



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

Wykład III: Materiały amorficzne, szkła

JERZY LIS

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

Treść wykładu:

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



Materiały amorficzne (bezpostaciowe)

materiały nie wykazujące 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.

Materiały amorficzne i szkła

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:**

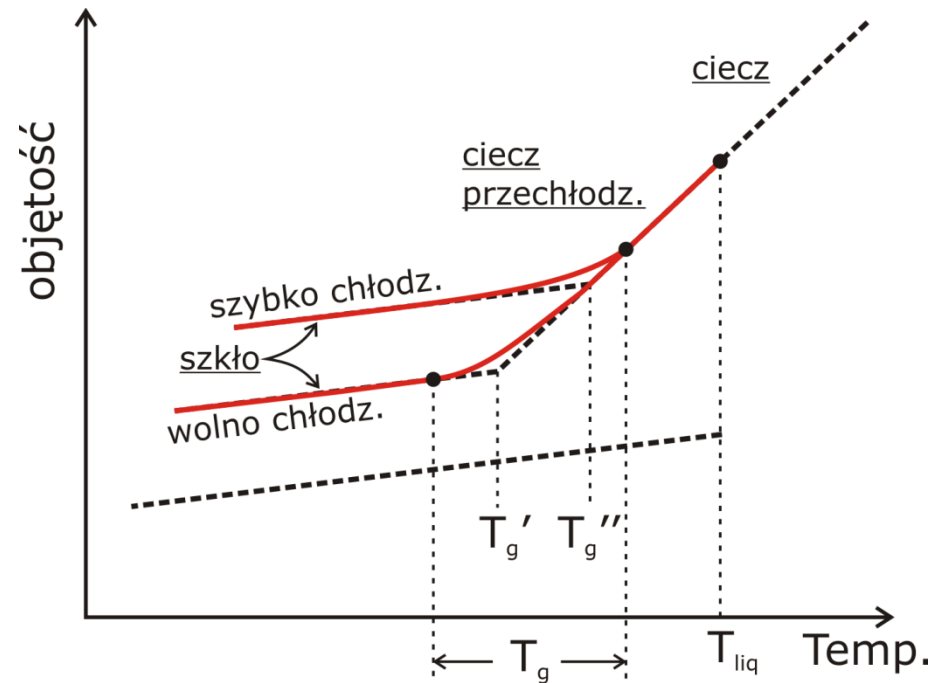
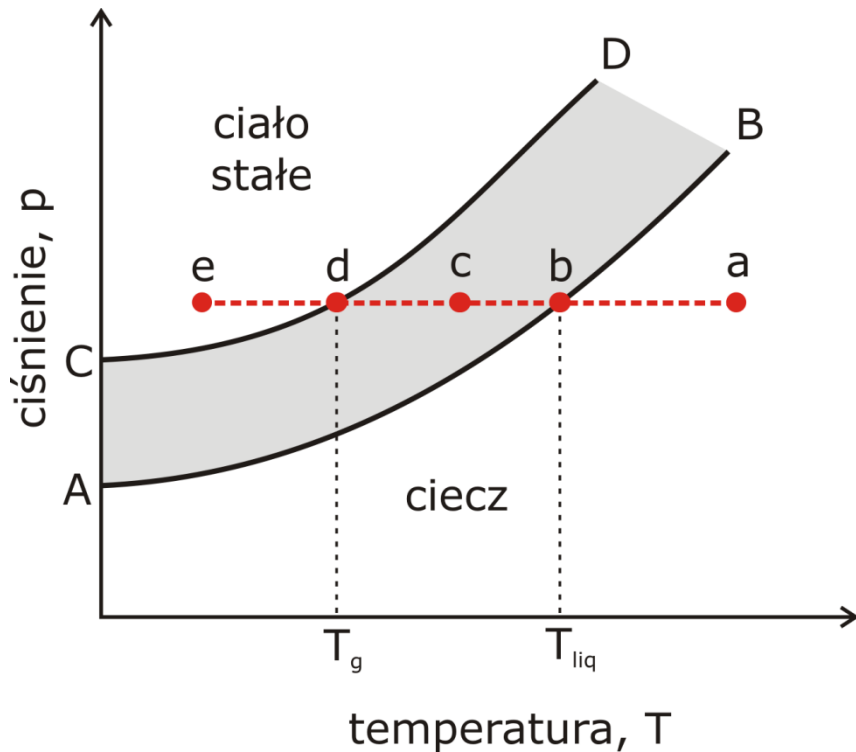
- naturalne np.: minerały metamiktowe - wysokie zdefektowanie struktury do efektu bezpostaciowego wskutek działania promieniowania naturalnego (monacyt CePO_4),
- syntetyczne np.: substancje z rozkładu termicznego krzemianów

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:

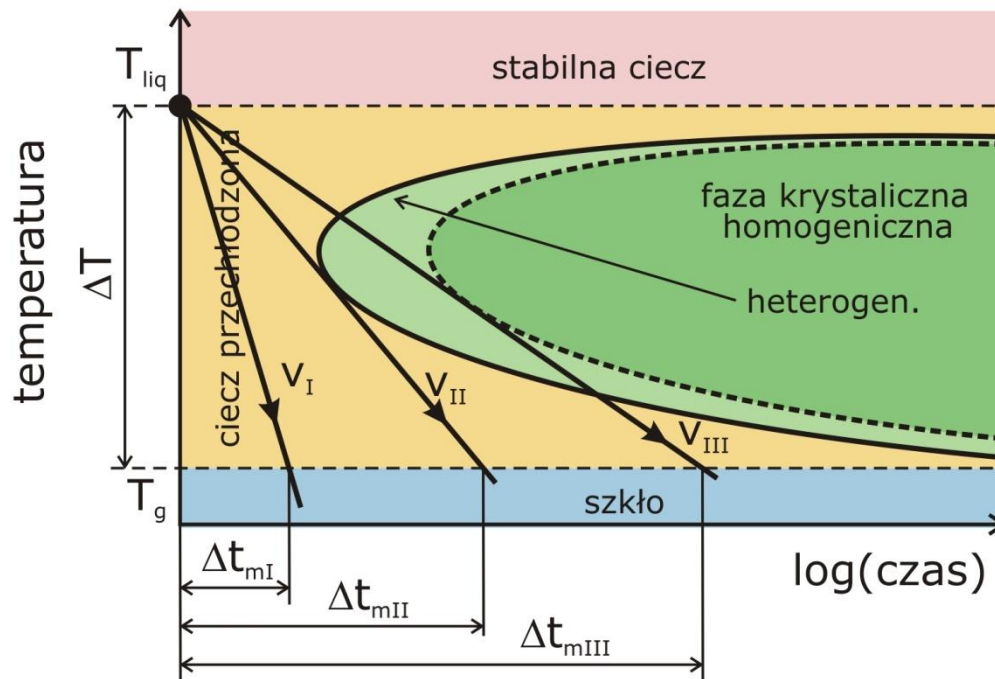
Jest to definicja mająca znaczenie historyczne. Obecnie do szkieł zaliczamy także substancje, które w toku powstawania nie przechodzą przez fazę ciekłą - na przykład otrzymywane metodą zol-żel, czy drogą osadzania z fazy gazowej.

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA I



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

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II



Wykres C-T-P (T-T-T)

Czas (Time)

Temperatura (Temperature)

Przejście (Transformation)

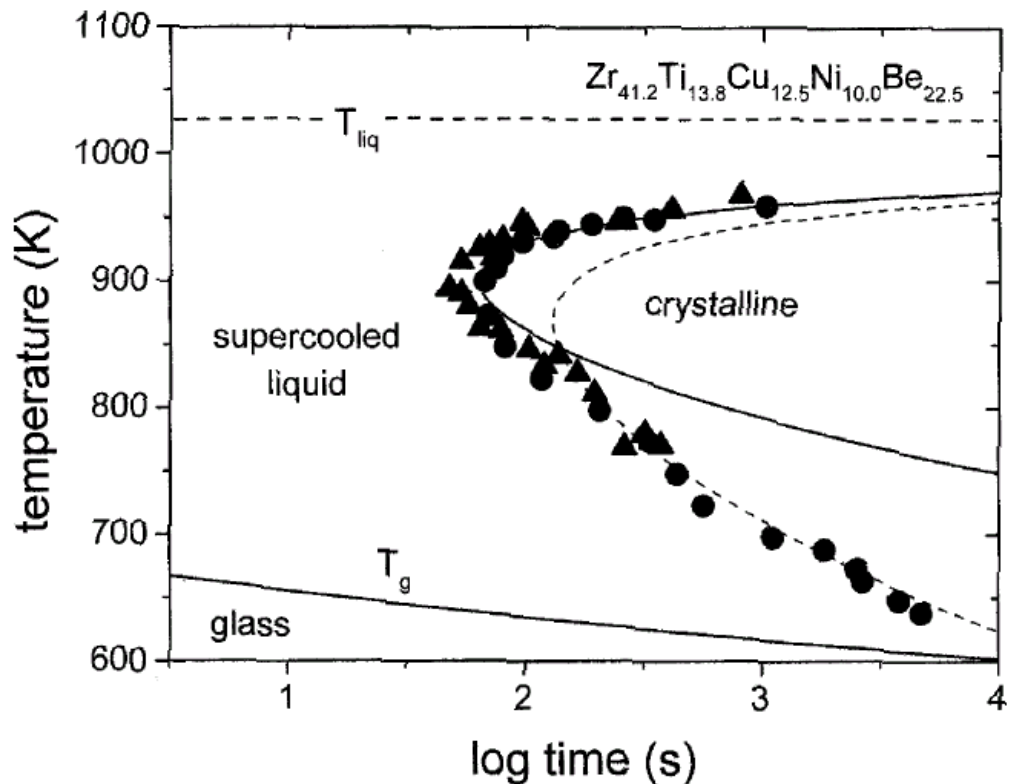
Wykresy tego typu określają warunki kinetyczne przejścia przemiany fazowej.

