

# Nauka o Materiałach

## Wykład III

### Materiały amorficzne, szkła

Jerzy Lis



# Nauka o Materiałach

## Treść wykładu:

- 1. Materiały amorficzne i szkła.**
- 2. Warunki otrzymywania szkieł.**
- 3. Substancje szkłotwórcze.**
- 4. Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych.**
- 5. Szkła metaliczne.**
- 6. Polimery szkliste.**
- 7. Materiały węglowe otrzymywane metodami pirolizy.**



# Nauka o Materiałach

- \* **Materiały amorficzne (bezpostaciowe)** - materiały nie posiadające periodycznej budowy krystalicznej
- \* Materiały takie są układami nietrwałymi termodynamicznie powstającymi w warunkach uniemożliwiających krystalizację.

**Bardzo ważną grupę materiałów o budowie zaliczanej do amorficznej stanowią szkła.**

# Nauka o Materiałach

## Przykłady materiałów amorficznych :

### Żele:

naturalne np.

opale -  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - bezpostaciowa uwodniona krzemionka powstająca w warunkach hydrotermalnych lub w szkieletach organizmów żywych

kamienie półszlachetne: opal mleczny, hialit, chryzopraz, ziemia okrzemkowa

żele syntetyczne - produkty reakcji wytrącania z roztworów

**Materiały powstałe przez transformację struktur krystalicznych:**

naturalne np.

minerały metamiktowe - wysokie zdefektowanie struktury do efektu bezpostaciowego wskutek działania promieniowania naturalnego (monacyt  $\text{CePO}_4$ )

syntetyczne np.

substancje z rozkładu termicznego krzemianów

# Nauka o Materiałach

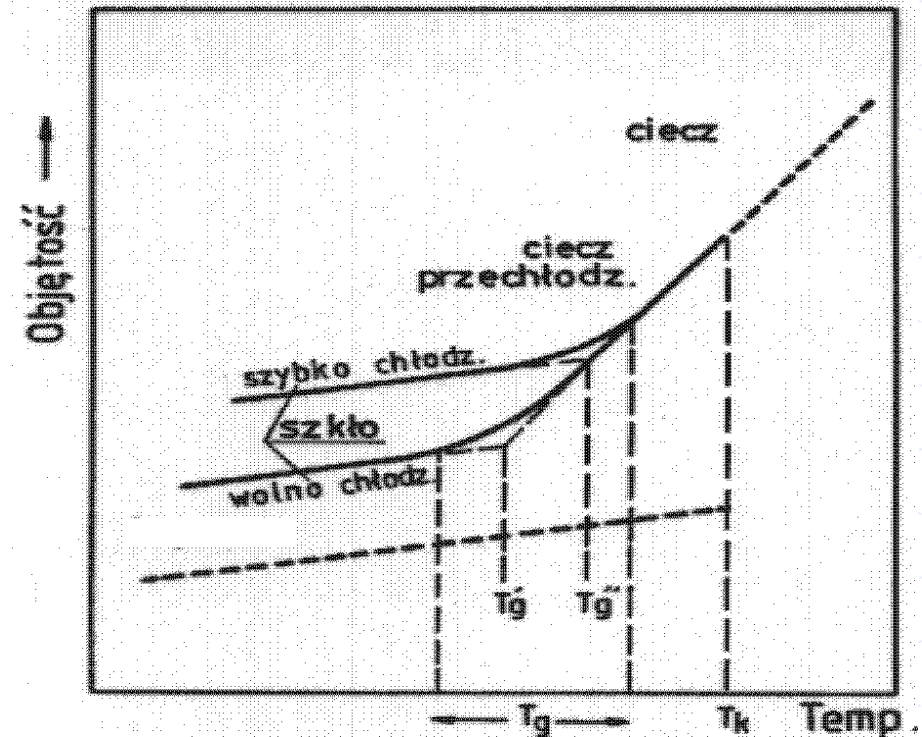
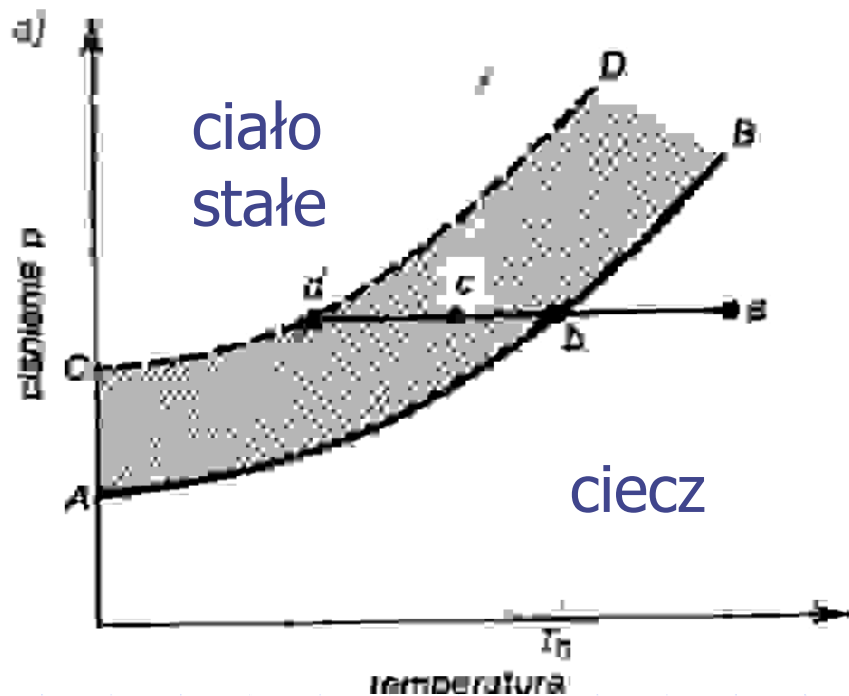
**SZKŁO** - substancja stała przechodząca stopniowo bez krystalizacji i w sposób odwracalny) ze stanu ciekłego do stałego tzn. takiego w którym ich lepkość jest większa od  $10^{13}$  dPa s.

**Uwaga:**

**Jest to definicja mająca znaczenie historyczne. Obecnie do szkieł zaliczamy także substancje, które w toku powstawania nie przechodzą przez fazę ciekłą na przykład otrzymywane metodą zol-żel czy drogą osadzania z fazy**

# Nauka o Materiałach

## WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA I

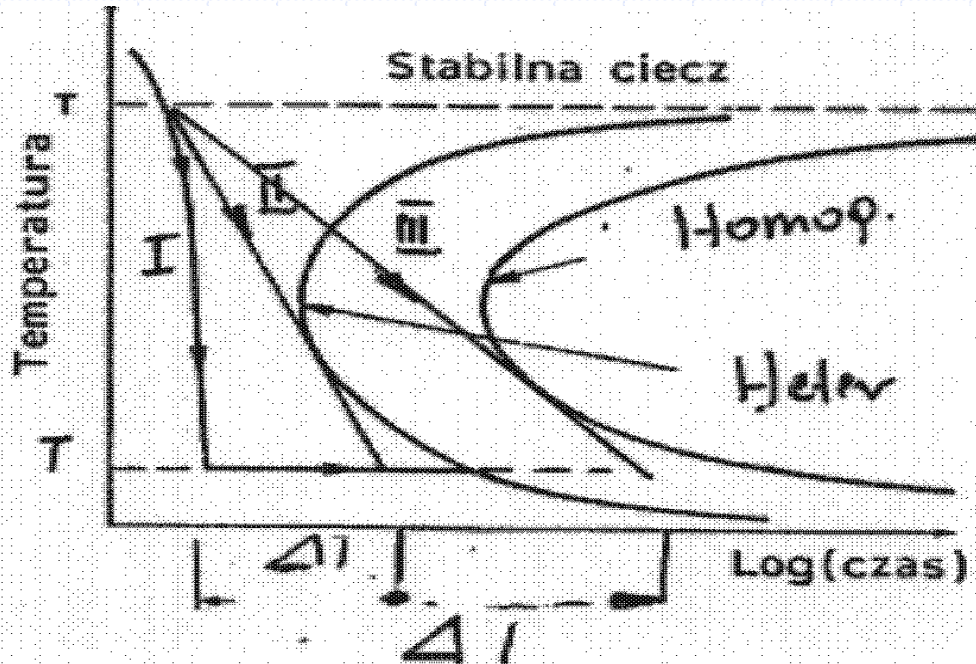


Szkło nie posiada temperatury krystalizacji jedynie przedział temperatur transformacji  $T_g$  w którym stopniowo przechodzi ze stanu ciekłego w stały



# Nauka o Materiałach

## WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II



Wykres CTP (TTT)

Czas (time)

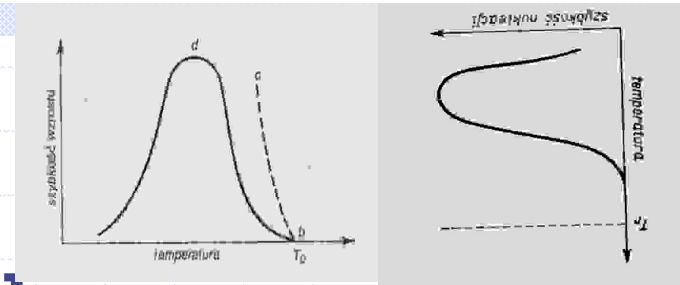
Temperatura (temperature)

Przemiana (transformation)

\* Wykresy tego typu określają warunki kinetyczne przejścia przemiany fazowej.

