej fazy w postaci:**

- fazy gazowej (porowatość),
- fazy szklistej

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**Polikryształy porowate**

Obecność w polikryształach porowatości (fazy gazowej, pustych objętości) jest konsekwencją procesu otrzymywania materiału. Pory często w sposób decydujący określają właściwości materiałów jak właściwości mechaniczne (sprężyste, wytrzymałościowe), cieplne, dielektryczne i in.



W praktyce  
 $\gamma_{ss} = \gamma_{sc}$   
 Stąd pory są „negatywem” ziaren

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**Otrzymywanie polikryształów porowatych**

- proces technologiczny nie pozwala (lub się nie opłaca) na otrzymanie gęstszego polikryształu (w wypadku spiekania z proszków)

lub

- w sposób świadomy otrzymuje się polikryształy o założonym udziale i kształcie porów (materiały izolacyjne, filtry, podłoża do katalizatorów)



Przykłady kształtu porów w materiale

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**Wielkość porowatości w materiałach ceramicznych**

Stan spieku	Porowatość w praktyce
proszek po formowaniu	40 - 60 %
materiały ziarniste np. ogniotwale	30 - 40 %
materiały budowlane	20 - 40 %
porcelana	poniżej 2 %
ceramika specjalna	poniżej 5 %
szkło	poniżej 1 %

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---


---

---

---

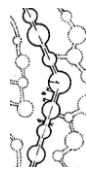
---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**Przykłady materiałów o kontrolowanej, wysokiej porowatości (50 - 90%)**

- Przygotowanie specjalnej formy materiału wstępnie uformowanego typu „plaster miodu”
- Przygotowanie do spiekania materiału w formie piany
- Wprowadzenie do spiekanej masy elementów, które po usunięciu z układu zostawiają pory
- Wydzielanie się w toku wypalania gazu wskutek reakcji chemicznych
- Spiekanie żeli otrzymanych metodami chemicznymi - metoda zol-żel
- Odwzorowanie mikrostruktury gąbki



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**

**Polikryształy z fazą amorficzną –szklistą**

- Obecność w polikryształe fazy amorficznej (szklistej) jest typowa dla materiałów ceramiki szlachetnej (stopy krzemianowe), ceramiki ogniotwalej (niskotopliwe eutektyki) i ceramiki specjalnej (aktywatory spiekania).
- Fazy te powstały przez zestalenie się stopionych faz występujących w procesie powstawania polikryształów



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

**Forma i sposób rozprzodzenia fazy szklistej w polikryształach zależy od:**

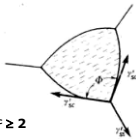
a) stopnia zwilżania ciała stałego przez fazę szklistą (w warunkach powstawania polikryształu),  
 b) udziału objętościowego fazy szklistej

**Równowaga granic w obecności fazy szklistej (stopione)**

Równowaga określona jest zależnością:  
 $\gamma_{ss} = 2\gamma_{sc} \cos(\theta/2)$   
 czyli:  $\cos(\theta/2) = (1/2)\gamma_{ss}/\gamma_{sc}$

Przypadki graniczne:

1. Pełne zwilżanie -  $\theta = 0^\circ$     **gdy  $\gamma_{ss} / \gamma_{sc} \geq 2$**   
 2. Brak zwilżalności -  $\theta = 180^\circ$     **gdy  $\gamma_{ss} \ll \gamma_{sc}$**



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

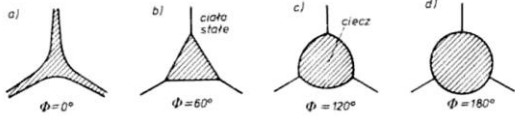
---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

**Przykłady mikrostruktur**

Miejsca styku granic:



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

**Przykłady mikrostruktur**

Polikryształy z fazą szklistą:



NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

Przykłady mikrostruktur

Polikryształy z fazą szklaną:

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

Węglik spiekany (widia)

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

**AGH** Budowa polikryształów wielofazowych

Spiek WC

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



MgO + stop krzemianowy

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



ZrO<sub>2</sub> + stop krzemianowy

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



porcelana

NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy

---

---

---

---

---

---

---

---

 **Budowa polikryształów wielofazowych**



Szklivo porcelany elektrotechnicznej

**NAUKA O MATERIAŁACH IV: Polikryształy**

---

---

---

---

---

---

---

---

 **AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**NAUKA O MATERIAŁACH**

**Dziękuję.  
Do zobaczenia  
za tydzień.**

JERZY LIS  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

---

---

---

---

---

---

---

---