Parametrem decydującym o charakterze przemiany jest krytyczna prędkość chłodzenia:

$$V_{kryt} = \frac{\Delta T}{\Delta t_m} = \frac{T_{liq} - T_g}{\Delta t_m}$$

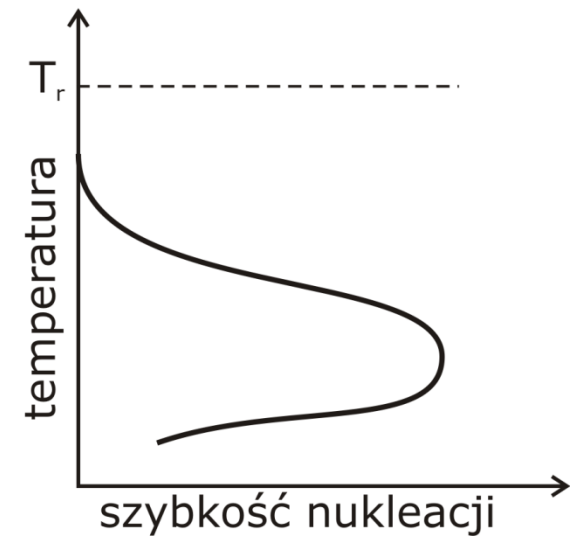
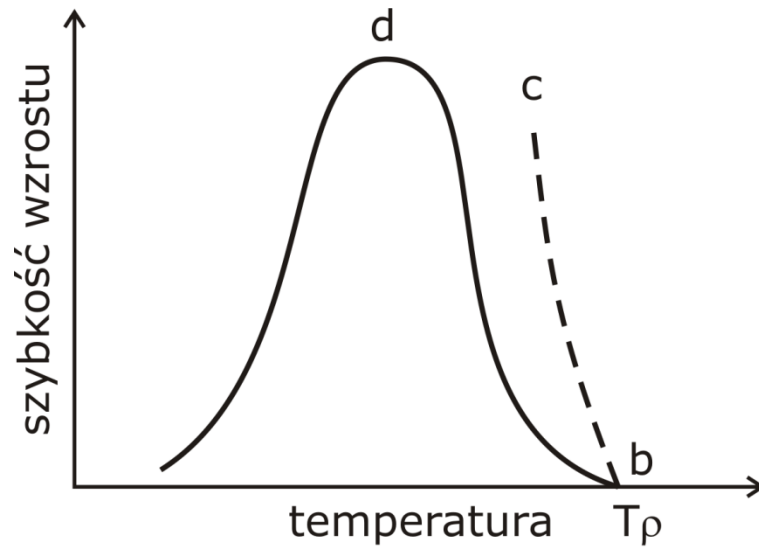
WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II

Wykres C-T-P (T-T-T)



Ralf Busch, *The Thermophysical Properties of Bulk Metallic Glass-Forming Liquids*, JOM, 52 (7) (2000), pp. 39-42

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II



WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA III

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

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

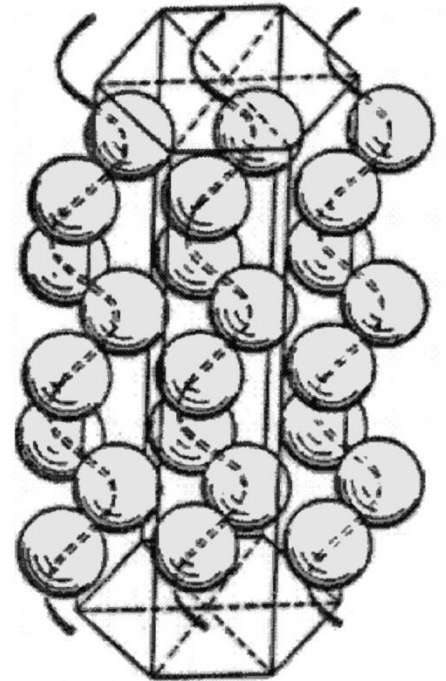
Substancje tworzące szkła powinny posiadać wysoką lepkość w stanie stopionym blisko temperatury topnienia

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.

**Główne grupy substancji szklotwórczych,
tj. tworzących szkła w warunkach normalnych:**

- A. Pierwiastki: S, Se, Te, As, C, B, Si, P
- B. Tlenki: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_5
- C. Związki z grupą hydroksylową: alkohole, gliceryna
- D. Polimery organiczne

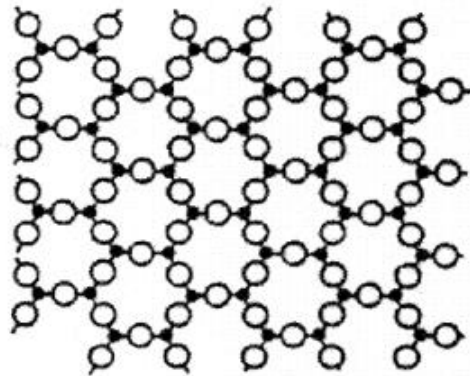
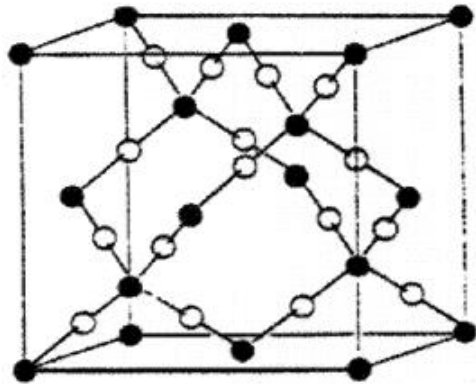


Se

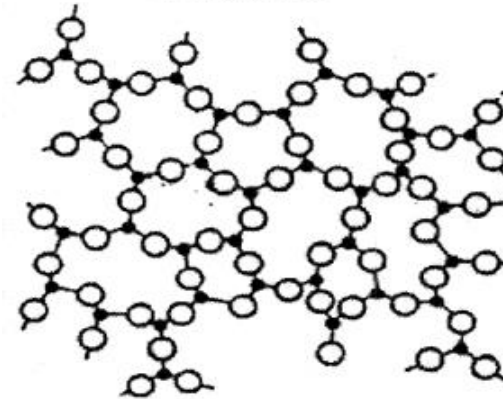
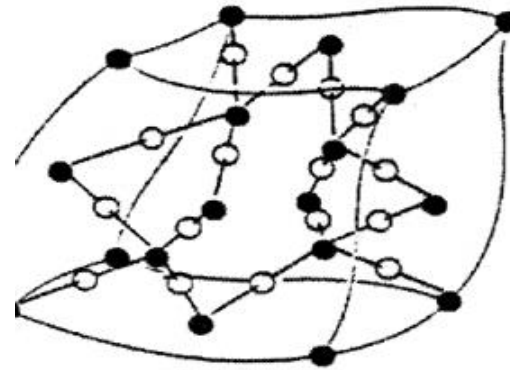
Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (I)

- ❑ Podstawowym tlenkiem szkłotwórczym jest 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. więźby szkła

Szklá ceramiczne na przykłądzie szkieł krzemianowych (I)



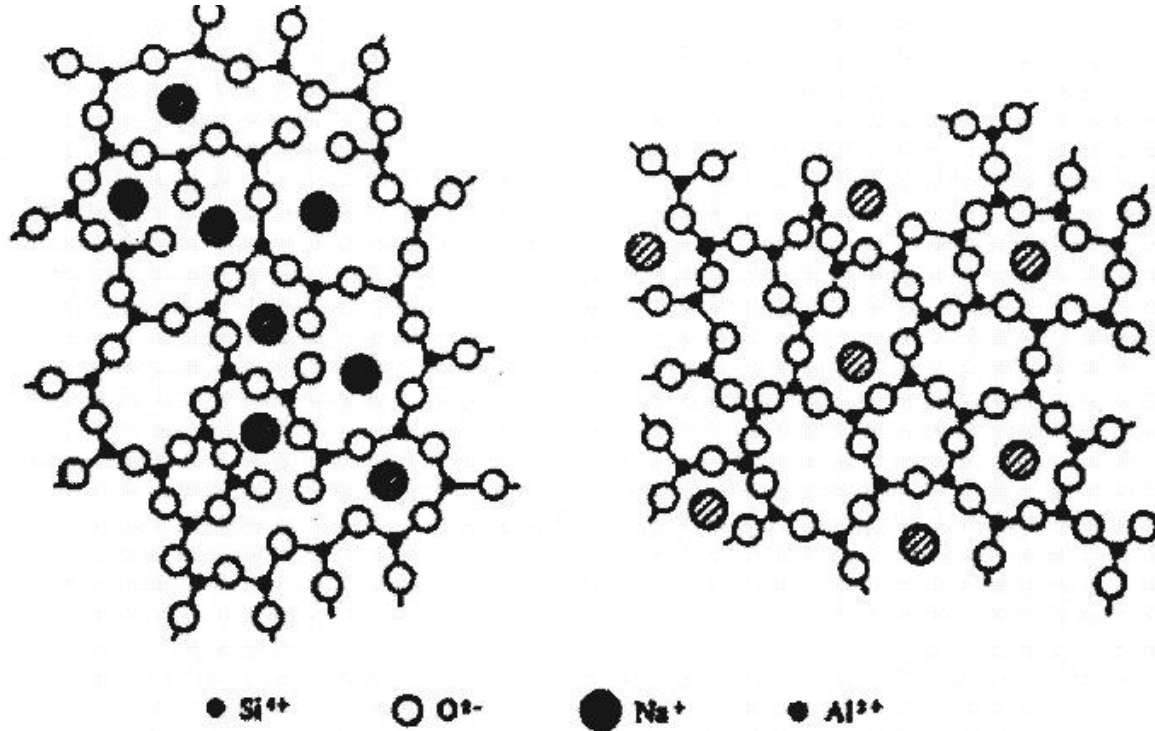
kryształ kwarcu SiO_2



szkło kwarcowe

Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (II)

