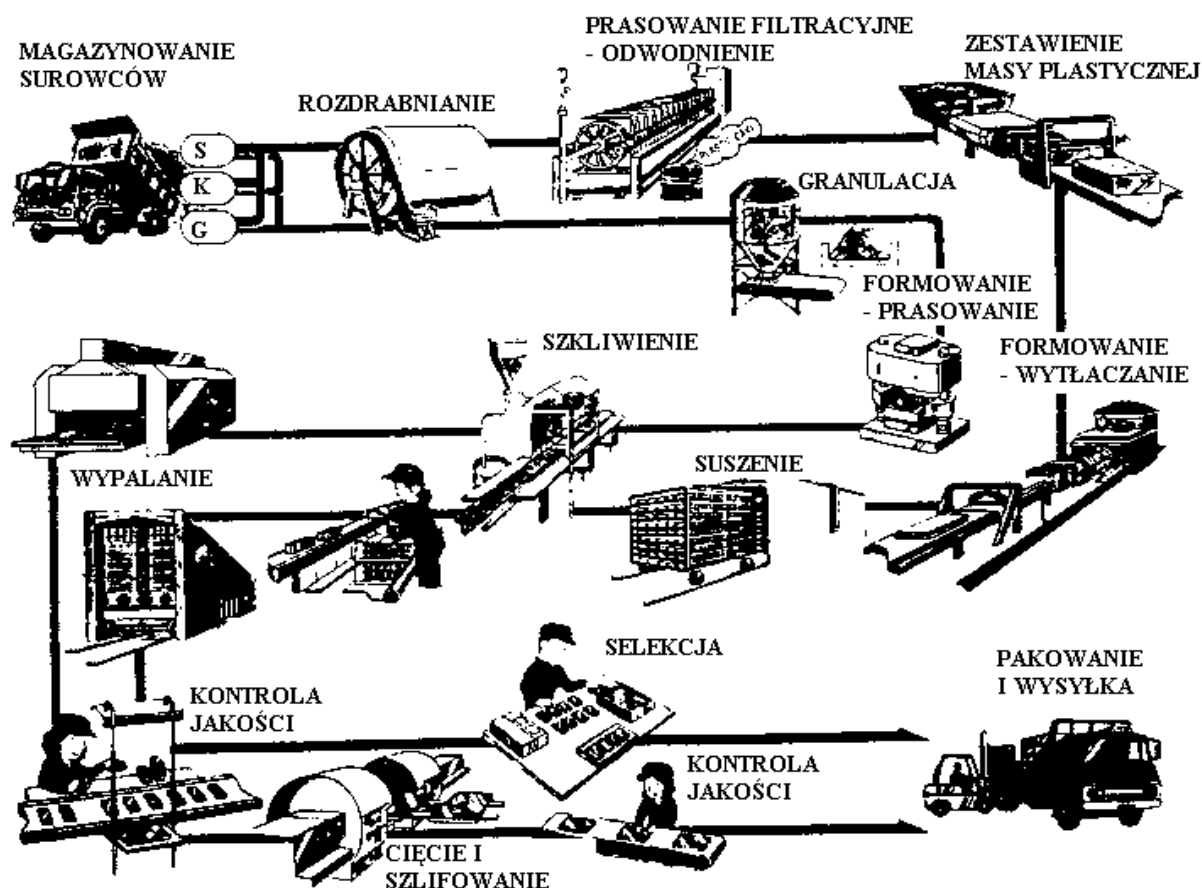


**Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych  
z przedmiotu „Nauka o materiałach”  
w zakresie dotyczącym materiałów ceramicznych  
dla studentów I roku Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki**

***Klasyczna technologia ceramiczna oparta na przetwórstwie proszków***

Przeważająca część wyrobów ceramicznych stosowana jest w postaci **polikryształów** wytworzonych w charakterystycznym schemacie technologicznym polegającym na przetworzeniu wyjściowych proszków, uformowaniu ich w określony kształt, a następnie skonsolidowaniu zbioru uformowanych ziaren w procesie przebiegającym w stosunkowo wysokich temperaturach, nazywanym spiekaniem bądź wypalaniem. W niektórych wypadkach stosuje się zabiegi obróbki wykańczającej spieczone kształtki (cięcie, szlifowanie, itp.). W takim schemacie, realizowanym w różnych wariantach powstają zarówno cegły, płytki ceramiczne, wyroby ceramiki sanitarnej, jak i noże do obróbki skrawaniem, czy wirnik turbiny sprężarki nowoczesnych silników. Przykład praktyczny omawianego schematu technologicznego ilustruje poniższy rysunek:



*Rys. 1. Wariantowy schemat technologiczny produkcji płytek ceramicznych.*

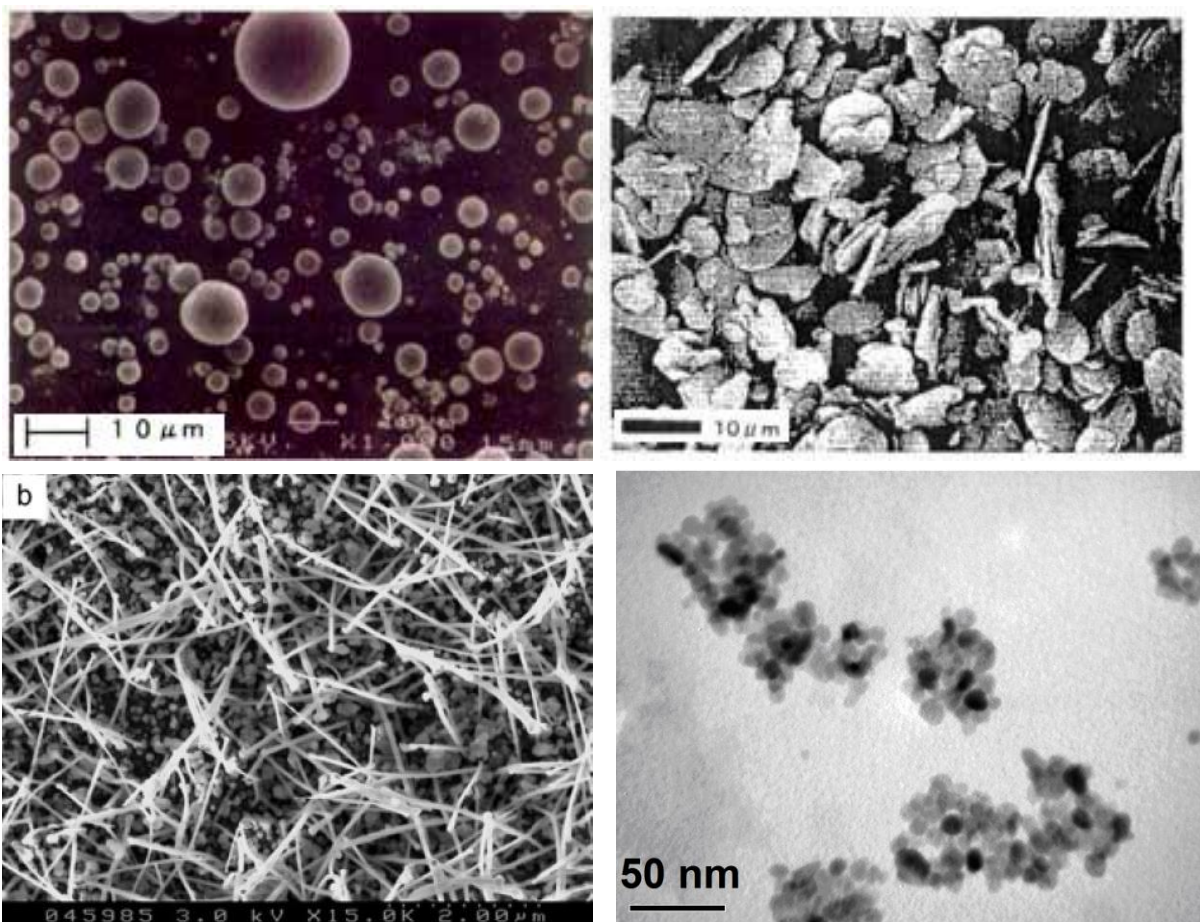
Efektom tego cyklu technologicznego jest wyrób o żądanym kształcie, wymiarach, właściwościach strukturalnych (gęstość, porowatość), mechanicznych (twardość, sztywność, odporność na pękanie) oraz innych właściwościach użytkowych zależnych od składu fazowego (np. odporność chemiczna, parametry elektryczne, optyczne, magnetyczne, odporność na ścieranie, itp.).



Rys. 2. Asortyment wyrobów ceramicznych dla zastosowań technicznych wytwarzanych przez CEREL (u góry) i DORST (u dołu).

Na właściwości końcowe wyrobów ma wpływ każdy z wymienionych etapów technologicznych. Przygotowanie proszków, tj. ich rozdrobnienie (wielkość ziarna rozrzut tej wielkości), jego czystość chemiczna i fazowa, kształt i stan powierzchni (morfologia) ziaren, decydują o zachowaniu proszków w czasie formowania. Przykładowo, proszki o znacznie zróżnicowanej wielkości ziarna mogą ulegać segregacji podczas formowania dając w efekcie wyrób niejednorodnie zagęszczony.

Terminy podstawowe w opisie proszku to: **krystalit** – czyli pojedynczy, jednorodny krystalograficznie element proszku, **agregat** – zbiór krystalitów o wspólnych granicach, **aglomerat** – zbiór krystalitów lub agregatów kontaktujących się ze sobą punktowo, **wielkość ziarna** – to rozmiar pojedynczych elementów składowych proszku. Istotny dla charakterystyki proszku jest również **rozrzut wielkości ziarna**.

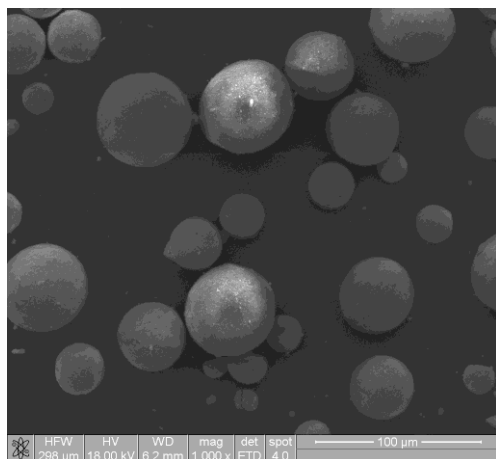


Rys. 3. Przykładowe obrazy mikroskopowe proszków ceramicznych stosowanych technologicznie.

Jest wiele sposobów **formowania proszków ceramicznych**, które najogólniej zaklasyfikować można do trzech grup: **prasowanie**, **odlewanie z zawiesin** i **formowanie mas plastycznych**. Każda z tych grup wykorzystuje szereg wariantów technologicznych w zależności od rodzaju i kształtu formowanego wyrobu, jego składu fazowego i cech gotowego wyrobu.

**Techniki prasowania**, są wykorzystywane do otrzymywania stosunkowo prostych kształtów. Prasowanie można łatwo automatyzować co korzystnie wpływa na koszty. Formą proszku stosowanego w prasowaniu jest **granulat**, czyli proszek specjalnie zespojony w aglomeraty o regularnych kształtach i o zbliżonej wielkości. Najczęściej granulaty zawierają również pewne dodatki technologiczne, które mają poprawić zarówno sam etap formowania (środki poślizgowe), jak i parametry uformowanej kształtki (lepiszcza). Można też w trakcie granulowania dodawać składniki

potrzebne dopiero na etapie spiekania wyrobu (np. związki intensyfikujące spiekanie). Powszechnie stosowanym sposobem granulacji jest suszenie zawiesiny proszku rozpylonej w suszarni rozpyłowej. Daje to możliwość formowania w kontrolowany sposób granul i jednocześnie bardzo równomiernego wprowadzania dodatków technologicznych.



Rys. 4. Granulat proszku tlenku glinu.

Najszerzej stosowane są techniki **prasowania w formach sztywnych**, stalowych lub węglkowych, poprzez jednoosiowe, jedno- lub dwustronne przyłożenie ciśnienia prasowania. Zaletami tej metody są duża dokładność wymiarów i doskonały stan powierzchni uformowanego wyrobu.



Rys. 5. Ostrza skrawające – wygląd przykładowych wyrobów.