\* Parametrem decydującym o charakterze przemiany jest krytyczna prędkość chłodzenia

$$V_{\text{kryt}} = \Delta T / t_m = (T_0 - T_m) / t_m$$



# Nauka o Materiałach

## WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA III

\* **Praktycznie każdą substancję można przeprowadzić w stan amorficzny stosując odpowiednio dużą szybkość chłodzenia**

Substancja	$V_{kr}$ [K/s]
szkło sodowe	4.8
krzemionka	$7 \cdot 10^{-4}$
metale	$1 \cdot 10^{10}$



# Nauka o Materiałach

## SUBSTANCJE SZKŁOTWÓRCZE

**Substancje tworzące szkła powinny posiadać wysoką lepkość w stanie stopionym blisko temperatury topienia**

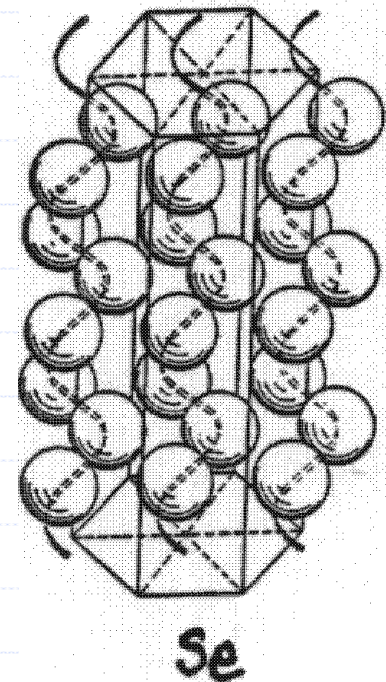
- ❖ **Są to substancje tworzące duże zespoły atomów (jonów) o kształtach nieizomerycznych jak: łańcuchy, wydłużone cząstki itp.**
- ❖ **Substancje te charakteryzują się niską liczbą koordynacyjną czemu sprzyja typ wiązania atomowego.**

# Nauka o Materiałach

## SUBSTANCJE SZKŁOTWÓRCZE

### Główne grupy substancji szkłotwórczych tj. tworzących szkła w warunkach normalnych.

- A. Pierwiastki: S, Se, Te, As, C, B, Si, P
- B. Tlenki:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$
- C. Związki z grupą hydroksylową: alkohole, gliceryna
- D. Polimery organiczne



# Nauka o Materiałach

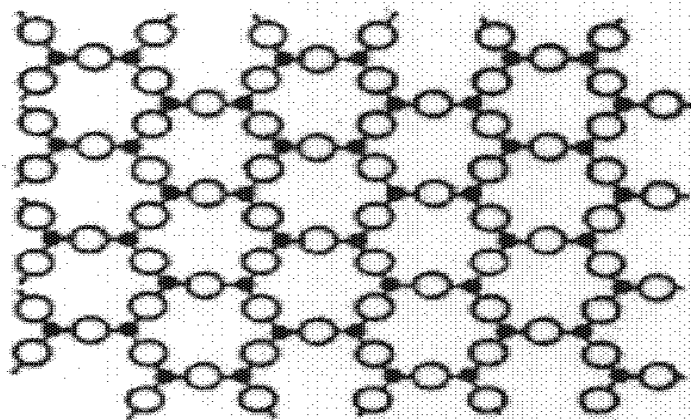
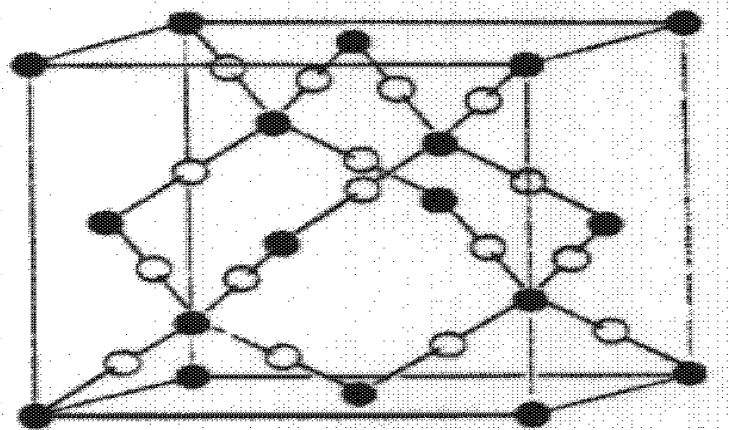
## SZKŁA CERAMICZNE I

- Podstawowym tlenkiem szkłotwórczym jest  $\text{SiO}_2$
- Jednostką strukturalną krzemionki i krzemianów jest tetraedr  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , który w zależności od stosunku O:Si w substancji może tworzyć drogą kondensacji struktury złożone: pierścieniowe, łańcuchowe, wstęgowe, warstwowe, szkieletowe

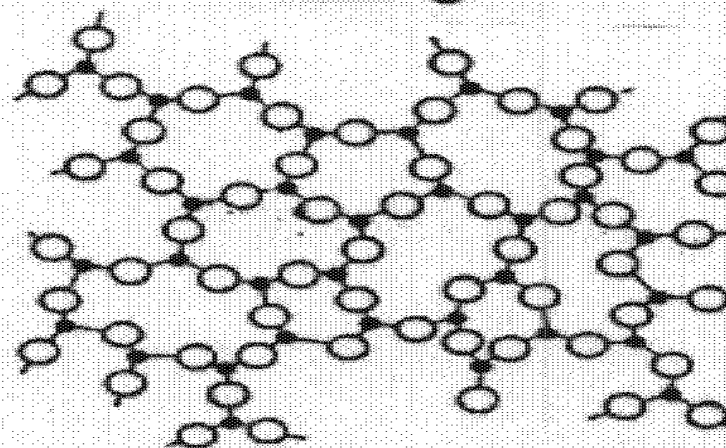
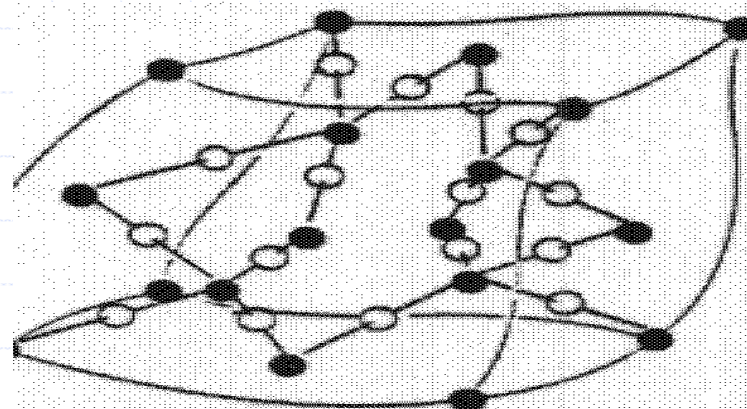
Dla stopów ubogich w tlen (O:Si  $\approx$  2) w czasie chłodzenia może nastąpić tworzenie przestrzennego wiązania sieci tetraedrów tzw. **więzby szkła**

# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE I



kryształ kwarcu  $\text{SiO}_2$



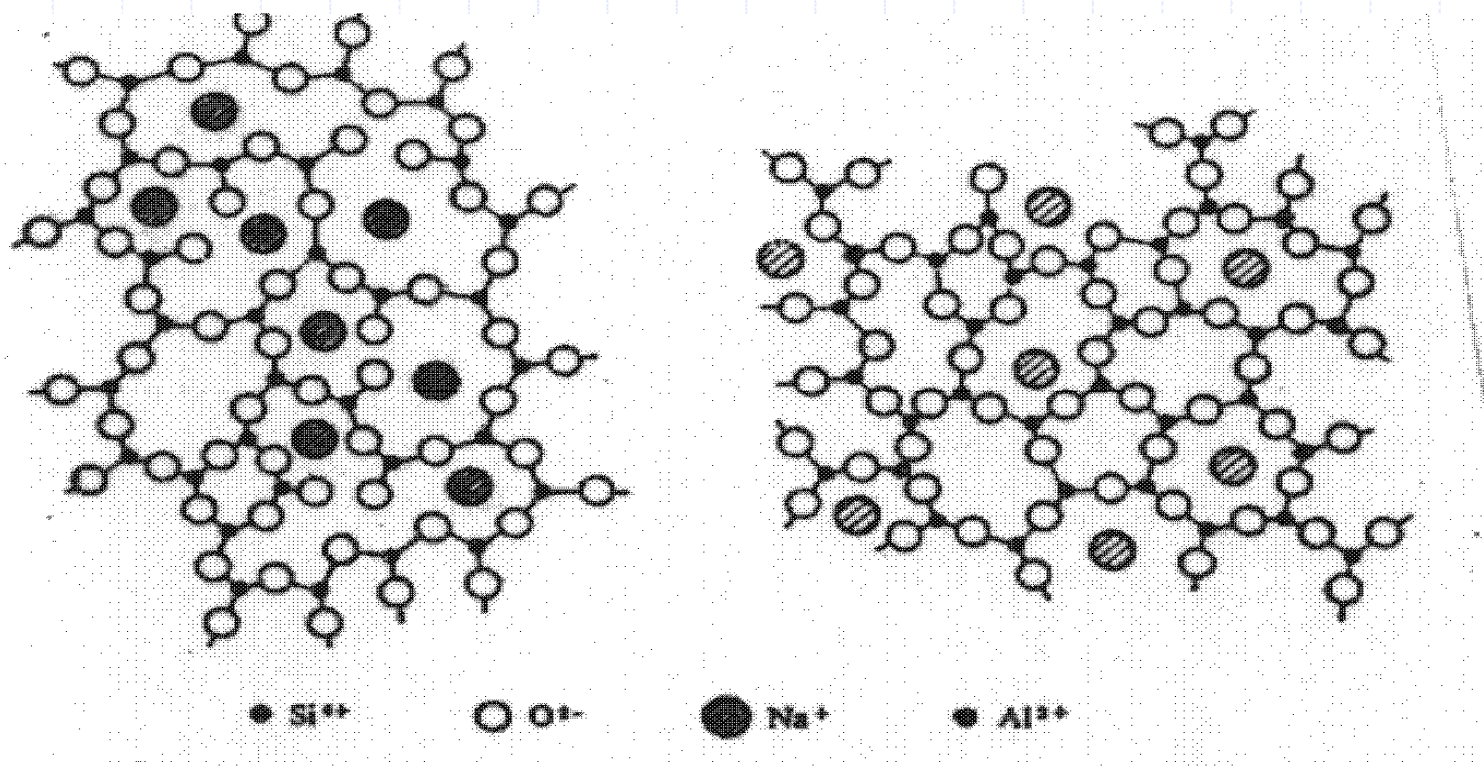
szkło kwarcowe



# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE II

Oprócz krzemionki do szkła wprowadza się dodatkowe tlenki zmieniające właściwości szkła.



