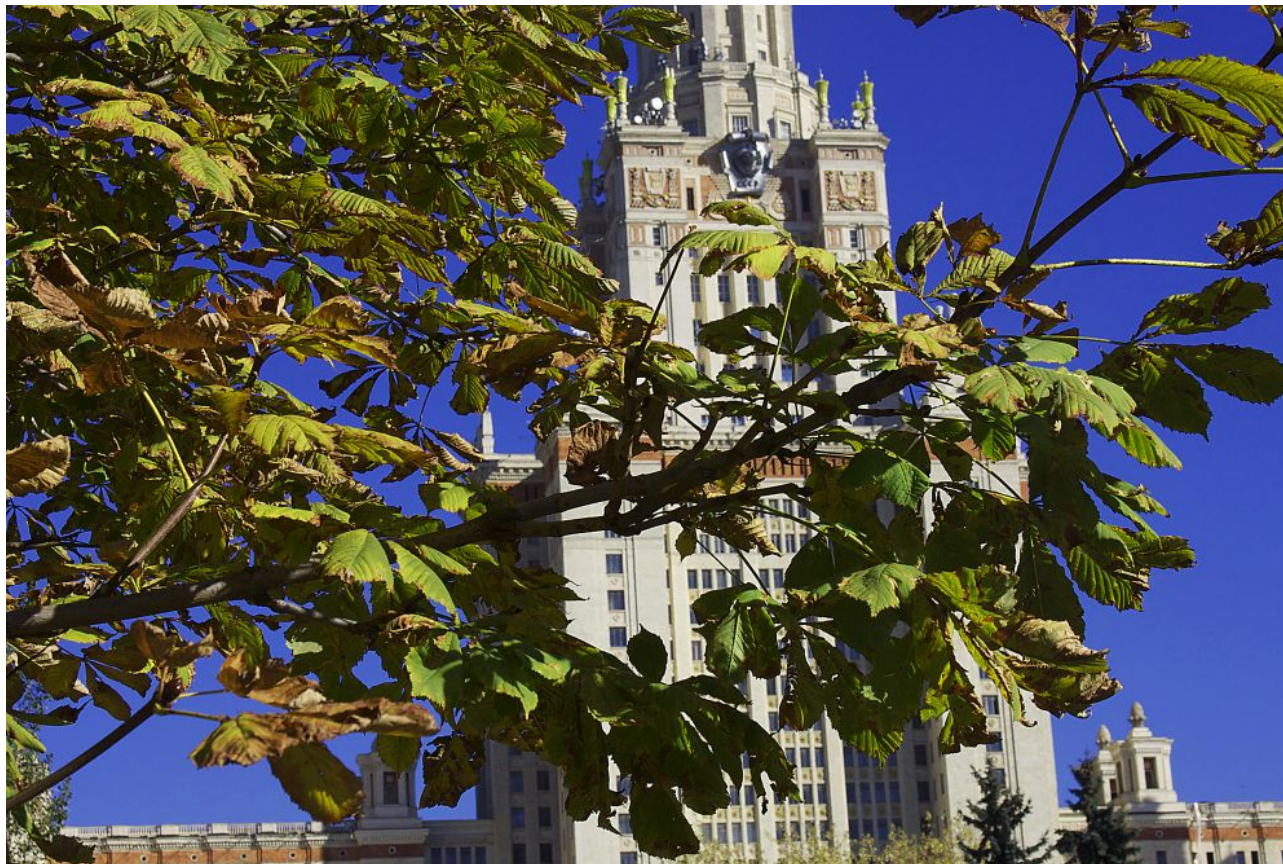


Функциональные материалы



Поликристаллические и аморфные материалы

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин

Керамика

Керамика – неметаллический поликристаллический материал
(обычно получаемый спеканием порошков)

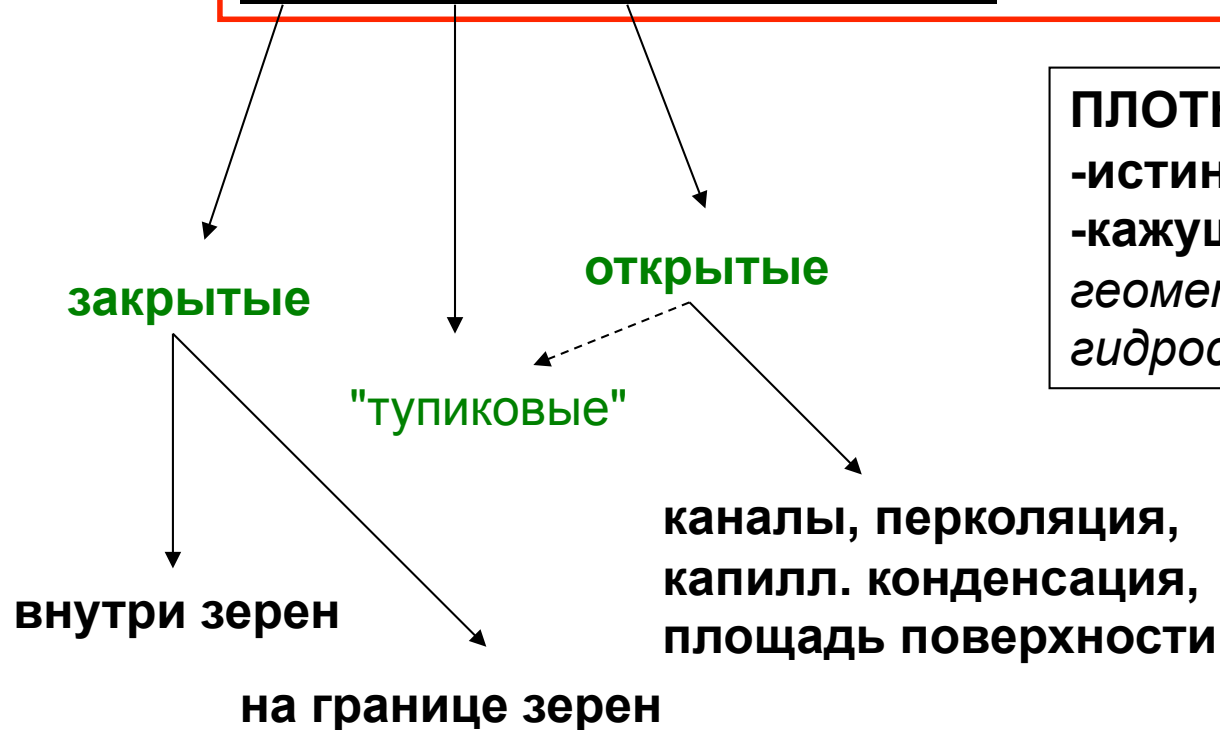
- «неметаллический» - оксиды, карбиды, нитриды и пр.
- «поликристаллический» - зерна микронного размера (иначе – область наноматериалов),
- «материал» - наличие связей (перешейков, границ) между зернами, определенные механические свойства (обычно - но не всегда – твердость, хрупкость, достаточно высокая плотность)
- «получаемый спеканием» - спекание – лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования...

НЕ керамика – прессованные порошки металлов, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, прессованные гранулярные пластмассы

Структура керамики

Фаза 1 (оксид, нитрид, карбид, фосфат, ...) +
Фаза 2 (соединение, металл, волокна) + ...
стекло + ...

"фаза пустоты" (поры)



ПЛОТНОСТЬ

-истинная (рентгеновская)

-кажущаяся (+поры)

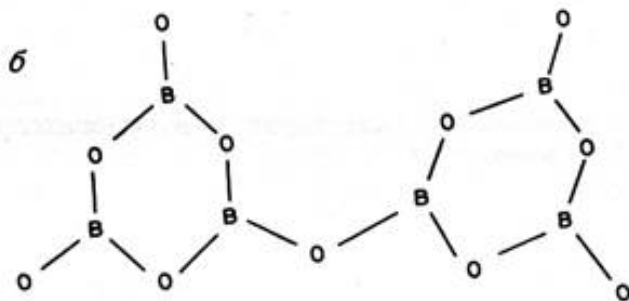
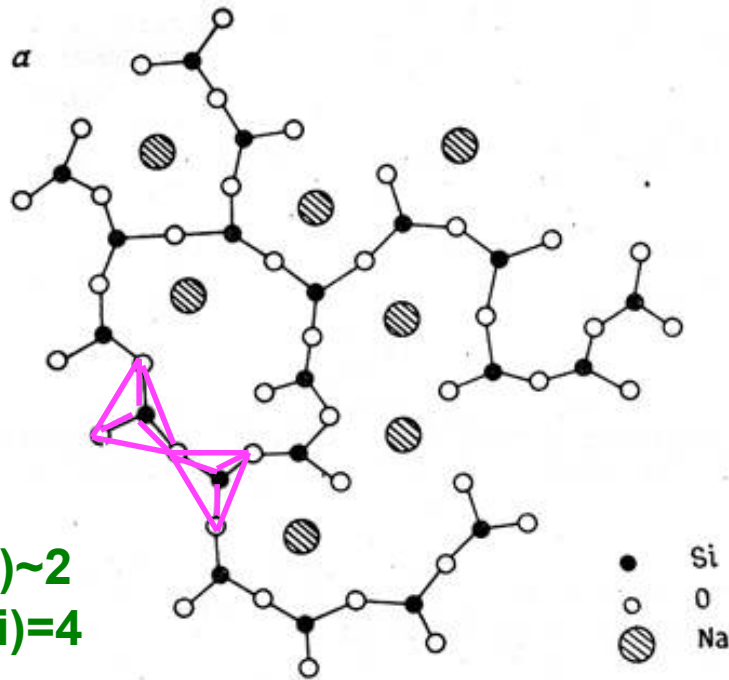
геометрическая

гидростатическая

Стекло

- *Аморфные* вещества – вещества, в которых наблюдается отсутствие дальнего порядка и которые в силу этого обладают изотропными свойствами.
- Рентгеноаморфные вещества – вещества со значительно уширенными рефlekсами рентгеновской дифракции (или их отсутствием, или «галло»), обычно если размер кристаллитов $<1000\text{Å}$ или если присутствует значительное количество дефектов, искажающих межплоскостные расстояния (иногда: стекло = микрокристаллические (РА) области и аморфная матрица).
- *Стекло (1)* – **аморфное твердое** тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов.
- *Стекло (2)* – твердое тело («переохлажденная», «замороженная» вязкая жидкость), полученная охлаждением расплава без его кристаллизации. Следствия: аморфность, компактное тело, температурный диапазон размягчения.
- НЕ стекло – высокодисперсные порошки, гели.
- *Вязкость* – отношение величины приложенной силы к скорости течения, $\eta = F d / A v$, где F – внешняя сила, d и A – расстояние и площадь параллельных пластин, между которыми находится жидкость, v – скорость движения жидкости относительно пластин. Единицей измерения является пуаз [П].

Структура стекла



Структура силикатных стекол (а) и две боркислородные группы, связанные мостиковым кислородным атомом (б). В структуре силикатов изображены только по три кислородных атома вокруг каждого атома кремния.

- Халькогениды (1D) – линейные полимерные **цепи**
 - дефекты: разветвление цепей
- Бораты (2D) – треугольные боркислородные группы **BO₃**
 - дефекты: полиэдры **BO₄**
- Силикаты (3D) – тетраэдры **SiO₄**
 - дефекты: немостиковый кислород

Полуэмпирические правила

- **Захариансен** (гибкий каркас из связанных по вершинам полиэдров)
 1. к.ч. кислорода ≤ 2 (трехмерная сетка без дальнего порядка)
 2. к.ч. «других» атомов невелики (полиэдры, не требующие «плотной упаковки»)
 3. координационные полиэдры сочленяются вершинами («рыхлая» и подвижная трехмерная сетка)
 4. трехмерная сетка полиэдров (структурные единицы ближнего порядка)
- **Сан, Роусон** (прочность связи кислорода)

$E_{св}/T_{пл}$ – велико ($E_{св} \geq 330 \text{ кДж/моль}$) =>

 1. наличие полимеров в расплаве → высокая вязкость, трудность перестройки в кристалл
 2. поиск новых составов стекол вблизи низкоплавких эвтектик

Склонность к стеклообразованию

- Низкая $T_{пл}$ - высокая вязкость

Расплав	T, °C	η , П
SiO ₂	1715	$10^{7.7}$
B ₂ O ₃	450	10^5
LiCl	613	$2 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	0	$2 \cdot 10^{-2}$

$\eta = \eta_0 \exp(A/(T - T_0))$ – уравнение Фулчера, $A = const$

- Классификация оксидов

Стеклообразующие оксиды – SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅, As₂O₃

("средняя ионность" связи - ни ионные, ни молекулярные, "полимерные" структуры)

Условно стеклообразующие оксиды – TeO₂, SeO₂, MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, V₂O₅

Микроструктура керамики

Грубая (5-30% пор)

Высокопористая (~30% пор)

Тонкая керамика (<5% пор)

- строительные материалы, огнеупоры
- теплоизоляционные материалы,
- художественная (фарфор, фаянс), функциональная (пьезо-, сегнето-, магнитная, термоэлектрическая, сверхпроводящая, изоляционная, оптическая...)

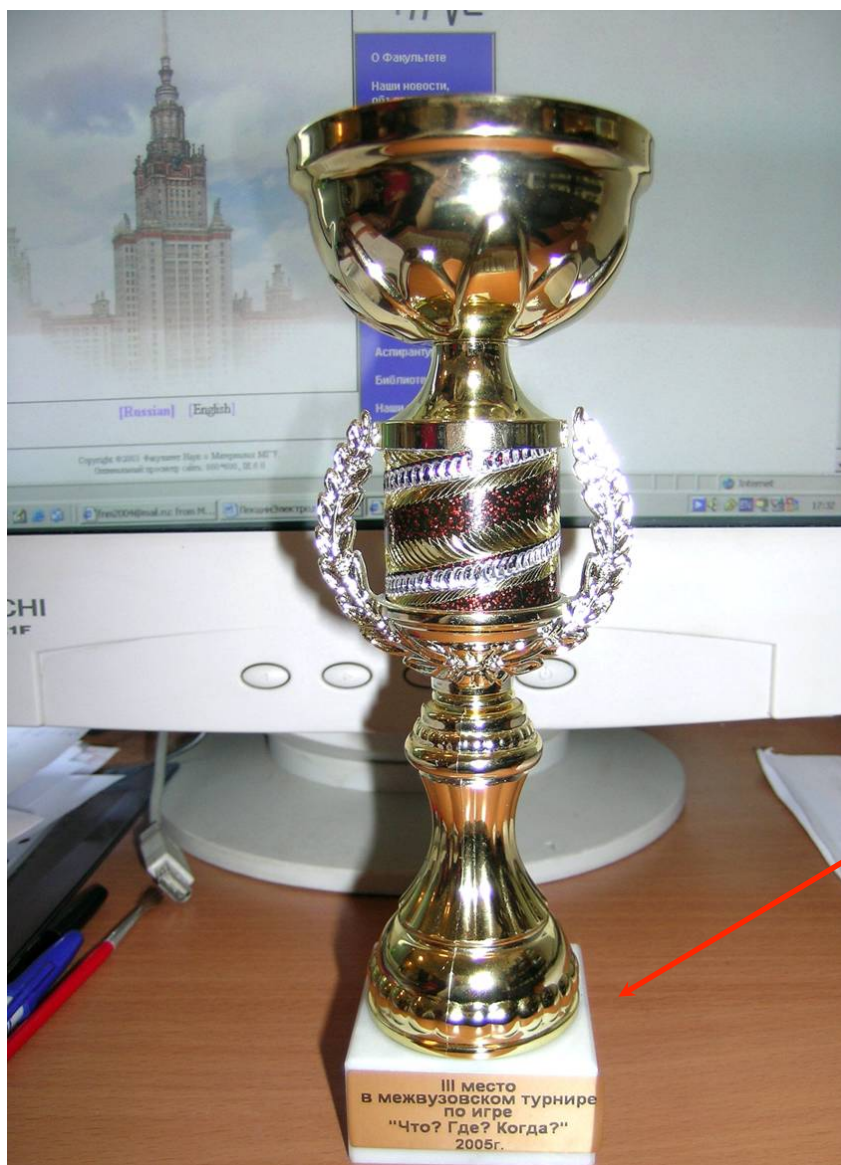
Свойства керамики определяются:

- физическими свойствами кристаллитов,
- размером и формой (анизотропией и пр.), кристаллитов,
- природой связи между кристаллитами,
- присутствием пор, жидких фаз и пр.

Преимущество керамики:

- относительно простые и выгодные методы получения из порошков (спекание),
- уникальные свойства керамики и керамических композитных материалов

Природная керамика



Мрамор, модификации CaCO_3 , поликристаллический материал

Силикатная керамика

Алюмосиликатная,

$SiO_2 - Al_2O_3$ ($T_{пл}(SiO_2) \sim 1715^\circ C$, ($T_{пл}(Al_2O_3) \sim 2060^\circ C$, ($T_{пл}(SiO_2-60\%Al_2O_3) \sim 1850^\circ C$ (муллит), эвтектики муллит – SiO_2 при $1595^\circ C$, муллит- Al_2O_3 при $1840^\circ C$)

-кремнеземистая (>80% SiO_2), кварцевая (чистый SiO_2), динасовая (добавки оксида кальция, оксидов железа),

- $xSiO_2 - (1-x)Al_2O_3$, увеличенная прочность и термостойкость, **огнеупоры, художественная керамика**

-корундовая (>90% Al_2O_3) – высокая плотность вплоть до $1500^\circ C$, предел прочности: сжатие – 4 ГПа, изгиб – 1 ГПа, прозрачный Al_2O_3 (0.2% MgO),

тигли, подложки, радиодетали, изоляция, огнеупоры

Другие оксиды,

-кордиеритовая, $SiO_2-Al_2O_3-MgO$,

-цирконовая, $ZrSiO_4$,

-сподуменовая, $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$,

->80% MgO (добавки CaO, Cr_2O_3 , Al_2O_3) – **огнеупоры, изоляторы, носители для катализаторов**

Художественная керамика

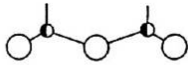
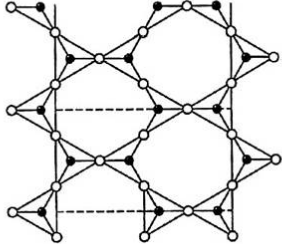
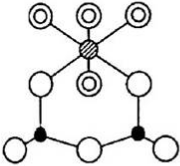
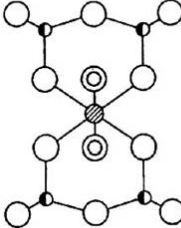
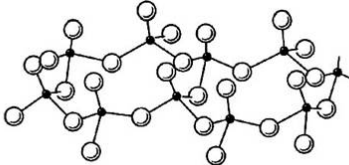
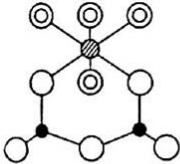
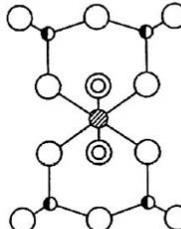
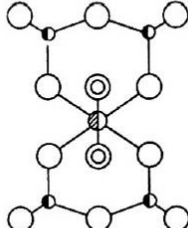
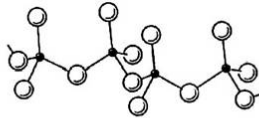
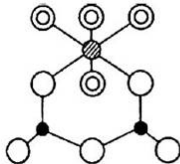
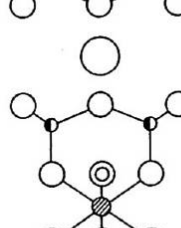
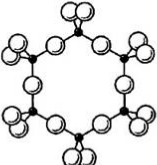
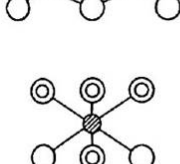
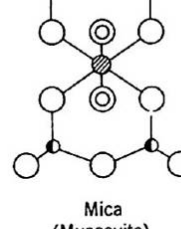
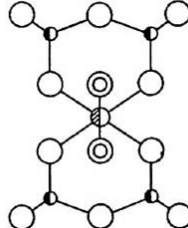




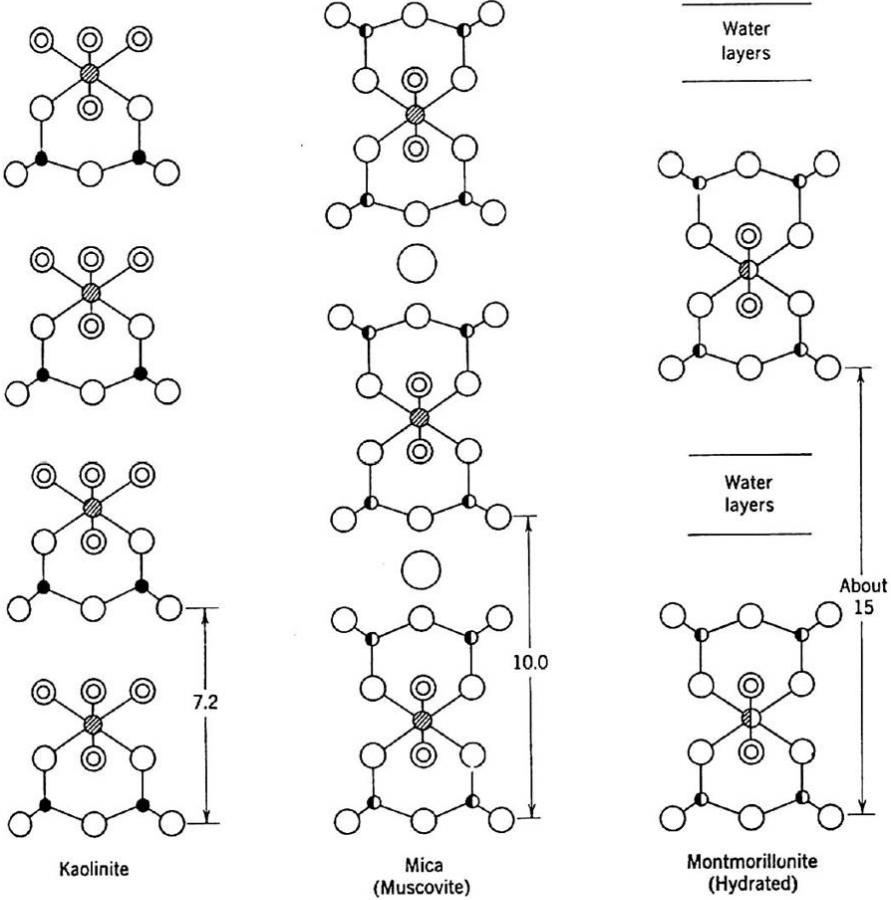
Костяной фарфор



Составная часть – зола костей крупного рогатого скота (фосфаты)

«Глиноподобные» минералы

O/Si Ratio	Silicon-Oxygen groups	Silicate structure	Examples			
2		SiO ₂ (completely interconnected tetrahedra)	Quartz, tridymite, cristobalite			
2.5		Si ₄ O ₁₀ (sheets)	Talc, mica, kaolinite, montmorillonite clays, vermiculite			Water layers
2.75		Si ₄ O ₁₁ (chains)	Amphiboles (asbestos minerals)			
3		SiO ₃ (chains or rings)	Pyroxenes (chains), beryl (rings)			Water layers
3.5	 SiO ₄ ⁴⁻	Si ₂ O ₇ (tetrahedra sharing one oxygen ion)	Pyrosilicates			
4		SiO ₄ (isolated tetrahedra)	Orthosilicates (forsterite, olivine, zircon)			



● Aluminum. ⊕ Al-Mg. ○ Potassium.
 ○ Oxygen. ⊙ (OH). ● Silicon. ⊖ Si-Al.