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



Modelowa budowa szkła – "więźba" wg. Zachariassena

Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (III)

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

SZKŁO POSIADA JEDYNNIE UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO ZASIĘGU ZAŚ BRAK JEST TYPOWEGO DLA KRYSTAŁÓW UPORZĄDKOWANIA DALEKIEGO ZASIĘGU



Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (IV)

SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:

A. **Tlenki szkodliwe:** 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

Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (IV)

SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:

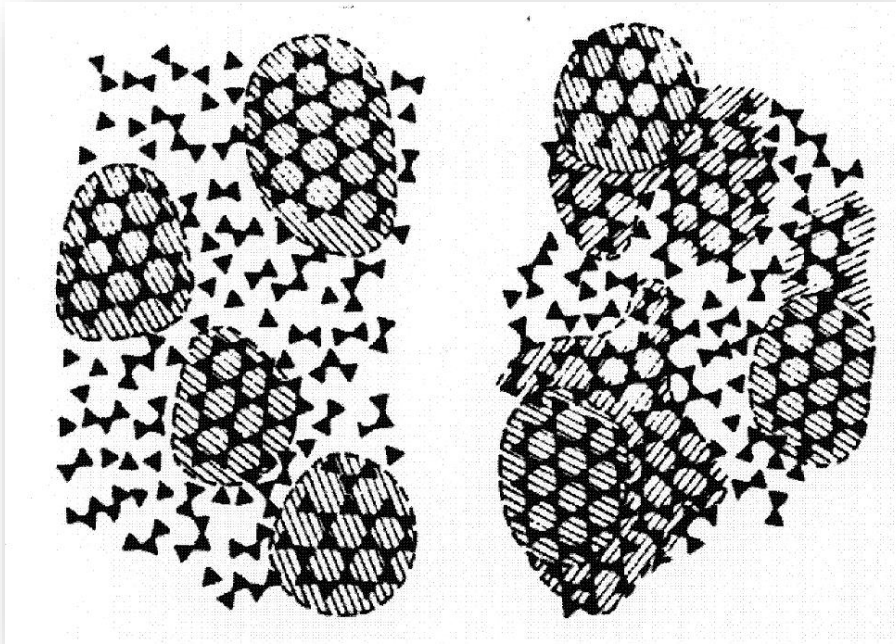
C. **Tlenki pośrednie**: Al, Pb, Ti, Zn, Cd, Be, Zr

- ❑ w stanie czystym nie tworzą szkła natomiast nabierają własności szkłotwórczych w obecności innych tlenków
- ❑ zastępują jony więźby modyfikując właściwości szkieł

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

- ❑ tworzą centra barwne w szkle

Szklą ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (V)

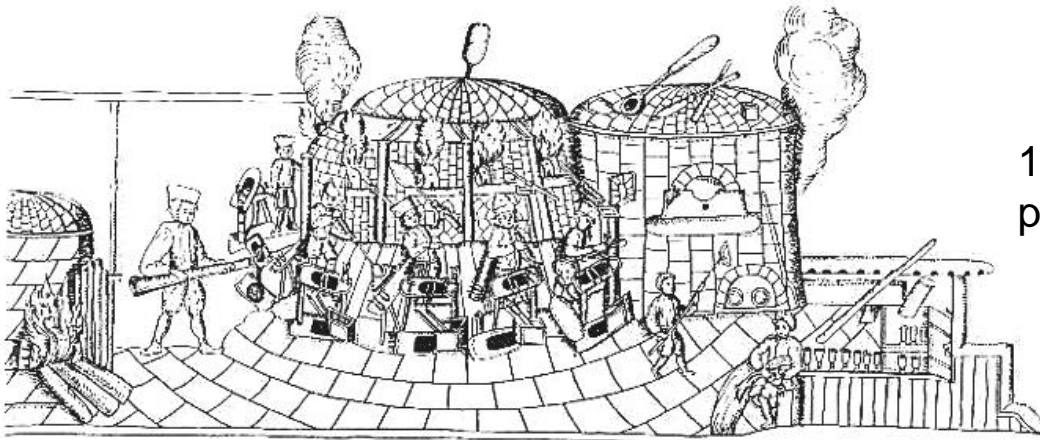


Model wyspowy budowy szkła



Szklą w mikroskopie elektronowym

Technologia produkcji szkła (I)



1727, Szklarska Poręba,
piec huty szkła na Białej Dolinie

XX w., Dąbrowa Górnicza,
Saint-Gobain Glass



Etapy produkcji szkła:

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



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.

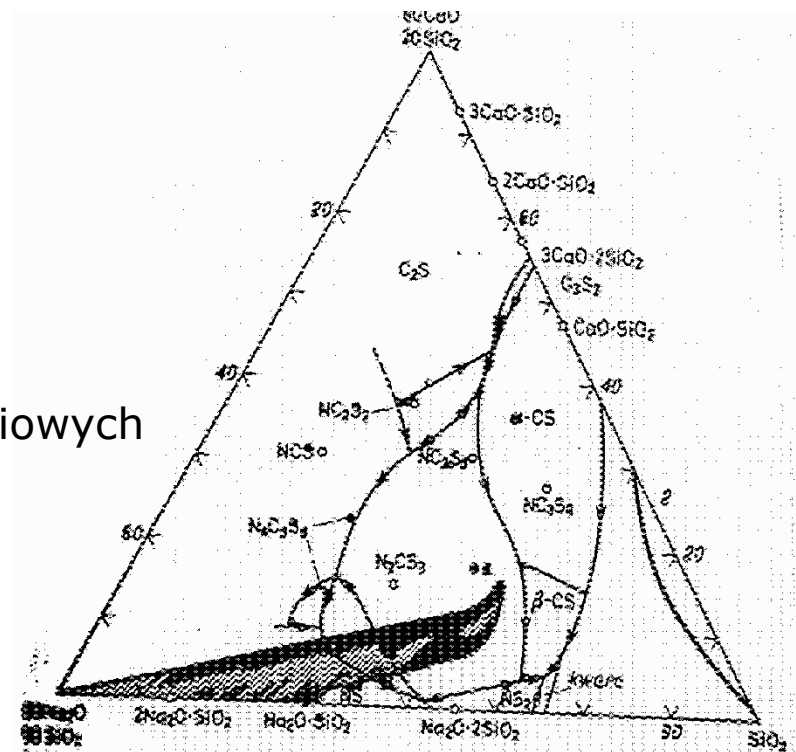
Stłuczka (surowce wtórne): własna - odpad produkcyjny, po rozdrobnieniu może być stosowana do produkcji oraz stłuczka obca, pokonsumpcyjna musi być poddana procesowi oczyszczania na linii mycia i uszlachetniania.



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

Szkło sodowo-wapniowe

- ❑ SiO_2 - 75% (piasek szklarski)
- ❑ CaO - 10% (wapno, węglan wapnia)
- ❑ Na_2O - 15% (soda)
- ❑ barwniki - $<0.2\%$ (tlenki metali przejściowych)



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

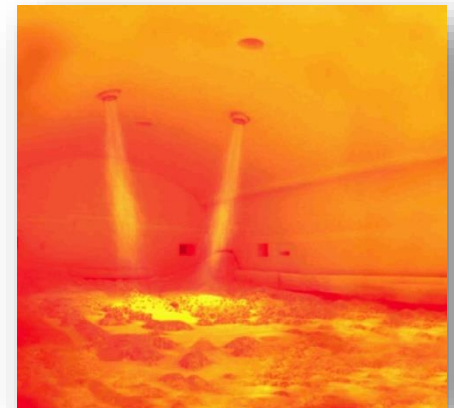
Z mieszarki zestaw szklarski transportowany jest systemem taśmociągów do zbiorników przypieczowych.