Modelowa budowa szkła – "więźba"

wg. Zachariansena

# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE III

**Szkło zbudowane jest z ciągłej sieci przestrzennej tzw. więzby krzemotlenowej zawierające podstawienia jonów pośrednich ze znajdującymi się w przestrzeniach jonami modyfikującymi.**

**SZKŁO POSIADA JEDYNIĘ UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO ZASIĘGU ZAŚ BRAK JEST TYPOWEGO DLA KRYSZTAŁÓW UPORZĄDKOWANIA DALEKIEGO ZASIĘGU**





# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE IV

### SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:

#### A. Tlenki szkłotwórcze: tlenki Si, B, Ge, P, As, Zn

- tworzą więźbę szkła

#### B. Tlenki modyfikujące: tlenki Na, K, Ca, Mg

- \* zrywają wiązania między elementami więźby osłabiając ją
- \* wysycają lokalne niedobory ładunku lokując się w lukach więźby
- \* łączą fragmenty więźby gdy nie jest ona w pełni przestrzennie spolimeryzowana

# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE IV

### SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:

#### C. Tlenki pośrednie: Al, Pb, Ti, Zn, Cd, Be, Zr

\* w stanie czystym nie tworzą szkła natomiast nabierają własności szkłotwórczych w obecności innych tlenków

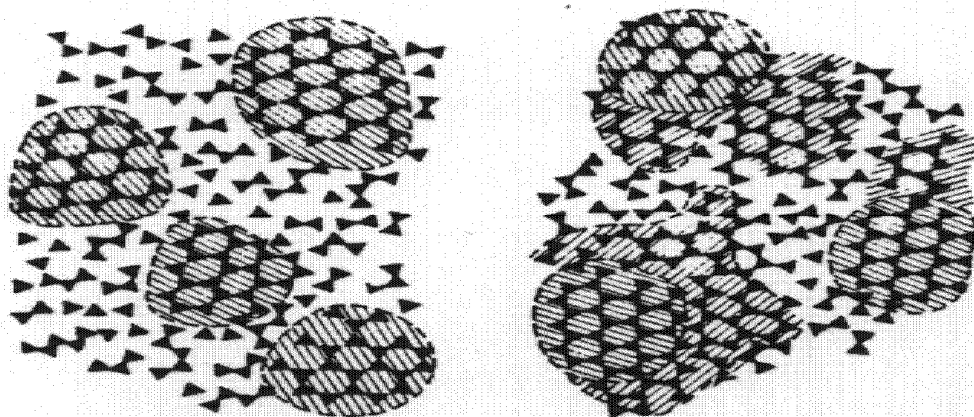
- zastępują jony wiązby modyfikując właściwości szkła

#### D. Barwniki: tlenki metali przejściowych, metale szlachetne

\* tworzą centra barwne w szkłe

# Nauka o Materiałach

## SZKŁA CERAMICZNE V



Model wyspowy  
budowy szkła



Szkło w mikroskopie  
elektronowym

# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA I





# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA II

### Etapy produkcji szkła:

- Przygotowanie surowców
- Zestawianie surowców
- Topienie masy
- Formowanie wyrobów
- Odprężanie
- Obróbka końcowa
- Kontrola jakości
- Dystrybucja



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA III

### I. Surowce

**Surowce stosowane do produkcji szkła są pochodzenia mineralnego (np.: piasek, wapień, dolomit, anhydryt, chromit itp.) oraz produktami przemysłu chemicznego (np.: soda).**

**Wyżej wymienione surowce dostarczane są transportem w cysternach samowyładowczych i składowane są w silosach.**

**Piasek – głównie z kopalni Osiecznica i Grudzień-Las.**

**Stłuczka (surowce wtórne): własna - odpad produkcyjny, po rozdrobnieniu może być stosowana do produkcji oraz stłuczka obca, pokonsumpcyjna musi być poddana procesowi oczyszczania na linii mycia i uszlachetniania.**



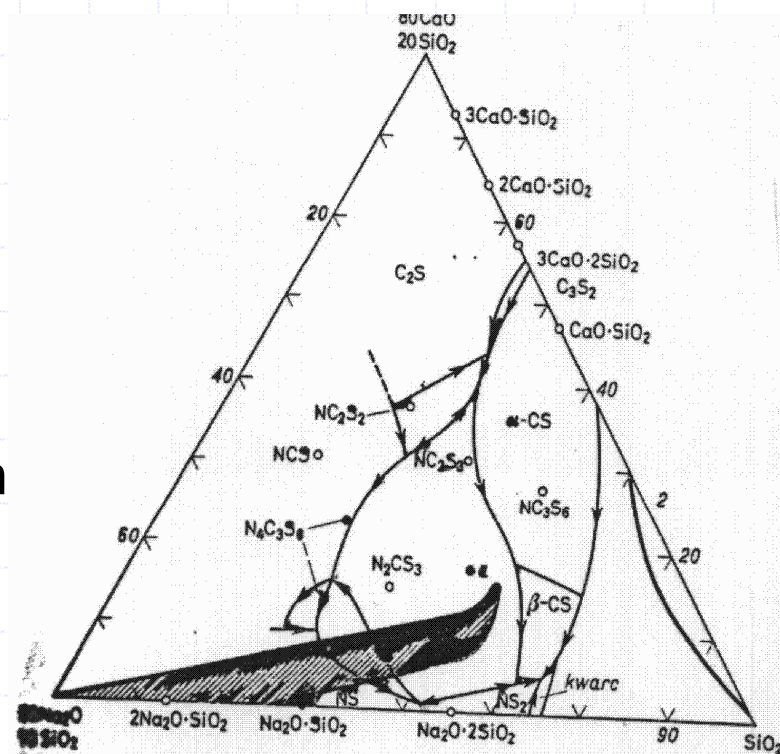
# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA IV

Szkła krzemianowe otrzymuje się drogą topienia i schładzania zestawu surowców o odpowiednim składzie.

### Szkło sodowo-wapniowe

- SiO<sub>2</sub> - 75% (piasek szklarski)
- CaO - 10% (wapno, węglan wapnia)
- Na<sub>2</sub>O - 15% (soda)
- barwniki - <0.2% (tlenki metali przejściowych)



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA V

### II. Przygotowanie zestawu

Zestawienie zestawu szklarskiego polega na odważeniu według receptury odpowiednio dobranych i przygotowanych surowców. Proces sporządzania zestawu odbywa się w ruchu ciągłym..

Sporządzanie zestawów (odważanie, transport do mieszarki, mieszanie) jest sterowane automatycznie.

### III. Transport i zasyp zestawu do wanny

Z mieszarki zestaw szklarski transportowany jest systemem taśmociągów do zbiorników przypiecowych.

# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VI

### IV. Topienie szkła

**Topienie szkła polega na stopieniu zestawu szklarskiego, klarowaniu i oraz studzeniu wytopionej masy do temperatury wyrobowej. Proces ten przebiega jednocześnie, lecz w różnych częściach wanny szklarskiej**