Огнеупорная керамика

Керамика	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Тугоплавкий металл
Карбид гафния HfC	~4150	
Карбид тантала TaC	3850	
Графит C	3800*	
Карбид циркония ZrC	3520	
Карбид ниобия NbC	3500	
	3370	W
Нитрид тантала TaN	3350* (?)	
Борид гафния HfB ₂	3250	
Карбид титана TiC	3120	
Оксид тория ThO ₂	3110	
Борид циркония ZrB ₂	3060	
Борид тантала TaB ₂	3000	
	2996	Ta
Борид титана TiB ₂	2980	
Карбид вольфрама WC	~2850	
Оксид магния MgO	2798	
Оксид циркония ZrO ₂	2770	
Нитрид бора BN	2730*	
	2622	Mo
Оксид бериллия BeO	2570	
Карбид кремния SiC	2500	
Циркон ZrO ₂ ·SiO ₂	2495	
	2468	Nb
Карбид бора B ₄ C	2450	
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	2050	
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	1990	
Торстерит 2MgO·SiO ₂	1830	Cr
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1810	
	1800	Ti
	1772	Pt
Оксид кремния (кristобалит)	1715	
Оксид титана TiO ₂	1605	
	1554	Pd
	1527	Fe
	1490	Co
	1455	Ni

* Вещество сублимирует.

Материалы тиглей,

-оксиды - Al₂O₃, MgO, ZrO₂ (YSZ), BeO, R₂O₃ (R=Y, Nd, стабилизация спекания 0.5-1% TiO₂)

-сложные системы – BaZrO₃,

Тугоплавкая керамика,

-нитриды BN, AlN, Si₃N₄, сиалоны

Si₃N₄+Al₂O₃, Y-Zr-O-N,

-карбиды Si, Ti, Nb, W.

Температуры плавления, °C: SiC (~2700), Si₃N₄ (1900), BN (~3000), B₄C (~2350), NbB₂ (2900), **HfC (3890)**, HfN (3305), TaN(3350), **TaC (3880)**, ZrC (3540) – высокая прочность, электро и теплопроводность, огнеупорность, химическая стабильность (без O₂) – **конструкционные материалы, огнеупоры, высокотемпературные нагреватели, металлообработка**

МАТЕРИАЛ	УСТРОЙСТВО
Материалы с электрическими функциями (полупроводники, диэлектрики, пьезо- и сегнетозлектрики, электролиты, сверхпроводники).	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$; BaTiO_3 , SrTiO_3 ;	Терморезисторы
Оксиды переходных металлов (Mn, Co, Ni, Fe, Cr)	Терморезисторы, термометры сопротивления
LaCrO_3 , SiC, BN, MoSi_2 , ZrO_2 (Y_2O_3)	Нагревательные элементы
ZnO , CdS, CdSe	Варисторы
Al_2O_3 , BeO, SiC, BN, Si_3N_4	Подложки интегральных схем, изоляторы.
$\text{PbZrO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3$; BaTiO_3 , CaTiO_3 , TiO_2 , SiO_2	Конденсаторы, линии задержки, фильтры, вибраторы, генераторы, зуммеры
$\text{BaTiO}_3 \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Магнитострикционные пьезопреобразователи.
Вольфрамовые и ванадиевые бронзы, $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Электрохимические устройства радио и электротехнического назначения
LiTaO_3 , ZnSe	Тепловые и ИК-датчики
$\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, AgI, Na-b Al_2O_3 ; RbAg_4I_5 ; LaCrO_3 , YCrO_3 , $\text{LaCoO}_3 \cdot \text{SrO}$, BaCeO_3	Твердотельные химические источники тока, электролизеры, системы вентиляции, электроды для высокотемпературного электролиза
$\text{MgCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$, SnO, TiO_2 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , BaTiO_3 , AgI, Ag_2S , $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, Me-b Al_2O_3	Датчики состава газов, жидких металлов, системы регистрации утечки газов, средства технологической диагностики.
LiTi_2O_4 , LiTi_2S_4 , $\text{Pb}_3\text{Mo}_6\text{S}_8$, SrTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_3$, $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Сверхпроводная передача энергии

Материалы с магнитными функциями (магнитомягкие, магнитожесткие и аморфные магнитные)	
Mn-Zn-ферриты, гамма-Fe ₂ O ₃ , CrO ₂	Головки и ленты для звуко- и видеозаписи.
Mn-Zn- и Ni-Zn-ферриты	Детали трансформаторов
Li-Mn-ферриты, R ₃ Fe ₅ O ₁₂	Элементы памяти ЭВМ
Ni-Zn-ферриты	Магнестрикционные фильтры и вибраторы
(Mn _{1-x} Zn _x)Fe ₂ O ₄	Магнитопроводы
Y ₂ Fe ₅ O ₁₂ , Li-Zn-Ti-ферриты	Антенны дальней связи (СВЧ)
BaFe ₁₂ O ₁₉ , SrFe ₁₂ O ₁₉	Радиопоглощающие покрытия, постоянные магниты для статоров

Материалы для оптики

Материалы с оптическими функциями (оптически прозрачные, люминесцентные, электрохромные или светочувствительные)	
$PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - La_2O_3 ; $LiNbO_3$, $BaTiO_3$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$	Оптические устройства записи информации, видеодисплеи, фотопреобразователи, переключатели
$SiO_2:Ge$, волокна Al_2O_3 , муллит, халькогенидные стекла	Волоноводы, линии оптической связи, оболочки ламп накаливания, ИК-прозрачные стекла.
$Al_2O_3:Cr$; $Y_2Al_5O_{15}$, $CaWO_4$, оксиды редкоземельных элементов	Оптические квантовые генераторы
$LiNbO_3$, $LiTaO_3$; $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - La_2O_3	Электрооптические модуляторы света
$ZnS:CuCl$; $Zn_2SiO_4:Mn$; $CsJ:Na$, WO_3 ; $Nb_2O_5:AgJ$	Индукционные устройства, оптические устройства отражения
$GaAs_{1-x}P_xGaP:N$; $ZnS:Pb$, Cu и другие халькогениды	Устройства дистанционного управления, детекторы света

Керамика с «ядерными функциями»

Изоляция,

- теплоизоляция - Al_2O_3 , SiO_2 , в плазменной камере – SiC , Si_3N_4 ,
- ограничители плазмы – SiC , Al_2O_3
- окна плазменной камеры – Al_2O_3 , BeO
- электроизоляция – Al_2O_3 , MgO , SiO_2

Ядерное топливо,

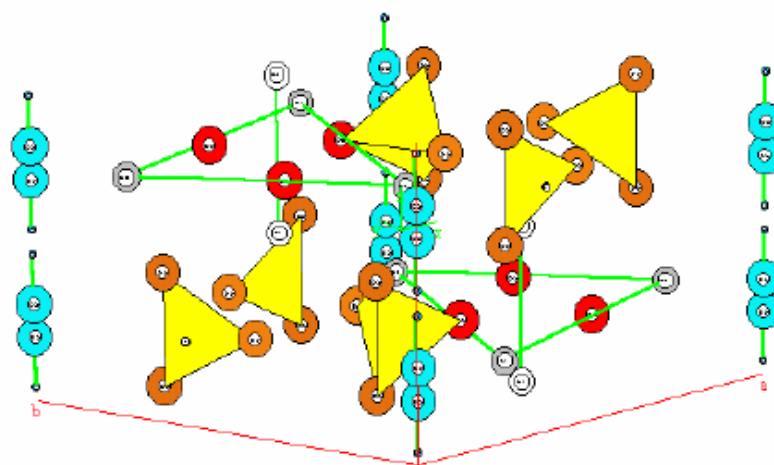
- UO_2 , UC , UN , PuO_2
- оболочка тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) – SiC , Si_3N_4

Замедление и отражение нейтронов,

- замедлители и отражатели нейтронов – BeO , ZrO_2 , Be_2C
- нейтронная защита – B_4C , HfO_2 , Sm_2O_3

Биокерамика

Химическая формула	Обозначение	Ca/P	Интервал pH	pPP (37 °C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM	0.5		раств.
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCP	0.5	< 1.5	раств.
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1		6.63
CaHPO_4	DCP (CP)	1	2 – 4	7.02
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	1.33	6 – 7	95.9
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	НАР	1.5 – 1.67	> 5	117.2
Аморфный	АСР	1.33–1.67		
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -, β -)	α -, β -TCP (C_3P)	1.5		29.5
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	TetCP (C_4P)	2		42.4



Пр. группа: $P 6_3/m$

$a = b = 9.41 \text{ \AA}$
 $c = 6.89 \text{ \AA}$ $Z = 2$

Равн. форма кристалла:

призма,
 вытянутая вдоль c

Формование и спекание

Цель – получение механически прочного изделия заданных геометрических размеров за счет предварительного механического компактирования (формования, прессования, шликерного литья) полидисперсного порошка и придания ему определенной формы, а также последующей (высокотемпературной) обработки сформированной заготовки путем спекания, реакционного спекания, микроволновой обработки, кристаллизации из расплава и пр.

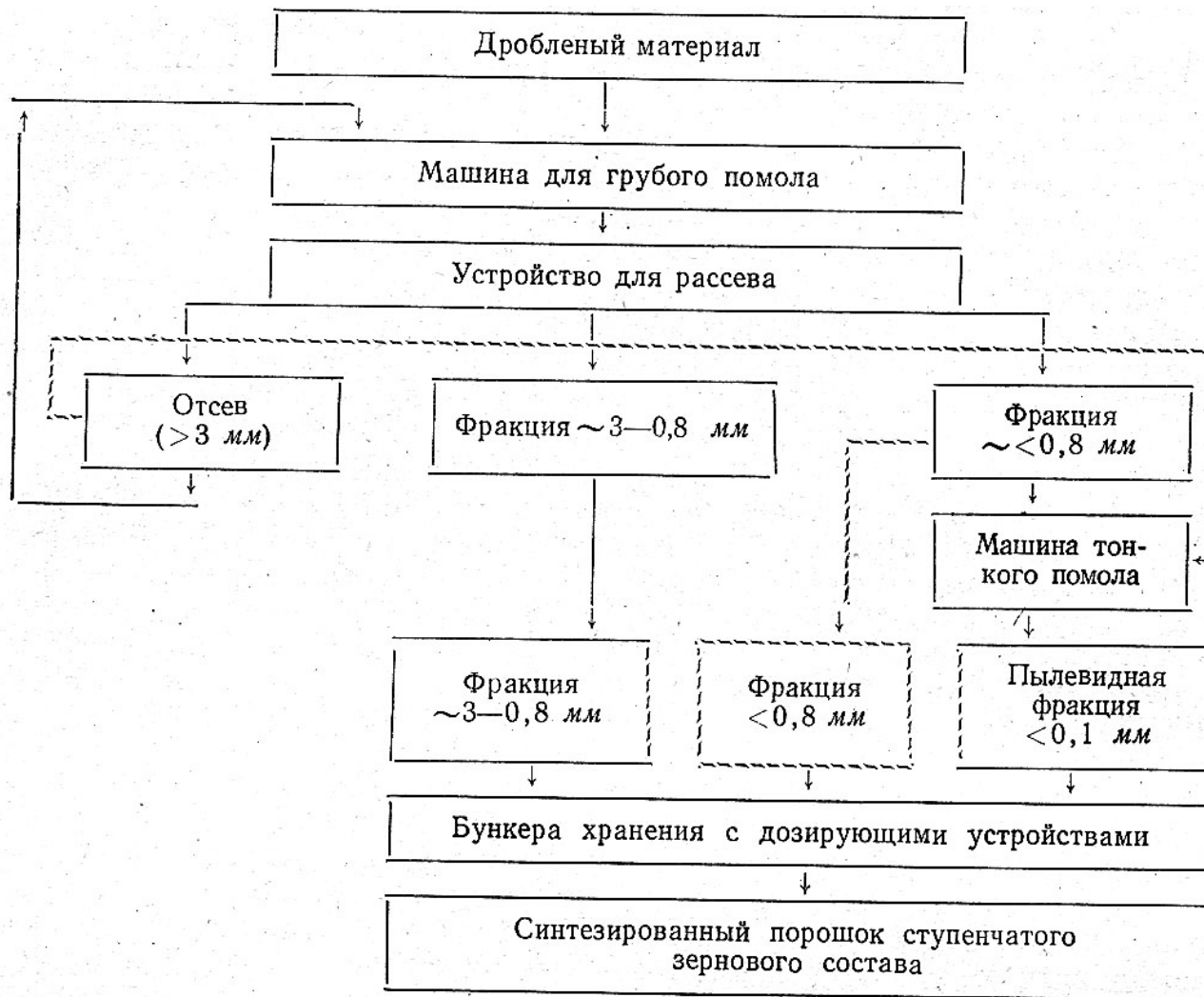
Подготовка порошков – подвод механической энергии, создание ансамбля кристаллитов заданного гранулометрического состава.

Формование – подвод механической энергии, придание формы, формирование пространственного ансамбля кристаллитов для спекания

(промежуточные стадии – сушка, отжиг органических связующих)

Спекание – подвод тепловой энергии, «фиксация» формы, образование перешейков между кристаллитами, рост кристаллитов, уменьшение пористости

Подготовка порошков



Промышленность:

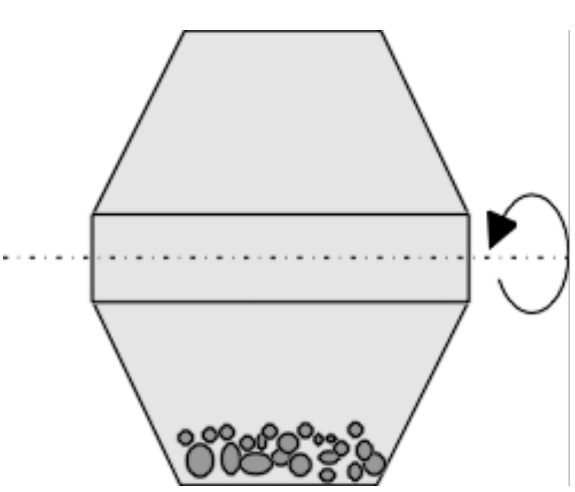
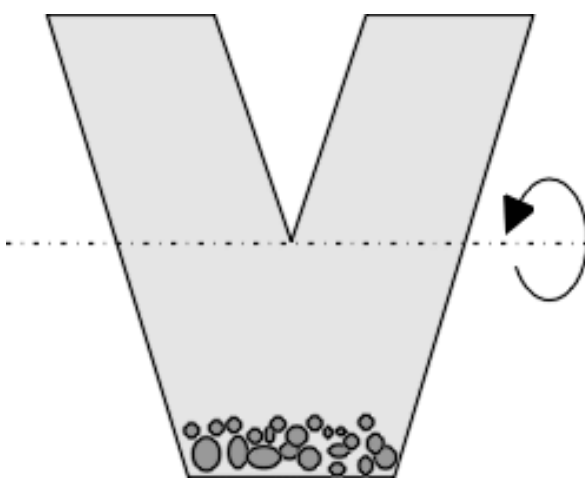
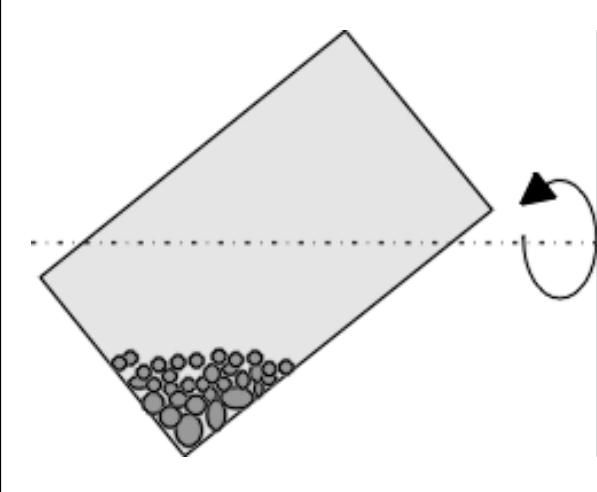
- турбомельницы
- шаровые мельницы
- вибромельницы
- струйные мельницы

Лаборатории:

- мельницы планетарного типа
- дезинтеграторы
- криодиспергирование

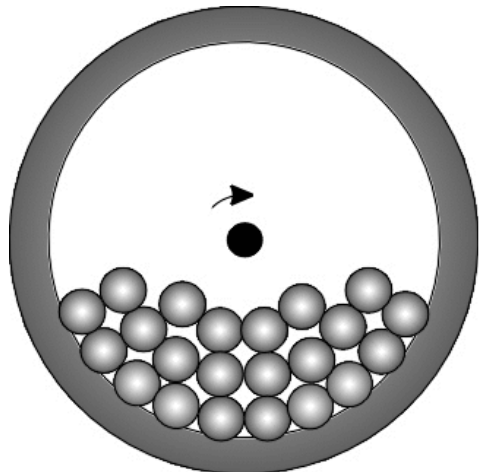
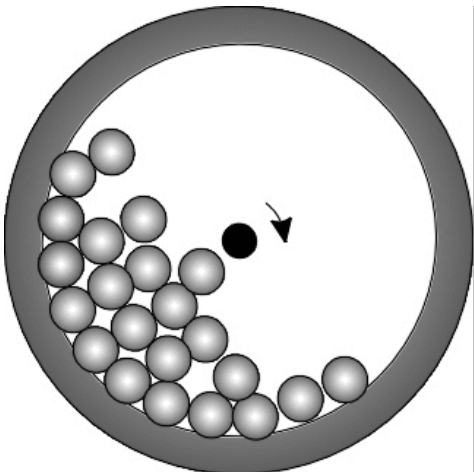
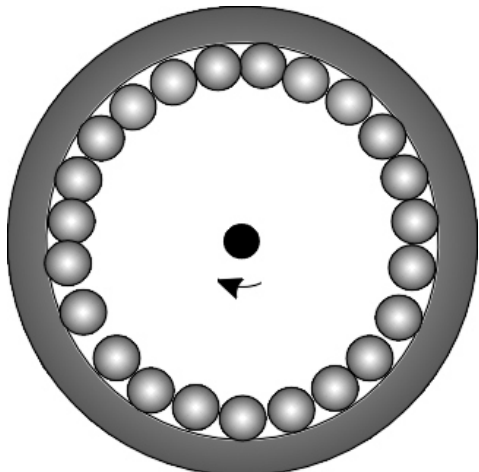
Перемешивание + истирающие / сдвиговые + ударные + (термические) + (электрические) воздействия + ... (загрязнения материалом барабана)

Простейшие смесители

		
Биконический смеситель	V-образный смеситель	Смеситель "пьяная бочка"

Критерием полноты процесса смешивания является поверхность раздела смешиваемых фаз S и однородность их смешения.

