



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

**Wykład III:
Materiały amorficzne, szkła**

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki




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



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła



Materiały amorficzne i szkła

Materiały amorficzne (bezpостaciowe)
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.

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **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 wytrącenia 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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Materiały amorficzne i szkła**

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 żel-żel, czy drogą osadzania z fazy gazowej.

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Warunki otrzymywania szkieł**

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA I - termodynamiczne

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Warunki otrzymywania szkieł

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II - kinetyczne

szybkość wzrostu

temperatura T_p

temperatura

szybkość nukleacji

Temperatura

Czas

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Warunki otrzymywania szkieł

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:

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Warunki otrzymywania szkieł

WARUNKI POWSTAWANIA SZKŁA II

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

1100

1000

900

800

700

600

temperature (K)

log time (s)

supercooled liquid

crystalline

glass

$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$

1 2 3 4

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Warunki otrzymywania szkielek**

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	$1 \cdot 10^{10}$

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Substancje szklotwórcze**

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.

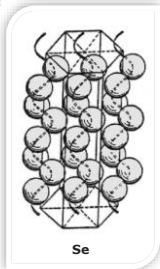
Substancje te charakteryzują się niską liczbą koordynacyjną czemu sprzyja typ wiązania atomowego.

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Substancje szklotwórcze**


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

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




Se

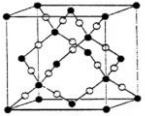
NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (I)**

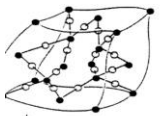
- Podstawowym tlenkiem szklotwórczym jest SiO_2
- Jednostką strukturalną krzemionki i krzemianów jest tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$, który w zależności od stosunku O:Si w substancji może tworzyć drogą kondensacji struktury złożone: pierścieniowe, łańcuchowe, wstęgowe, warstwowe, szkieletowe
- Dla stopów ubogich w tlen (O:Si \approx 2) w czasie chłodzenia może nastąpić tworzenie przestrzennego wiązania sieci tetraedrów tzw. więzby szkła

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (I)**




kryształ kwarcu SiO_2

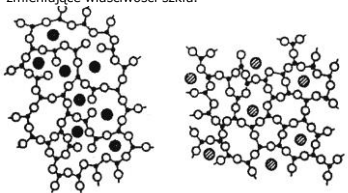


szkło kwarcowe

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (II)**

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



• Si^{4+} ○ O^{2-} ● Na^+ ● Al^{3+}

Modelowa budowa szkła – "więźba" wg. Zachariassena

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła


 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (III)**

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

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



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (IV)**

SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:


A. **Tlenki szklotwórcze:** tlenki Si, B, Ge, P, As, Zn

- tworzą więzbę szkła

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

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szkła ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (IV)**

SKŁADNIKI SZKIEŁ CERAMICZNYCH:


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

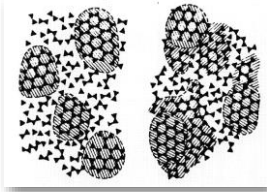
- w stanie czystym nie tworzą szkła natomiast nabierają własności szklotwórczych w obecności innych tlenków
- zastępują jony więzby modyfikując właściwości szkieł

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

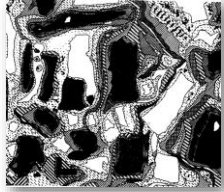
- tworzą centra barwne w szkłe

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Szklą ceramiczne na przykładzie szkieł krzemianowych (V)**



Model wycięty z budowy szkła



Szkło w mikroskopie elektronowym

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Technologia produkcji szkła (I)**




1727, Szklarska Poręba,
piec hutny szkła na Białej Dolinie




XX w., Dąbrowa Górnicza,
Saint-Gobain Glass

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Technologia produkcji szkła (II)**

Etapy produkcji szkła:

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



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła



AGH 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 samowładadczych i składowane są w silosach.

Piasek – głównie z kopalni Osiecznica i Grudzień-Las.

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



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

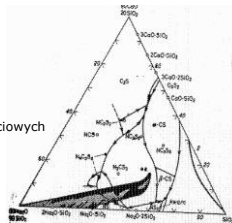


AGH Technologia produkcji szkła (IV)

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

Szkło sodowo-wapniowe

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



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła



AGH 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 przypieczowych.

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **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:

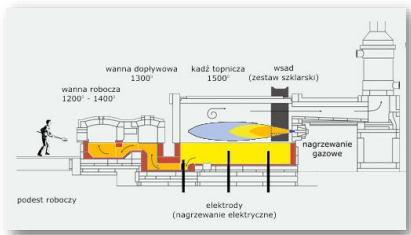
- podgrzewanie zestawu szklarskiego.
- przemiany surowców i topienie szkła
- proces klarowania szkła ok. 1550 °C,
- ujednorodnienie chemiczne i termiczne szkła.