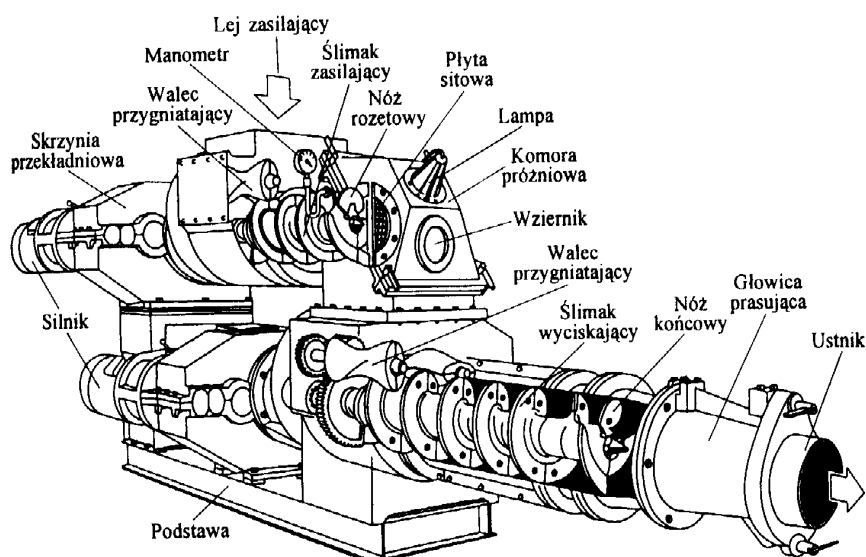
Rys. 6. Płytki ochronne stosowane w pancierzach ochronnych m. in. dla czołgów.

Inna technika, **prasowanie izostatyczne**, w formach elastycznych (polimery, elastomery), poprzez wielokierunkowe przyłożenie ciśnienia, pozwala na osiągnięcie bardzo wysokich zagęszczeń formowanego wyrobu oraz rozszerza nieco gamę kształtów możliwych do uformowania w stosunku do prasowania jednoosiowego (szczególnie pozwala formować wyroby o dużym stosunku długości(wysokości) do wymiaru poprzecznego).

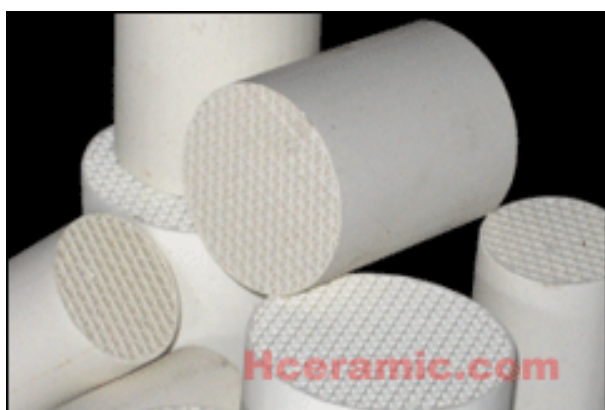
**Formowanie plastyczne** wymaga sporządzenia z proszku masy, która może ulegać odkształceniu po przyłożeniu naprężenia. W najprostszymi wariantach masę taką uzyskuje się poprzez dodanie wody w odpowiedniej ilości (ok. 15-20 % wag.) i ewentualnie środków uplastyczniających (**plastyfikatorów**). Masę tak przygotowaną można formować poprzez **wytlaczanie** lub **prasowanie**. Tak duża ilość wilgoci w uformowanym wyrobie wymaga przed spiekaniem (wypalaniem) suszenia (105-115°C) jako odrębnej operacji technologicznej.



Rys. 7. Gliniane lampki oliwne z pierwszych wieków naszej ery uformowane z wilgotnej, plastycznej masy.



Rys. 8. Schemat tloczarki pasmowej do wytłaczania wyrobów z mas plastycznych.



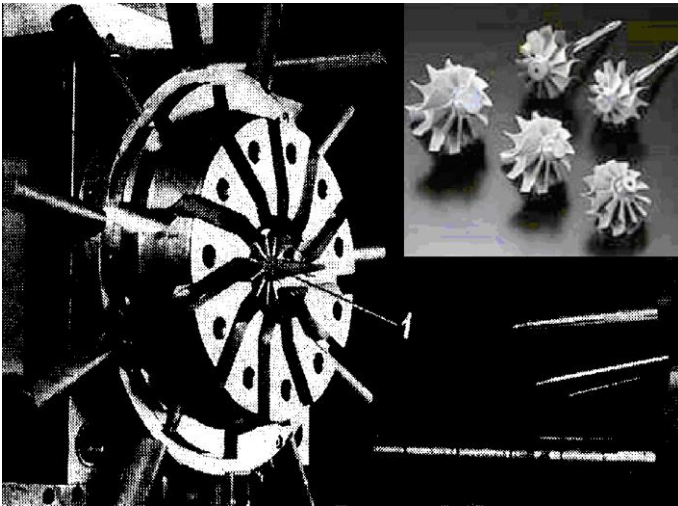
Rys. 9. Nośniki katalizatorów motoryzacyjnych wykonane z kordierytu ( $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$ ) techniką wytłaczania (produkcja MeiJing Ceramic).



Rys. 10. Osłona izolacyjna (porcelana elektrotechniczna) ukształtowana przez toczenie wytłoczonego cylindra (Zapel).

Bardziej skomplikowane warianty formowania mas plastycznych wykorzystują np. **techniki wtrysku** w temperaturach otoczenia lub podwyższonych (formowanie termoplastyczne). Wymagają one stosowania zupełnie innych substancji uplastyczniających (woski, żywice), które muszą być usunięte przed spiekaniem, ale zwykle nie wystarcza tutaj proces suszenia, ponieważ substancje te nie ulegają odparowaniu i wymagają usunięcia poprzez rozkład termiczny (kilkaset °C). Proces ten musi być przeprowadzony z odpowiednią starannością, aby nie spowodował zniszczenia uformowanej kształtki (gwałtowne uwalnianie się gazów).

Zaletami formowania z mas plastycznych to: możliwość formowania skomplikowanych kształtów i bardzo dobre odwzorowanie drobnych detali formy (ważne na przykład przy wyrobie elementów maszyn). Wadą jest zwykle wysoki koszt oprzyrządowania (np. formy do wtrysku).



Rys. 11. Forma do wtrysku i uformowane w niej wirniki turbosprężarek z azotku krzemu  $Si_3N_4$ .



Rys. 12. Implant stomatologiczny z dwutlenku cyrkonu ( $ZrO_2$ ) uformowany metodą wtrysku (Nobel Biocare).



Rys. 13. Gama wyrobów ceramiki technicznej formowanych techniką wtrysku przez koncern Kyocera.