**Proces topienia szkła j można podzielić na kilka podstawowych faz:**

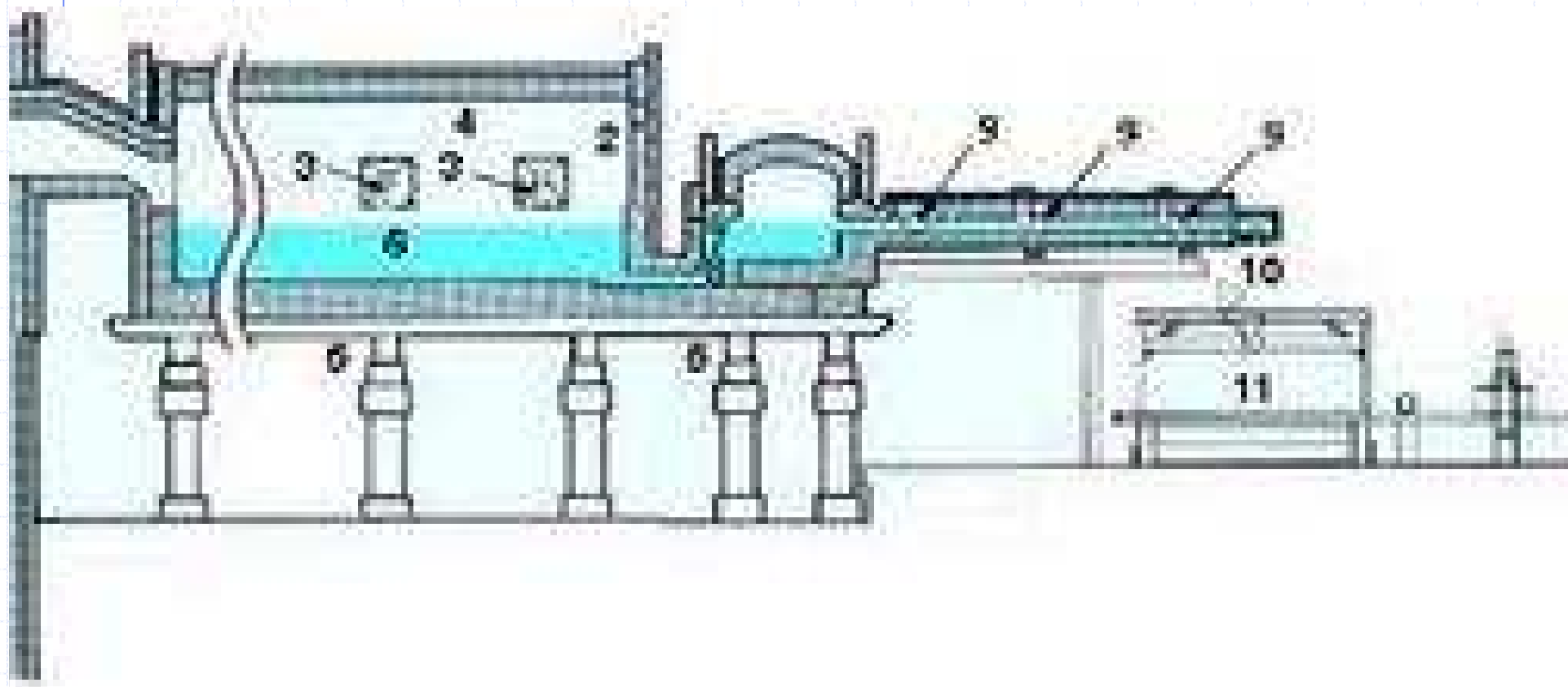
- podgrzewanie zestawu szklarskiego.
- przemiany surowców i topienie szkła
- proces klarowania szkła ok. 1550 °C,
- ujednorodnienie chemiczne i termiczne szkła.