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Technologia produkcji szkła (VIa)**

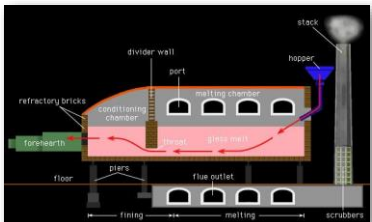
IV. Topienie szkła



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH **Technologia produkcji szkła (VIa)**

IV. Topienie szkła



(Encyclopaedia Britannica 1997)

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Technologia produkcji szkła (VIb)

IV. Topienie szkła

(Encyclopaedia Britannica 1907)

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Technologia produkcji szkła (VIb)

IV. Topienie szkła

(www.fivesgroup.com)

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Technologia produkcji szkła (VII)

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **AGH** **Technologia produkcji szkła (VII)**

V. FORMOWANIE SZKŁA

Szko dzięki możliwości ciągłej regulacji lepkości od stanu cieczy 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 III: Materiały amorficzne, szkła

 **AGH** **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, ciągnięcie
10^8	gięcie
10^9	spiekanie
10^{10}	początek mięknięcia
10^{18}	temperatura pokojowa

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **AGH** **Technologia produkcji szkła (IX)**

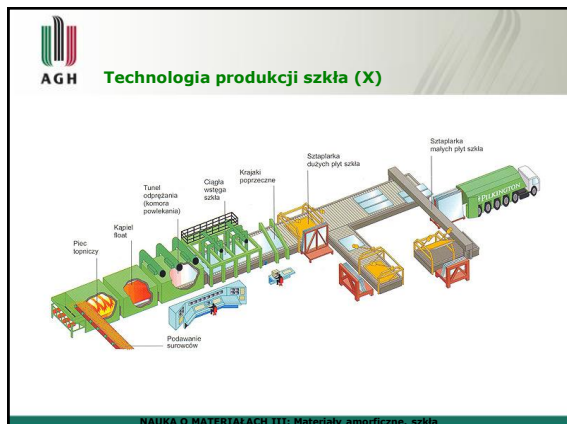
prasowanie, walcowanie

wyciąganie, „floc”

dmuchanie ręczne i automatyczne



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła









AGH 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 III: Materiały amorficzne, szkła



AGH Technologia produkcji szkła (XIII)

VII. Obróbka końcowa

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

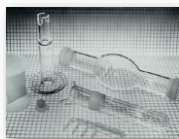


NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła



AGH 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 III: Materiały amorficzne, szkła







AGH Szkła metaliczne

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

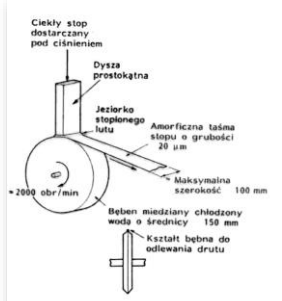
Dla uzyskania metalu w stanie szklistym konieczne są bardzo duże szybkości chłodzenia $v > 10^{10}$ °C/s

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)

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Szkła metaliczne



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Szkła metaliczne

Wybrane zalety szkieł metalicznych:

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH 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

Polimer w stanie roztopionym lub jego roztwór

Polimer w stanie szklanym

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Polimery szkliste

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

krystalizacja teoretyczna

temperatura topienia fazy krystalicznej

współczynnik rozszerzalności cieplnej

T_m Temp.

krystalizacja rzeczywista

objętość

T_m Temp.

postać amorficzna

przemiana w temp. zeszczenia

objętość "wobodna"

T_g T_m Temp.

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

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Materiały węglowe

Materiały otrzymywane drogą pirolizy substancji organicznych

Materiały nieorganiczne można otrzymać 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)
(pąk, żywice, polimery usieciowane)


do 1200 °C ↓ piroliza, karbonizacja

Materiały węglowe
(częściowo bezpostaciowe)

2000 °C ↓ grafityzacja

Materiały grafitowe
(wysoki stopień krystaliczności)


NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

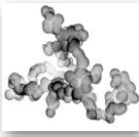
 **Materiały węglowe**

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

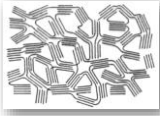
Materiały otrzymywane ze związków organicznych w niższych temperaturach mają budowę pośrednią związaną ze strukturą wyjściowego prekursora

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła


 **Materiały węglowe**



sadza




węgiel pirolityczny



węgiel szklisty

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

 **Materiały węglowe**

TWORZYWA WĘGLOWE POSIADAJĄ BARDZO DUŻE, STAŁE ROSNĄCE ZNACZENIE

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

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

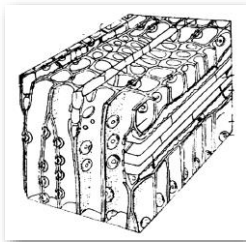
Przykład:
Materiały biomimetyczne

NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH Materiały biomimetyczne

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

Wycinek drewna sosny



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

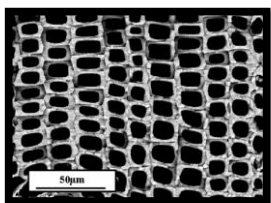
AGH Materiały biomimetyczne

drewno $\xrightarrow{\text{dehydratacja + piroliza}}$ węgiel

$C(s) + Si(g) = SiC(s)$
 $2C(s) + SiO(g) = SiC(s) + CO$
 $3C(s) + 2SiO(g) = SiC(s) + CO$
 $C(s) + Si(l) = SiC(s) + Si(s,l)$

SiC lub SiC + Si

Biomimetyczny filtr z SiC



NAUKA O MATERIAŁACH III: Materiały amorficzne, szkła

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZCZA W KRAKOWIE

NAUKA O MATERIAŁACH

**Dziękuję.
Do zobaczenia
za tydzień.**

JERZY LIS
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