IV. Topienie szkła

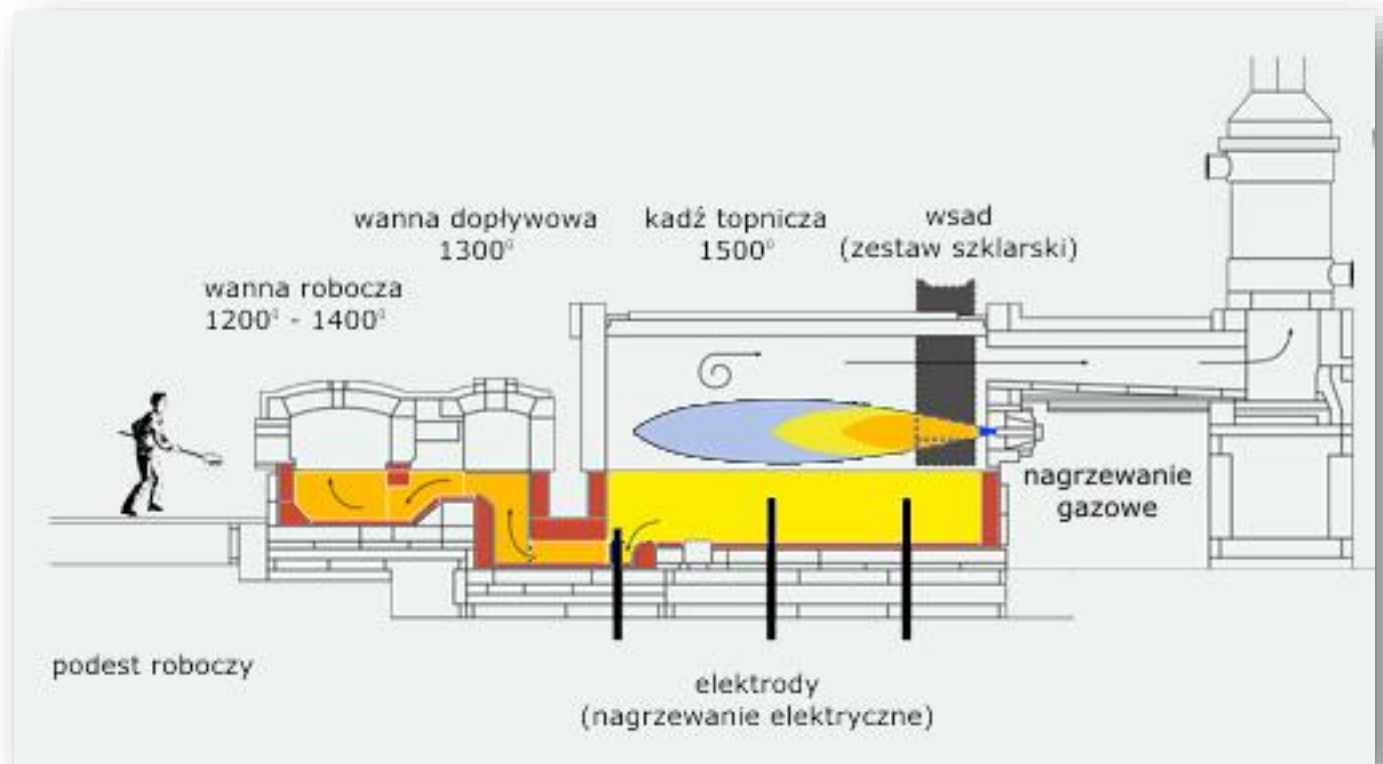
Topienie szkła polega na stopieniu zestawu szklarskiego, klarowaniu i oraz studzeniu wytopionej masy do temperatury wyrobowej. Proces ten przebiega jednocześnie, lecz w różnych częściach wanny szklarskiej

Proces topienia szkła j można podzielić na kilka podstawowych faz:

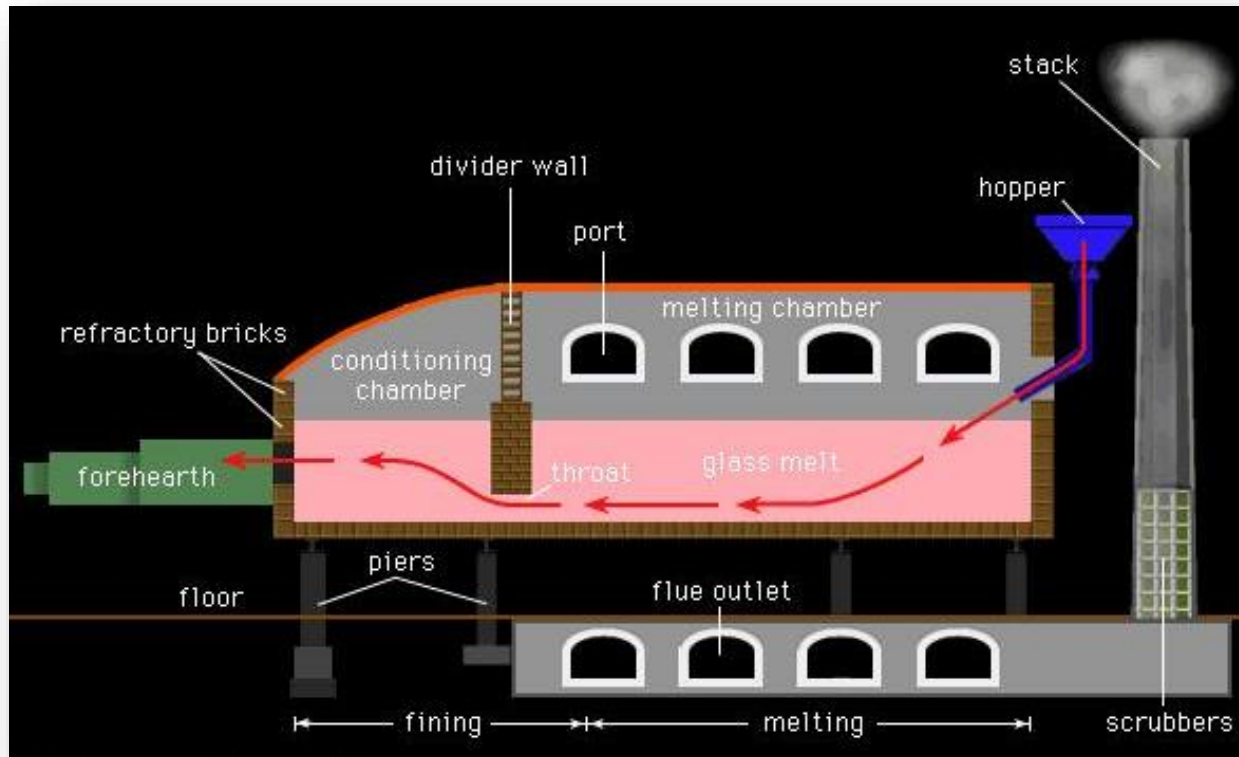
- ❑ podgrzewanie zestawu szklarskiego.
- ❑ przemiany surowców i topienie szkła
- ❑ proces klarowania szkła ok. 1550 °C,
- ❑ ujednorodnienie chemiczne i termiczne szkła.



IV. Topienie szkła

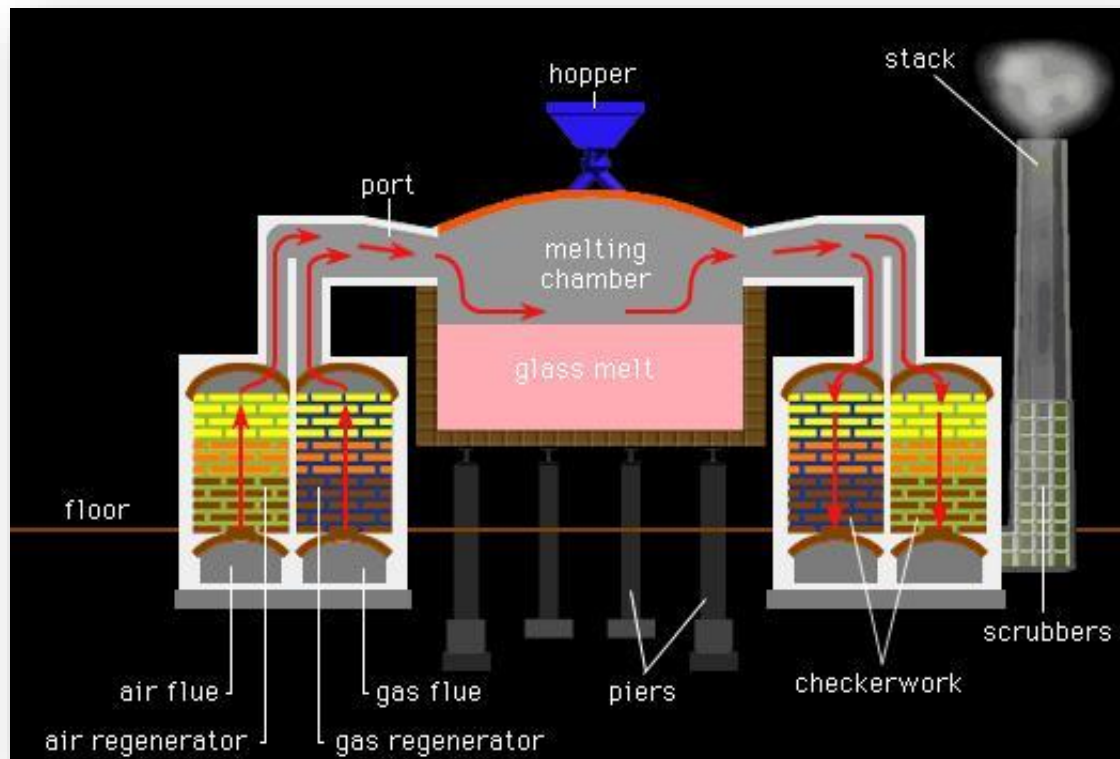


IV. Topienie szkła



(Encyclopaedia Britannica 1997)