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VIa

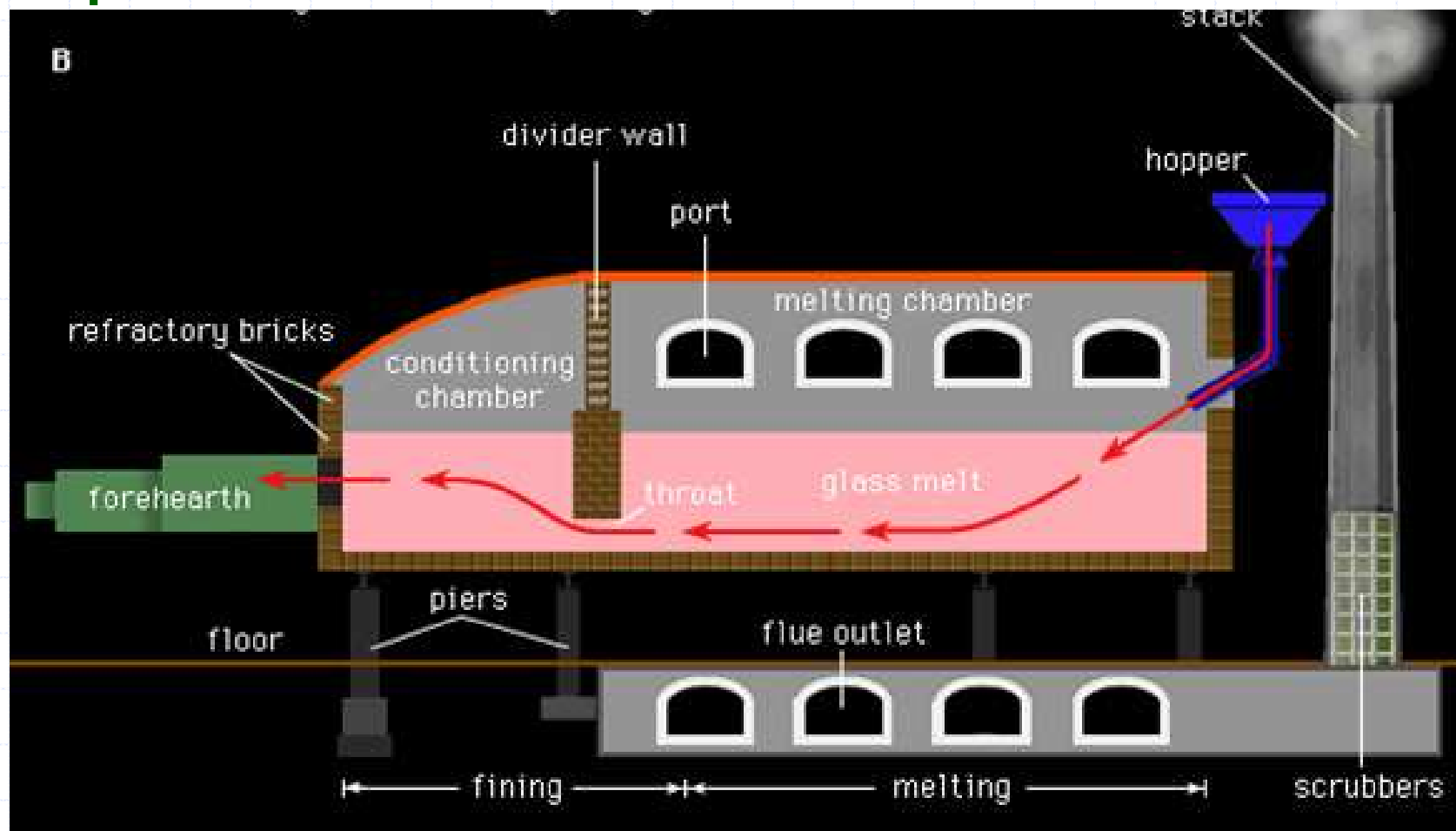
### IV. Topienie szkła



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VIa

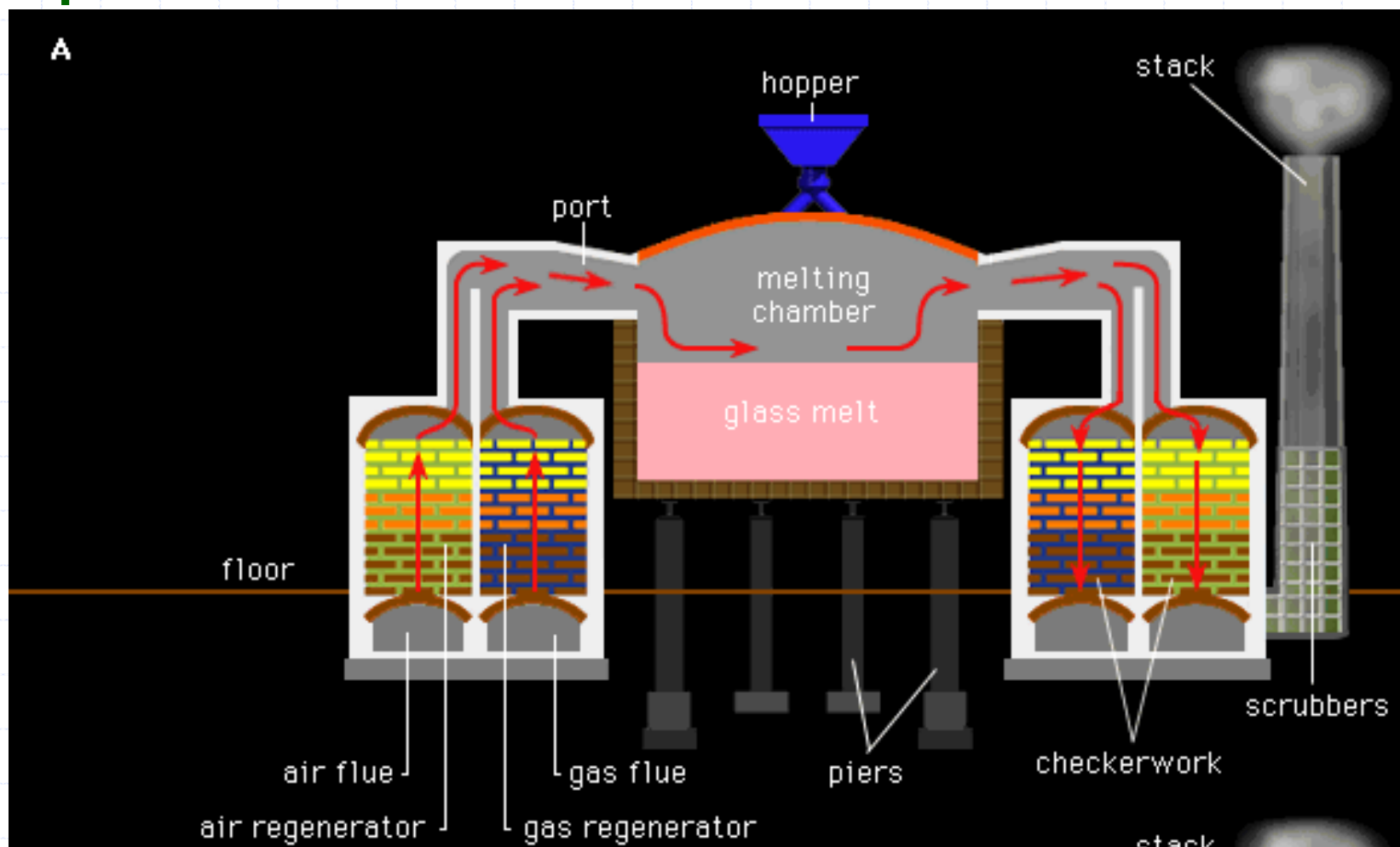
### IV. Topienie szkła



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VIb

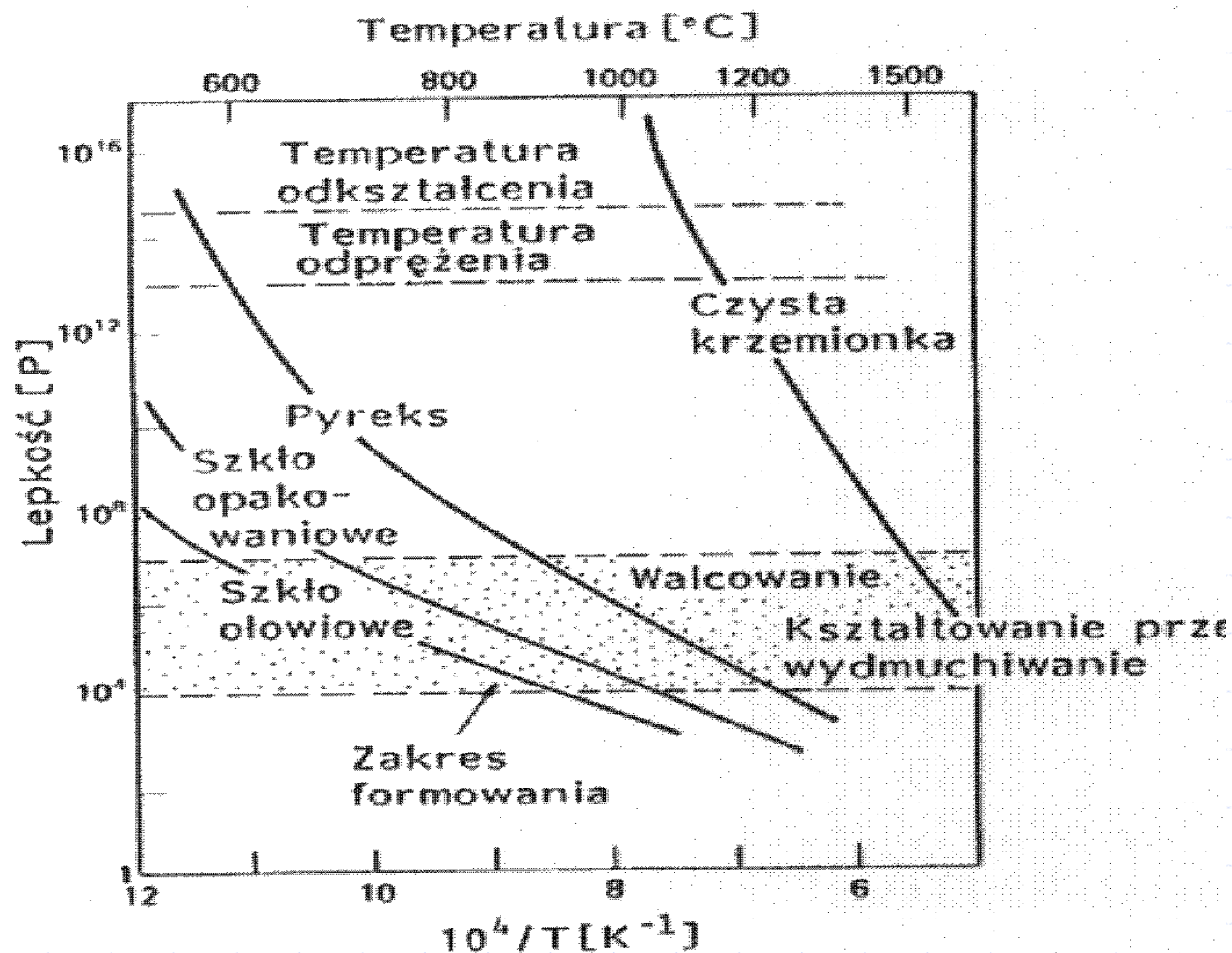
### IV. Topienie szkła





# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VII



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VII

### V. FORMOWANIE SZKŁA

**Szkło dzięki możliwości ciągłej regulacji lepkości od stanu ciecży do ciała sztywnego można formować metodami formowania plastycznego (jak metale) tj. przez odlewanie, ciągnięcie, walcowanie, wyciąganie, tłoczenie itp.**

**Metoda formowania zależy od lepkości materiału tj. od temperatury zróżnicowanej dla każdego gatunku szkła**

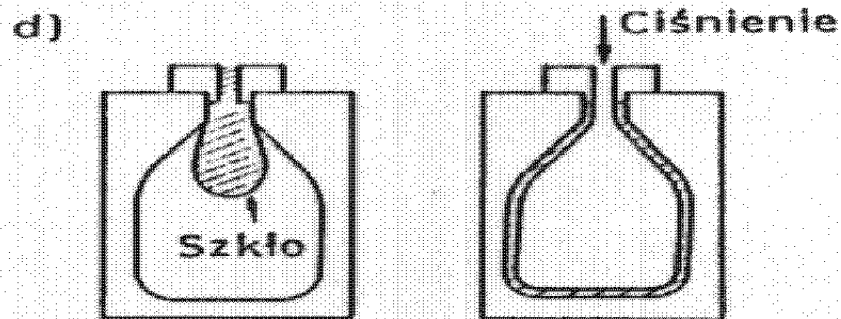
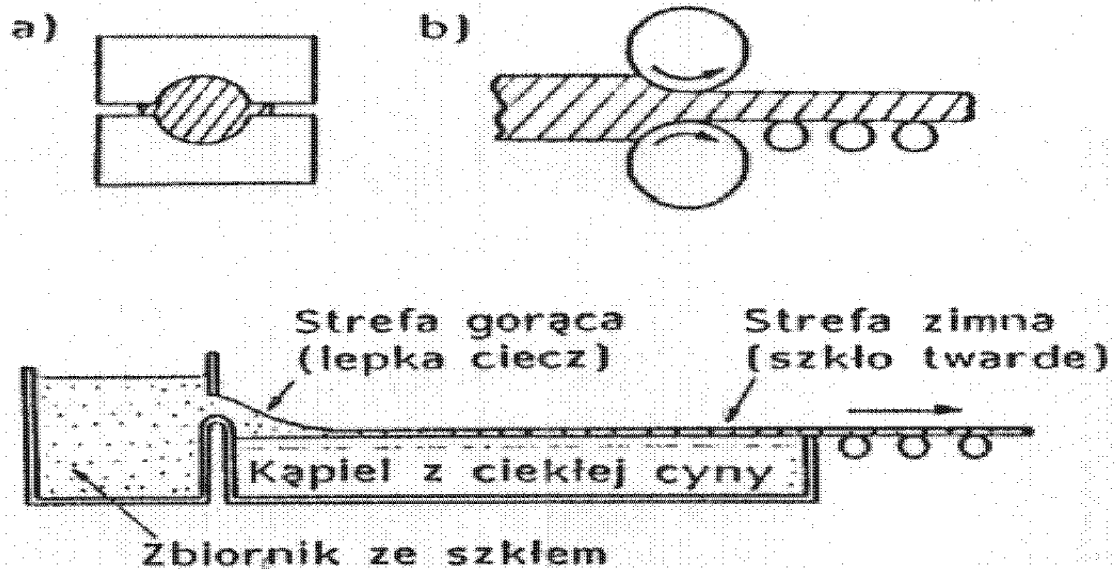
# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA VIII

Lepkość, dPas	Metoda formowania szkła
$10^2$	topienie
$4 \times 10^2$	odlewanie
$10^3$	dmuchanie ręczne
$10^4$	automaty kroplowe, walcowanie, ciągnięcie
$10^8$	gięcie
$10^9$	spiekanie
$10^{10}$	początek mięknięcia
$10^{18}$	temperatura pokojowa

# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA IX



DMUCHANIE RĘCZNE I AUTOMATYCZNE

PRASOWANIE, WALCOWANIE



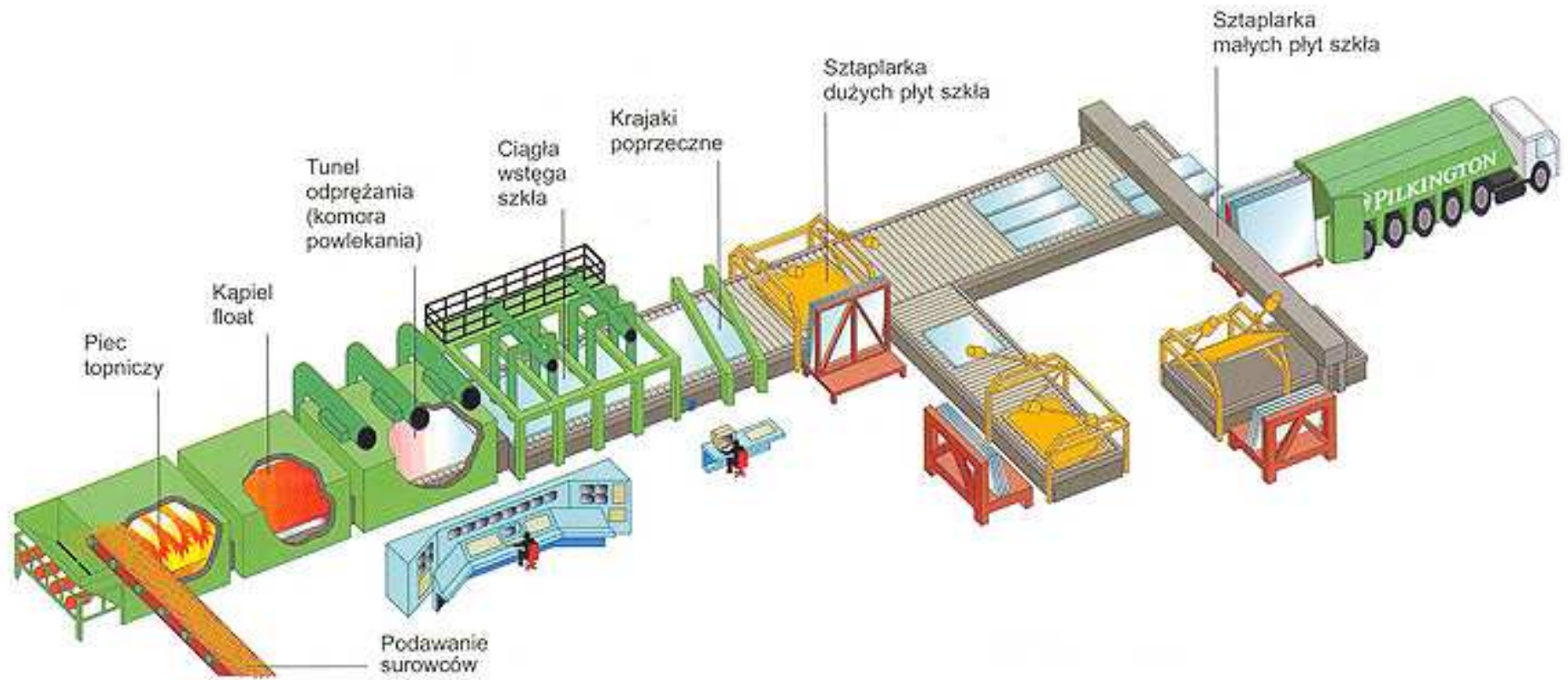
WYCIĄGANIE, „FLOT”





# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA X



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA Xa



FORMOWANIE RĘCZNE



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA XI

- **Formowanie automatyczne odbywa się w następujących fazach:**
  - **formowanie kropli masy szklanej o odpowiednim kształcie, masie i temperaturze,**
  - **w maszynie formującej z kropli gorącej masy szklanej kształtowane są wstępne kształty tzw. „bańki”,**
  - **w tej samej maszynie formującej kształtowane są wyroby żądanego kształtu,**
  - **następuje utrwalenie uformowanego kształtu odpowiedniego wyrobu przez schłodzenie wyrobów silnym strumieniem chłodnego powietrza**



# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA XII

### VI. Odprężanie

Proces odprężania przebiega w odprężarkach gazowych i elektrycznych. Zadaniem tego procesu jest usunięcie naprężeń wewnętrznych w wyrobach. W odprężarce wyroby zostają podgrzane do górnej granicy odprężania, przetrzymane w tej temperaturze, a następnie rozpoczyna się proces powolnego schładzania.

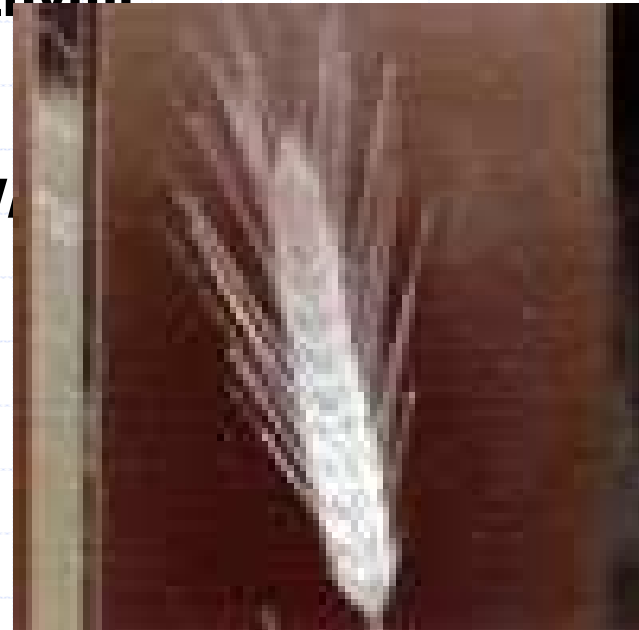


# Nauka o Materiałach

## TECHNOLOGIA PRODUKCJI SZKŁA XIII

### VII. Obróbka końcowa

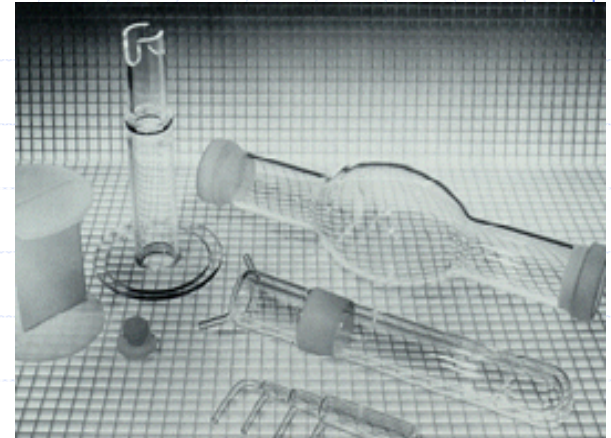
- kolorowanie szkła proszkami -
- cięcie, szlifowanie, polerowanie
- zatapianie obrzeży
- natryskiwanie farbami ceramicznymi
- ręczne malowanie farbami,
- zdobieniem kalkomanią,
- chemiczne matowanie wyrobów,
- piaskowanie
- zdobienie laserowe
- .....



# Nauka o Materiałach

## WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ CERAMICZNYCH

- \*izotropia budowy i właściwości
- \*możliwość modyfikacji składów i właściwości (addytywność właściwości)
- \*łatwość formowania kształtów
- \*tanie i dostępne surowce
- \*specyficzne właściwości :  
optyczne, twardość, kruchość, inne
- \*bezpieczne dla środowiska  
(recykling)



# Nauka o Materiałach

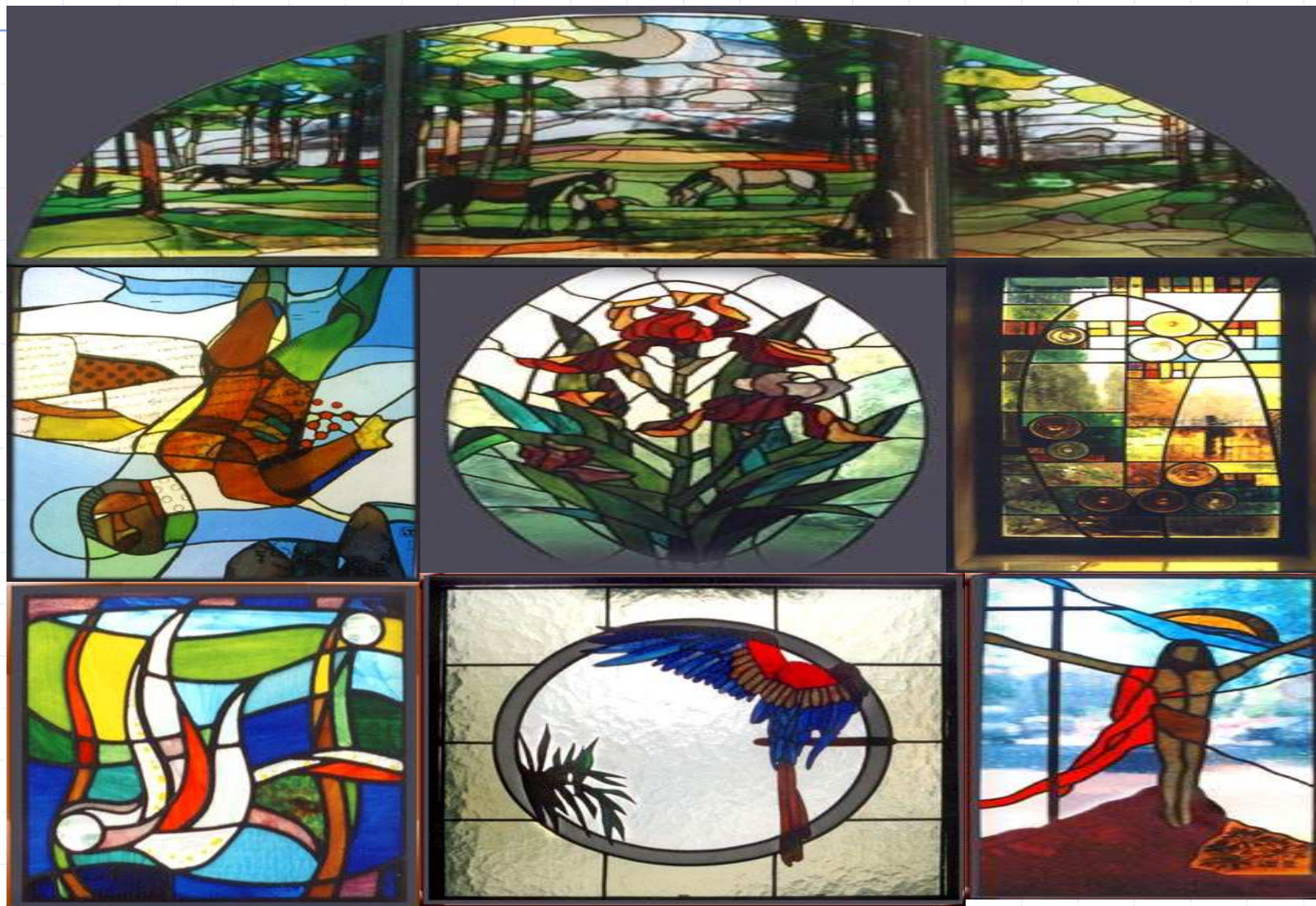
## WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ CERAMICZNYCH II