Шаровая барабанная мельница

		
<p>При низких скоростях вращения шары катятся и измельчение вещества происходит за счет трения</p>	<p>При средних скоростях вращения шары и катятся и падают. Измельчение происходит и за счет удара и за счет истирания</p>	<p>При высоких скоростях шары прижимаются к стенке центробежными силами и истирания почти не происходит</p>

Мельница планетарного типа

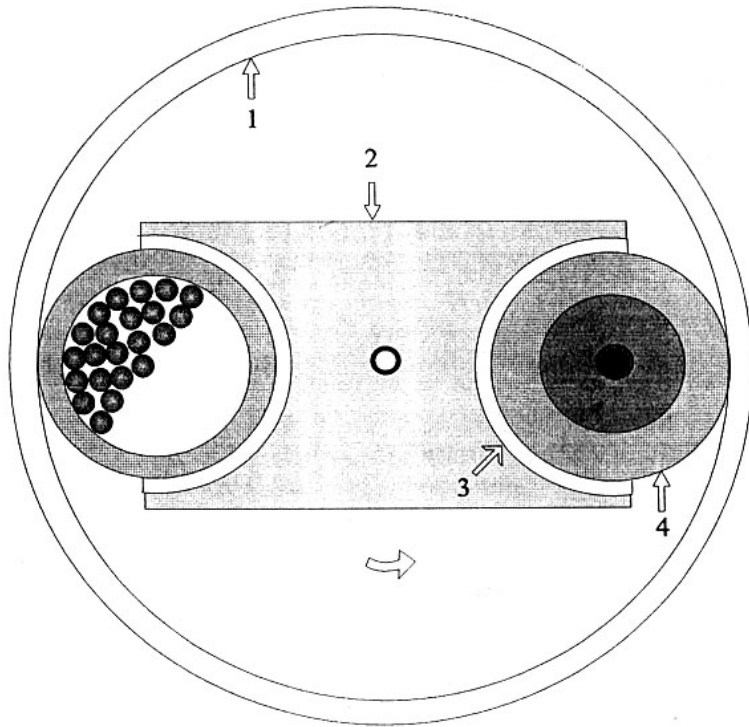
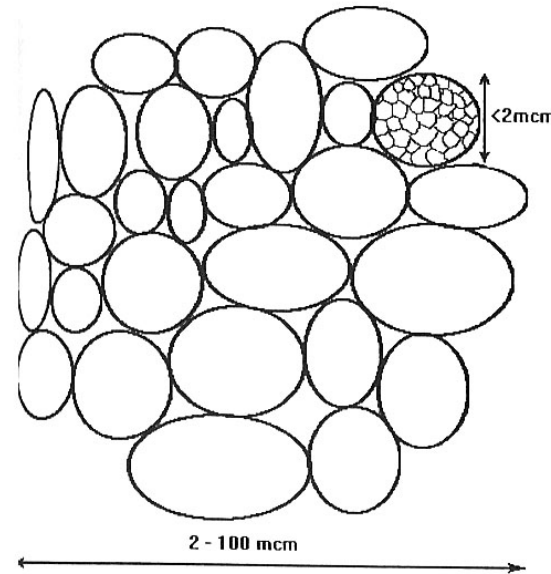
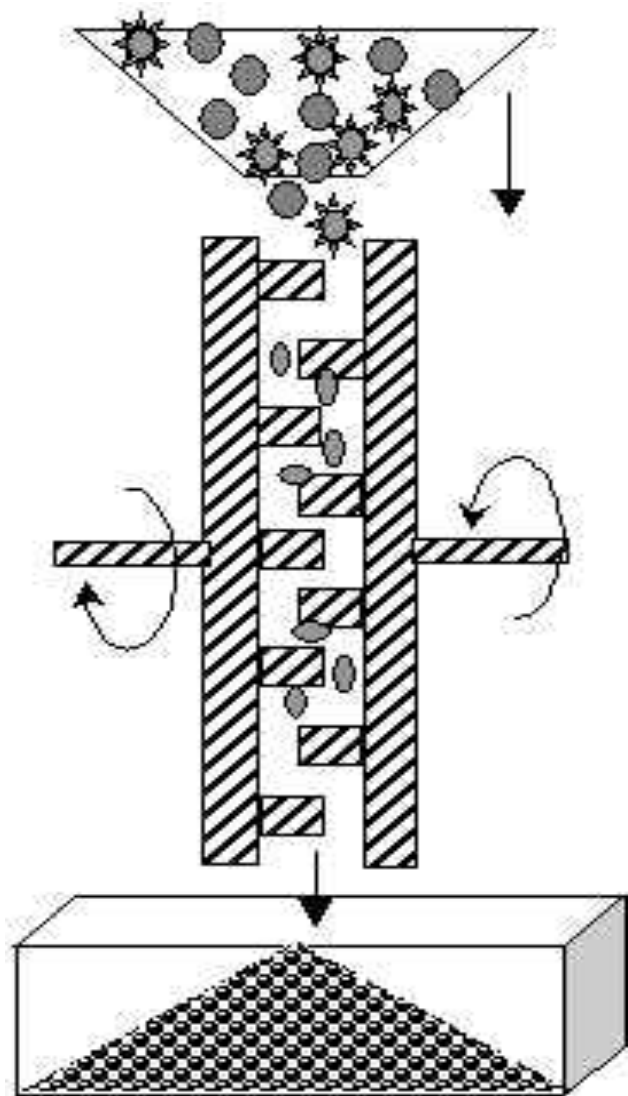


Схема мельницы планетарного типа



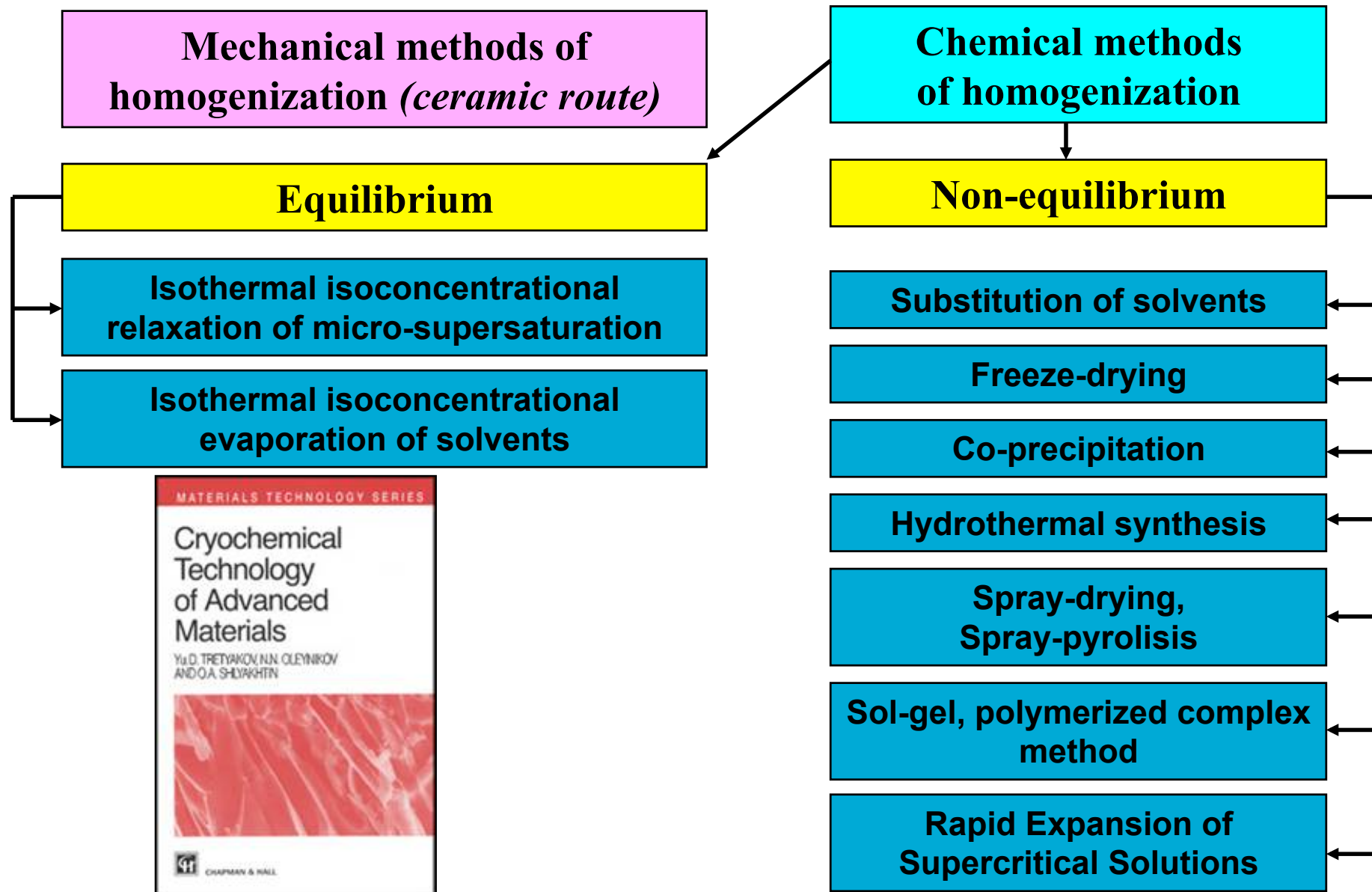
Структура агрегатов субмикронных частиц после помола: деагрегация + активация = агрегация

Дезинтегратор



Порошкообразные вещества поступают в пространство между вращающимися навстречу друг другу с высокими скоростями дисками (50000 об/мин и более). На роторах имеются специальные твердосплавные лопасти, образующие относительно друг друга концентрические окружности разных диаметров. Частицы соударяются с выступами, последовательно проходя все круги, перед выходом с последнего из них, имеющего максимальную линейную скорость, частицы испытывают наиболее высокоэнергетическое воздействие. Такой способ измельчения приводит к увеличению дисперсности системы и к дополнительной механохимической активации порошков, проявляющейся в их более интенсивном последующем спекании, либо ускоренном твердофазном синтезе.

Методы химической гомогенизации



Улучшение процесса формования

**Химическое модифицирование поверхности порошков
Изменение свойств поверхности частиц и реологических
свойств пресс-массы**

- смазки
- связки (клеи – ПАВ, ...)
- пластификаторы (парафин, ...)

**Механическое модифицирование порошков и агрегатной
структуры**

- оптимальное время помола
- ультразвуковое диспергирование
- криодиспергирование
- двойное брикетирование

Изменение методов формования

- двуосное формование
- всестороннее обжатие
- «теплое» формование
- вакуумное формование
- виброукладка
- горячее изостатическое прессование в газостатах

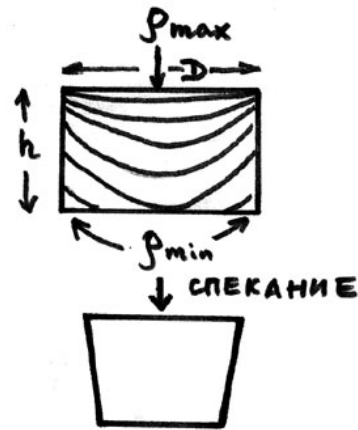
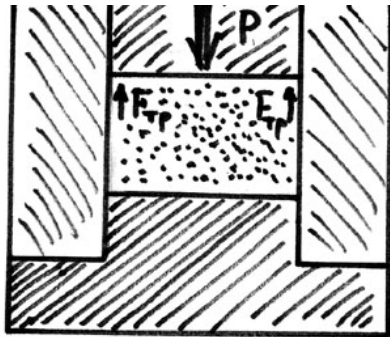
Пластификаторы

Пластификаторы – вещества, улучшающие пластичность прессуемой массы.

- Высокая пластифицирующая способность, т.е. обеспечение эффекта при относительно небольшом их количестве, добавляемом к порошкам
- Высокая летучесть при относительно небольших температурах
- Отсутствие нелетучих примесей, загрязняющих материал изделия
- Низкая абразивность и коррозионная активность для уменьшения износа материалов пресс-форм и пуансонов (деталей, при помощи которых оказывается непосредственное воздействие на формуемый порошок и передается к нему усилие от пресса).
- Небольшая гигроскопичность
- Способность к равномерному распределению в порошках

- нетоксичность
- невысокая стоимость

Одноосное прессование



Достоинства:

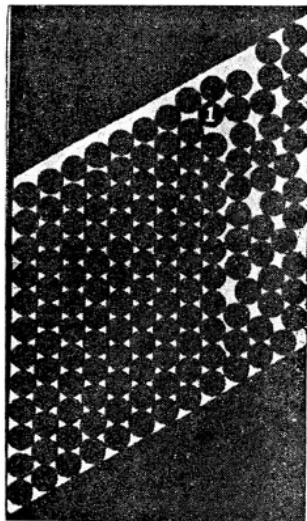
- простота реализации;
- автоматизации и высокая производительность (>1000 деталей в час);
- высокая воспроизводимость размеров;

ПРАВИЛА:

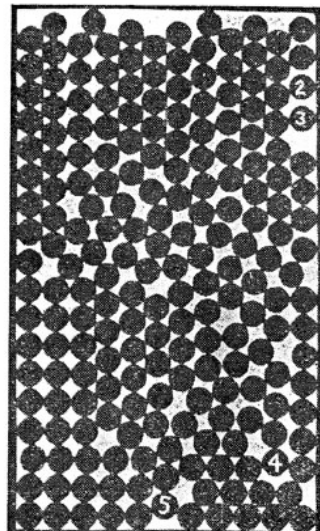
- 1) $\frac{h}{D} = \frac{1}{3}$
- 2) $\rho_{отн} \geq 60\%$

Недостатки:

- неоднородность распределения плотности; расслоение за счет пониженной плотности в центральной части;
- невозможность изготовления изделий высокого класса точности без механической обработки и невозможность получения сложных форм заготовок;
- высокая стоимость пресс-форм.

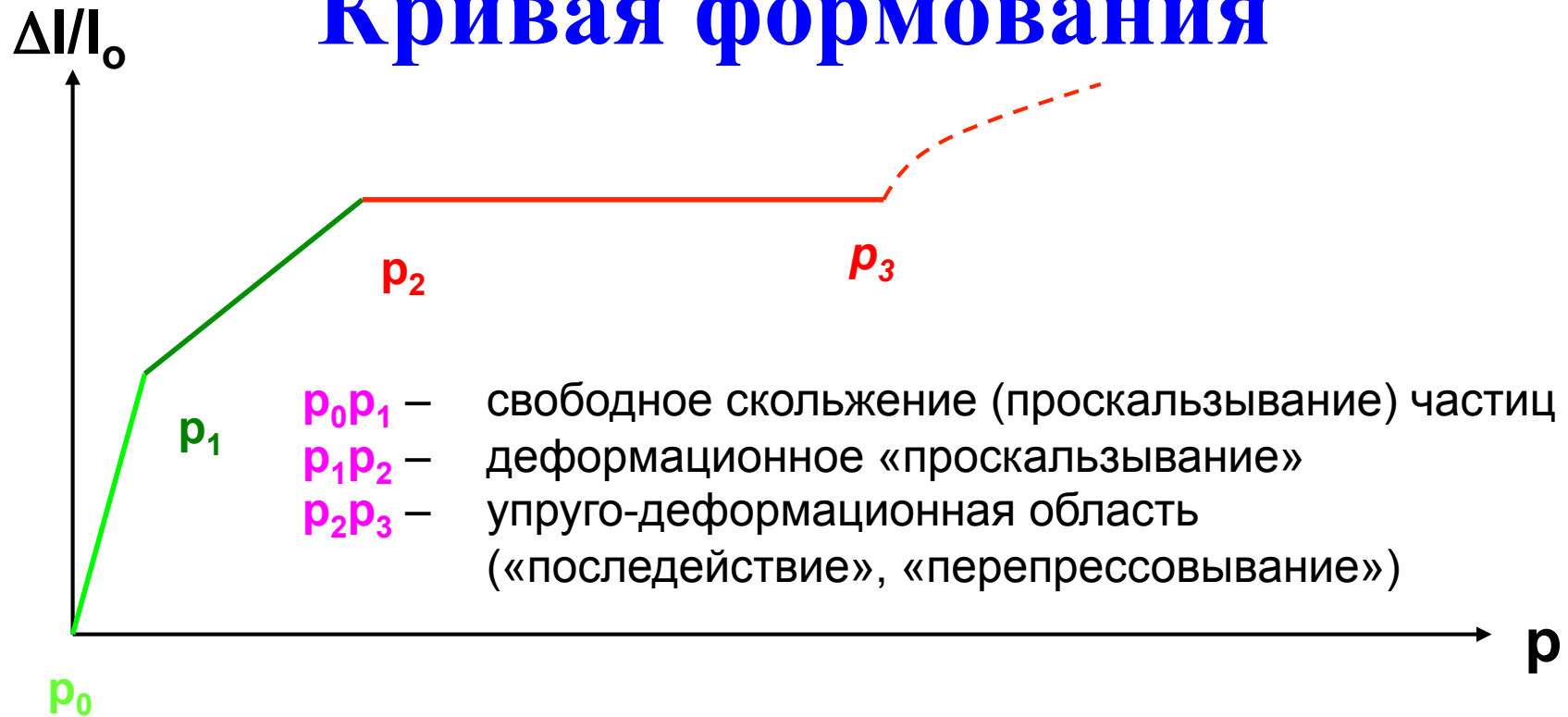


Угол в 60° вызывает плотную упаковку, нарушенную у правой стенки.



Прямой угол ведет к простой кубической упаковке (см. левый нижний угол). Такая упаковка, однако, не сохраняется вдоль бокса.

Кривая формования

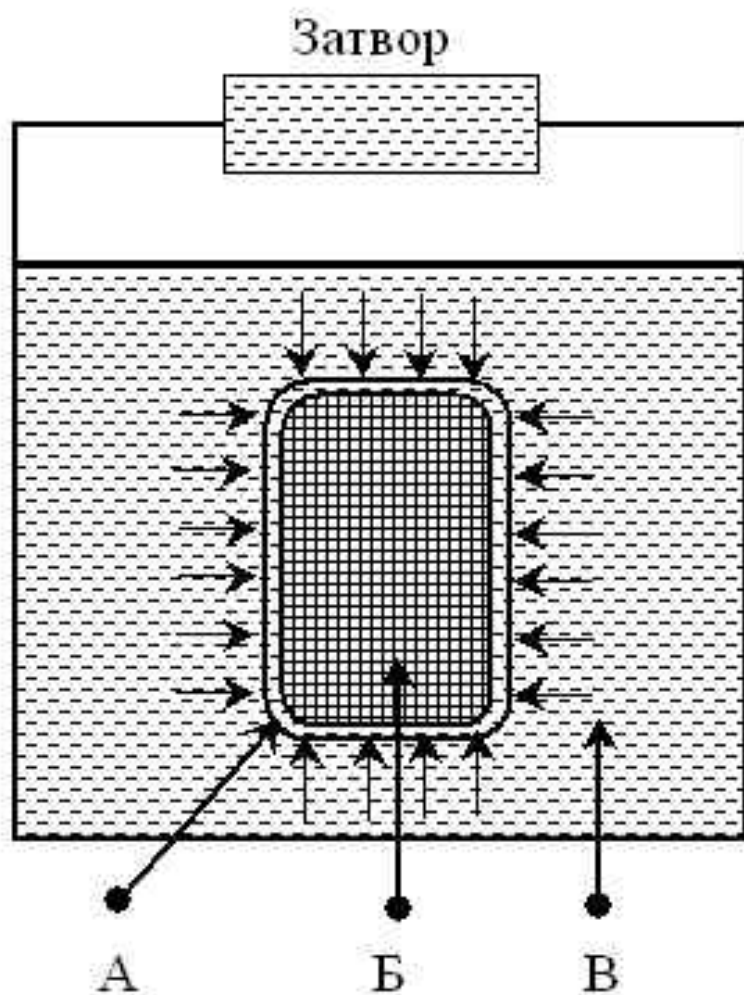


Процессы:

- укаладка частиц, смещение, скольжение частиц
- разрушение агрегатов частиц, «мостиков», «арок»
- деформация

Практическое определение p_2 — по упругому последдействию

Изостатическое прессование



А - оболочка

Б - заготовка

В - рабочая жидкость

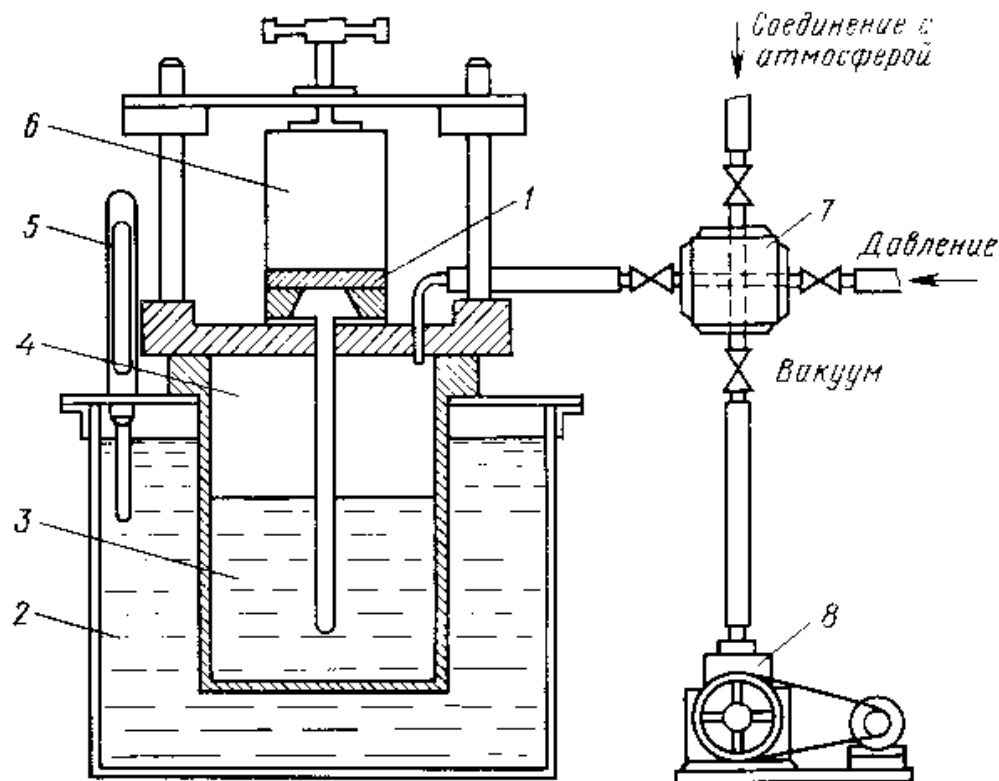
Достоинства:

- равномерность распределения давления и плотности за счет всестороннего (изостатического) сжатия;
- отсутствие потерь на трение и необходимости в пластификаторах;
- отсутствие нежелательной деформации при спекании;
- произвольные соотношения высоты и поперечного сечения заготовок.

Недостатки:

- неточность размеров получаемых заготовок;
- шероховатость их поверхности;
- недостаточно высокая производительность оборудования.
- высокая стоимость оборудования и процесса

Литье под давлением



1 - форма, 2 - термостат, 3 - резервуар, 4 - бачок, 5 - контактный термометр, 6 - прижимное устройство, 7 - редуктор, 8 - вакуумный насос.

Достоинства:

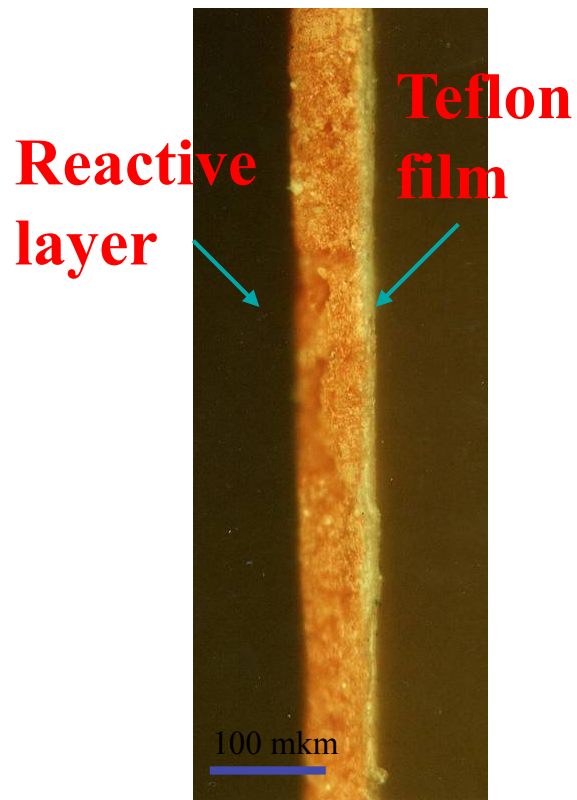
- чистота поверхности заготовок;
- однородное распределение плотности по объёму;
- высокая производительность;
- возможность получения сложных конфигураций;
- отсутствие потерь материалов.

Недостатки шликерных методов:

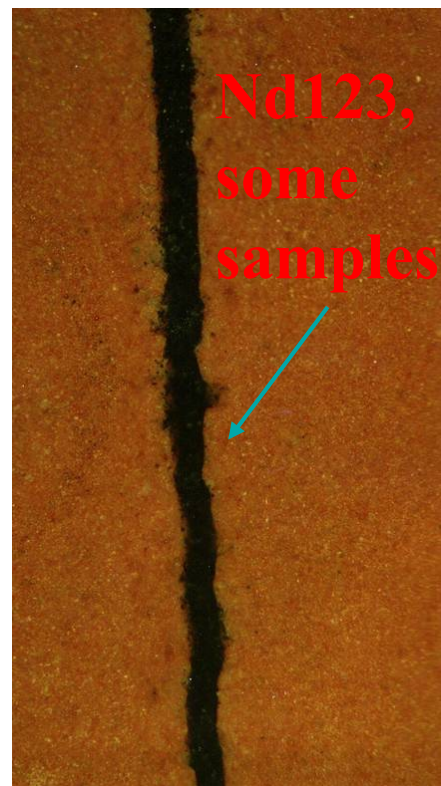
- необходимость использования значительных количеств пластификаторов;
- наличие отдельной операции удаления связки (например, установки заготовок на пористые подставки и нагревание для перевода связки в подвижное состояние, впитывания её подложкой с последующим испарением).