IV. Topienie szkła



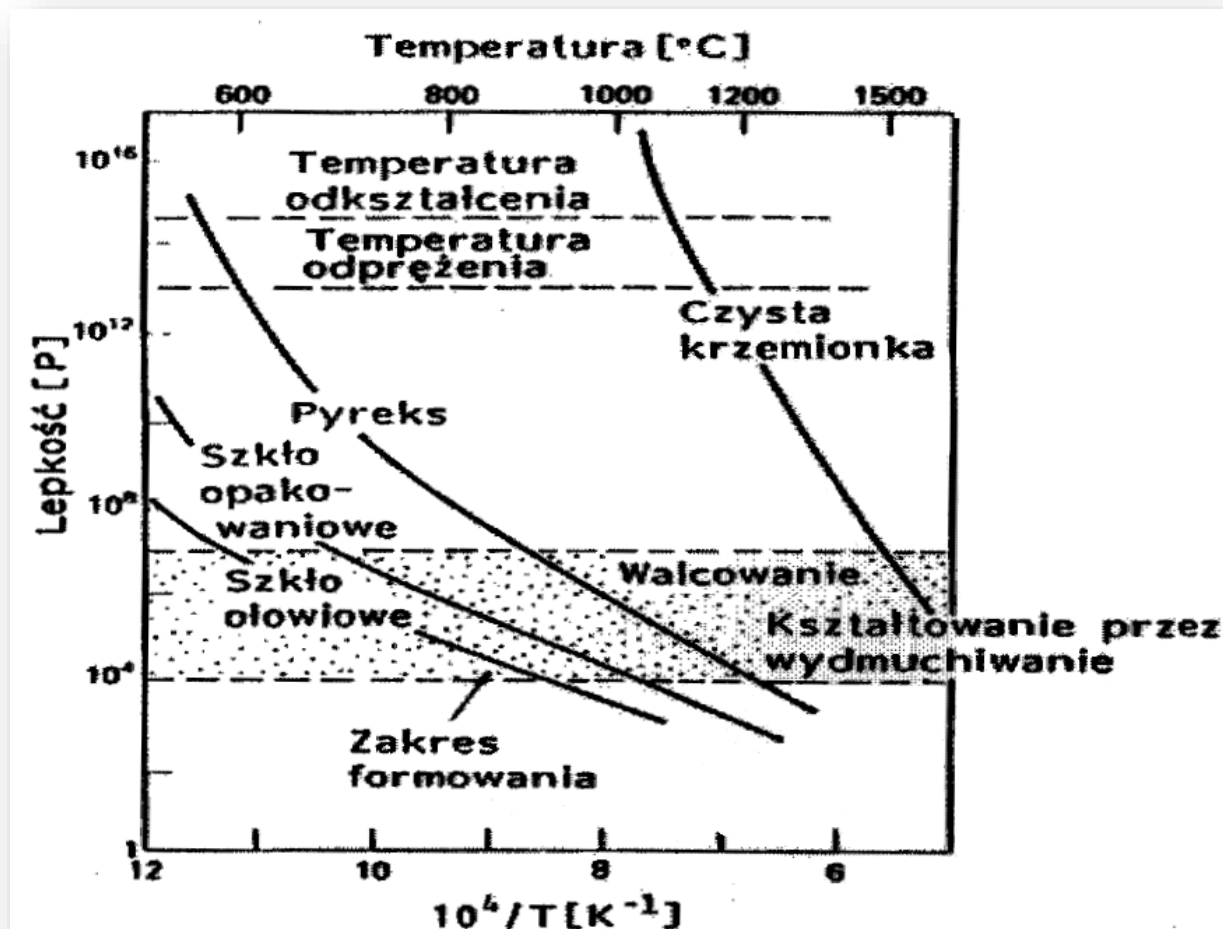
(Encyclopaedia Britannica 1997)

IV. Topienie szkła



(www.fivesgroup.com)

Technologia produkcji szkła (VII)



V. FORMOWANIE SZKŁA

Szkło dzięki możliwości ciągłej regulacji lepkości od stanu cieczi 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

Technologia produkcji szkła (VIII)

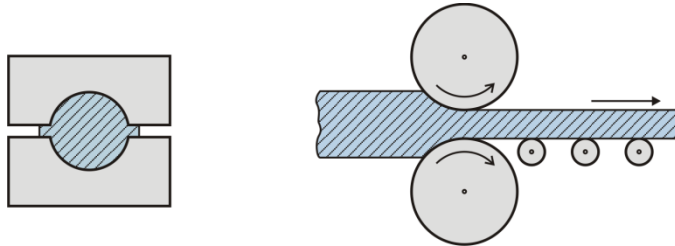
Lepkość [dPas]	Metoda formowania szkła
10^2	topienie
$4 \cdot 10^2$	odlewanie
10^3	dmuchanie ręczne
10^4	automaty kroplowe, walcowanie, ciągnienie
10^8	gięcie
10^9	spiekanie
10^{10}	początek mięknięcia
10^{18}	temperatura pokojowa



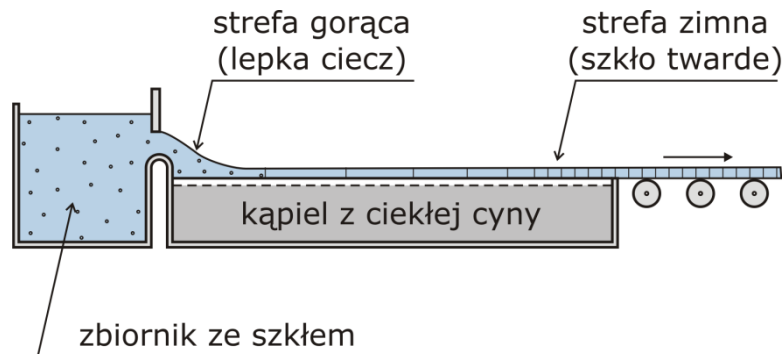
AGH

Technologia produkcji szkła (IX)

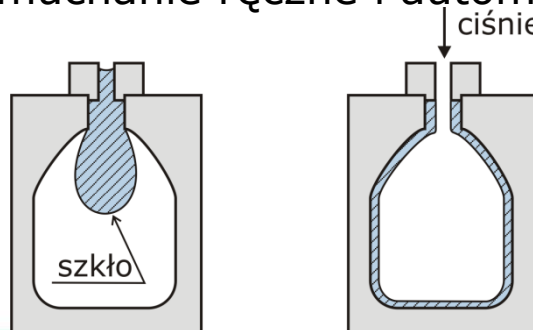
- ❑ prasowanie, walcowanie



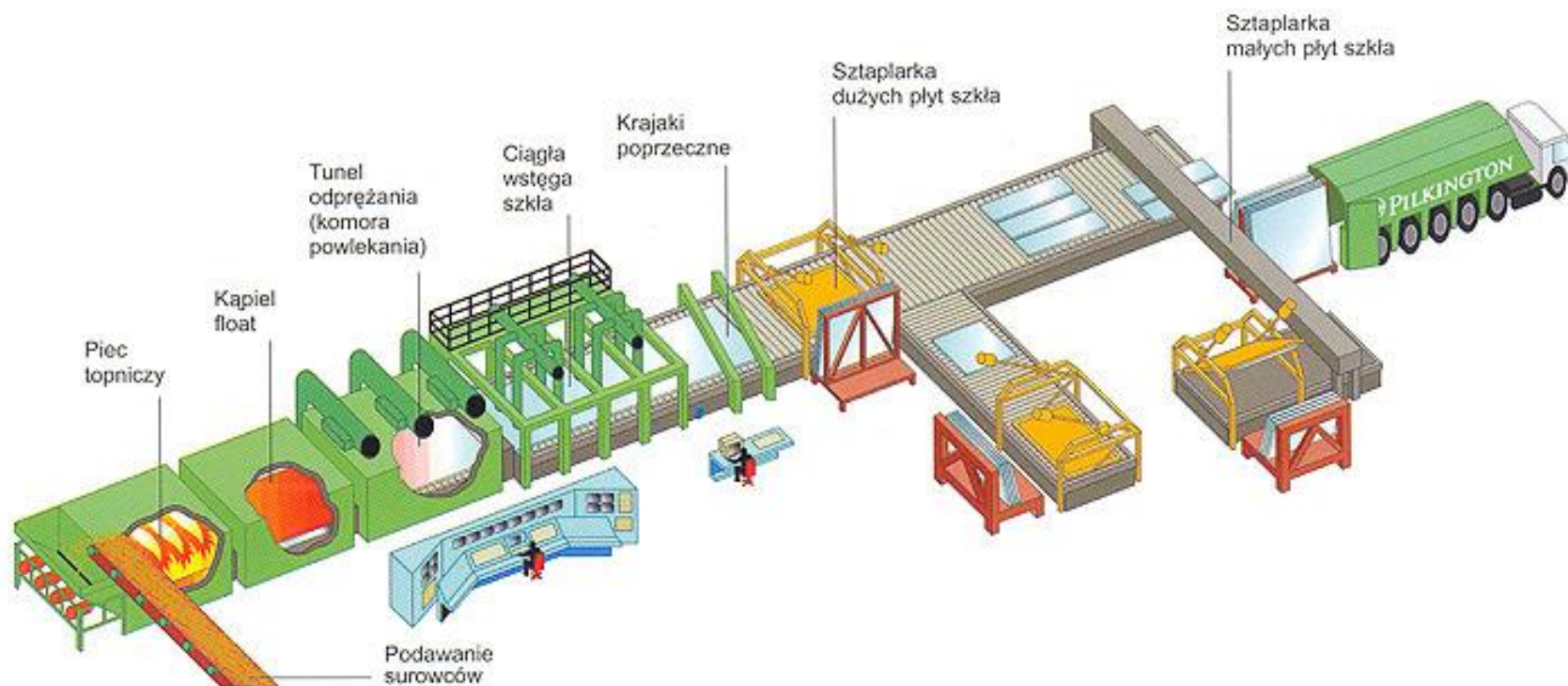
- ❑ wyciąganie, „flot”