# Nauka o Materiałach

## WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ CERAMICZNYCH III



# Nauka o Materiałach

## WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ CERAMICZNYCH III



**Szkło –  
piękno i użyteczność**



# Nauka o materiałach

## Szkła metaliczne

Ze względu na dużą ruchliwość elementów stopu metale wykazują naturalną zdolność do krystalizacji a więc nie tworzą faz bezpostaciowych

**Dla uzyskania metalu w stanie szklistym konieczne są bardzo duże szybkości chłodzenia  $V > 10^{10}$  C/sek**

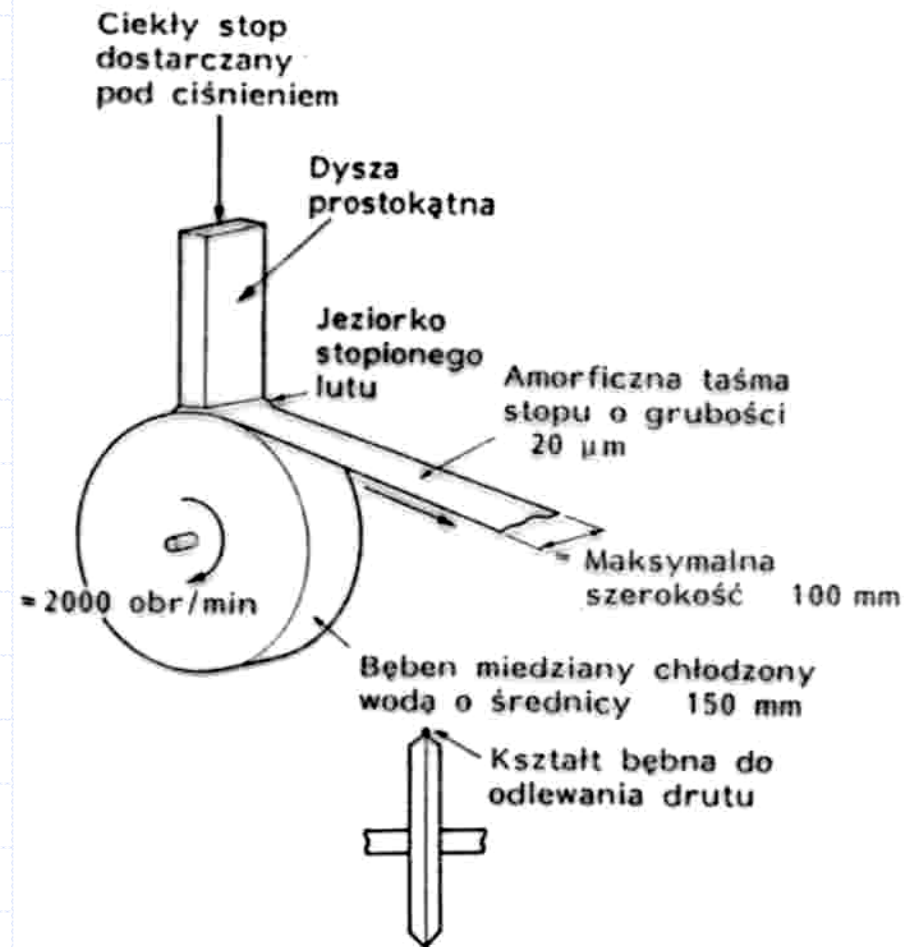
**Obecnie opracowane techniki otrzymywania szkieł metalicznych dotyczą niektórych stopów metalicznych np.:**

- stopy ze składnikiem metalu przejściowego Cu(50)-Zr(50); Ni(60)-Nb(40)**
- stopy metal - niemetal Pd(80) - Si(20) stop magnetyczny Fe(40)Ni(40)P(14)B(6)**



# Nauka o Materiałach

## Szklą metaliczne



# Nauka o Materiałach

## Szkła metaliczne

### Wybrane zalety szkieł metalicznych:

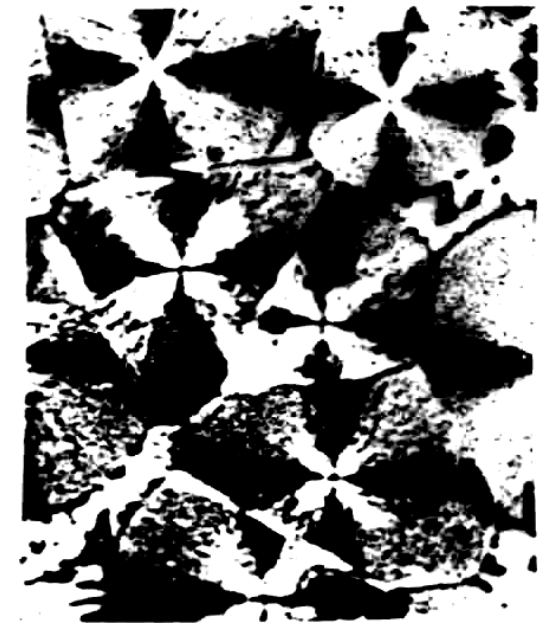
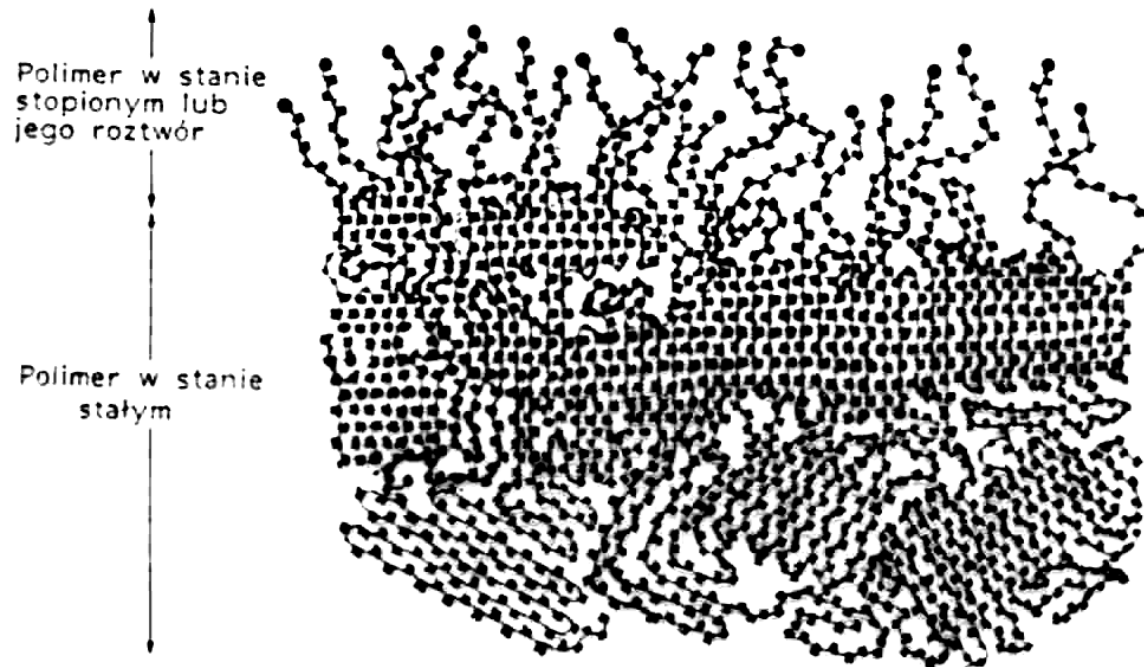
- brak granic międzyziarnowych
- brak plastyczności
- wysoka twardość
- nadprzewodnictwo
- b. dobre właściwości magnetyczne



# Nauka o Materiałach

## Polimery szkliste

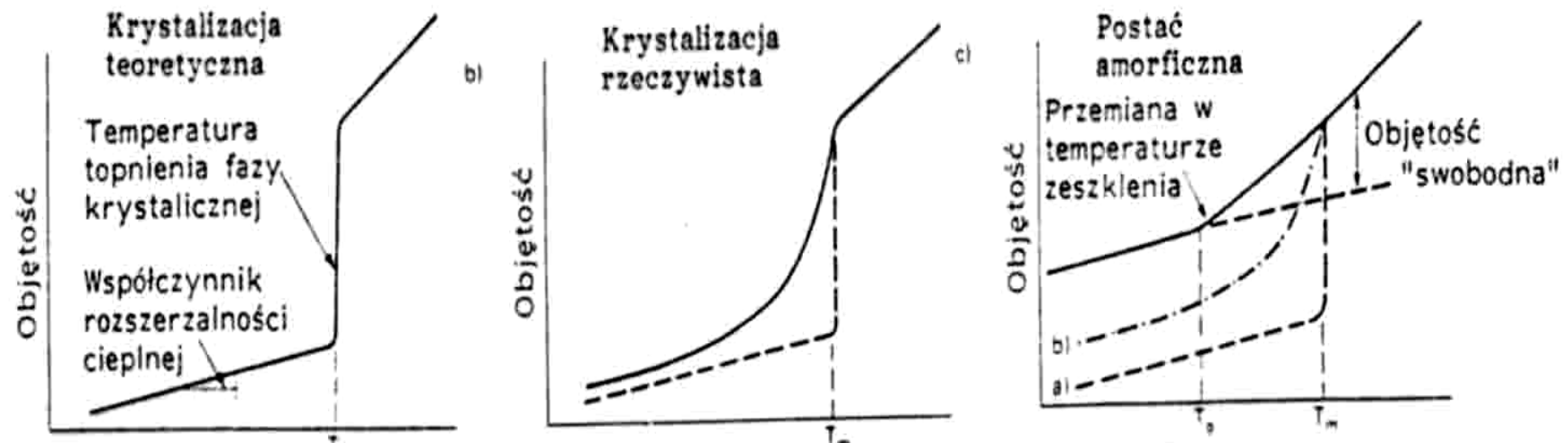
- ❖ Polimery zbudowane są z dużych elementów (łańcuchów) i wykazują naturalną skłonność do tworzenia stanu szklistego
- ❖ Możliwe jest częściowe lokalne uporządkowanie struktury , częściowa krystalizacja



# Nauka o Materiałach

## Polimery szkliste

- stopień krystaliczności : 0 - 90% (obszary krystaliczne sferolity)
- polimery krystaliczne: nieprzezroczyste, wyższa temperatura topienia, wytrzymałość



Przejście polimeru ze stanu plastycznego do szklistego przebiega podobnie jak w wypadku powstawania szkieł nieorganicznych.