феррит + парафин

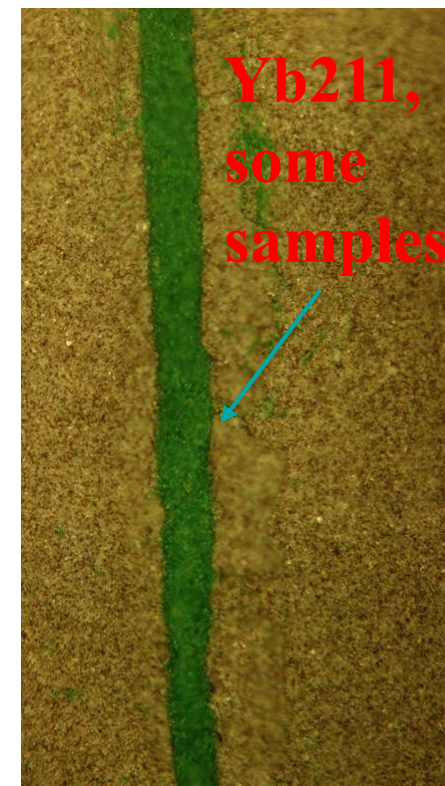
Липкая ВТСП-лента



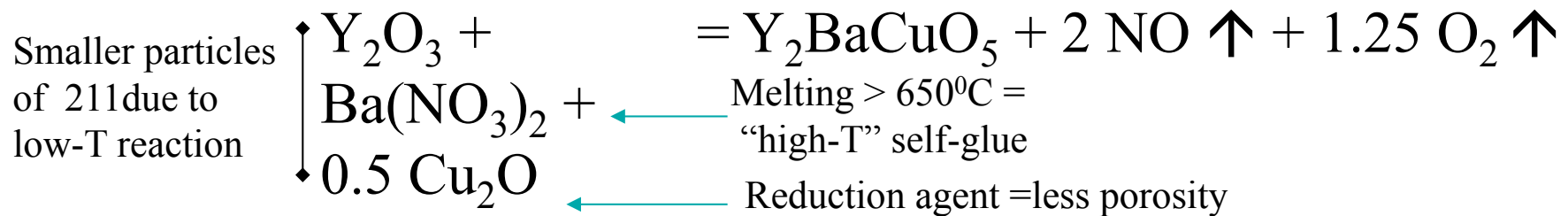
As-drawn sticker



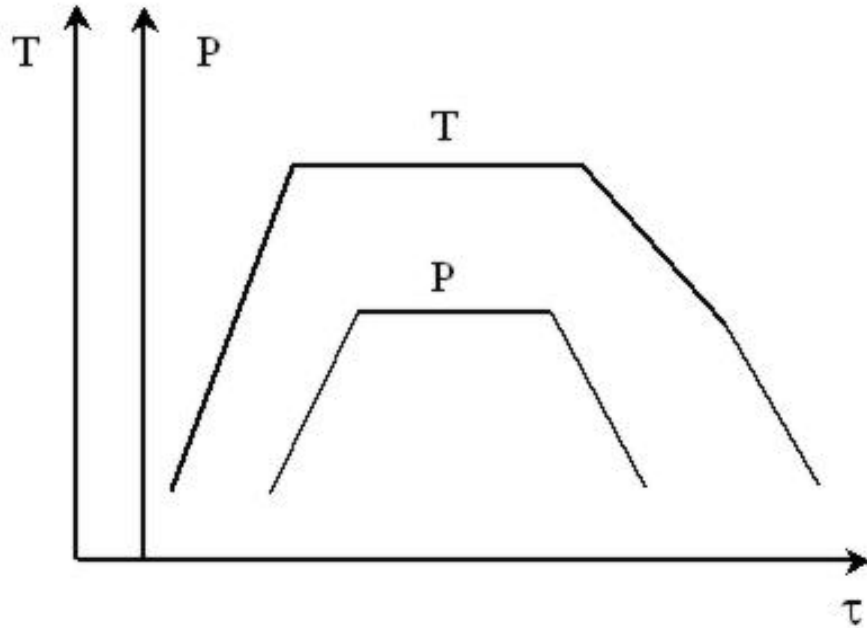
100⁰C, no teflon



300⁰C, no paraffine



Горячее прессование



1. До 90 % от максимально достижимой плотности реализуется сдвиг и скольжение частиц относительно друг друга.
2. Граничное скольжение частиц и объёмная деформация.
3. Объёмная деформация.

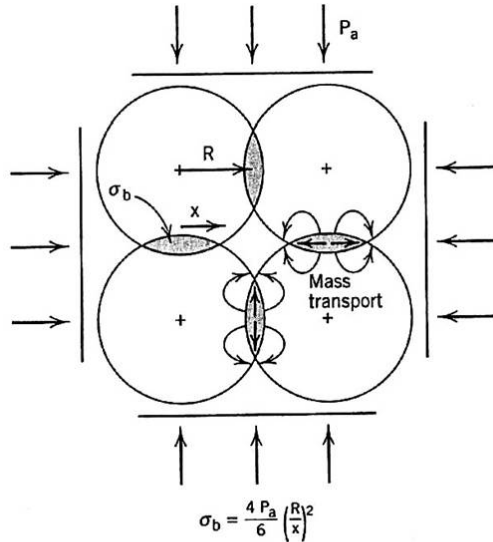
Достоинства:

- хорошие механические характеристики получаемых изделий;
- минимальные допуски по размерам заготовок;
- относительно невысокие рабочие давления;
- сокращение времени спекания.

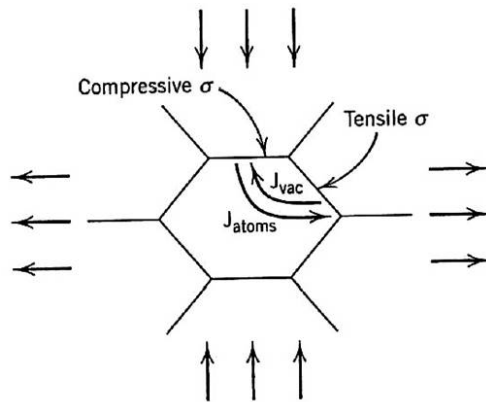
Недостатки:

- необходимость использования жаропрочных дорогостоящих пресс-форм, их быстрый износ;
- невысокая производительность.

Деформация при горячем прессовании

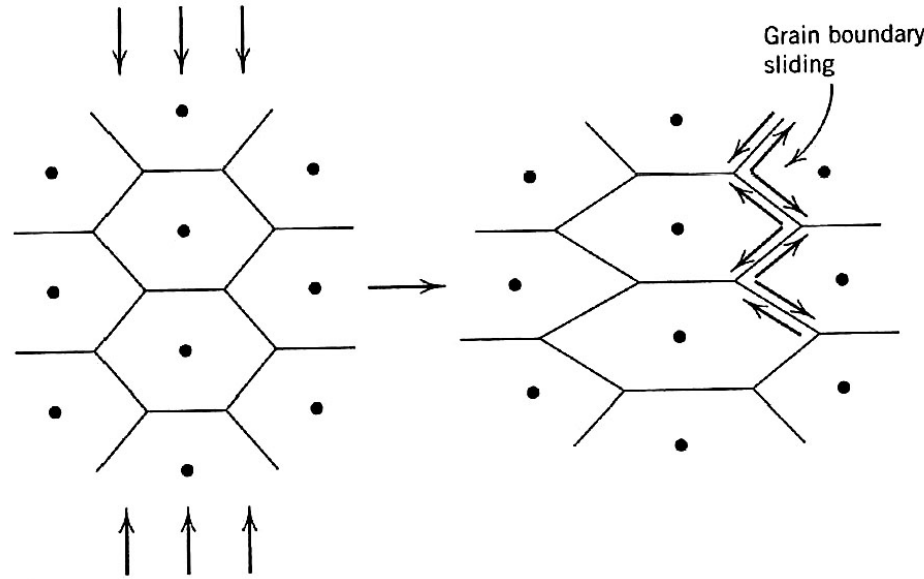


Schematic of hot-pressing of powder particles, showing the enhanced stress at particle contacts and the direction of mass transport.

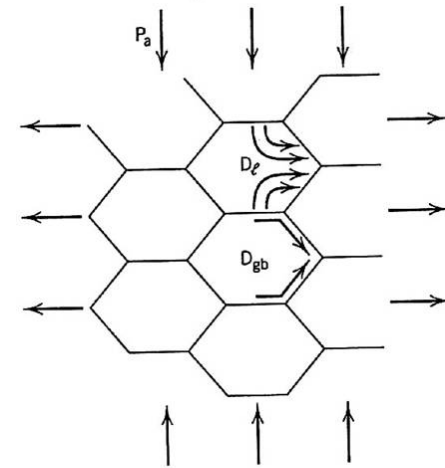


A flux of vacancies from a grain boundary under tensile stress (defect source) to a grain boundary under compressive stress (defect sink) causes a counter-flux of atoms, leading to a change in grain shape.

ФНМ МГУ



Grain shape changes during diffusional creep are accommodated by sliding of grains relative to one another.



Under stress at high temperature, a polycrystalline material may undergo diffusion creep by lattice diffusion or grain boundary diffusion.

Москва, 2011 г.

Спекание

Спекание – уплотнение поликристаллических веществ при термообработке (Исключение – уменьшение плотности при аномальном росте зерен при рекристаллизации, например - керамических и «литых» образцов

Bi₂212 ВТСР при «спекании» за счет роста длинных игольчатых кристаллов)

Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности):

- Уменьшение объема пор, изменение формы пор, усадка,
- Увеличение площади контакта между кристаллитами,
- Рост зерен, изменение их формы и укладки,

Основной вклад в движущую силу – уменьшение свободной энергии

межфазных границ σ (кристалл-газ, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл):

$$\sigma = \sigma_{\text{хим}} + \sigma_{\text{напр}} + \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{стр}} + \sigma_{\text{адс}}$$

«хим» - разность химических потенциалов, реакционное спекание,

«напр» - пространственные дефекты (дислокации и пр. в перешейке)

«эл» - электронные составляющие (уровни Ферми)

«стр» - форма, огранка, размер кристаллов

Основные типы спекания

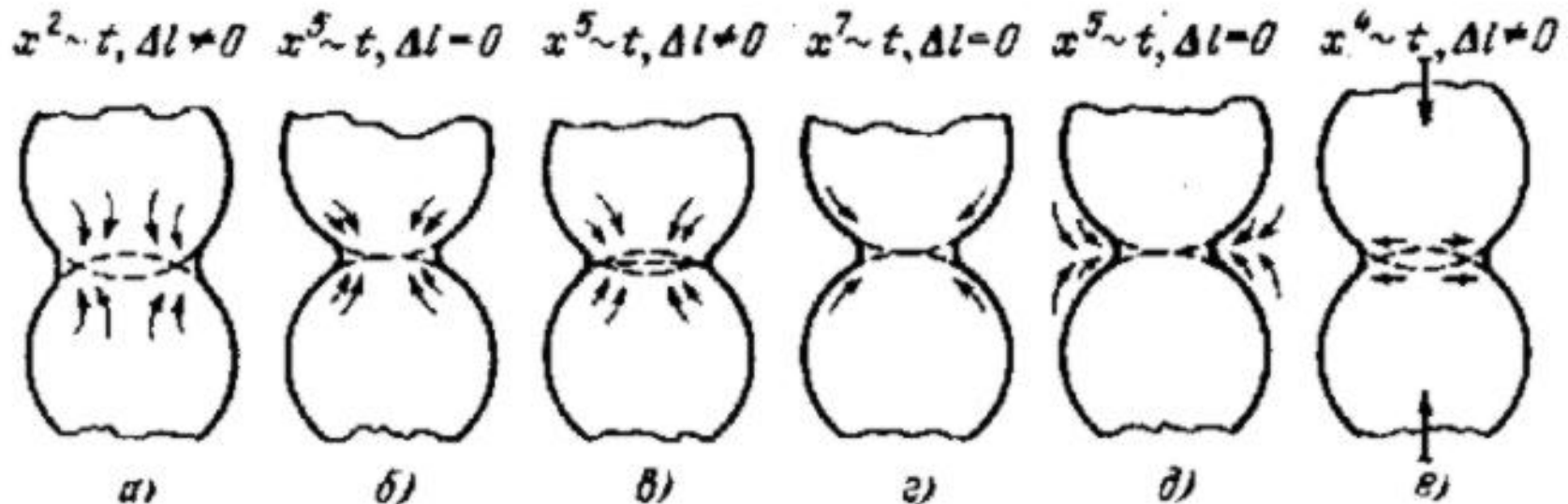
-**Жидкостное** спекание: плавни, минерализаторы, эвтектики, перитектики (стягивание частиц за счет высокого радиуса кривизны жидкостной прослойки – перешейка между частицами, быстрый диффузионный перенос компонентов через жидкость, рекристаллизация кристаллитов, изменение реологических свойств во время спекания – ползучесть и пр., часто - понижение температуры спекания)

-**Твердофазное** спекание (пластическая деформация частиц (обычно эффективен при приложении внешнего давления), испарение-конденсация – перемещение вещества с поверхности к вогнутой поверхности перешейка между кристаллитами и его «залечивание» – может протекать практически без усадки, диффузионный перенос вещества через перешеек – важно наличие пространственных и точечных дефектов)

-Спекание **под давлением** («горячее прессование»)

-**Реакционное** спекание (протекание химической реакции и образование новых фаз)

Взаимодействие частиц



(а). Механизм вязкого течения чаще характерен для аморфных тел. Расстояние между центрами частиц уменьшается, они сближаются. Размер контактного перешейка увеличивается пропорционально квадрату времени: $x^2 \sim t$. Эффективная вязкость течения при этом пропорциональна коэффициенту диффузии компонентов.

(б). Механизм объемной диффузии, при котором стоком вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности перешейка, является его выпуклая поверхность. Сближения частиц не происходит. $x^5 \sim t$.

(в). Механизм объемной диффузии, когда стоком избыточных вакансий служит немонокристаллическая (аморфизированная) граница между крупинками или дислокация внутри них. Частицы сближаются, а $x^5 \sim t$.

(г). Поверхностная диффузия. $x^7 \sim t$.

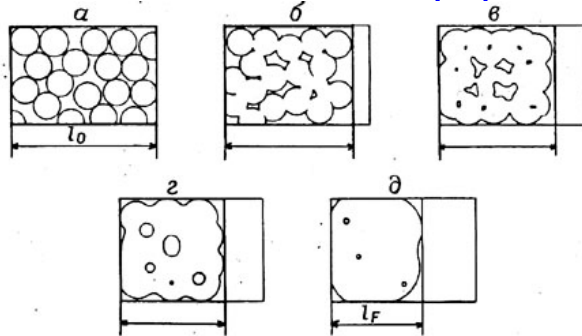
(д). Перенос через газовую фазу под действием разности равновесных давлений вблизи вогнутой и выпуклой поверхностей перешейка. $x^5 \sim t$, при малых степенях спекания $x^3 \sim t$.

(е). Граничная диффузия вдоль границ раздела частиц: $x^4 \sim t$.

Интенсификация диффузионного спекания

- Повышение **степени измельчения** исходного материала (*увеличение общей величины поверхности раздела фаз, уменьшение радиуса выпуклых участков, рост избыточной поверхностной энергии, уменьшение расстояний между источниками и «поглотителями вакансий»*)
- Применение исходных материалов в **«активном» состоянии** (*механоактивация и пр., ведущие к увеличению концентрации дефектов и размера кристаллитов, использование неравновесных модификаций фаз*)
- Введение добавок, образующих **твердые растворы** с основным компонентом (*создание повышенной концентрации вакансий*), изменение газовой атмосферы для повышения дефектности твердой фазы (*анионные вакансии*)
- Введение добавок, влияющих на **рост кристаллитов** (увеличивающих скорост роста или, наоборот, предотвращающих вторичную рекристаллизацию)

Стадии спекания



Последовательные стадии спекания прессованного образца, состоящего из сферических частиц, от начального (l_0) до конечного (l_F) размера. a — механический контакт частиц; $б$ — образование перешейков; $в$ — образование закрытых пор; $г$ — округление пор; $д$ — исчезновение пор.

Таблица Характеристические показатели степени в кинетических уравнениях, описывающих начальные стадии спекания^а

Механизм массопереноса	Рост перешейков	Линейная усадка	Дифференциальное уравнение	Закон подобия
	$x = kt^m$	$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} = kt^m$	$\dot{\alpha} = k\alpha^n$	$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{p-q}$
Испарение из выпуклых пор и конденсация на вогнутых перешейках	1/3	—	—	3—1
Поверхностная диффузия	1/7	—	—	7—3
Вязкое или пластичное течение	1/2	1	0	2—1
Диффузия по границам зерен с образованием вакансий	1/4	1/2	-1	—
Диффузия по границам зерен посредством движения вакансий	1/6	1/3	-2	6—2
Объемная диффузия к перешейкам	1/5	2/5	-2/3	5—2

^а Таблица дает набор показателей степени m , характерных для данного типа массопереноса, который определяет рост перешейков (радиус x) и экстраполированную линейную усадку α (пропорциональную изменению расстояния между центрами частиц).

При жидкофазном спекании:

1. Перегруппировка частиц путем взаимного проскальзывания
2. Перенос материала через жидкую фазу, при этом насыщение жидкой фазы происходит за счет ратворения мелких частиц и контактных участков, химический потенциал которых повышен из-за напряжений и пр.
3. Образование жесткого скелета, залечивание пор

Механизм вязкого течения

Условие: изолированная пора радиуса R_0 расположена в изотропной ньютоновской среде, деформация происходит при сколь угодно малых напряжениях и скорость деформации пропорциональна первой степени напряжений.

При малых давлениях $p \ll 2\gamma/R_0$, γ - поверхностная энергия, при условии равенства работы сил внутреннего трения понижению свободной энергии поверхности залечиваемой поры:

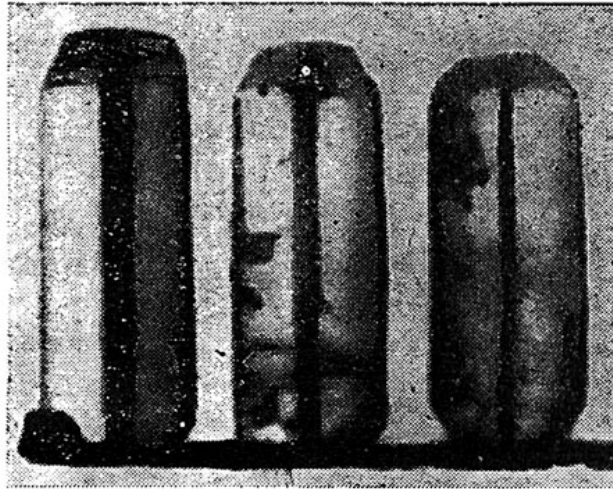
$$R = R_0 - \gamma t / \eta \text{ (уравнение Френкеля)}$$

η - коэффициент вязкости. При $p \gg 2\gamma/R_0$, $R = R_0(1 - p t / 2\eta)$

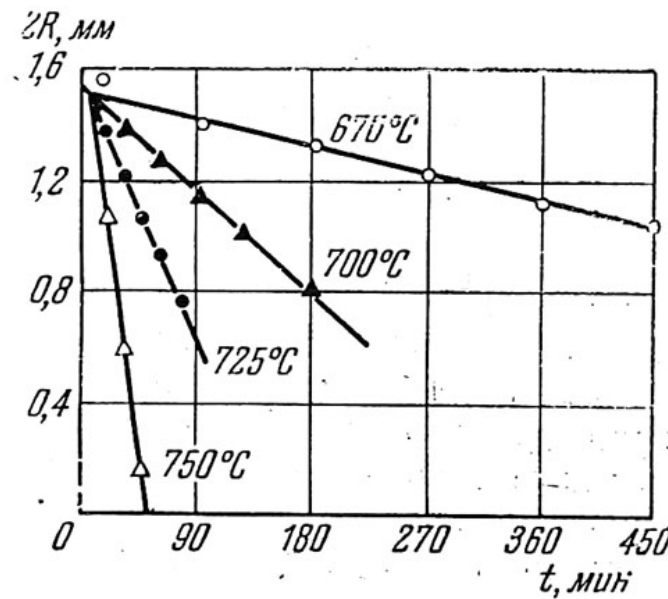
Время полного залечивания пор:

$$t = (2 \eta / p) \ln (1 + R_0 p / 2 \gamma)$$

Стеклянный капилляр



Залечивание
капилляра при отжиге



Диффузионное растворение пор

Условие: сферическая пора в кристаллическом веществе как капля пустоты + формула Томсона для зависимости равновесного давления пара от радиуса кривизны. Вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий C_{ve} повышена по сравнению с плоской поверхностью на величину

$$\Delta C = (2\gamma / R) [V_e C_{ve} / kT]$$

(следствие: поглощение мелких пор крупными)

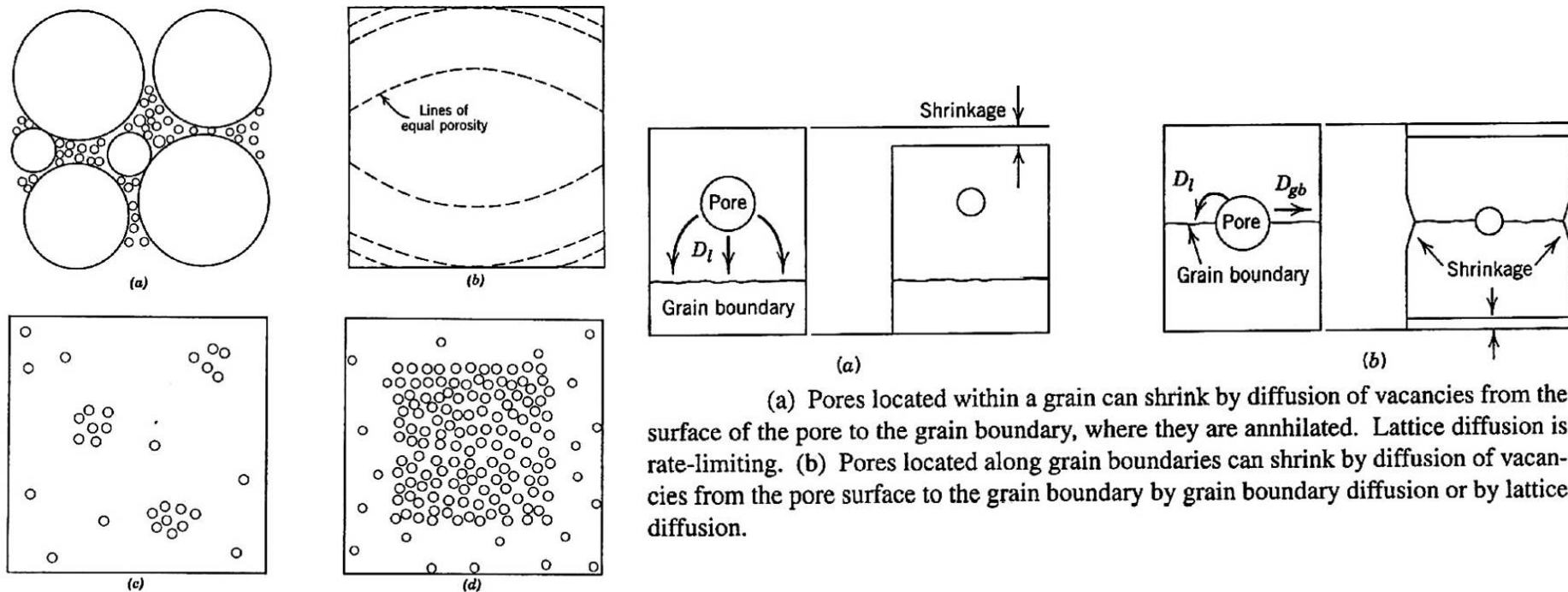
Между плоской поверхностью и внутренней частью пористого тела устанавливается градиент концентрации вакансий, что эквивалентно обратному потоку атомов и приводит к зарастанию пор:

$$dR/dt = (2 \gamma / R^2) (a^3 / kT) D \text{ (уравнение Пинеса),}$$

$$\text{полное залечивание пор: } t = (R_0^3 / a^3) [kT / (6 D \gamma)]$$

a – параметр решетки, D – коэффициент самодиффузии.