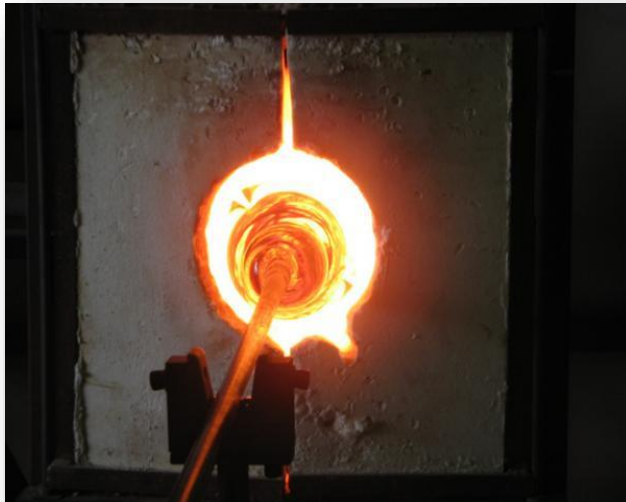
- ❑ dmuchanie ręczne i automatyczne



Technologia produkcji szkła (X)



Technologia produkcji szkła (Xa)



Formowanie ręczne

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



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.



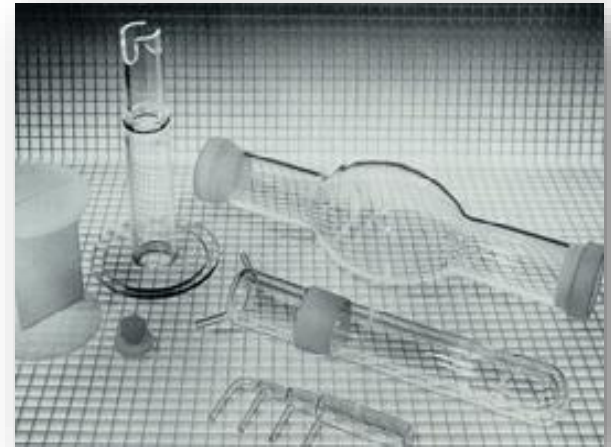
VII. Obróbka końcowa

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



Właściwości szkieł ceramicznych

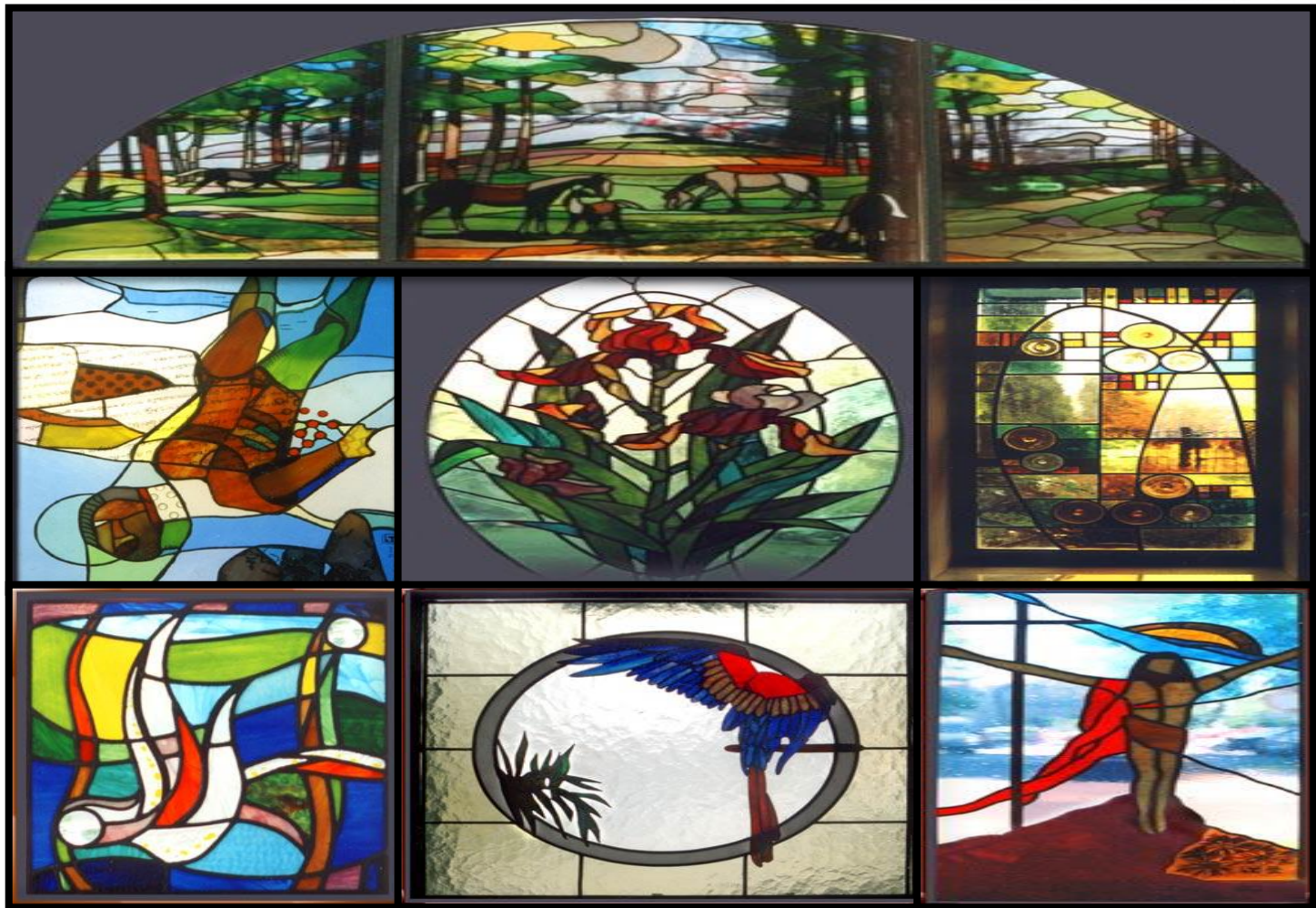
- ❑ izotropia budowy i właściwości
- ❑ możliwość modyfikacji składów i właściwości (addytywność właściwości)
- ❑ łatwość formowania kształtów
- ❑ tanie i dostępne surowce
- ❑ specyficzne właściwości : optyczne, twardość, kruchość, inne
- ❑ bezpieczne dla środowiska (recykling)



Właściwości szkieł ceramicznych (II)



Właściwości szkieł ceramicznych (III)



Właściwości szkieł ceramicznych (III)