# Nauka o Materiałach

## Materiały otrzymywane drogą pirolizy substancji organicznych

- Materiały nieorganiczne można otrzymywać drogą pirolizy (termicznej przebudowy) materiałów organicznych

- Procesy takie mogą prowadzić do otrzymywania materiałów o zmiennej budowie od form bezpostaciowych do krystalicznych

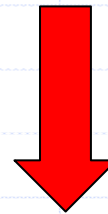
- \* Przykładem takich tworzyw są **materiały węglowe**

# Nauka o Materiałach

## Materiały węglowe

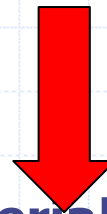
### Otrzymywanie tworzyw węglowych

**Materiał organiczny  
(prekursor)**  
pąk, żywice, polimery usieciowane



**Materiały węglowe  
(częściowo bezpostaciowe)**

**piroliza,  
karbonizacja do 1200°C**



**Materiały grafitowe  
(wysoki stopień krystaliczności)**

**grafityzacja, 2000°C**

# Nauka o Materiałach

## Materiały węglowe

**Krystalizacja materiałów węglowych w formy krystaliczne, grafitowe wymaga wysokich temperatur w zakresie 2000 – 3000°C**

**Materiały otrzymywane ze związków organicznych w niższych temperaturach mają budowę pośrednią związaną ze strukturą wyjściowego prekursora**



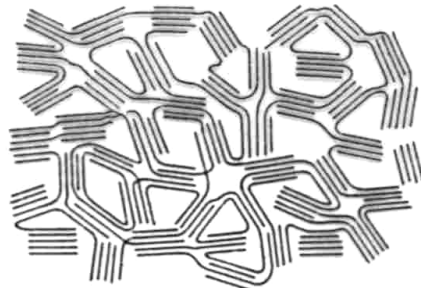
# Nauka o Materiałach

## Materiały węglowe

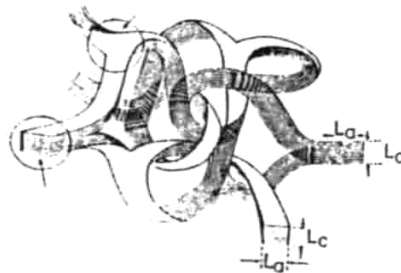
Sadza -karbonizacja metanu lub olei



Węgiel pirolityczny



Węgiel szklisty



# Nauka o Materiałach

## Materiały węglowe

**TWORZYWA WĘGLOWE POSIADAJĄ BARDZO DUŻE,  
STALE ROSNĄCE ZNACZENIE**

- włókna węglowe
- biomateriały węglowe
- fulereny
- .....

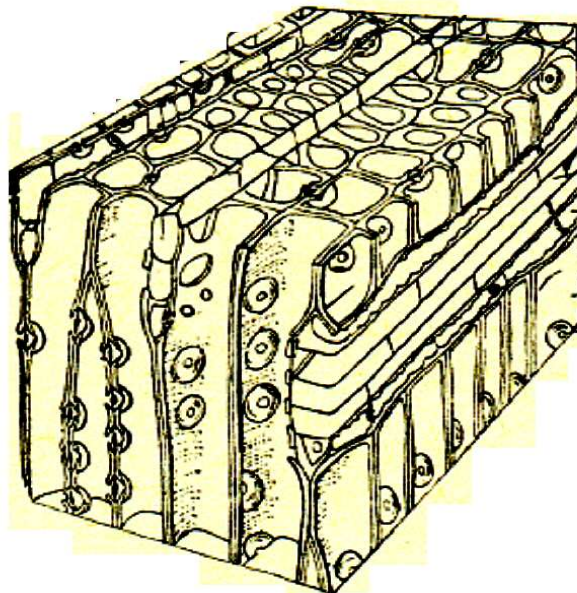
### **UWAGA**

**W procesach pirolizy można otrzymać z odpowiednio  
przygotowanych prekursorów organicznych także  
tworzywa ceramiczne**

# Nauka o Materiałach

**Materiały biomimetyczne** – tworzywa otrzymane przez przekształcenie z materiałów organicznych bez zniszczenia struktury i mikrostruktury

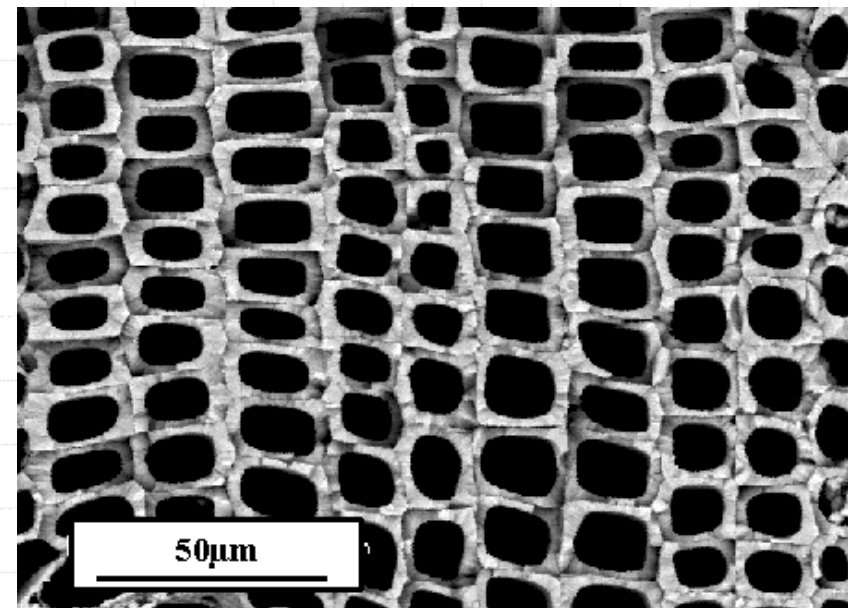
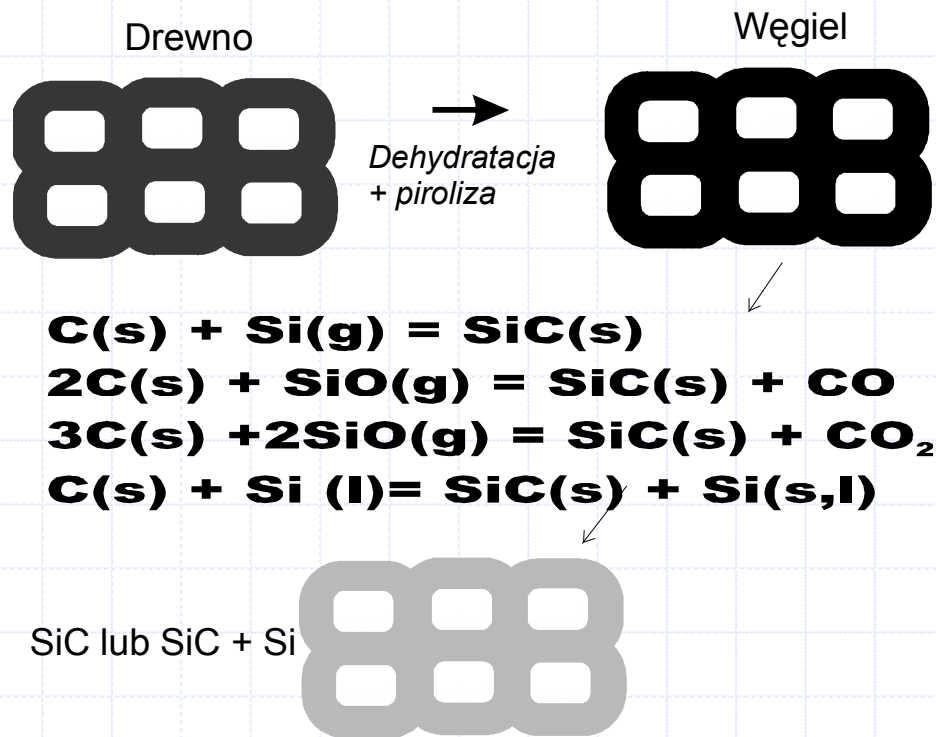
Wycinek drewna sosny



cewka

# Nauka o Materiałach

## Materiały biomimetyczne



Biomimetyczny filtr z SiC

Dziękuję  
do zobaczenia za  
tydzień