**Odlewanie z zawieszin** jest techniką stosunkowo tanią, pozwalającą na wytwarzanie wyrobów o znacznej komplikacji kształtów (np. ceramika stołowa) oraz o stosunkowo dużym gabarycie (np. ceramika sanitarna). Odlewanie wymaga wypełnienia formy wcześniej przygotowaną zawiesiną zawierającą proszek ceramiczny, wodę i dodatki (środki upłynniające, stabilizatory).



Rys. 14. Wyroby odlewane w formach gipsowych – XVIII wieczny porcelanowy dzbanek z Miśni (po lewej), ceramika techniczna wykonana z węgla krzemu  $SiC$  (JinHong Group)(po prawej).



Rys. 15. Stanowisko do odlewania wysokociśnieniowego formach akrylowych (Sacmi Forni) ceramiki sanitarnej.

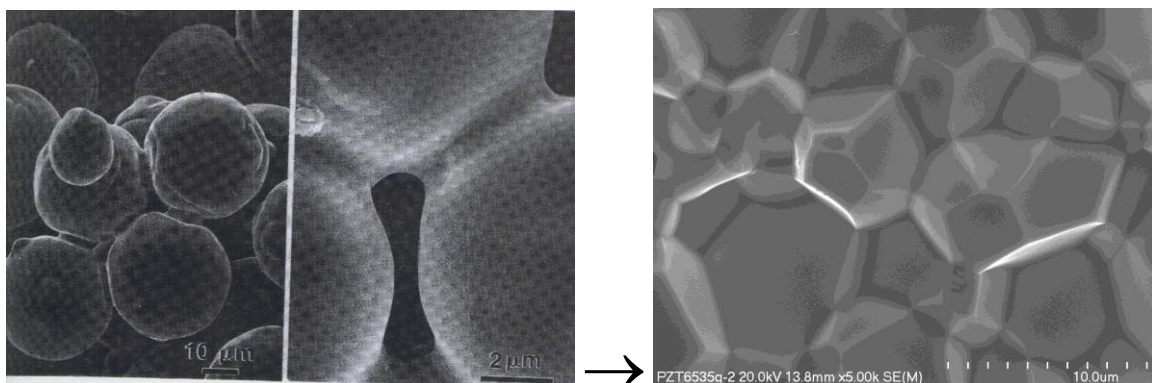
W zależności od sposobu „zestalenia” zawiesiny rozróżniamy szereg wariantów techniki odlewania. Najważniejsze z nich to:

- odlewanie wylewowe w formach gipsowych – najbardziej tradycyjny sposób odlewania, pozwalający na uzyskiwanie wyrobów o skomplikowanych kształtach,
- odlewanie ciśnieniowe w formach akrylowych – najlepiej nadaje się do formowania dużych wyrobów (typu ceramika łazienkowa),
- prasowanie filtracyjne,
- odlewanie żelujące – pozwala na uzyskiwanie wyrobów litych

Formowanie przez odlewanie wymaga etapu suszenia przed spiekaniem. W zależności od techniki odlewania formy mogą być wielokrotne lub jednokrotne.

Każda technika formowania proszków ceramicznych pozwala uzyskać element, który w istocie jest zbiorem ziaren fazy ceramicznej uformowanej w żądany kształt, ziarna te jednak zespolone są ze sobą siłami tarcia w punktach kontaktu, ewentualnie wzmocnionych obecnością sklejującego je lepiszcza. Na tym etapie wytwarzania wyrób ma niewielką wytrzymałość mechaniczną i ma znaczną porowatość (sięgającą od 20 do 60 procent).

Uzyskanie końcowych właściwości i wymiarów następuje w procesie **spiekania**. Jest to obróbka termiczna (wygrzewanie) uformowanego wyrobu w temperaturach niższych niż temperatura topnienia danej fazy. W jej trakcie **zbiór stykających się ze sobą punktowo ziaren przekształca się w polikryształ z granicami międzyziarnowymi** i formowana jest końcowa „mikrostruktura” wyrobu.



Rys. 16. Ilustracja schematyczna przejścia od kontaktów punktowych w „szybkach” do granic międzyziarnowych w gęstym polikryształe.

Zwykle spiekaniu towarzyszy **skurcz, związany z eliminacją porowatości**. Charakterystyka finalnej mikrostruktury danego tworzywa ceramicznego obejmuje takie cechy jak: wielkość ziaren i rozkład ich wielkości, ilość, wielkość oraz rozkład wielkości porów (pustek).

Praktycznie najczęściej spiekanie jest realizowane jako tzw. **spiekanie swobodne**, czyli ogrzanie wyrobu przy ciśnieniu atmosferycznym. Zastosowana temperatura spiekania jest czynnikiem decydującym o intensywności procesów dyfuzyjnych prowadzących do zagęszczania wyrobów. Istotnymi czynnikami mogą być również – atmosfera spiekania (np. nie można spiekać tworzyw azotkowych czy węglkowych w obecności tlenu), reżim technologiczny (tj. szybkość ogrzewania, czas przetrzymania w temperaturze maksymalnej, szybkość chłodzenia). Możliwych jest tutaj szereg wariantów, w zależności od rodzaju spiekanej fazy i wymagań co do końcowej mikrostruktury wyrobu.

Istnieją również inne techniki spiekania pozwalające np. na spiekanie szczególnie trudnych układów lub przyspieszające proces spiekania. Należą do nich: **prasowanie na gorąco** czyli spiekanie w formie pod ciśnieniem przykładanym jednoosiowo; **izostatyczne prasowanie na gorąco** czyli spiekanie w formie pod ciśnieniem przykładanym wielokierunkowo; kucie czyli spiekanie pod ciśnieniem przykładanym jednoosiowo z pozostawieniem swobody odkształcania; spiekanie mikrofalowe, w którym szybkie ogrzewanie próbki następuje poprzez wykorzystanie energii mikrofal; spiekanie impulsowo-plazmowe, w którym ogrzewanie próbki następuje poprzez wykorzystanie ciepła przepływającego przez próbkę prądu elektrycznego; i in.

W zależności od rodzaju materiału temperatury spiekania mogą być znacznie różne. Większość faz tlenkowych spieka się w zakresie 1200 - 1700°C. Węglik wymagają do otrzymania gęstych polikryształów temperatur rzędu 2000°C.

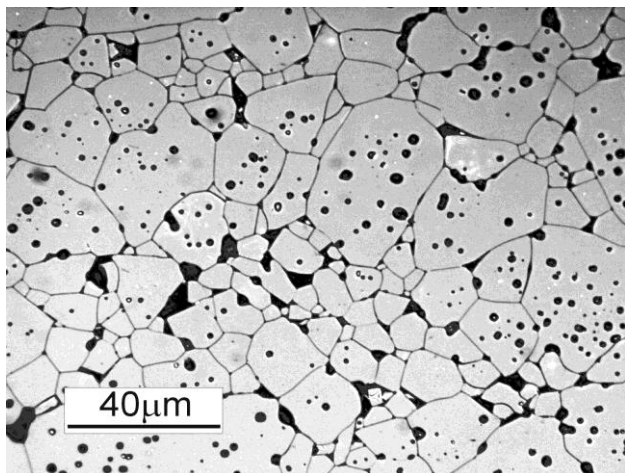
### ***Mikrostruktura materiału***

Czym jest **mikrostruktura** materiału? Sama nazwa wzięła się stąd, że niegdyś podstawowym narzędziem służącym do oglądania budowy materiału był mikroskop optyczny. Budowę materiału widoczną w mikroskopie nazwano właśnie **mikrostrukturą**. Rozdzielczość mikroskopu optycznego powoduje, że rozpoznawane obiekty muszą mieć wielkość nie mniejszą niż  $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$ . Skala ta odpowiadała z grubsza wielkości najdrobniejszych ziaren w tradycyjnych tworzywach ceramicznych. Obecnie wykorzystuje się już powszechnie urządzenia o wyższej rozdzielczości jak choćby elektronowy mikroskop skaningowy (tzw. SEM), który umożliwia pracę przy większych powiększeniach (praktycznie stosowane do 20.000 razy) niż w mikroskopie optycznym (do 1500 razy). Jest to o tyle istotne, że współczesne materiały ceramiczne często zawierają ziarna o średnicy wyraźnie poniżej  $1\ \mu\text{m}$ .

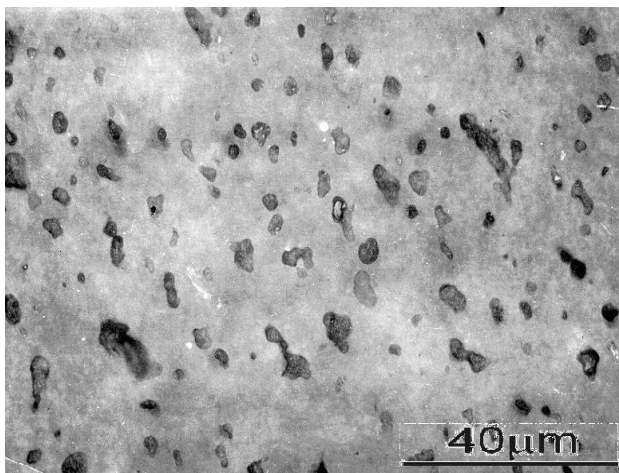
W naszych rozważaniach dotyczących mikrostruktury ograniczamy się do stosunkowo prostego przypadku materiału polikrystalicznego, który jest zbiorem monokrystalicznych ziaren o przypadkowej orientacji sieci krystalicznej rozdzielonych granicami międzyziarnowymi. Tego typu materiały w przypadku tworzyw ceramicznych otrzymujemy np. poprzez spiekanie proszków. Trzeba jednak pamiętać, że są materiały ceramiczne o mikrostrukturze odmiennej od polikryształu (np. szkło, cement, porcelana). Aby unaocznić możliwą różnorodność mikrostruktur tworzyw ceramicznych przedstawiono poniżej kilka przykładów mikrostruktur tworzyw ceramicznych



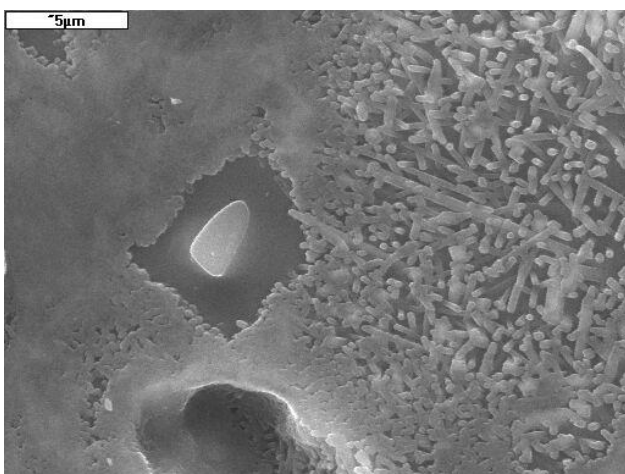
(Rys. 17 - 22). Należy podkreślić, że metody i pojęcia używane do opisu mikrostruktury materiału muszą być dostosowane do rodzaju opisywanej mikrostruktury.



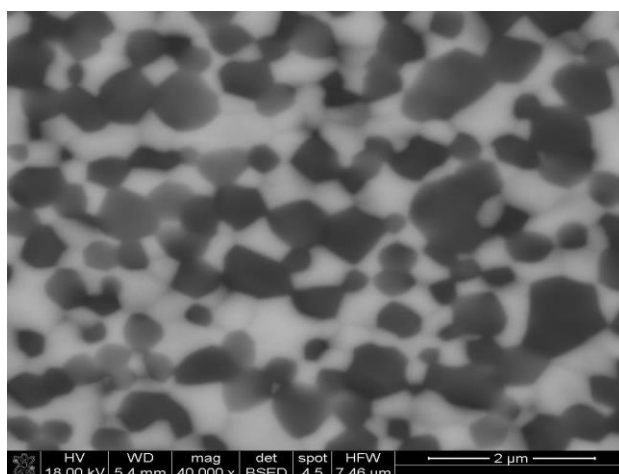
Rys. 17. Fotografia trawionego zglądu ferrytu magnezowo-cynkowego  $(Mg,Zn)Fe_2O_4$  z widocznymi ziarnami (jasne pola), granicami międzyziarnowymi (ciemne linie) i porami (małe, ciemne pola).



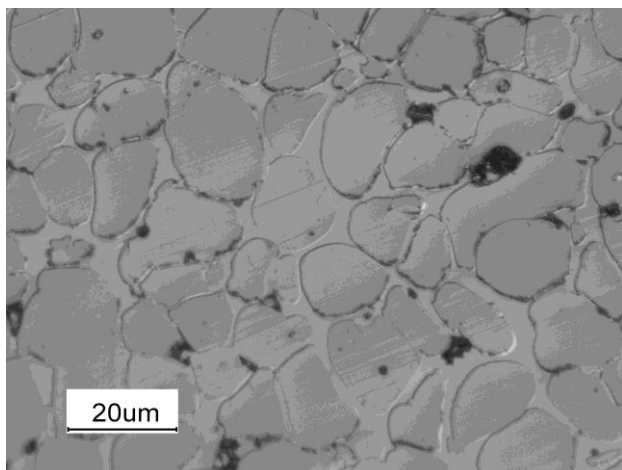
Rys. 18. Fotografia nie poddanego trawieniu zglądu steatytu  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ . Można jedynie wyróżnić pory (ciemne pola) otoczone fazą stałą.



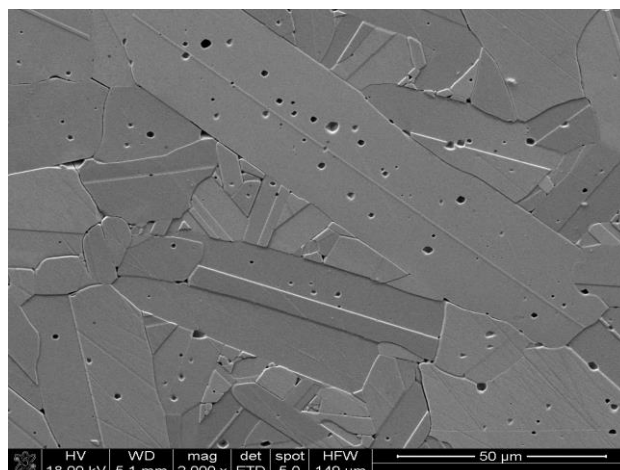
Rys. 19. Fotografia trawionego zglądu porcelany. Widoczne jest ziarno kwarcu z otoczką fazy szklistej oraz osnowa mullitowa ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) złożona z mullitu łuskowatego (szare pole po lewej stronie ziarna) powstałego drogą przemiany termicznej kaolinitu ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) i mullitu igłowego (ciemniejsze pola) wykrystalizowanego z fazy ciekłej powstałej przez topienie skalenia (ortoklazu  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ).



Rys. 20. Fotografia mikrostruktury dwufazowego spieku kompozytowego w układzie  $Al_2O_3$ -(ziarna ciemne) -  $ZrO_2$  (ziarna jasne), o submikronowej (od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów) wielkości ziarna.



Rys. 21. Fotografia zglądu węgliku niobu NbC (ziarna) spiekane z udziałem fazy ciekłej, która po krystalizacji (podczas chłodzenia) składa się z węgliku chromu  $Cr_7C_3$  (obszary wypełniające przestrzenie międzyziarnowe).



Rys. 22. Fotografia zglądu jednofazowego spieku węgliku wolframu (WC). Ciemne kuliste obiekty na zdjęciu to pory.

*Mikrostruktura materiałów jest dla nas tak interesująca, ponieważ okazuje się, że szereg właściwości materiałów (np. mechaniczne, cieplne, elektryczne) jest zależnych od ich mikrostruktury. Mikrostrukturę materiału można kształtować poprzez modyfikowanie jego procesu wytwórczego, czyli zmianę właściwości materiału możemy wywołać zmieniając warunki jego otrzymywania.*

### ***Ilościowy opis mikrostruktury***

Dokładny opis mikrostruktury materiału wymaga podejścia **ilościowego**, czyli opisu mikrostruktury przy pomocy odpowiednich **parametrów** liczbowych. Tylko przy ilościowej ocenie mikrostruktury można obiektywnie określić zależności pomiędzy warunkami otrzymywania a budową materiału oraz pomiędzy budową materiału a jego właściwościami. Trudności w opisie mikrostruktury materiału wynikają z nieprzezroczystości tworzyw ceramicznych i metalicznych. Badania budowy takiego materiału mogą być przeprowadzane na **zglądzie**. Zgląd to specjalnie przygotowanym płaski przekrój materiału umożliwiających dokonanie obserwacji mikroskopowych. Powierzchnia zglądu musi być tak równa i gładka, żeby można było uzyskać obraz tej powierzchni w mikroskopie w świetle odbitym. Przygotowanie zglądu polega na szlifowaniu i polerowaniu przy użyciu specjalnych materiałów (np. past diamentowych). Używa się do tego celu specjalnych urządzeń (szlifierek i polerek), umożliwiających zautomatyzowanie żmudnych operacji przygotowania zglądu. Po uzyskaniu odpowiedniej gładkości zglądu poddawane są często selektywnemu trawieniu (np. chemicznemu lub termicznemu), które ma na celu uwidocznienie niektórych elementów mikrostruktury np. granic międzyziarnowych. W przypadku polikryształu na zglądzie są widoczne tylko płaskie przekroje trójwymiarowych ziaren.

**Stereologia** to nauka, dzięki której możliwy jest opis trójwymiarowych zbiorów brył za pomocą pomiarów lub zliczeń przeprowadzonych na dwuwymiarowych przekrojach tych zbiorów.

**Parametry** opisujące mikrostrukturę można uzyskać przez pomiar i wtedy mają one charakter

metryczny (np. wielkość ziaren). Parametry otrzymane przez zliczanie mają charakter topologiczny (np. liczba cząstek na jednostkę powierzchni). Stereologia ustala związki pomiędzy parametrami przestrzeni trójwymiarowej  $R^{(3)}$  a parametrami przestrzeni  $R^{(0)}$ ,  $R^{(1)}$ ,  $R^{(2)}$ .

Parametry można podzielić na:

- **lokalne** (statystyczne), podające uśrednioną charakterystykę jednej cząstki w danej przestrzeni (np. średnia objętość cząstki  $\bar{V}$ ),

- **integralne** (globalne) charakteryzujące liczbowo zbiór określonych cząstek w odniesieniu do jednostki miary danej przestrzeni (np. powierzchnia cząstek w  $1 \text{ mm}^3$  materiału  $S_V$ , udział objętościowy  $V_V$ ).

Jednym z podstawowych parametrów integralnych jest **objętość względna  $V_V$**  nazywana także **udziałem objętościowym**. Parametr ten jest używany do opisu mikrostruktury materiałów wielofazowych, i służy do określenia względnej ilości poszczególnych faz w materiale. Pojęcie „faza” jest w tym kontekście używane w sensie opisowym a nie termodynamicznym i oznacza jednorodną część materiału. Należy podkreślić, że określenie udziału objętościowego jakiejś fazy wymaga zidentyfikowania tej fazy na obrazie mikrostruktury. Identyfikacji takiej można dokonać np. przy pomocy metod rentgenowskich (np. mikroskop skaningowy wyposażony jest w tzw. mikrosondę rentgenowską).

W materiale składającym się z  $n$  faz udział objętościowy  $V_V(i)$  dla fazy  $i$ -tej definiuje się jako iloraz objętości zajmowanej przez tę fazę  $V_i$  do całkowitej objętości materiału  $V$ :

$$V_V(i) = V_i/V \quad (1)$$

Praktyczne określenie udziału objętościowego opiera się na twierdzeniu, że ułamek objętości zajęty przez  $i$ -tą fazę w jednostce objętości materiału  $V_V$ , ułamek powierzchni zajęty przez tę fazę na płaszczyźnie jednostkowej zglądu  $A_A$  (**udział powierzchniowy**) oraz ułamek długości jednostkowego odcinka przypadający na płaskie przekroje ziaren badanej fazy  $L_L$  (**udział liniowy**) są sobie równe.

$$V_V = A_A = L_L \quad (2)$$

W rzeczywistych materiałach skład fazowy może nie być jednakowy w całej badanej objętości a próbki używane do pomiarów mają skończone wymiary i dlatego przy pomiarach udziału powierzchniowego lub liniowego występują fluktuacje mierzonych wielkości, czyli są one jedynie statystycznie stałe. Istotne jest również to, czy badany materiał ma jednorodną budowę i czy jest izotropowy. Inaczej mówiąc ważne dla poprawności uzyskanego wyniku analizy jest to, aby w badanym materiale poszczególne fazy rozmieszczone były losowo (przypadkowo). Podstawowe znaczenie ma również wybór próbki materiału do badań mikrostrukturalnych, gdyż próbka musi być reprezentatywna, aby uzyskane wyniki analizy oddawały rzeczywiste cechy mikrostruktury badanego materiału.

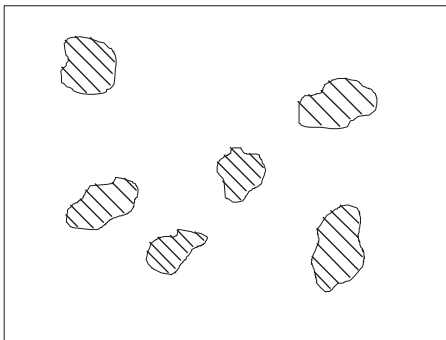
## Metody pomiaru udziału objętościowego

Obecnie stosuje się trzy metody: planimetryczną, liniową i punktową.

### Metoda planimetryczna

Określenie udziału objętościowego wybranej fazy  $\beta$  w materiale polega na pomiarze jej powierzchni  $A_\beta$  na płaszczyźnie zglądu i odniesieniu tej powierzchni do całej badanej powierzchni zglądu  $A$ :

$$V_V(\beta) \cong A_\beta/A \quad (3)$$



Rys. 23. Ilustracja planimetrycznej metody pomiaru udziału objętościowego. Na modelowym zglądzie widać dwie fazy: cząstki (pola z ukośnymi liniami) rozmieszczone w osnowie (białe pole). Aby obliczyć udział objętościowy cząstek należy zmierzyć i zsumować pola powierzchni wszystkich cząstek i uzyskaną wielkość podzielić przez pole obszaru widocznego na obrazie.

### Metoda liniowa

Przez płaszczyznę zglądu prowadzi się przypadkowo zorientowaną prostą (sieczną), która na długości pomiarowej  $l$  przecina  $n_k$  ziaren analizowanej fazy  $\beta$ . Mierzymy długości cięciw  $c_{ik}$  ziaren przeciętych przez tę prostą. Taki sposób postępowania powtarzamy  $n$  razy zmieniając położenie prostej na zglądzie.

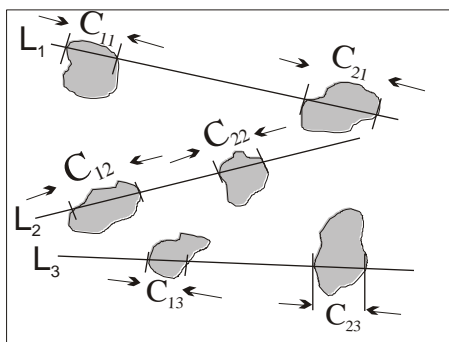
Wprowadźmy następujące oznaczenia:

$\bar{L}_L(\beta)$  - udział objętościowy fazy  $\beta$  wyliczony na podstawie pomiarów na  $n$  prostych,

$c_{ik}$  - cięciwa  $i$ -tego ziarna fazy  $\beta$  na  $k$ -tej siecznej ( $k = 1, 2, 3, \dots, n$  jest numerem siecznej;  $i = 1, 2, 3, \dots, n_k$  jest numerem cięciwy na siecznej).

Udział objętościowy fazy  $\beta$  w materiale można wyrazić wzorem:

$$V_V(\beta) \cong \bar{L}_L(\beta) = (1/nl) \sum_i \sum_k c_{ik} \quad (4)$$



Rys. 24. Ilustracja liniowej metody pomiaru udziału objętościowego. Przez obraz zglądu prowadzimy przypadkowo zorientowane sieczne (w tym przykładzie trzy:  $L_1, L_2, L_3$ ) i mierzymy długość poszczególnych cięciw. Może się tak zdarzyć, że przypadkowa sieczna nie trafi w cząstki.

### Metoda punktowa

Metoda punktowa koncepcyjnie nawiązuje do metody planimetrycznej, bo gdy zwiększamy liczbę punktów i zmniejszamy odległość między punktami, to powstaje sytuacja bliska tej, jaka jest w metodzie planimetrycznej.

### Metoda punktów losowych

W tej metodzie pomiar polega na przypadkowym rzucaniu punktów na płaszczyznę zglądu tak, aby punkty były statystycznie równomiernie rozłożone na powierzchni analizowanego zglądu.

Udział objętościowy danej fazy  $\beta$  jest równy stosunkowi liczby punktów trafiających w tę fazę  $P_\beta$  do całkowitej liczby rzuconych punktów  $P$ :

$$V_V(\beta) \cong P_\beta/P. \quad (5)$$

**Metoda siatkowa** (rys. 25)

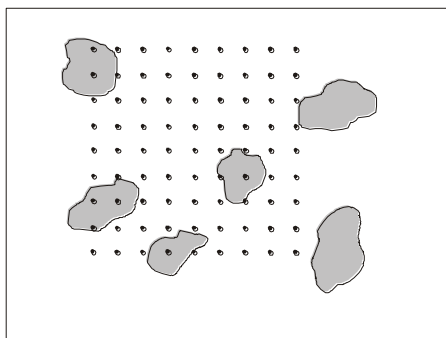
W tej wersji metody punktowej regularna siatka punktów (np. kwadratowa) rzucana jest przypadkowo na powierzchnię analizowanego zglądu. Oznaczamy przez „s” liczbę punktów w siatce a przez „k” oznaczamy krotność przyłożenia siatki. Udział objętościowy liczony jest jako stosunek liczby punktów trafiających w tę fazę do całkowitej liczby rzuconych punktów:

$$V_V(\beta) \cong \bar{P}_P(\beta) = (1/ks) \sum_i P_i(\beta) \quad (6)$$

gdzie:

$\bar{P}_P(\beta)$  - udział objętościowy fazy  $\beta$  wyliczony po k przyłożeniach siatki,

$P_i(\beta)$  - liczba punktów trafiająca w fazę  $\beta$  w i-tym przyłożeniu siatki złożonej z s punktów.



Rys. 25. Ilustracja siatkowej metody pomiaru udziału objętościowego. Na obraz zglądu przypadkowo rzucamy siatkę punktów i zliczamy punkty padające na poszczególne fazy.

### **Podstawowe pojęcia stosowane w opisie stopnia zagęszczenia materiałów**

Podstawowym opisem każdego z rzeczywistych materiałów polikrystalicznych jest określenie jego stanu zagęszczenia. Immanentną cechą każdej substancji jest **gęstość rzeczywista ( $d_{rz}$ )**, czyli **gęstość w stanie litym (całkowicie pozbawionym porów)**, wyrażona w  $g/cm^3$ .

Do wyznaczenia gęstości rzeczywistej substancji służą różne, znormalizowane metody (piknometryczna, rentgenograficzna czy tzw. helowa), w których stosujemy odpowiednio przygotowane próbki.

Najczęściej, materiały, z którymi mamy do czynienia, nie spełniają warunku „całkowitego pozbawienia porów”. Wyznaczona dla nich gęstość, czyli **stosunek masy do objętości (wraz z porami)**, nazywamy **gęstością pozorną ( $d_p$  [ $g/cm^3$ ])**. Metody oznaczenia gęstości pozornej sprowadzają się do zważenia próbki oraz określenia jej objętości (wraz z porami). Jeśli próbka ma regularne kształty wyznaczenia objętości można dokonać poprzez precyzyjne zmierzenie wymiarów. Jeśli jednak kształt próbki nie jest regularny stosuje się inne metody, np. ważenie hydrostatyczne.

Stosunek gęstości  $(d_p/d_{rz}) \cdot 100\%$  to tzw, **gęstość względna  $d_{wzg}$** , podaje ona „stopień wypełnienia przestrzeni” w badanej próbce w stosunku do próbki litej.

Uzupełnienie wartości do 100% definiuje porowatość całkowitą materiału  $P = 100\% - d_{wzg}$ .

Pory w materiale, mogą formować wyizolowane pustki lub sieć połączonych ze sobą (oraz atmosferą zewnętrzną) kanalików. Dość często w materiale występują oba rodzaje pustek. Ich udział można oznaczyć określając gęstość względną (a z niej porowatość całkowitą) oraz nasiąkliwość próbek za pomocą cieczy dobrze zwilżającej dany materiał (najczęściej woda lub alkohole). Oznaczenie nasiąkliwości pozwala na określenie ilości porów otwartych. Z różnicy pomiędzy porowatością całkowitą, a otwartą można oznaczyć tzw. porowatość zamkniętą. Nie ma bezpośredniej metody oznaczenia tego rodzaju porowatości.

Istotnym uzupełnieniem wiedzy o porowatości materiału może być analiza rozkładu wielkości porów otwartych, której można dokonać z wykorzystaniem metod porozymetrii rtęciowej lub kondensacji kapilarnej.

Ponieważ materiał w postaci proszkowej odgrywa kluczową rolę w technologiach ceramicznych, oprócz znajomości rozkładu wielkości ziaren, istotna jest również wiedza zagęszczeniu proszku wyjściowego. Podstawowymi parametrami tego opisu są: **gęstość nasypowa** ( $d_{nas}$ , [ $g/cm^3$ ]) – czyli gęstość jaka uzyskuje proszek luźno nasypany do zdefiniowanej objętości oraz **gęstość nasypowa z usadem** ( $d_{us}$ , [ $g/cm^3$ ]), czyli gęstość proszku poddanego swobodnemu osiadaniu pod wpływem znormalizowanych wstrząsów. Znajomość takich parametrów pozwala przewidywać zachowanie proszku podczas formowania, a także umożliwia optymalne projektowanie narzędzi (form)

*Opracowanie:*

*dr hab. inż. Zbigniew Pędzich*

*dr inż. Marian Rączka*

*Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych*

*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki*

#### **Literatura uzupełniająca:**

1. R. Pampuch, K. Haberk, M. Kordek, *Nauka o procesach ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992
2. R. Pampuch, *Współczesne materiały ceramiczne*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2005
3. J. Lis, R. Pampuch, *Spiekane*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2000
4. R. Pampuch, *Siedem wykładów o ceramice*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2001
5. L. Stobierski, *Ceramika węglkowa*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2005
6. A. Olszyna, *Ceramika supertwarda*, WPW, Warszawa, 2001
7. M. Leonowicz, *Nowoczesne materiały magnetycznie twarde. Wybrane zagadnienia*, WPW, Warszawa, 1996
8. Z. Surowiak, *Elektroceramika ferroelektryczna*, wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2004
9. K. E. Ocoś, *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1996
10. J. Dorosz, *Technologia światłowodów włóknistych*, Ceramika/Ceramics, vol. 86, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, 2005