SZKŁO – PIĘKNO I UŻYTECZNOŚĆ

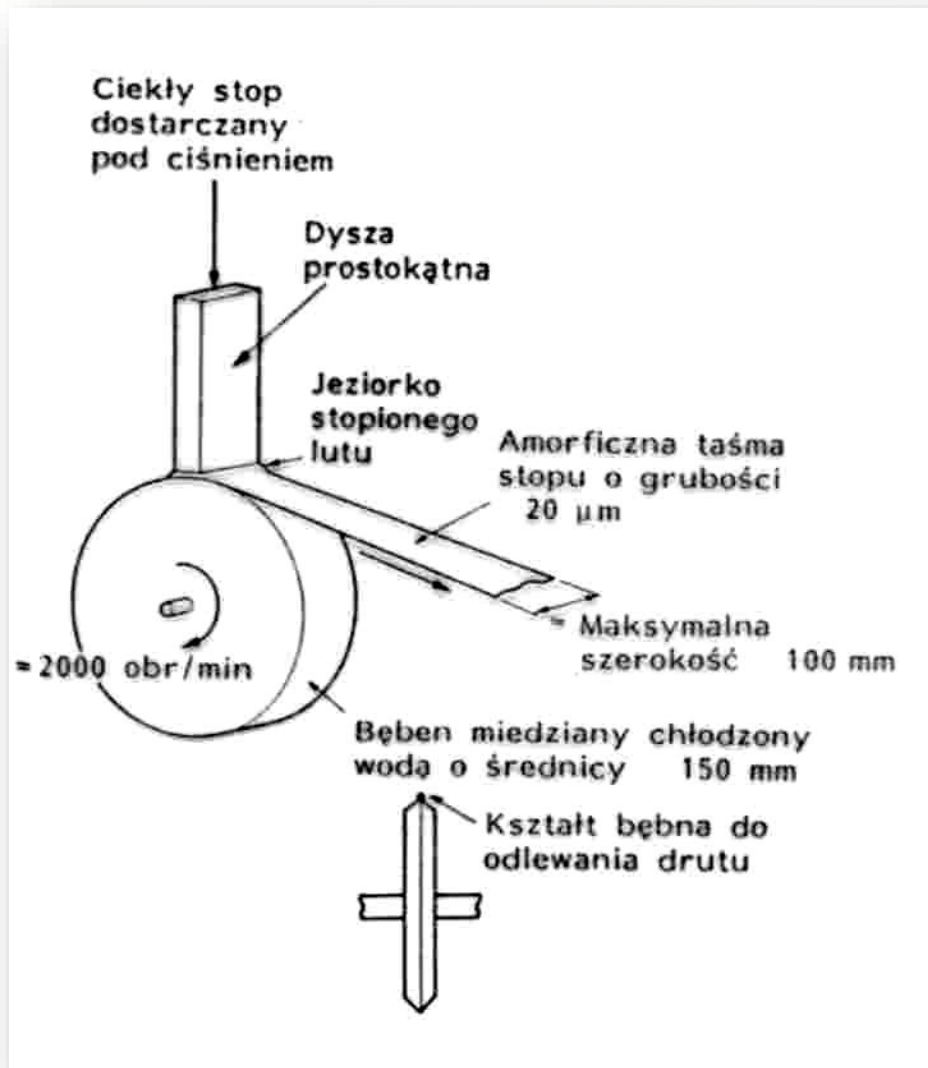


Ze względu na dużą ruchliwość elementów stopu metale wykazują naturalną zdolność do krystalizacji a więc nie tworzą faz bezpostaciowych

Dla uzyskania metalu w stanie szklistym konieczne są bardzo duże szybkości chłodzenia $v > 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$

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)

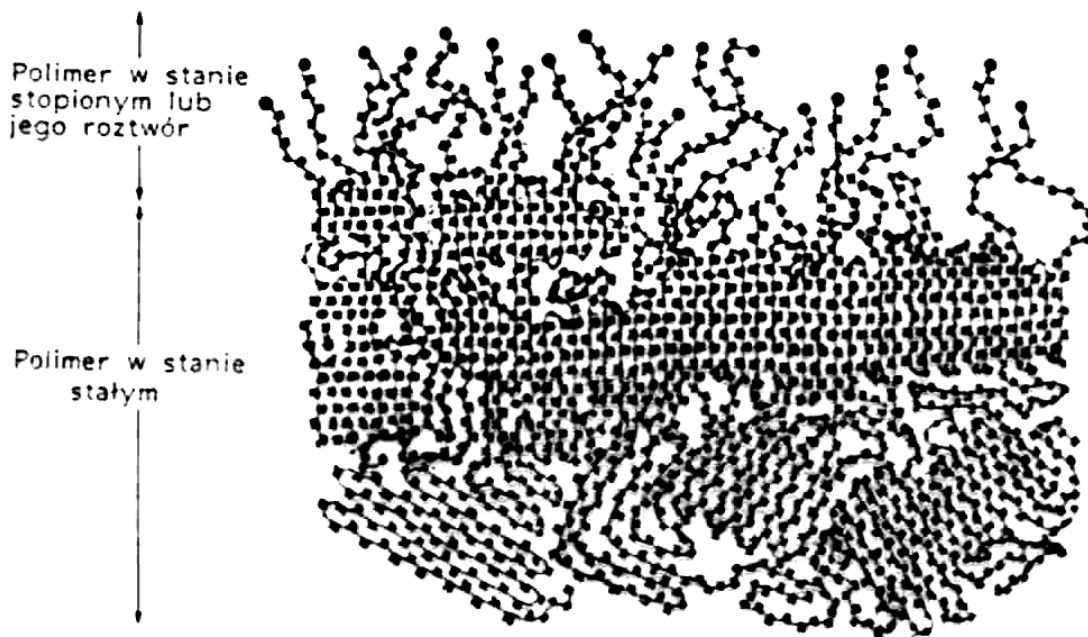


Wybrane zalety szkieł metalicznych:

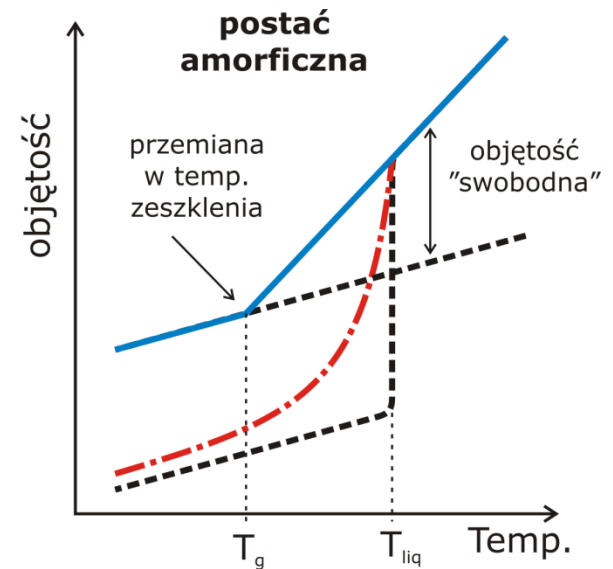
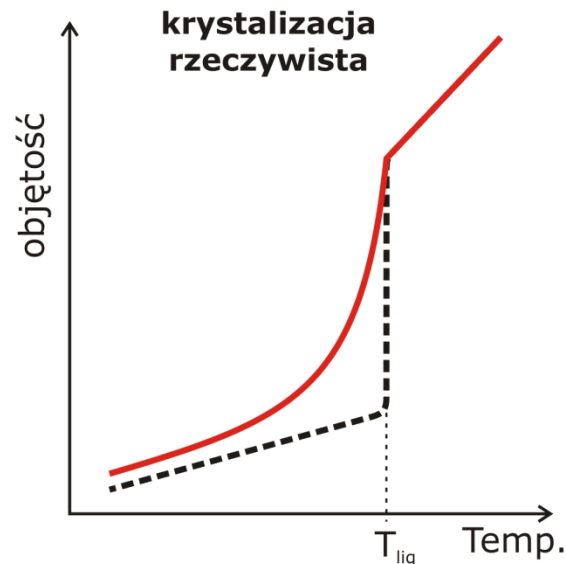
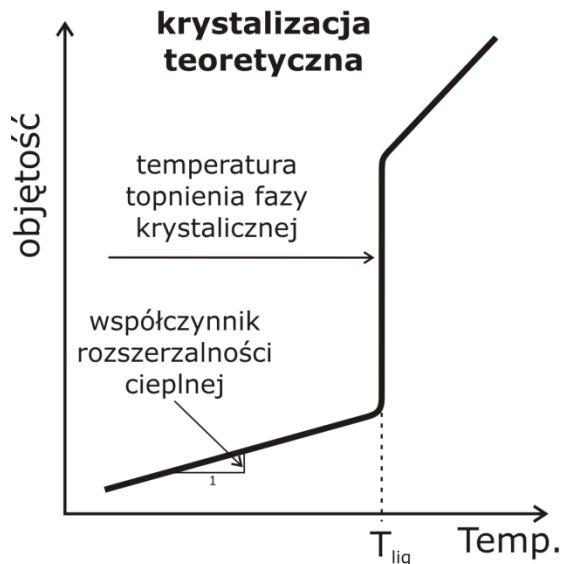
- brak granic międzyziarnowych
- brak plastyczności
- wysoka twardość
- nadprzewodnictwo
- b. dobre właściwości magnetyczne

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



- ❑ 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

Materiały otrzymywane drogą pirolizy substancji organicznych

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

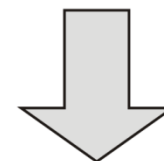
Procesy takie mogą prowadzić do otrzymywania materiałów o zmiennej budowie od form bezpostaciowych do krystalicznych

Przykładem takich tworzyw są **materiały węglowe**

OTRZYMYWANIE TWORZYW WĘGLOWYCH

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

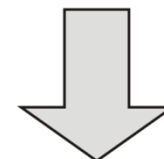
do 1200 °C



piroliza,
karbonizacja

Materiały węglowe
(częściowo bezpostaciowe)