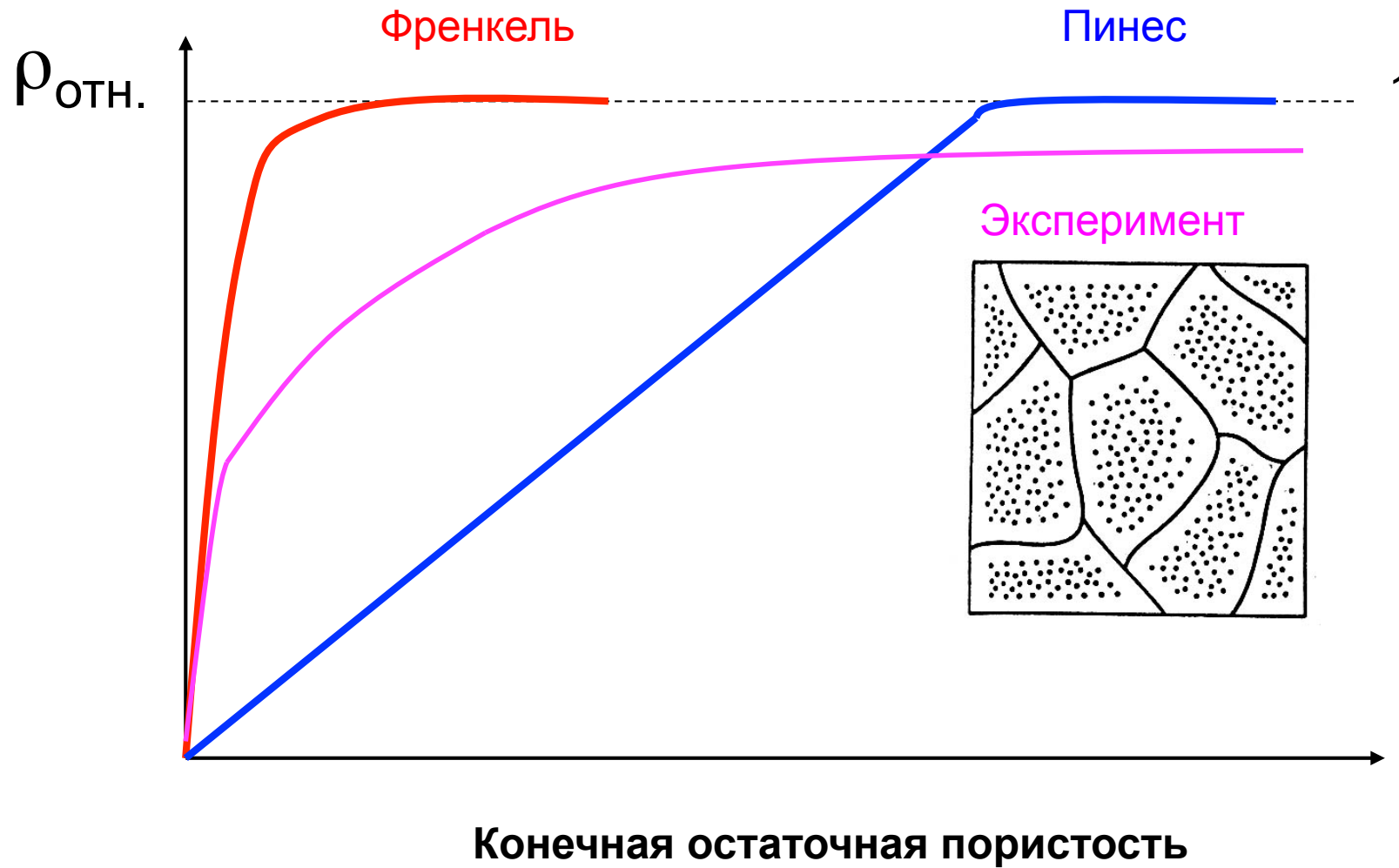
Эволюция пор



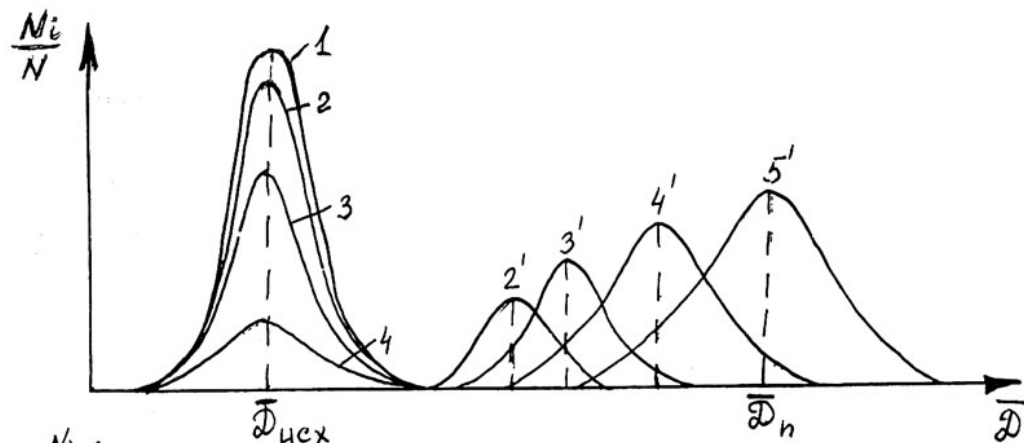
Pore-concentration variations resulting from (a) a variation in grain sizes, (b) die friction, (c) local packing and agglomeration differences, and (d) more rapid pore elimination near surfaces.

(a) Pores located within a grain can shrink by diffusion of vacancies from the surface of the pore to the grain boundary, where they are annihilated. Lattice diffusion is rate-limiting. (b) Pores located along grain boundaries can shrink by diffusion of vacancies from the pore surface to the grain boundary by grain boundary diffusion or by lattice diffusion.

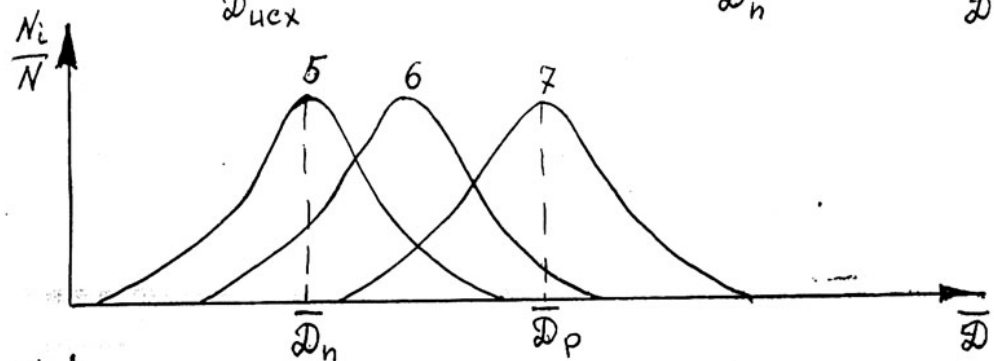
Реальная кривая спекания



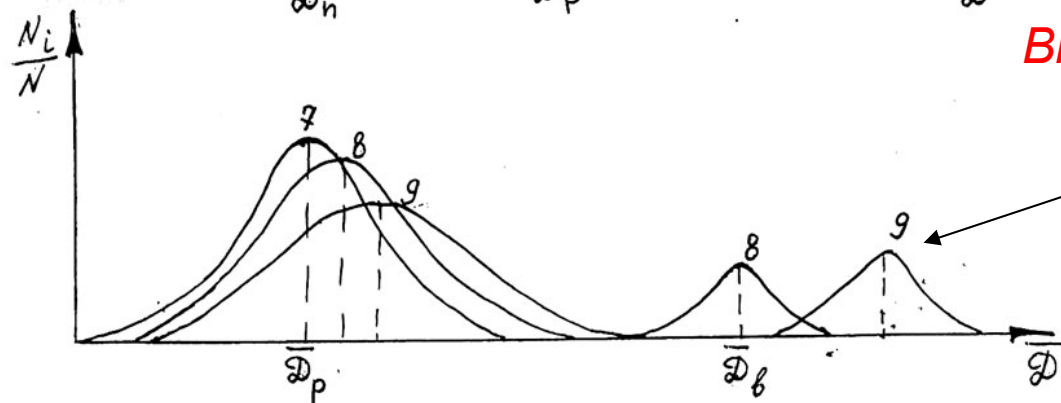
Стадии роста кристаллитов



Первичная...



Собирательная...



Вторичная рекристаллизация

Аномальный рост зерна,
падение плотности керамики

MAD – метод

Mechanically **A**ctivated and **D**ensified oxide precursors

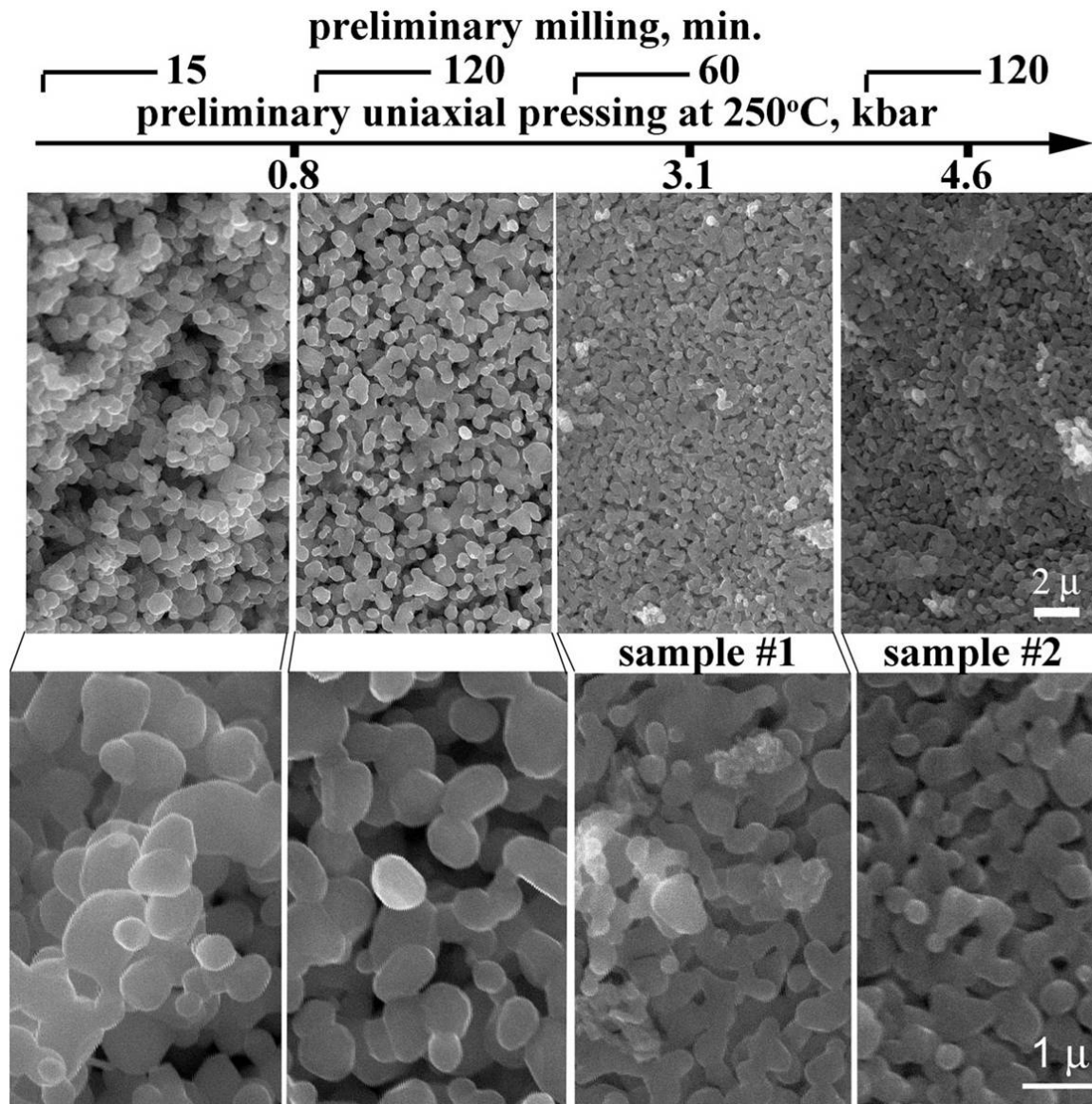
1. Реакция	+	2. Активирование	+	3. Компактирование
Водный раствор (Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺): гомогенные оксидные порошки		Помол в планетарной мельнице (1-2 ч.): субмикронные округлые частицы		Прессование при 250 ⁰ С: хорошая площадь контакта зерен

5. Керамика с
контролируемой
микроструктурой

4. спекание

- + нет загрязнений Si (EDX), быстрый синтез (25 – 50 ч.)
- + хороший контакт зерен, хорошие механические свойства
- + широкий диапазон температур синтеза ~750 – 1050⁰С

Микроструктура



SEM

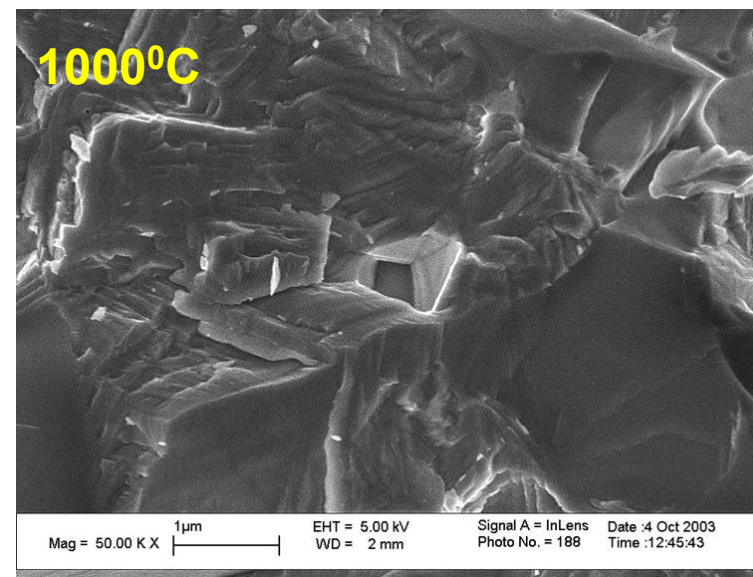
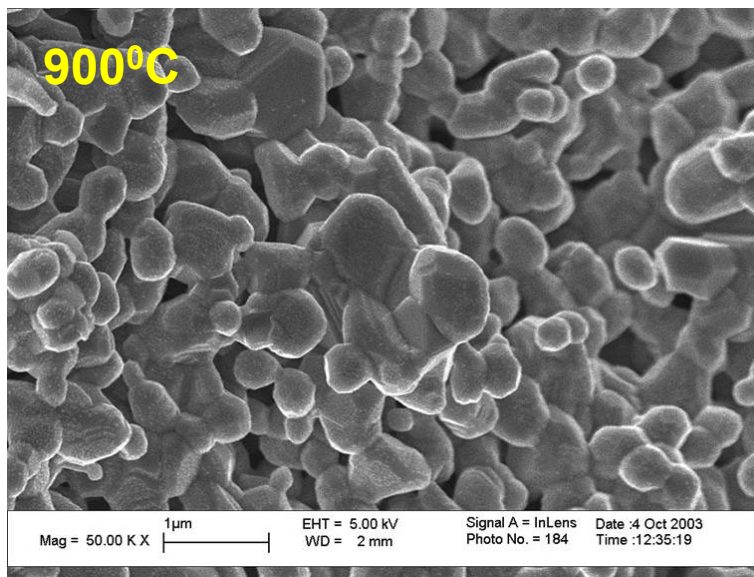
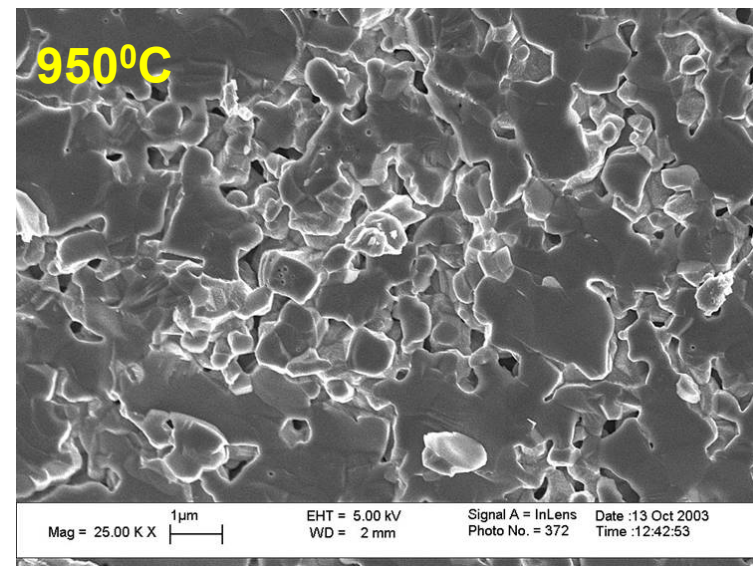
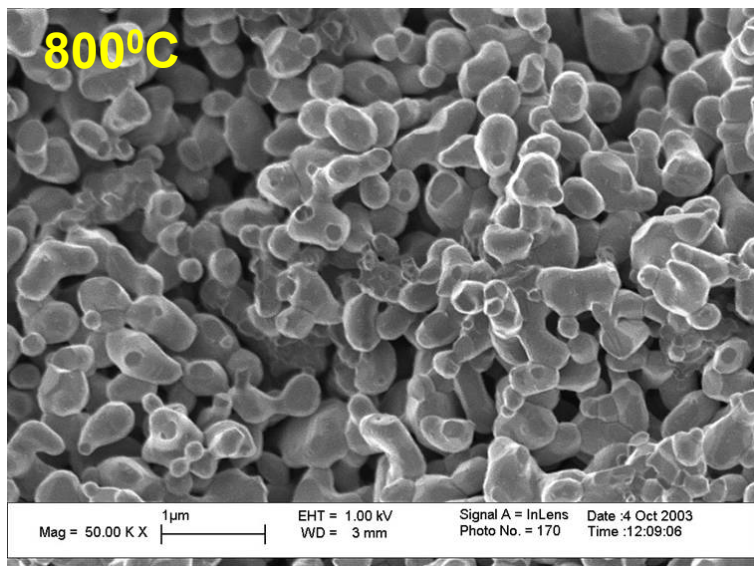
Предыстория (помол и прессование) позволяют контролировать:

- ♦ размер частиц
- ♦ площадь контактов
- ♦ пористость / плотность

Образцы #1 и #2 - механически прочные

$\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$,
850°C, O₂, 50 hrs.

$\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$ (влияние температуры)



Композиты

Принцип **химического и физического соответствия** – отсутствие деградации свойств матрицы за счет загрязнения посторонними химическими элементами или при образовании дефектов, ухудшающих функциональные свойства (*взаимная химическая инертность, отсутствие фазовых переходов, соответствие коэффициентов термического расширения и пр.*)

- микрочастицы и глобулы в матрице,
- слоистые композиты,
- армирующие нити,
- трехмерная сетка и пр.

МАТРИЦА

полимеры
углерод

металл
металл
керамика

Al_2O_3
 TiC
 ThO_2
керамика

НАПОЛНИТЕЛЬ

стекловолокна
углеродное волокно

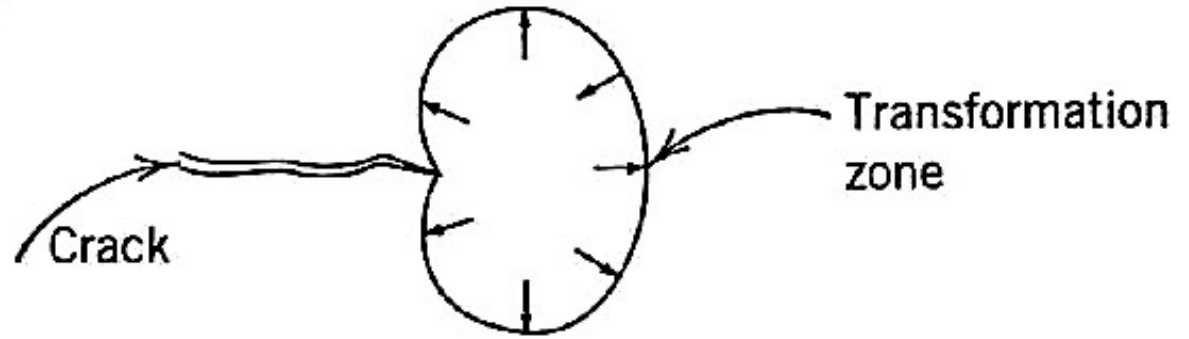
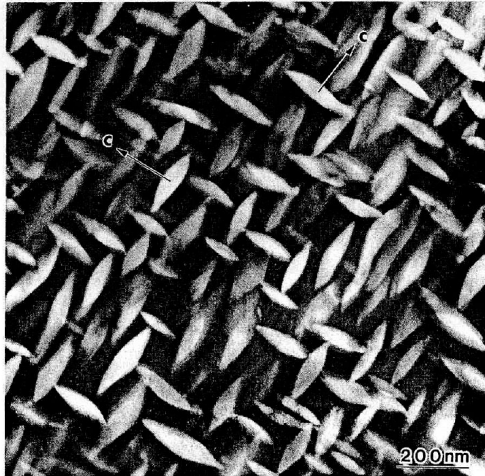
оксид металла
керамика (керметы)
металл (ультракерметы)

$Cr, W-Cr$
 Ni, Cr
 Mo
керамика

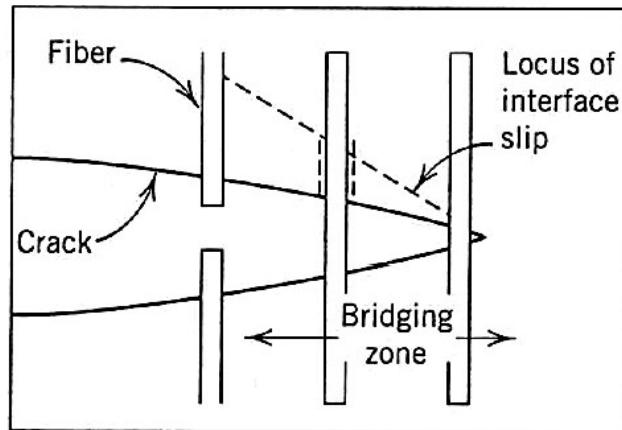
СВОЙСТВА

высокая прочность
низкая плотность,
высокая теплопроводность,
огнеупорность ($\sim 2000^{\circ}C$)
дисперсионное упрочнение
жаропрочность, твердость
повышенная прочность,
теплопроводность
(газовые турбины)
(износостойкость)
(эмиссионные катоды)
ВТСП (пиннинг), огнеупоры

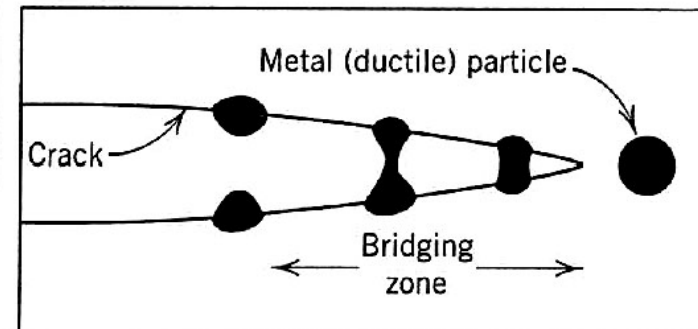
Механизмы упрочнения



Transformation-toughened zirconia. Microstructure showing bright particles of tetragonal zirconia of oblate spheroid shape in a matrix of cubic zirconia, in a magnesia partially-stabilized-zirconia.



(a)



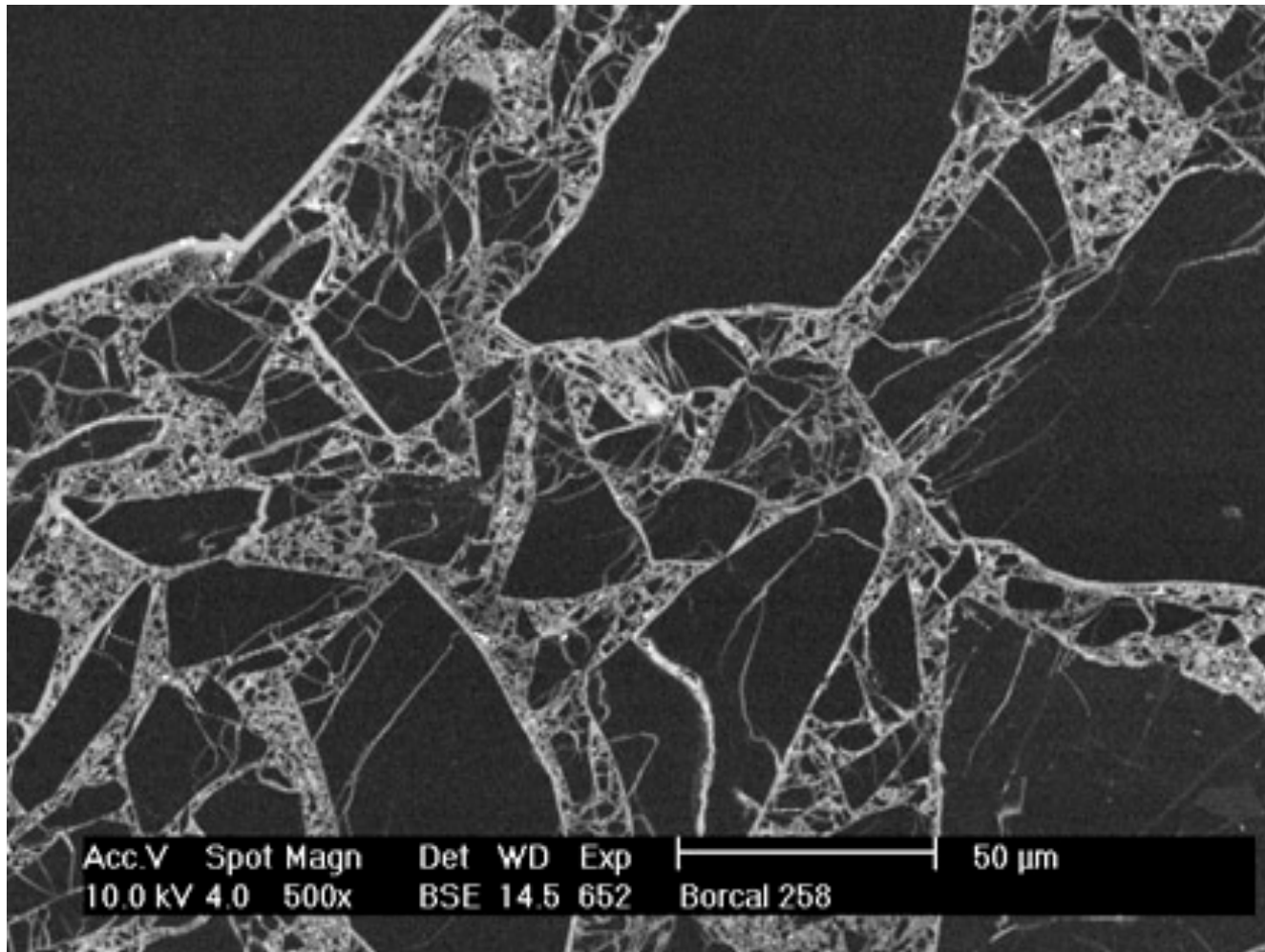
(b)

Reduction of stress intensity at crack tip due to bridging by (a) fibers; and (b) ductile particles.

Керамические ножницы



Кермет



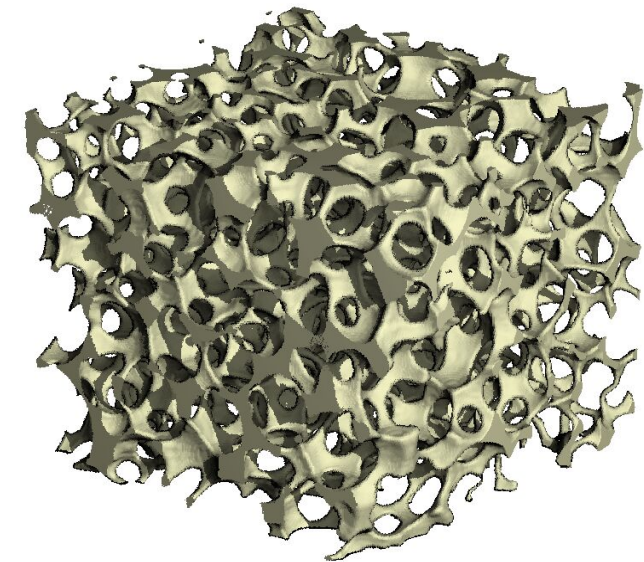
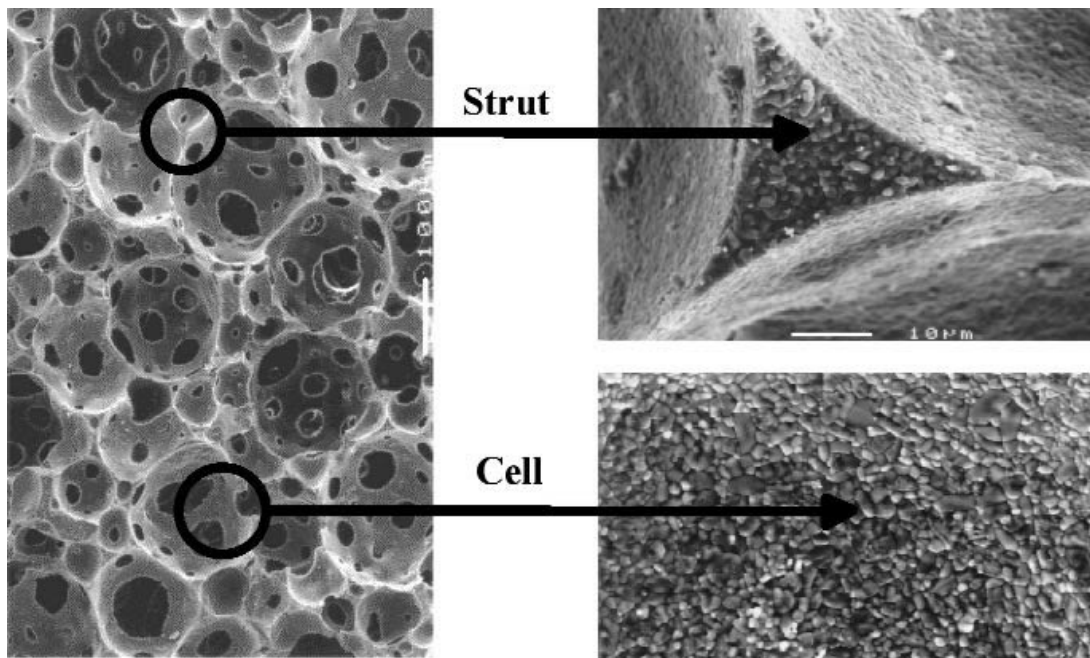
Карбид бора в алюминии

WC, TaC, VC
TiC-Co
(Cr, Bi, W, Mo,
Fe, Al...)

*твёрдость
карбидов +
вязкость
металла*

- Износоустойчивость
- Удароустойчивость
- Термоустойчивость

Керамические "пены"

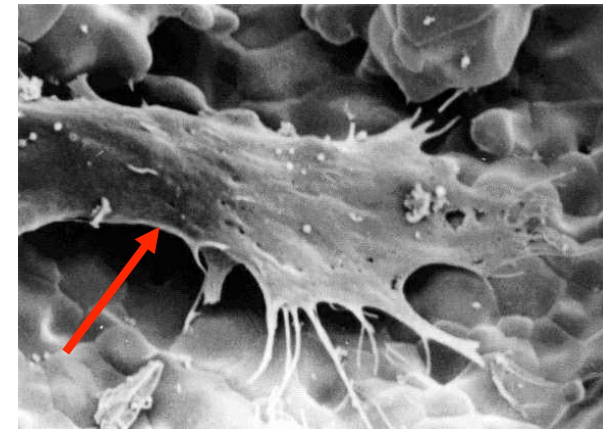
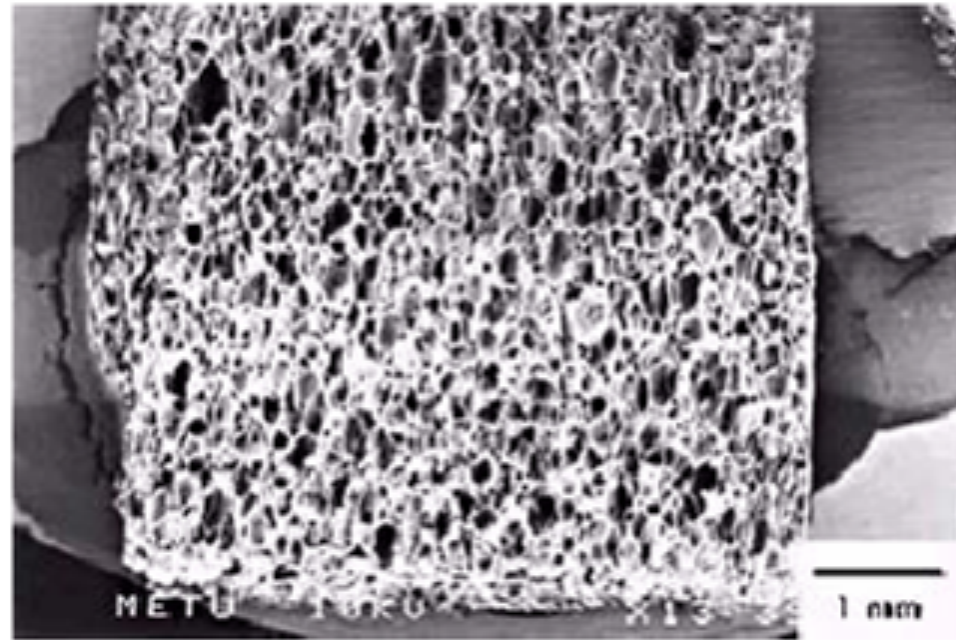
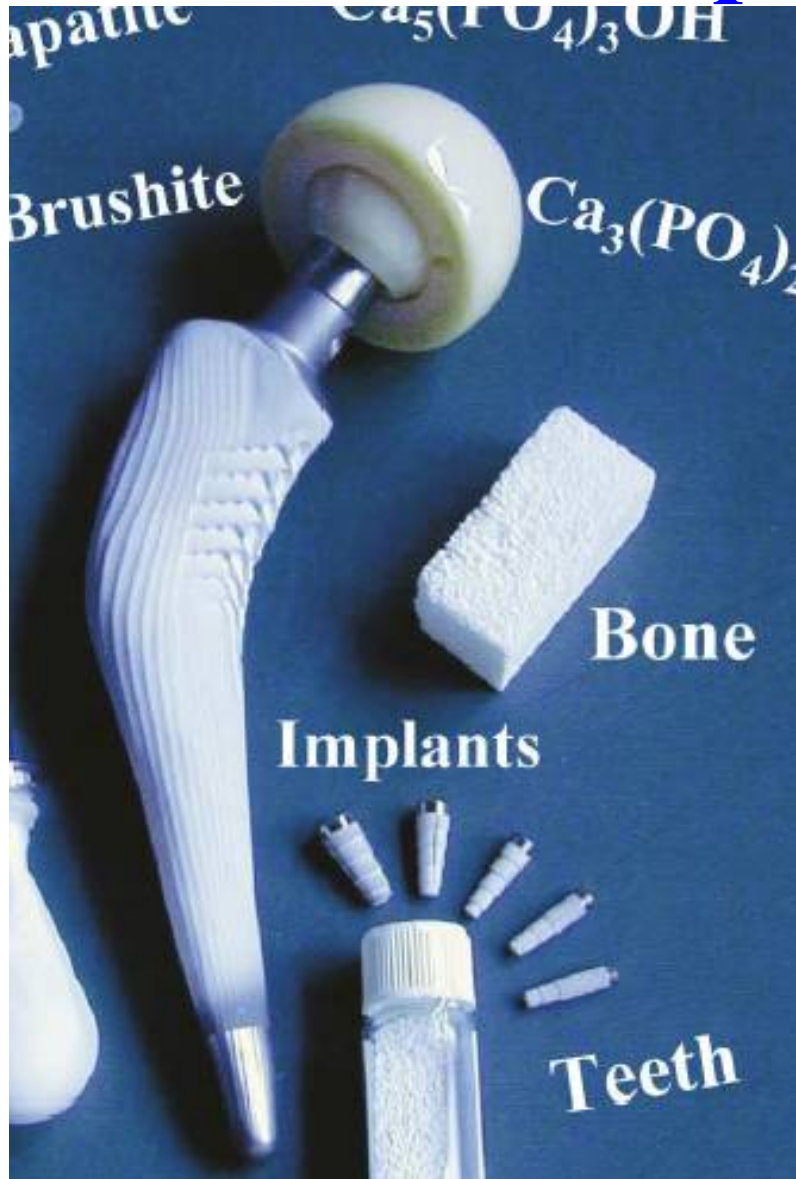


PKT Si - SiC (1200 °C, N₂, 4 ч.)

Al₂O₃ пена – (30% плотности)

- керамические фильтры
- пористые мембраны
- носители катализаторов
- создание композитов
- биосовместимость

Биокерамика- «пена»

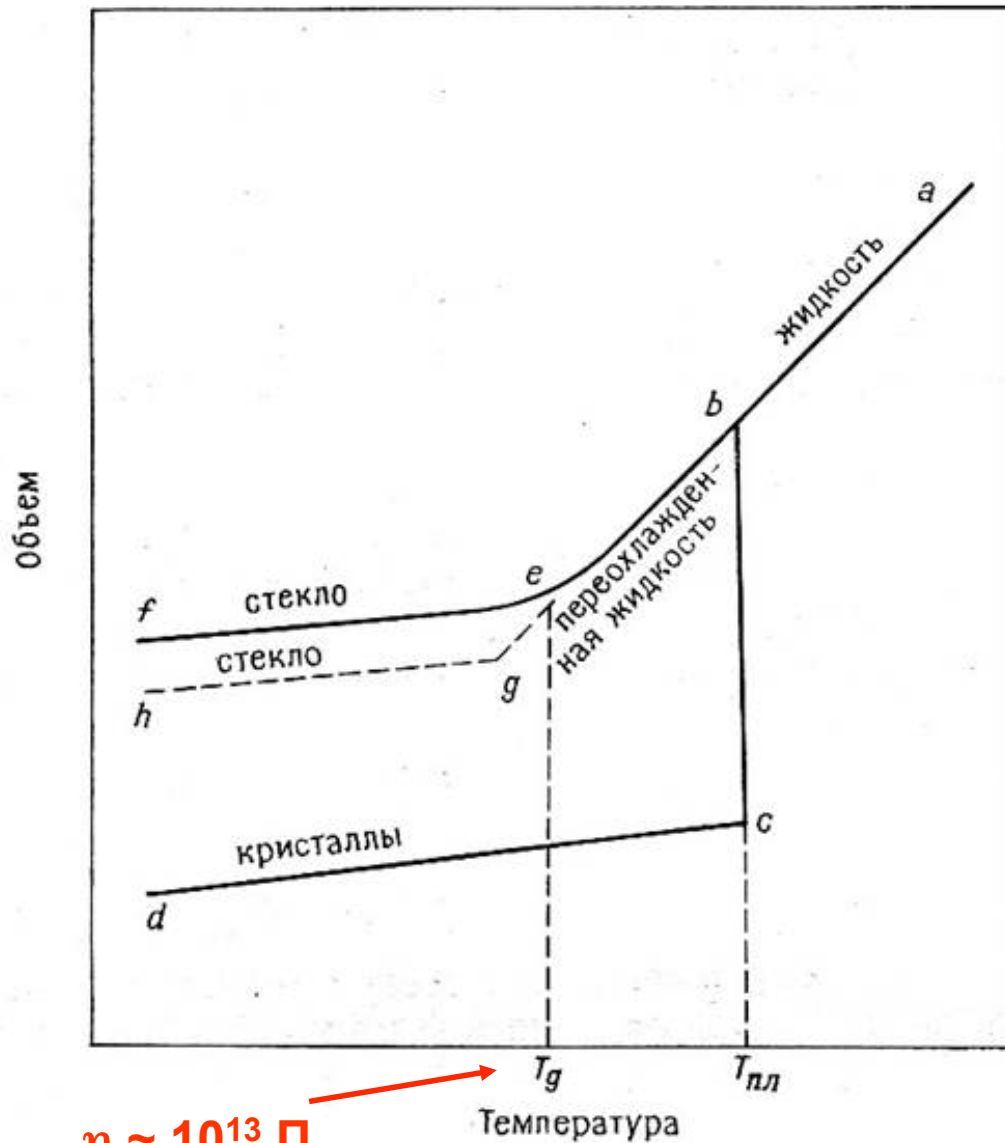


Растущая клетка на "пене"
из ГАП

Общие методы получения стекол

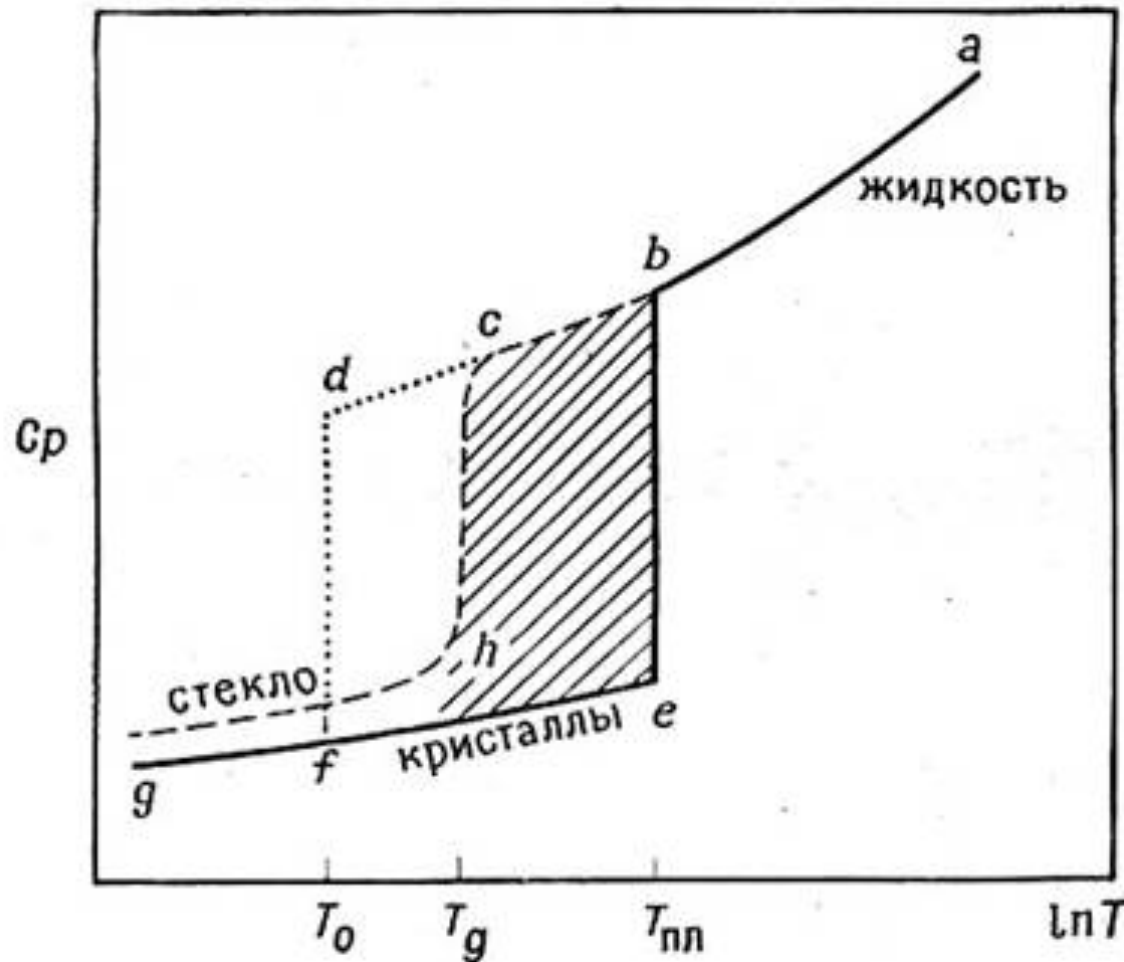


Охлаждение расплава



bc- фазовый переход 1 рода
Наклоны **ab** и **cd** разные (различные КТР жидкости и кристалла).
be – переохлажденная жидкость (смазанный переход),
 T_g – стеклование

Нижняя температура стеклования



При T_0 (нижняя граница перехода)

$$S_{\text{стекло}} = S_{\text{кристалл}}$$

(разные кривые изменения теплоемкости),

T_0 – температура стеклования идеального стекла

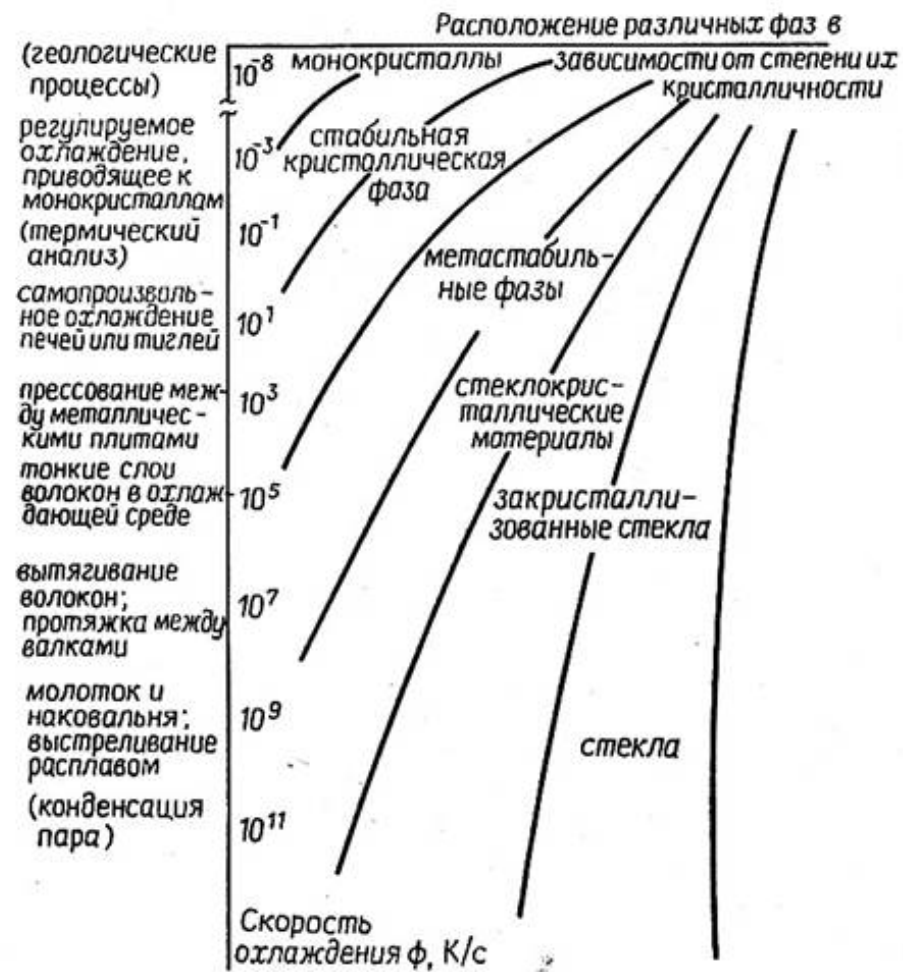
B_2O_3 ($T_g=250^\circ\text{C}$, $T_0=60^\circ\text{C}$),
оконное

стекло ($T_g=550^\circ\text{C}$, $T_0=270^\circ\text{C}$)

Является ли стеклование фазовым переходом 2 рода?

Охлаждение / "отпуск"

Скорость охлаждения, К/с	Метод термообработки
10^{-5}	Отжиг зеркал телескопов
$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	Отжиг оптических стекол
$10^{-3} - 10^{-2}$	Отжиг обычных стекол
1 – 2	Закалка на воздух
10 – 200	Закалка в воду
$\sim 10^3$	Разбрызгивание расплава
$10^5 - 10^6$	Спиннингование расплава
$10^6 - 10^7$	Метод поршня и наковальни
$10^6 - 10^{10}$	Распыления ударной волной

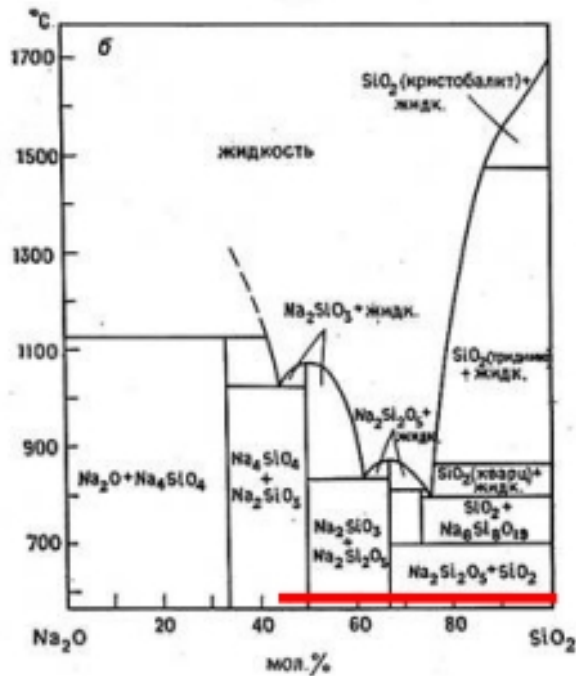
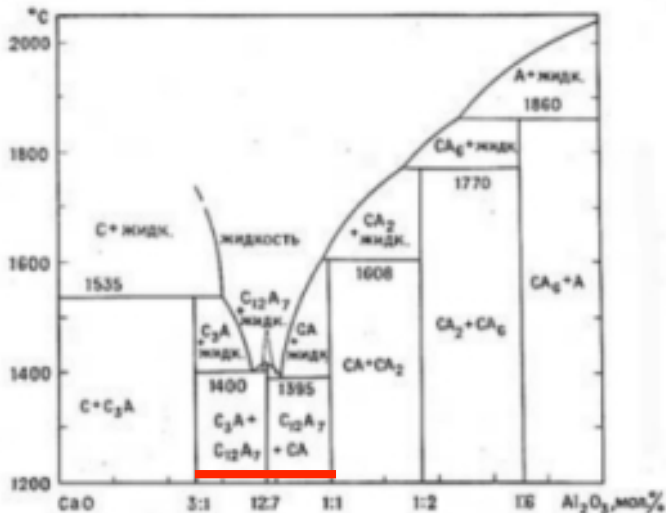


Требуется: отсутствие взаимодействия, быстрая теплопередача/теплоперенос, большая теплоемкость. Жидкий азот – изолирующая газовая «подушка», сплав Вуда, In/Ga эвтектика, Hg - быстрая закалка.

Температуры

- $T_{\text{пл}}$ (плавление)
- $T_{\text{кр}}$ (кристаллизация)
- $T_{\text{обр.}}$ (обработка)
- $T_{\text{разм.}}$ (размягчение)
- T_g (стеклование)
- T_0 (идеальное стекло)
- $T_{\text{расст}}$ (расстекловывание)
- $T_{\text{отп}}$ (отпуск)

Модификаторы



— стеклование

ФНМ МГУ

Лекция 4. Стекло и керамика

Москва, 2011 г.

Модификаторы: оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и других металлов с валентностью I – III:

- уменьшение вязкости расплава,
- уменьшение температуры размягчения / стеклования,
- модификация коэффициента преломления (PbO),
- изменение механических, электрических, химических свойств и пр.
- светочувствительность (AgCl),
- изменение цвета (Fe₂O₃ – бутылочное стекло, Co – синий цвет, Cr₂O₃-зеленый, Mn-фиолетовый).

Борная аномалия:

Увеличение вязкости расплава (и других свойств стекол) при введении некоторых модификаторов (макс. при ~ 16 мол.% Na₂O): BO₃ -> BO₄.

Фторидные стекла

Системы:

BeF_2 $T_{\text{пл}} = 540^\circ\text{C}$

система $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (аналог $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$)

стекла $\text{BeF}_2-\text{AlF}_3$, MgF_2 , CaF_2 , BaF_2

Свойства:

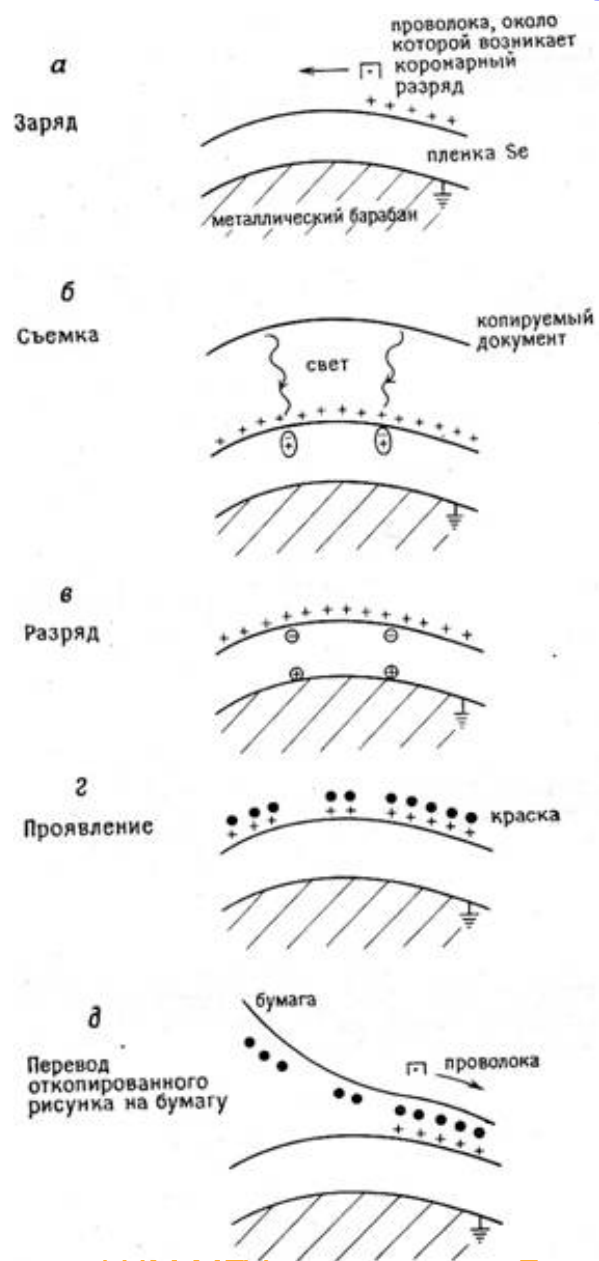
-устойчивы к γ -излучению, HF , F_2 ,

-широкая область пропускания 0.185-5.5
мкм,

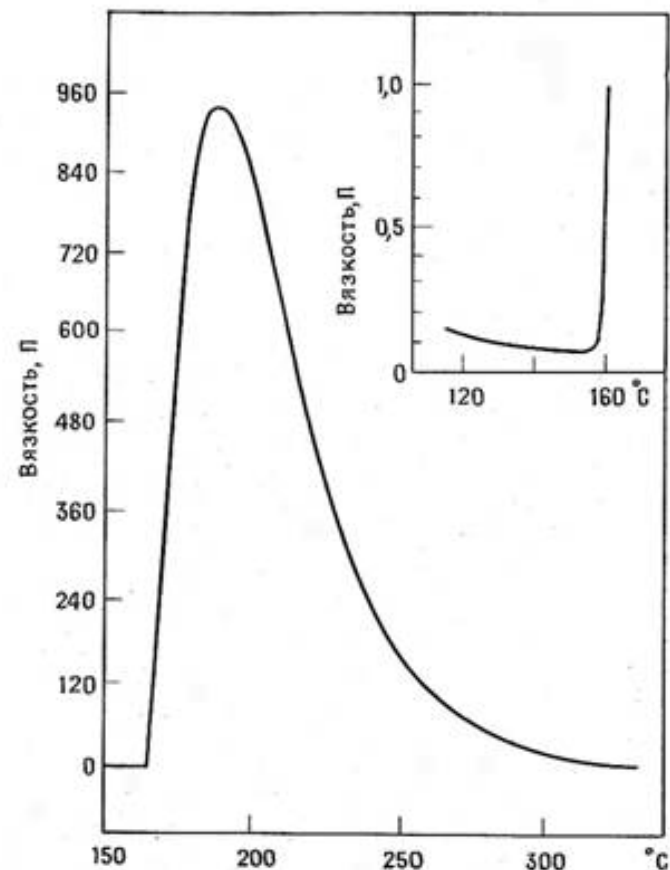
- n_D – низкий (BeF_2 – 1.275; H_2O – 1.33),

-анионная проводимость

Халькогенидные стекла



Se S



- Аморфные полупроводники (широкая область составов, любая геометрическая форма, менее чувствительны к наличию примесей).
- Технология ксерокс (фотопроводник Se).

Стеклоуглерод



Плотность, г/см ³	1,46--1,52
Пористость открытая, %	0,2--2
Предел прочности, МПа:	
при изгибе	107--160
при растяжении	33--75
Модуль упругости, МПа	2,53·10 ⁴ - 2,88·10 ⁶
Удельное электросопротивление, Ом·мм ² /м	40--50
Коэффициент теплопроводности при 20·°С, Вт/(м·°С)	3,7--6,1
Температурный коэффициент линейного расширения при 20-1500°С, 1/°С	4,4·10 ⁻⁶ - 5,1·10 ⁻⁶
Газопроницаемость, см ² /с	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹⁰
Максимальная рабочая температура, °С:	
в инертной среде и вакууме	1300-2500
в воздушной среде	400-500

Получение: карбонизация литых заготовок из термореактивных полимеров в вакууме или инертной атмосфере.

Свойства и применение

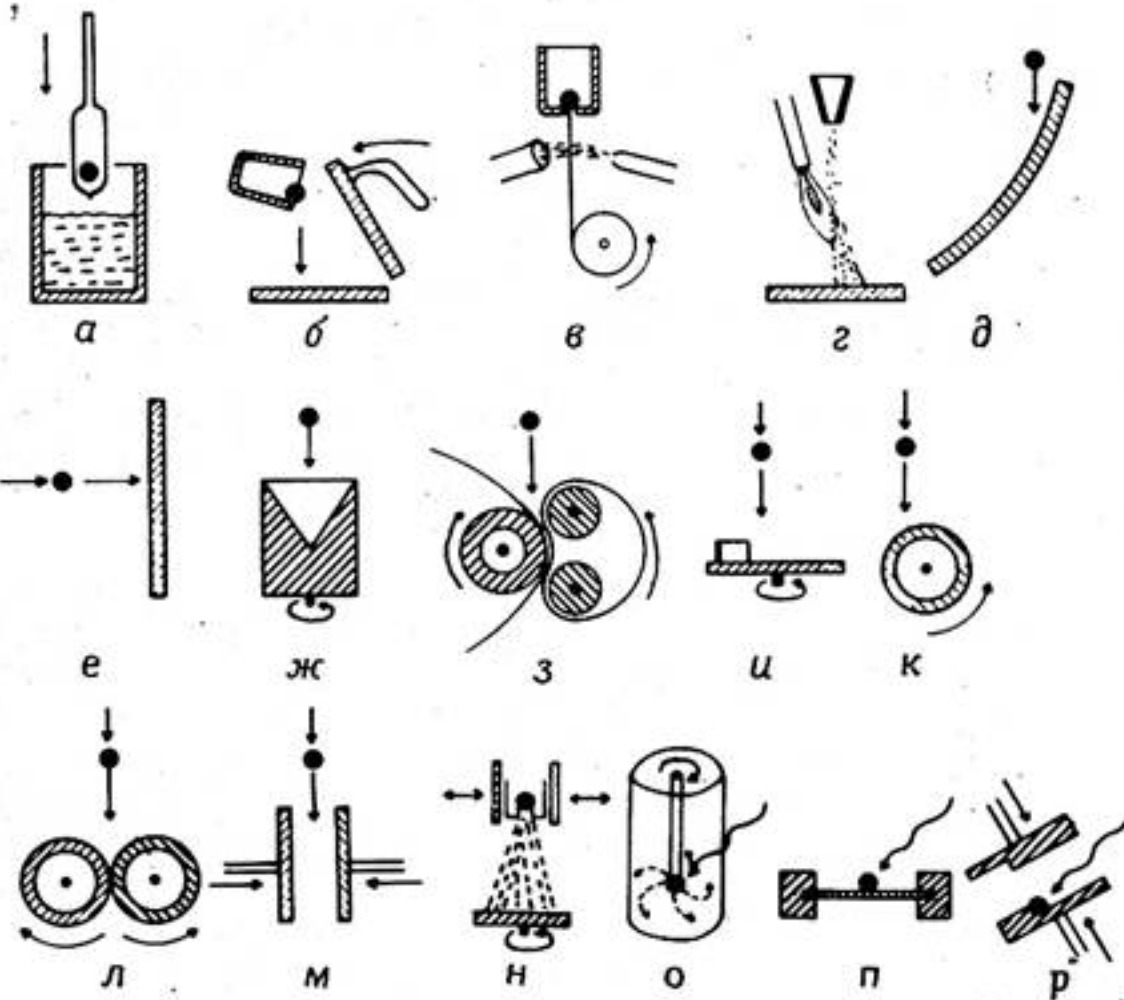
Свойства:

- изотропность,
- высокая твердость и прочность, электро-, теплопроводность,
- термостойкость,
- малая (закрытая) пористость, газонепроницаемость,
- слабая адгезия к расплавам металлов,
- по коррозионной стойкости не уступает платине,
- биосовместимость.

Использование - высокотемпературные процессы в бескислородной атмосфере, в особо агрессивных средах:

- металлургия, полупроводниковая техника (контейнеры для получения осч вещ-в),
- электротехника (катоды и аноды),
- химическая промышленность (анализ веществ, получение люминофоров, фторфосфатных стекол).

Металлические стекла



Обычный состав (закалка $>1000\text{K}/\text{с}$): переходный металл (Т), элемент А (Be, В, С, Si, Ge, Р, Sn,...), $T_2A \div T_3A$, вблизи эвтектики $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ (643K), $\text{Fe}_{83}\text{V}_{17}$ (1400K).

Структура: плотная упаковка Т, беспорядочная упаковка А в пустотах.

Свойства (отсутствие границ зерен): высокая прочность (и пластичность), высокая коррозионная устойчивость, узкие петли (магнитного) гистерезиса.

Базальтовые волокна



Базальтом является магматическая горная порода основного состава, застывшая в верхних слоях земной коры или на поверхности. Базальты содержат (по массе) 45-53 % SiO_2 10-20 % Al_2O_3 до 20% окислов железа и магния.

Средний диаметр волокна	3-10 мкм
Массовая доля не волокнистых включений "корольков" размером свыше 0,25 мм	не более 8 %
Плотность	25...50 кг/куб.м
Теплопроводность	0,040...0,045 Вт/м°К
Температура применения	-260...+700°С
Влажность	не более 2%
Модуль кислотности	не менее 2,0

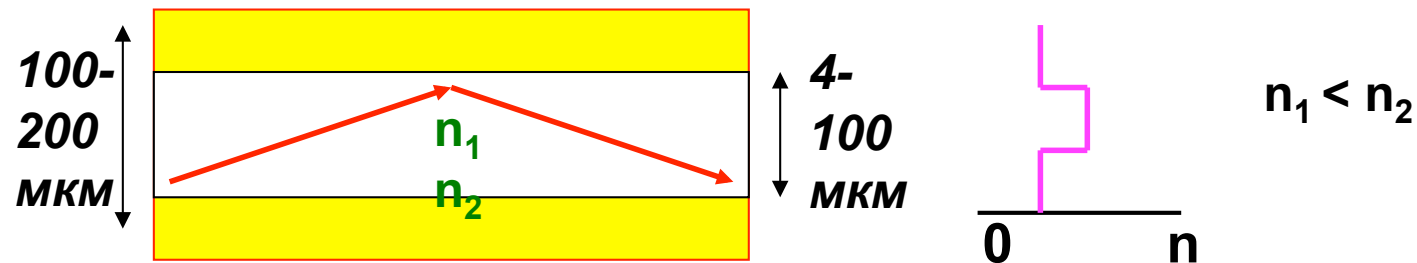
Применение

- теплозвукоизоляционные материалы;
- звукопоглощающие материалы;
- строительные конструкции;
- заменители асбеста и слюды (ткани, картон, фрикционные материалы и т.п.);
- фильтры для очистки газообразных и жидких сред;
- композиционные материалы с различными пластмассами, смолами и другими компонентами для получения материалов с заданными свойствами;
- искусственные грунты для гидропонного выращивания рассады и растений.

Оптические волокна

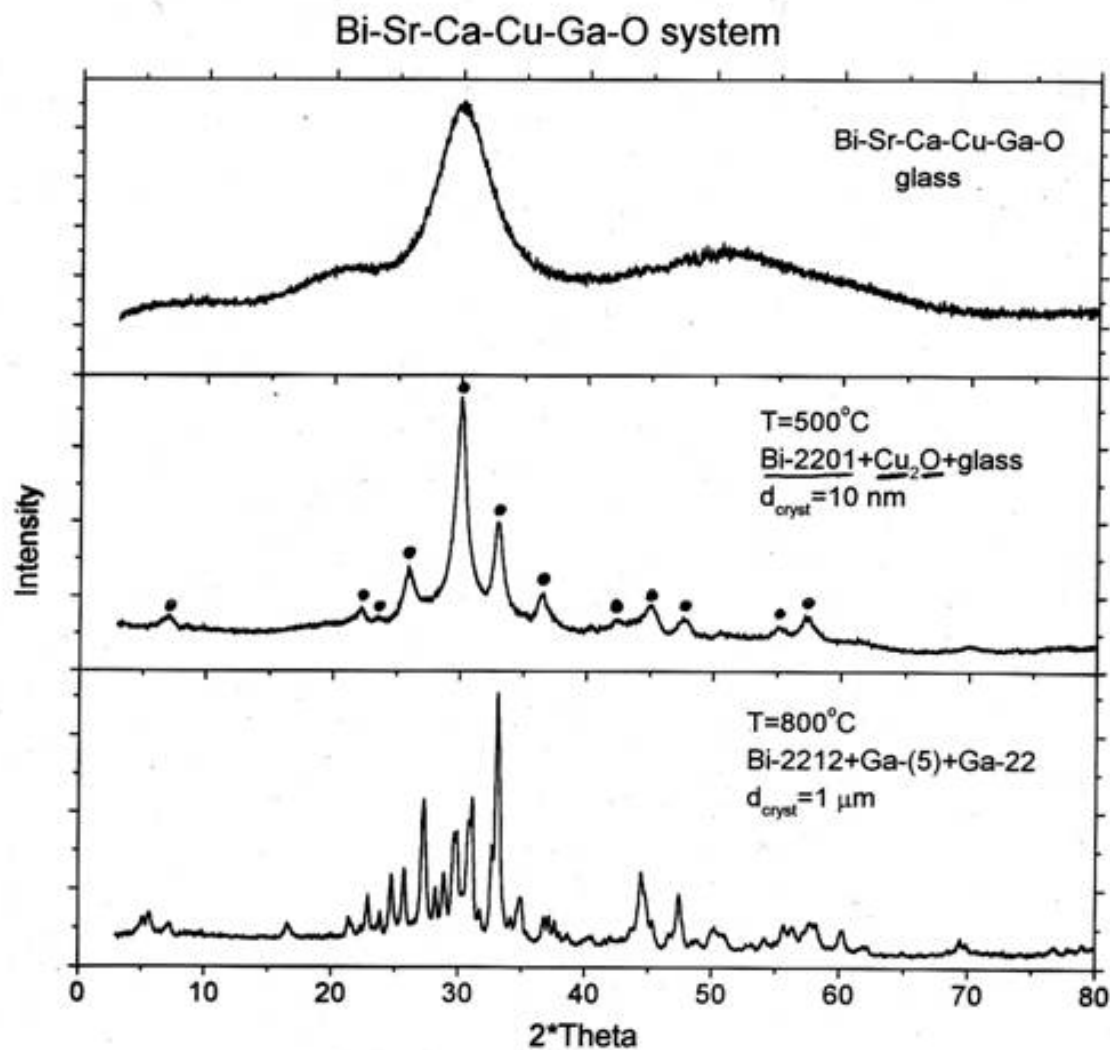
Состав: сердцевина- «проводник» фотонов и оболочка – отражатель фотонов (волокна на основе SiO_2 , потери до **0.2 дБ/км**, полоса пропускания до **100 ГГц/км**).

Применение: передача информации на большие расстояния (телефон, ТВ, Интернет), оптоэлектроника, передача световой энергии (лазерная техника, световоды).



Получение: химическое осаждение из газовой фазы внутри стеклянных трубок (капилляров), $\text{SiCl}_4 + \text{CF}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \dots$ (1500-1700 $^\circ\text{C}$, 1 слой), $\text{SiCl}_4 + \text{GeCl}_4$ (1500-1700 $^\circ\text{C}$, 2 слой), схлопывание ($\sim 2000^\circ\text{C}$), протяжка, прокатка (получение волокна), формирование из оптоволокна оптических кабелей.

Стеклообразные прекурсоры



-Формирование высокодисперсных (рентгено-аморфных) частиц реагентов, находящихся в тесном контакте: увеличение скорости и полноты превращения,

-Включение нанодисперсных частиц в основную матрицу,

-Воспроизведение формы изделия (литье в форму),

-Расслаивание стекла и рост нитевидных кристаллов (вискеров)

Стеклокерамика

Синтез – кристаллизация стекла

Создание зародышей $10^{12} - 10^{15}/\text{см}^3$

(гетерогенное: коллоидный раствор Cu, Ag, Au, Pt; добавки TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 →ликвация

→малое поверхностное натяжение, возможность эпитаксии, гомогенное: отжиг ниже T_g).

Строение – поликристаллическое, $d = 0.1 - 1 \mu\text{м}$, полностью или частично закристаллизовано

Свойства:

- высокая прочность ($3 - 4 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$) – стопоры развития трещин,
- регулируемый КТР $0 \div 2 \cdot 10^{-5}$,
- высокая температура деформации (стекло: $T_g \sim 500^\circ\text{C}$, стеклокерамика: $1000 - 1200^\circ\text{C}$)
- изоляционные свойства,
- регулируемая прозрачность,
- 0% пористость

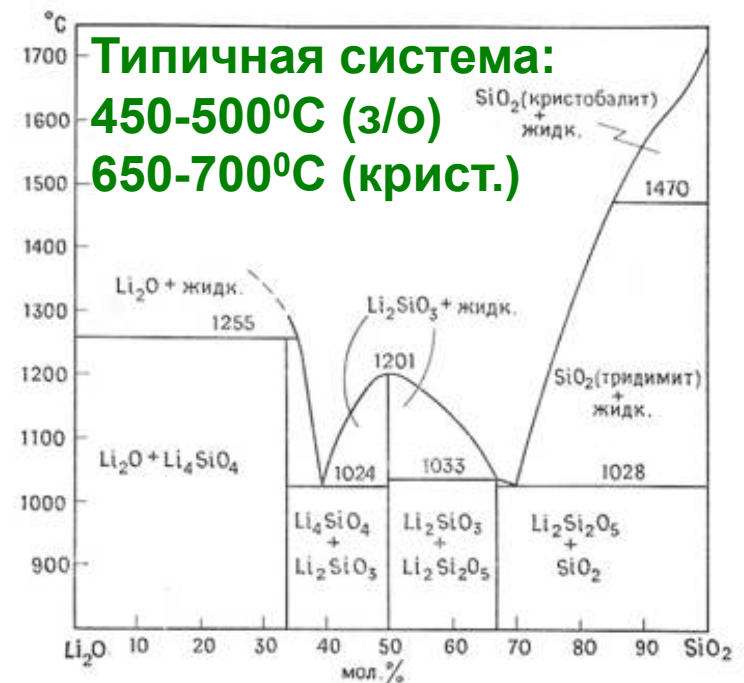
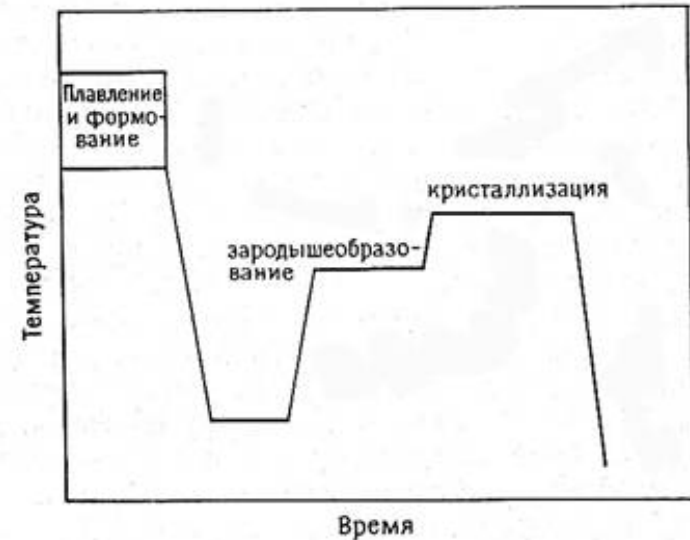
Применение:

- обкладка печей,
- сочленение металла и керамики,
- теплозащитная оболочка ракет,
- печатные платы

ФНМ МГУ

Лекция 4. Стекло и керамика

Москва, 2011 г.



Ликвация

Причина расслаивания расплава – конкуренция катионов к образованию связей $M - O \sim z/r$

Прочные электронные связи

$$ПЭС = z / \text{к.ч.}$$

$$(ПЭС) - K^+(1/8);$$

$$Na^+, Li^+ (1/6);$$

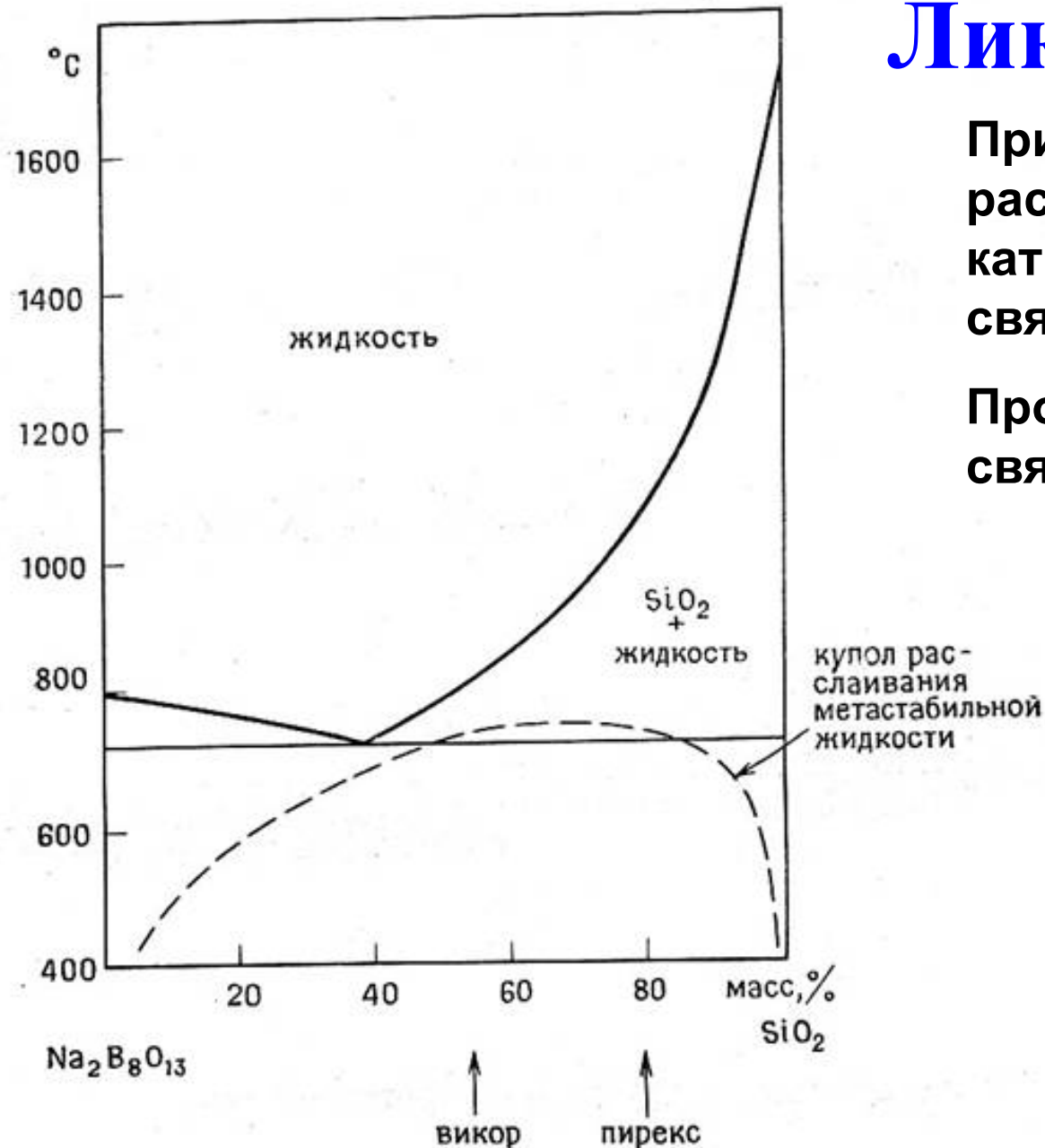
$$Sr^{2+}, Ba^{2+} (1/4);$$

$$Fe^{2+}, Zn^{2+} (\geq 1/3)$$

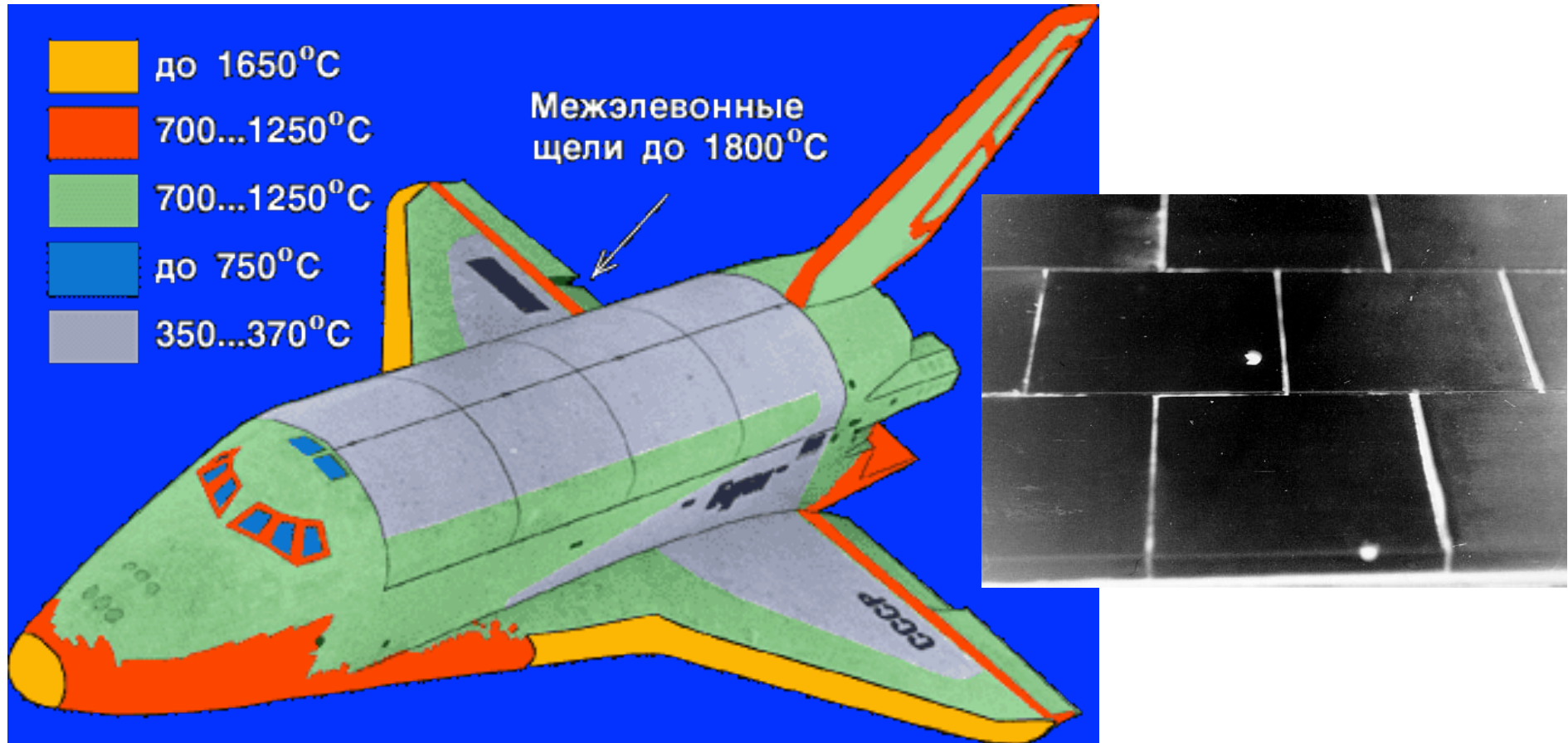
$$Be^{2+}, Al^{3+}$$

замещают Si

Al^{3+} : ПЭС велико, однако Al^{3+} замещает кремний

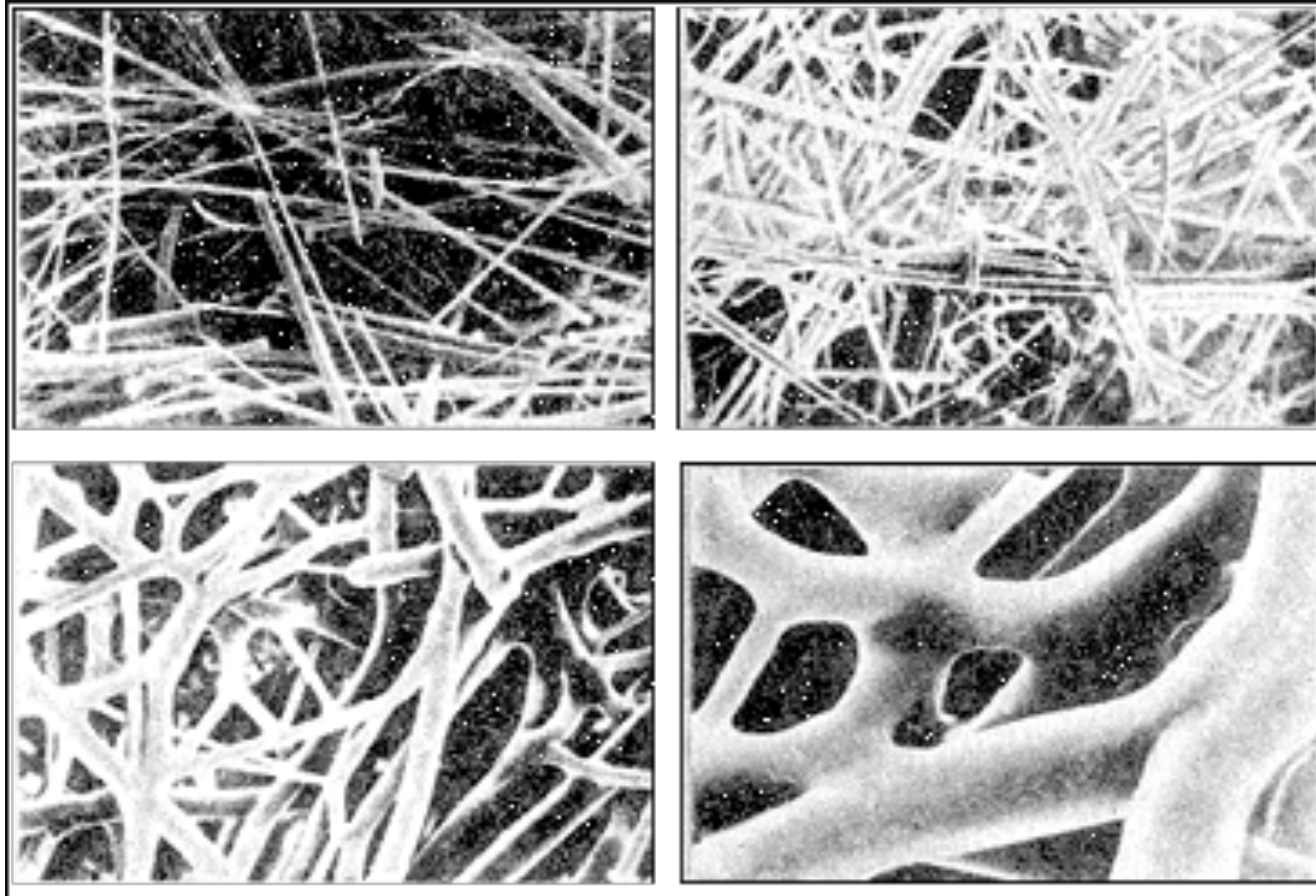


«Буран»



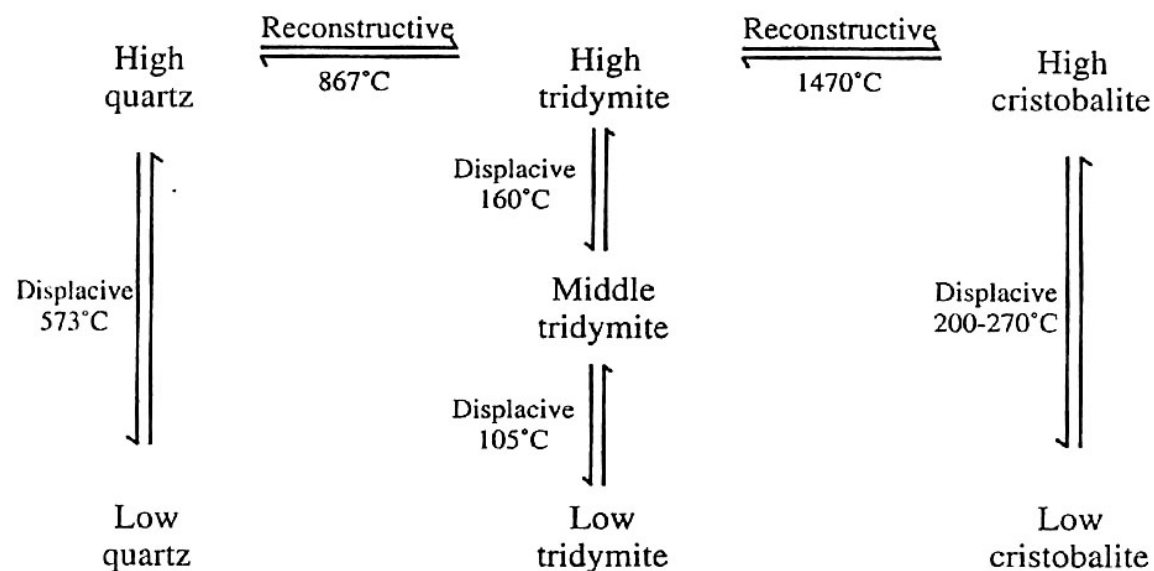
Сочетание прочности при малом удельном весе, термостойкости при наличии высоких градиентов температур, минимальной теплопроводности, высокой степени черноты поверхности (0,8...0,9), способности противостоять окислению – материал на основе кварцевых волокон.

Спеченные кварцевые волокна



Получение непрерывных структур из дискретных волокон: вверху слева - исходные волокна (x2000); вверху справа - после диспергирования и формования (x2000); внизу слева направо - после термообработки (x5000 и x15000), прочность материала увеличивается с 0,7 до 4 кгс/кв.см

Радиопрозрачный обтекатель



Ракетная техника для военных (и гражданских) целей

«Керамическая плитка» «Бурана» и «Шаттла»

Вопросы

1. Оцените перспективность перечисленных в лекции типов стекол и керамики с точки зрения емкости их рынка сейчас и в будущем.
2. Объясните, какие преимущества и недостатки имеют методы химической гомогенизации (по сравнению с механическим помолом) при получении порошков для формования и спекания керамики.
3. Придумайте способы получения «каменного цветка», который никак не получался у Данилы – мастера.
4. Какие физические воздействия на систему могут использоваться для спекания керамики (кроме чисто термических)?
5. Объясните, почему различные температуры, характерные для обработки стекол (стеклования, расстекловывания, отпуска и пр.), расположены именно в таком порядке.
6. Почему происходит «аномальный рост зерен» при спекании?
7. Где могут использоваться металлические стекла?
8. Почему различают углерод в форме графита и «стеклоуглерода»? Как последний может образовываться из полимерных материалов (и каких)?
9. Что прочнее – стеклянное волокно или нитевидный кристалл?
10. Почему для получения оптоволокна используют особо чистые материалы?
11. Какие преимущества стеклокерамика имеет перед стеклом и керамикой?