2000 °C

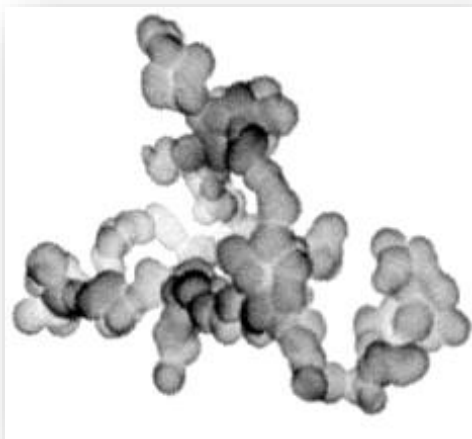


grafityzacja

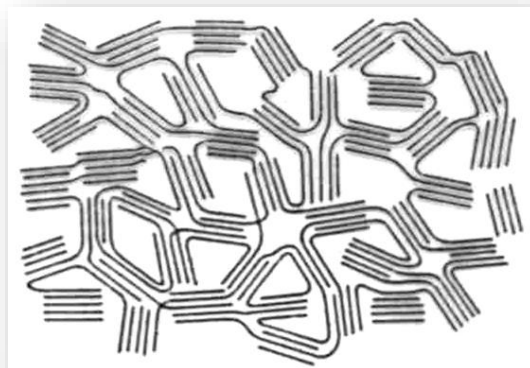
Materiały grafitowe
(wysoki stopień krystaliczności)

Krystalizacja materiałów węglowych w formy krystaliczne, grafitowe wymaga wysokich temperatur w zakresie $2000 \div 3000^{\circ}\text{C}$

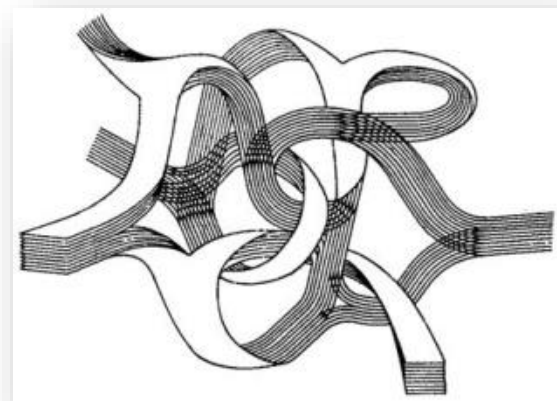
Materiały otrzymywane ze związków organicznych w niższych temperaturach mają budowę pośrednią związaną ze strukturą wyjściowego prekursora



sadza



węgiel pirolityczny



węgiel szklisty

TWORZYWA WĘGLOWE POSIADAJĄ BARDZO DUŻE,
STALE ROSNĄCE ZNACZENIE

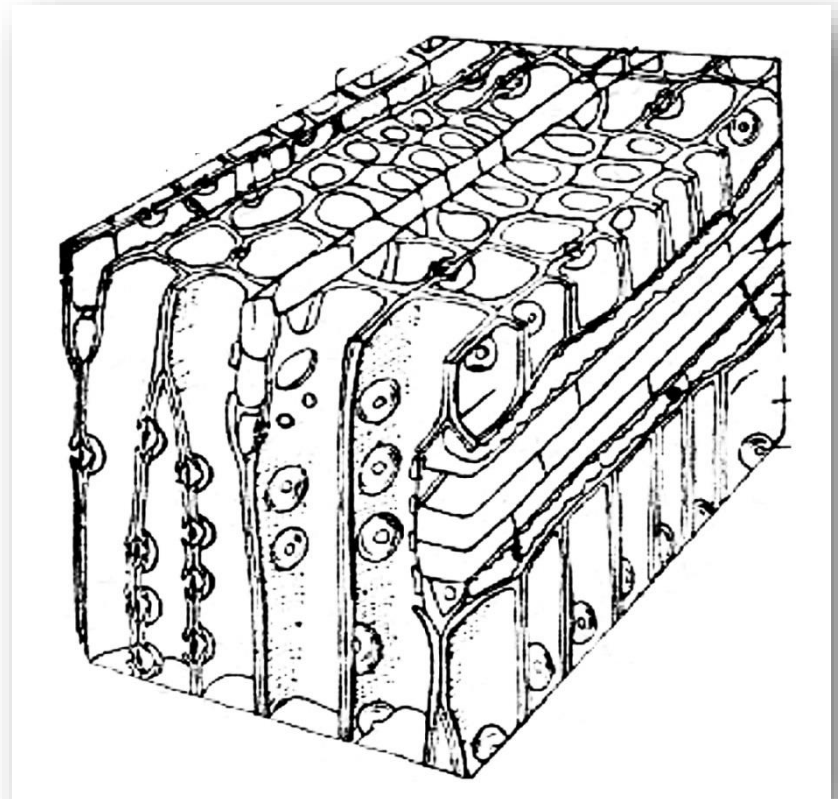
- włókna węglowe,
- biomateriały węglowe,
- fulereny,
-

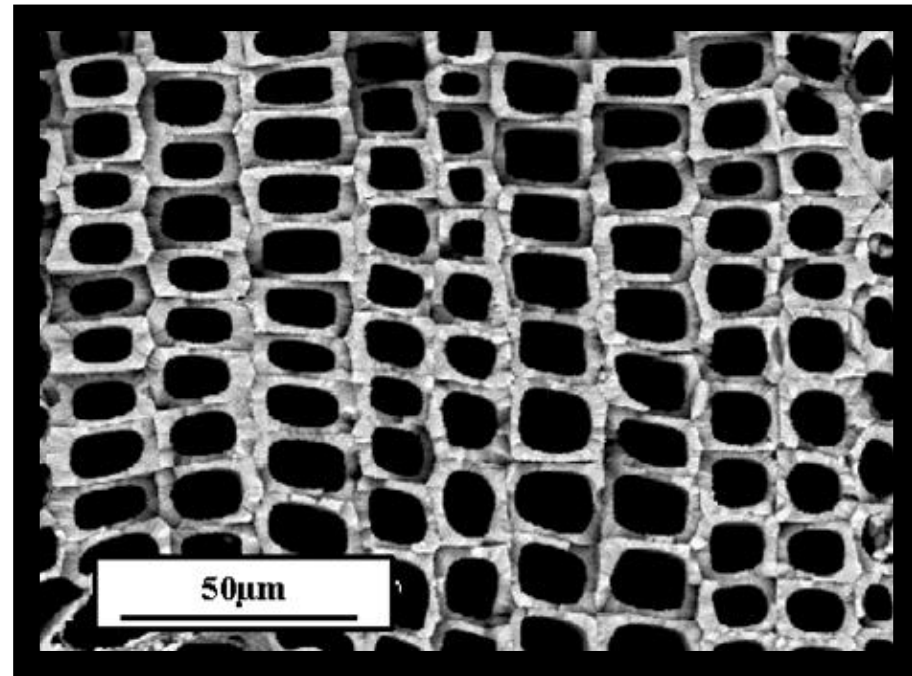
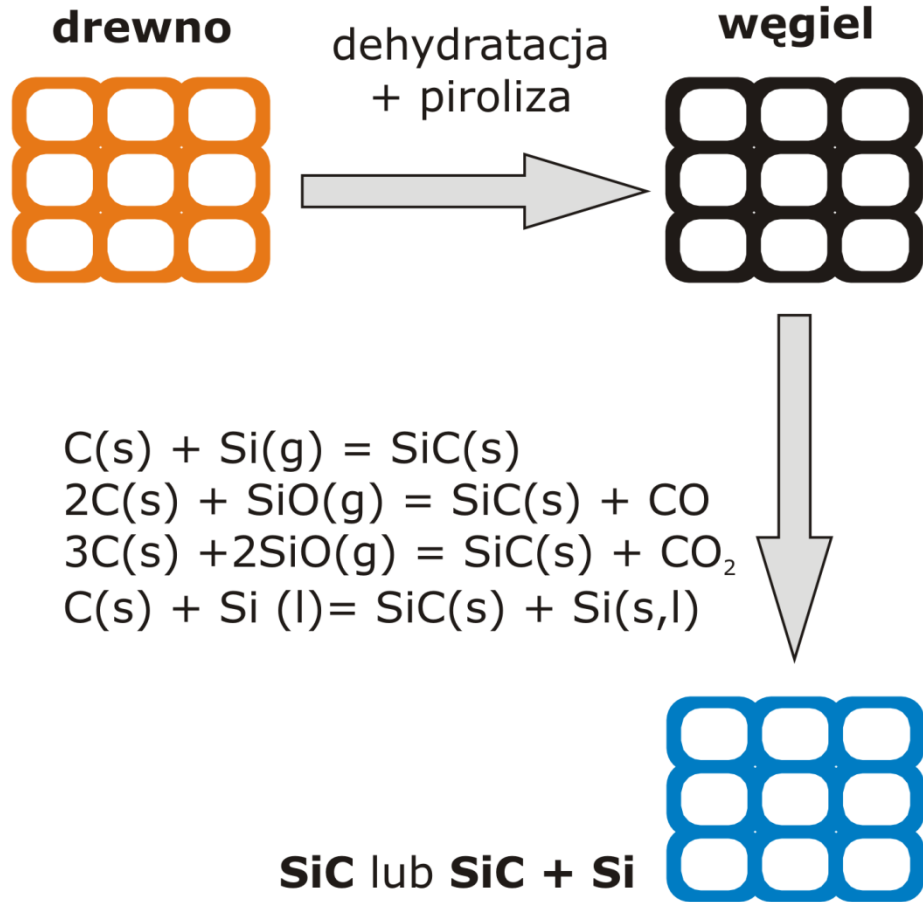
UWAGA:

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

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

Wycinek drewna sosny





Biomimetyczny filtr z SiC



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

**Dziękuję.
Do zobaczenia
za tydzień.**

JERZY LIS

**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych**