

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

200 nm

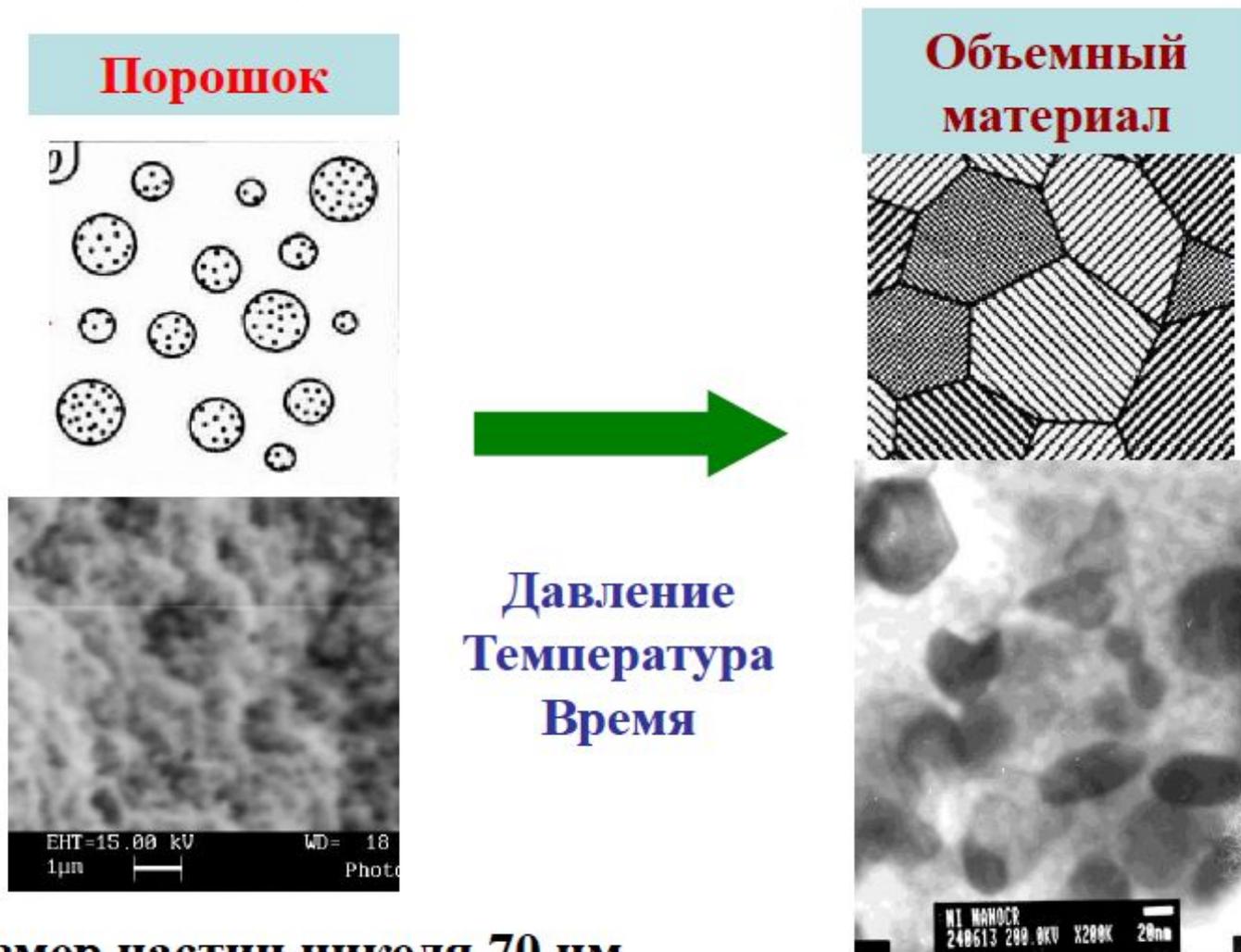


Основные методы получения консолидированных наноматериалов

Метод	Вариант метода	Объекты
Порошковая технология	Газофазное осаждение и компактирование (метод Гляйтера). Обычное прессование и спекание. Электроразрядное спекание.	Металлы, сплавы, соединения
Интенсивная пластическая деформация	Горячая обработка давлением (горячее прессование, ковка, экструзия). Деформация кручением при высоких давлениях.	Металлы и сплавы.
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Равноканальное угловое прессование. Кристаллизация при обычном давлении. Кристаллизация при повышенном давлении.	Аморфные вещества
Наноструктурирование термической и термомеханической обработки	Скоростная термоциклическая обработка	Металлы, сплавы
Технология пленок и покрытий	Химическое осаждение из газовой фазы. Физическое осаждение из газовой фазы.	Металлы, сплавы, соединения

Порошковые технологии

Практически все известные в порошковой технологии методы: прессование и спекание, различные варианты горячего прессования, горячее экструдирование и т.д. – применимы и к нанопорошкам.



Размер частиц никеля 70 нм

Размер зерна 100 нм

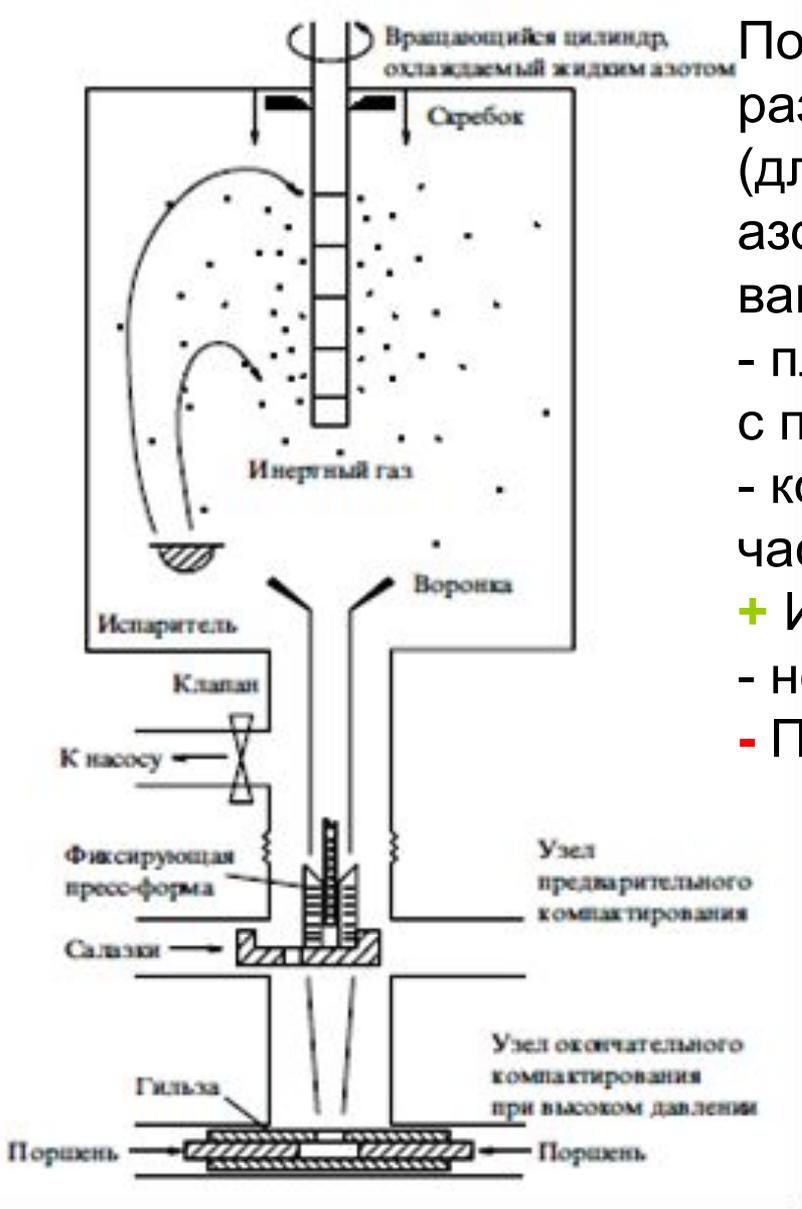
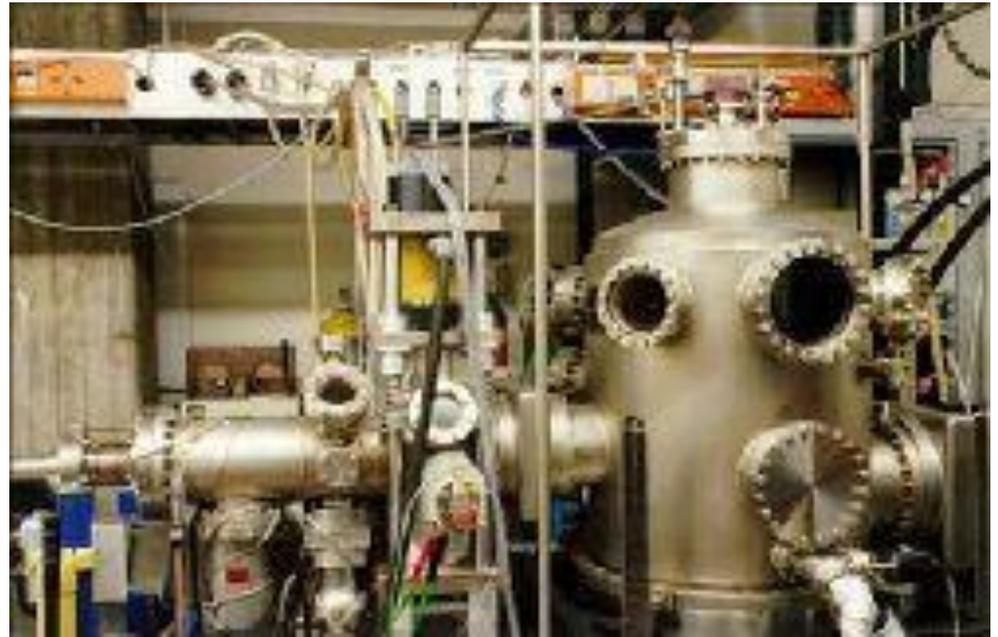


Схема камеры Глейтера для получения компактных нанокристаллических материалов

Получение нанопорошка в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия (для оксидов и нитридов в кислород- или азотсодержащая атмосфера) совмещается с вакуумным прессованием.

- пластинки \varnothing 5-15 мм и толщиной 0,2-0,3 мм с плотностью 70-90 % от теоретической;
- компактные наноматериалы состоят из частиц d_{cp} от 1-2 нм до 80-100 нм.

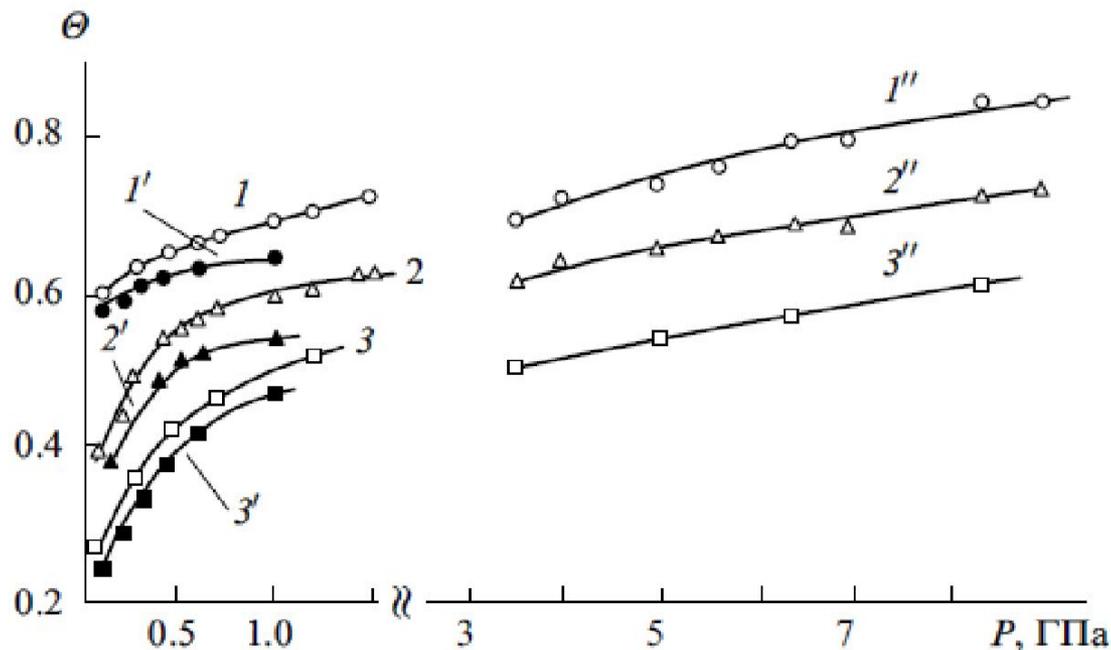
- + Исключение контакта с окружающей средой
- нет загрязнения компактов.
- Производительность установки невелика



Особенности прессования нанопорошков

Физическая причина - межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

На уплотнение НП и получение бездефектных прессовок влияют: средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц, степень агломерации и способ прессования.

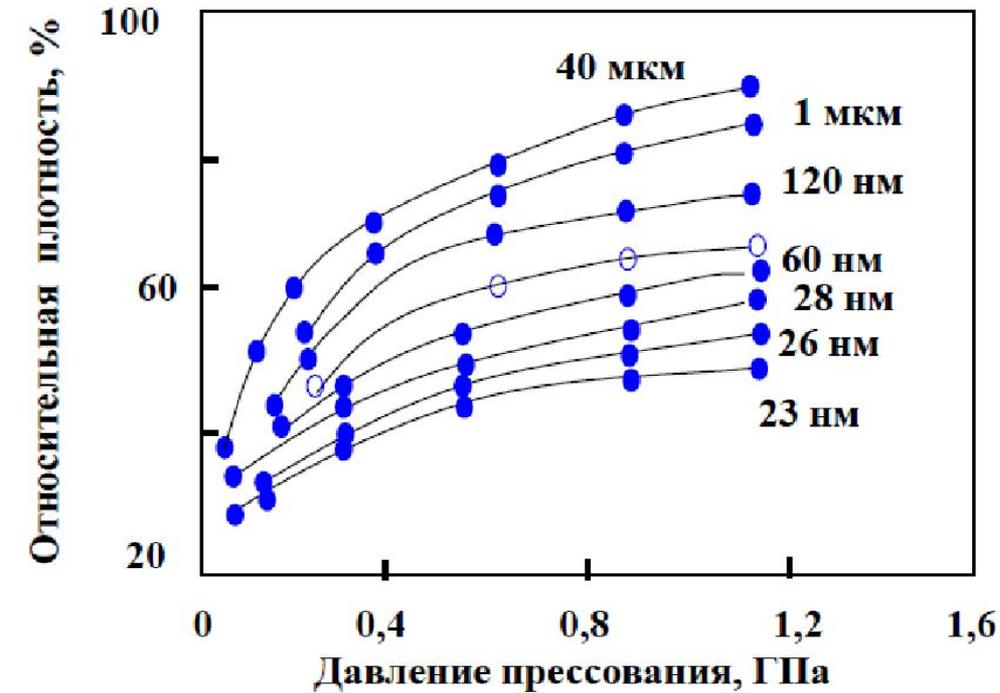


Зависимость относительной плотности от давления прессования порошков Si_3N_4 различной дисперсности: 1-3 – прессование в гидростате;

1'-3' – прессование в обычных пресс-формах;

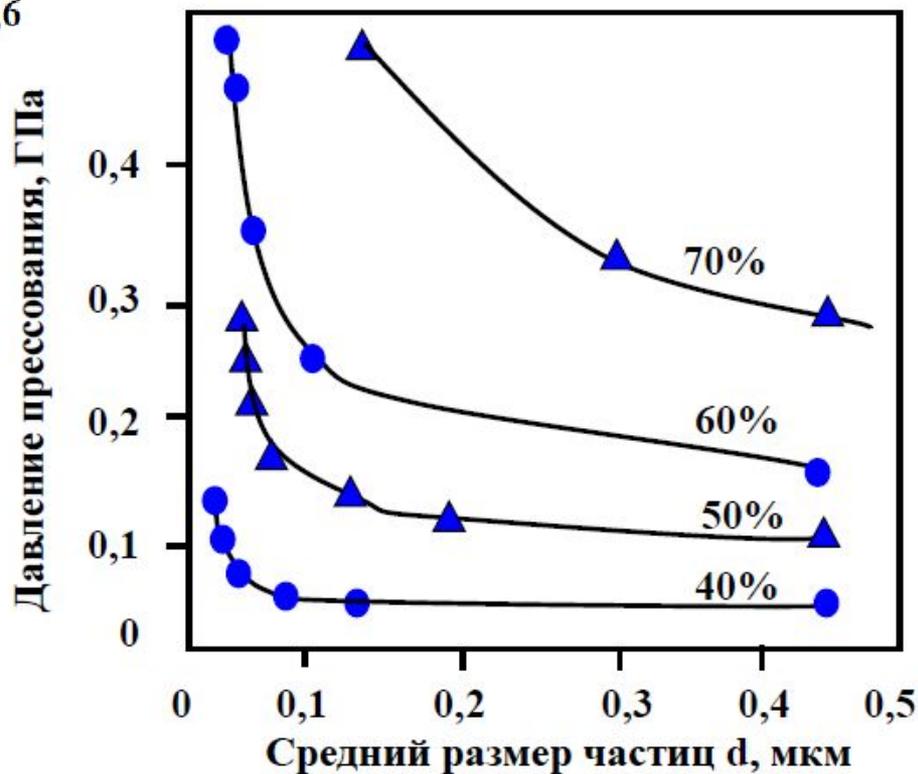
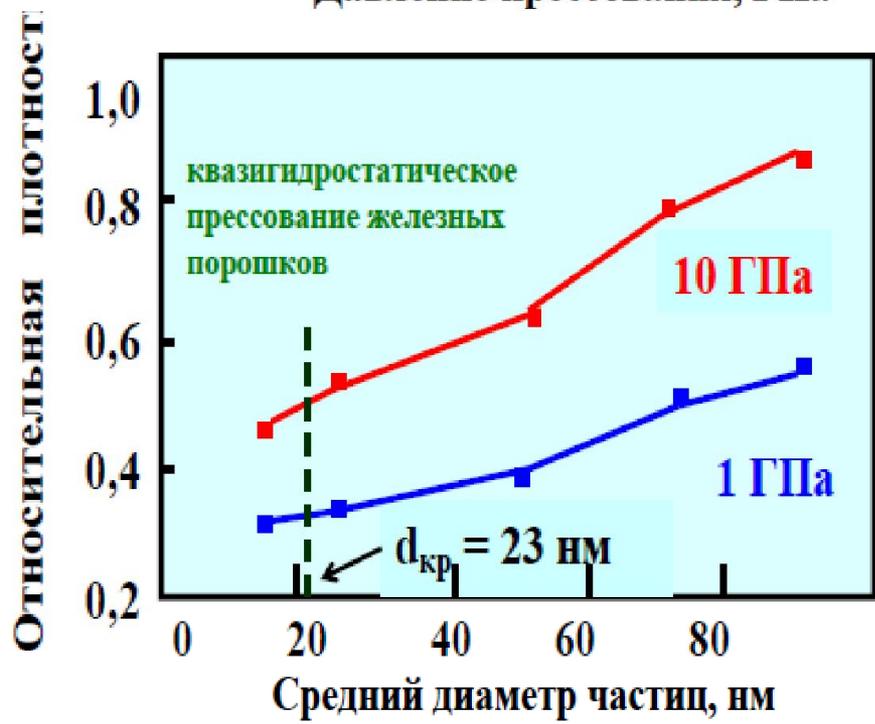
1''-3'' – прессование в аппаратах высокого давления;

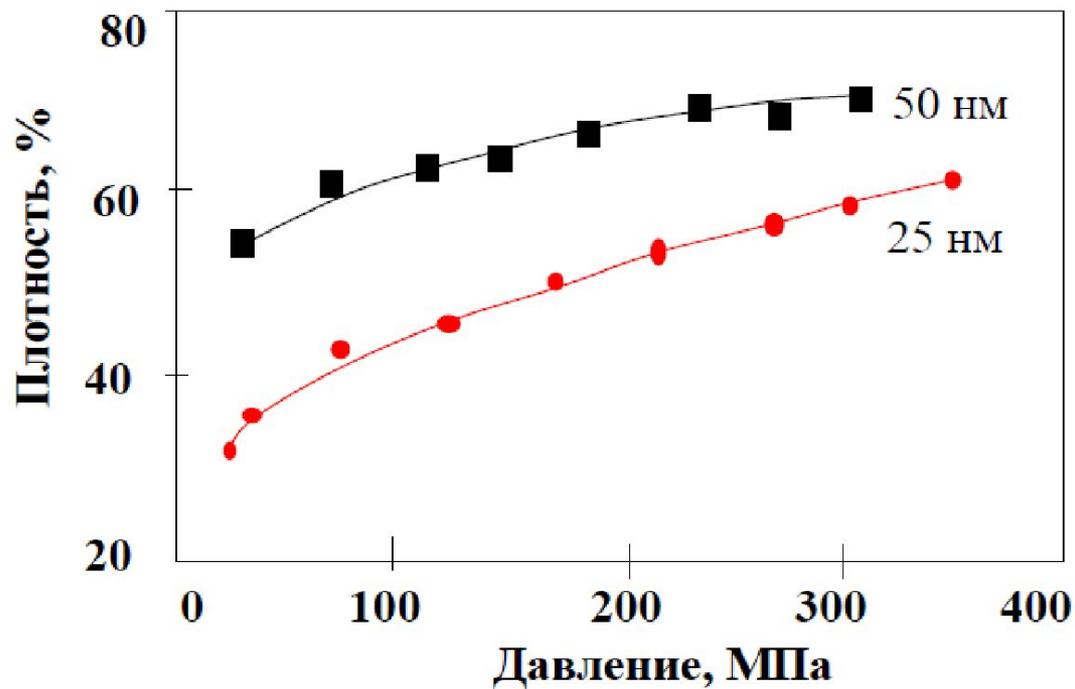
1, 1', 1'' – 1 мкм; 2, 2', 2'' – 0,05 мкм; 3, 3', 3'' – 0,017 мкм



Влияние среднего размера частиц порошка железа на плотность прессовок и прессуемость

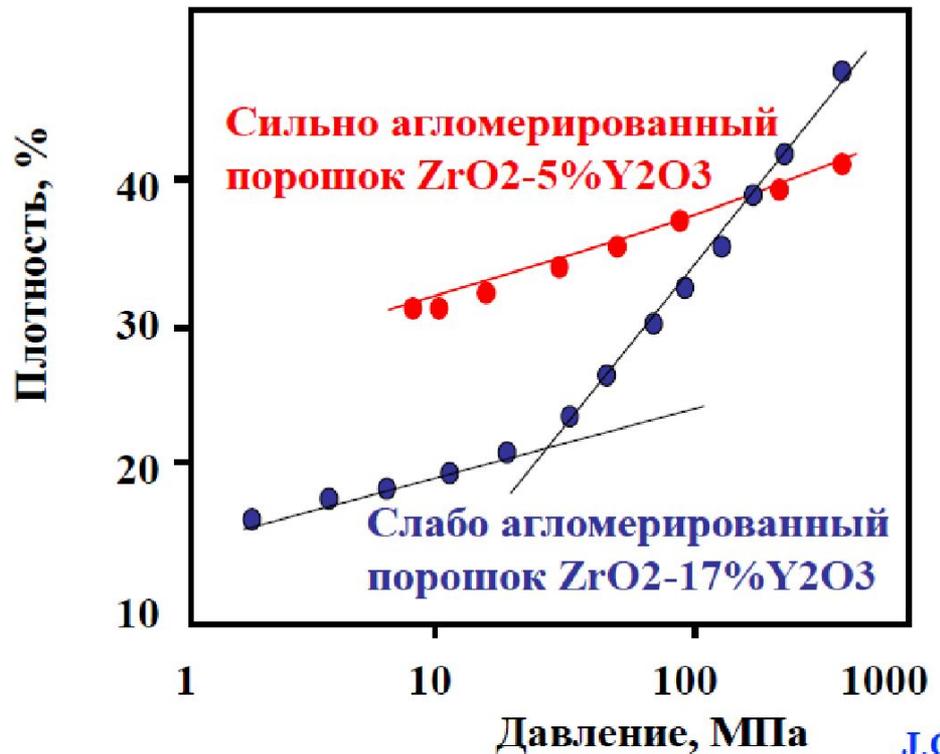
Диаметр бездислакационных частиц железа 23 нм





Зависимость плотности от давления прессования порошков гидроксиапатита

Влияние агломерированности порошка на уплотнение

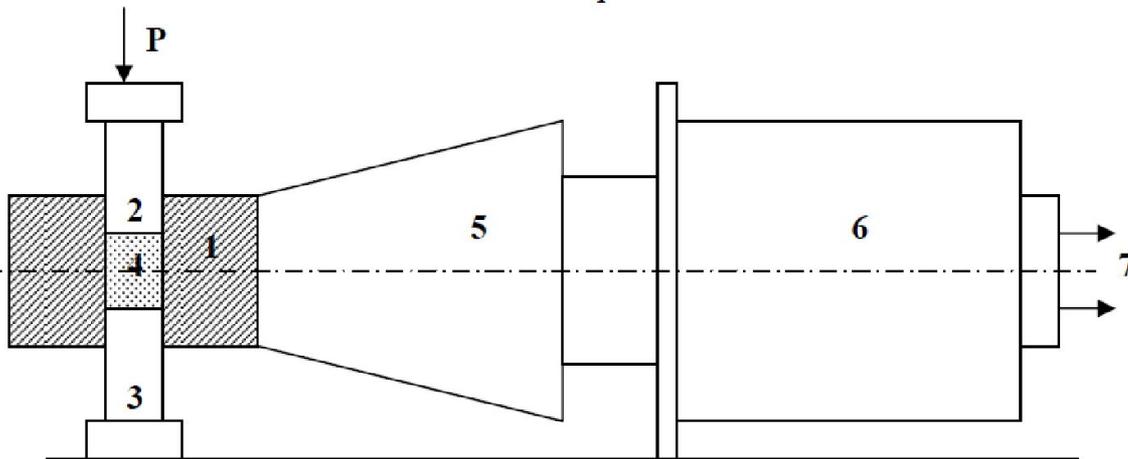


Методы, применяемые для повышения уплотняемости нанопорошков при прессовании

Прессование под мощным ультразвуковым воздействием

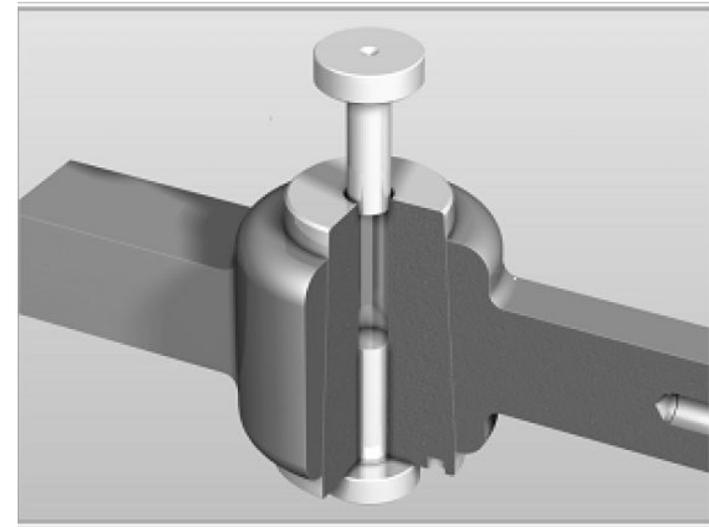
За счет механических УЗ-колебаний формообразующих поверхностей пресс-формы в паре трения «стенка-прессовка» возникает периодический отрыв поверхностей, и силы трения действуют только в моменты их соприкосновения.

Колебательное смещение частиц или агломератов нанопорошка под действием ультразвука, осуществляемом в некотором диапазоне давлений прессования, близко к средним размерам этих частиц (агломератов).

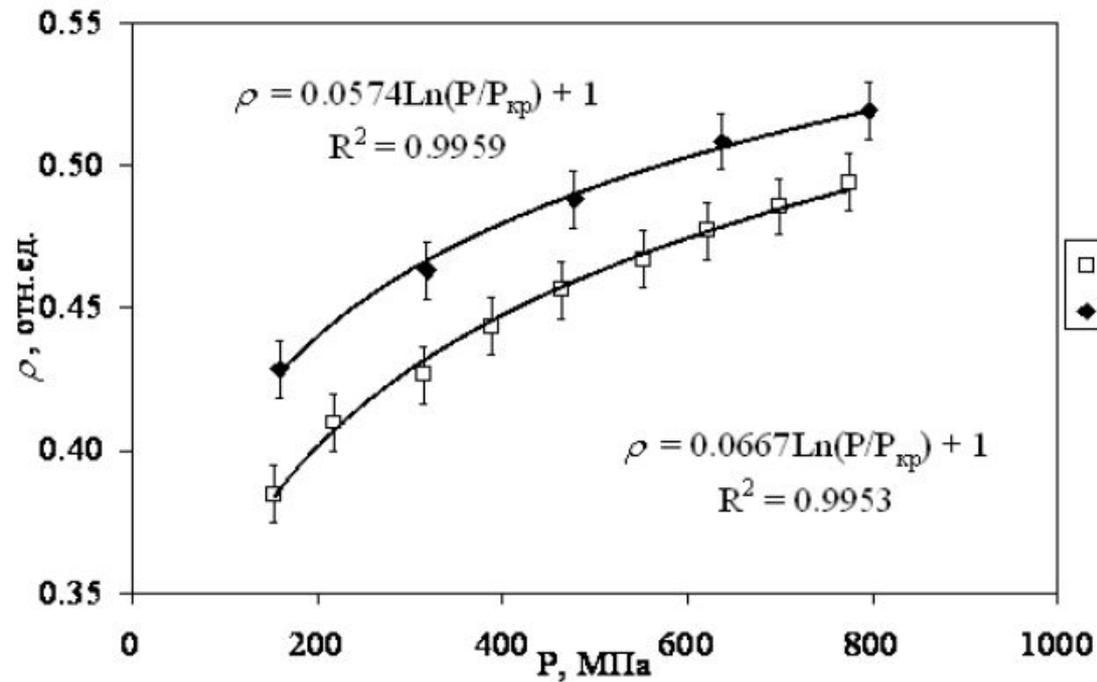


Установка для сухого прессования порошков под УЗ-воздействием

- 1- матрица; 2, 3 – пуансоны; 4 – порошок;
- 5 - УЗ-концентратор; 6 – магнестриктор;
- 7 - УЗ-генератор



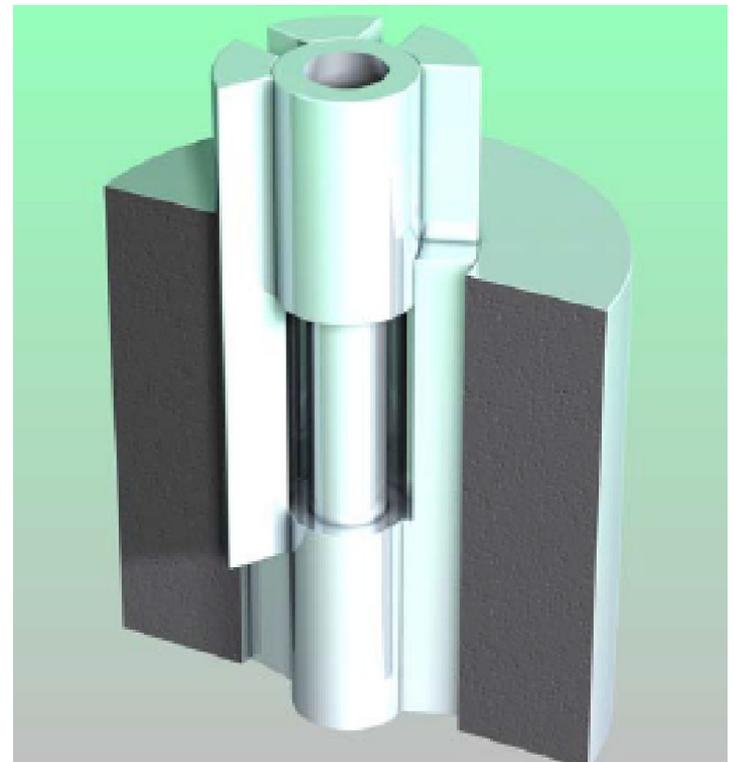
Пресс-форма с радиальным подведением УЗ-колебаний к матрице-волноводу

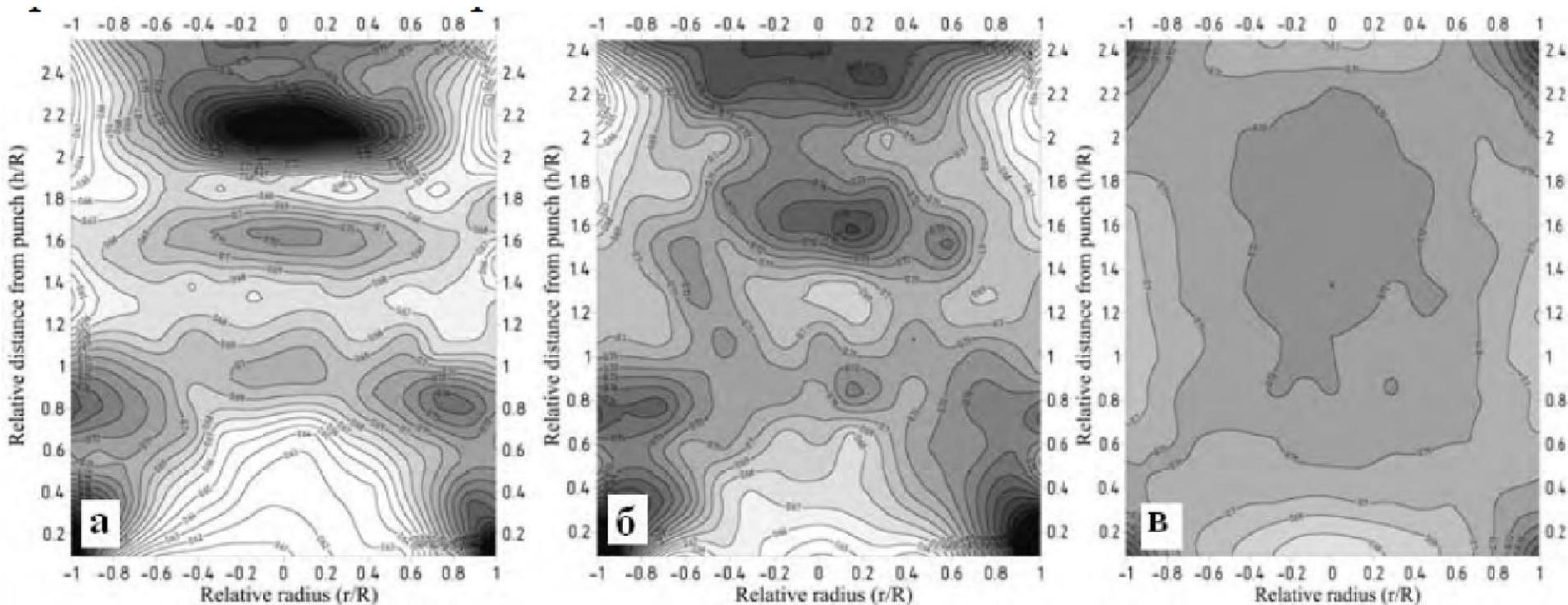


Кривые уплотнения Al₂O₃-MgO: OOП – одноосное одностороннее прессование; КП – коллекторное прессование



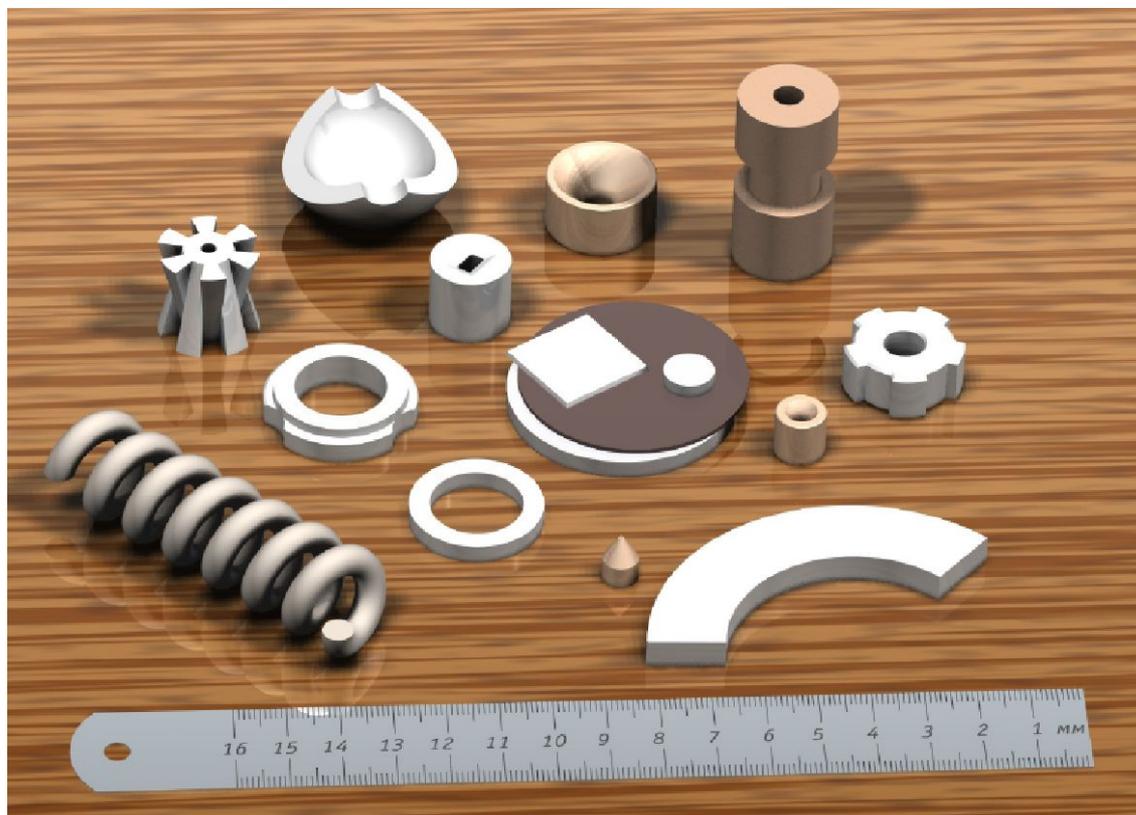
Турбинки бензонасосов для ООО «Томск-АвтоЗИЛ»





Диаграммы распределения относительной плотности по объёму
 цилиндрических прессовок нанопорошка $\text{BaTi}_4\text{O}_9 + \text{BaWO}_4$,
 изготовленных различными способами:
 а – одноосное сухое прессование;
 б – ультразвуковое компактирование;
 в – коллекторное прессование

Примеры разработанных керамических изделий



Калибр



Матрица



Фильера



Дюрн



Торцевые уплотнения (Y-TZP) для автомобильных гидронасосов



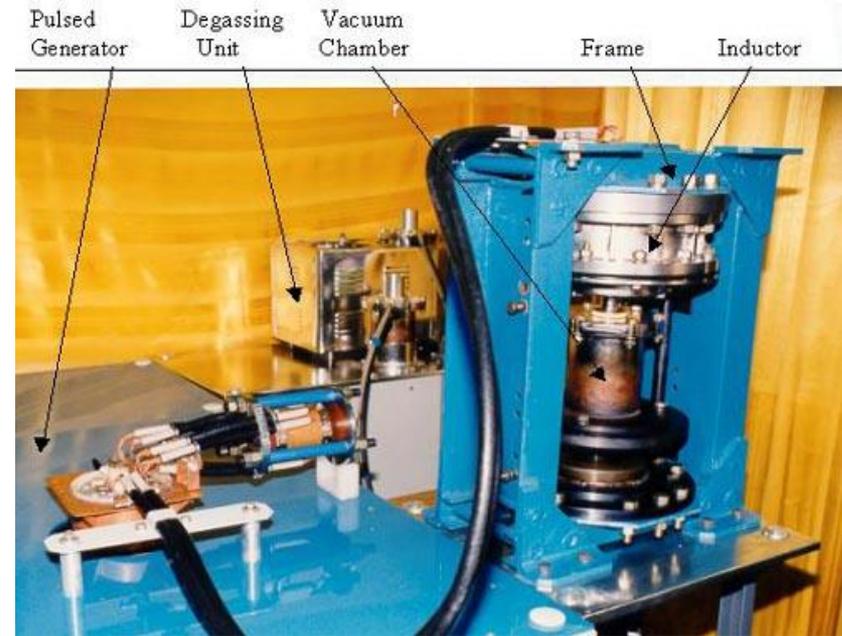
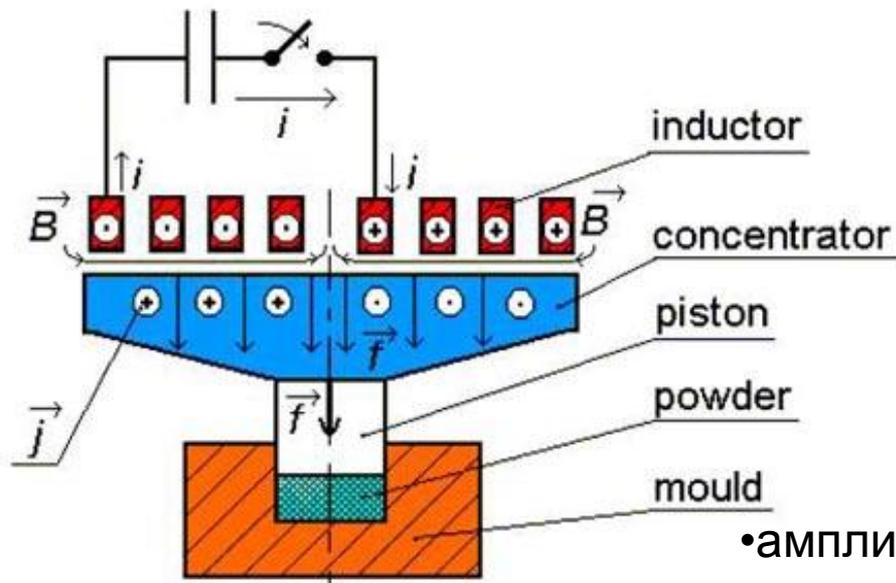
Корпуса СВЧ-смесителей из НПС В-Ва-Тi-О для средств сотовой связи для CJ Co. (Южная Корея)



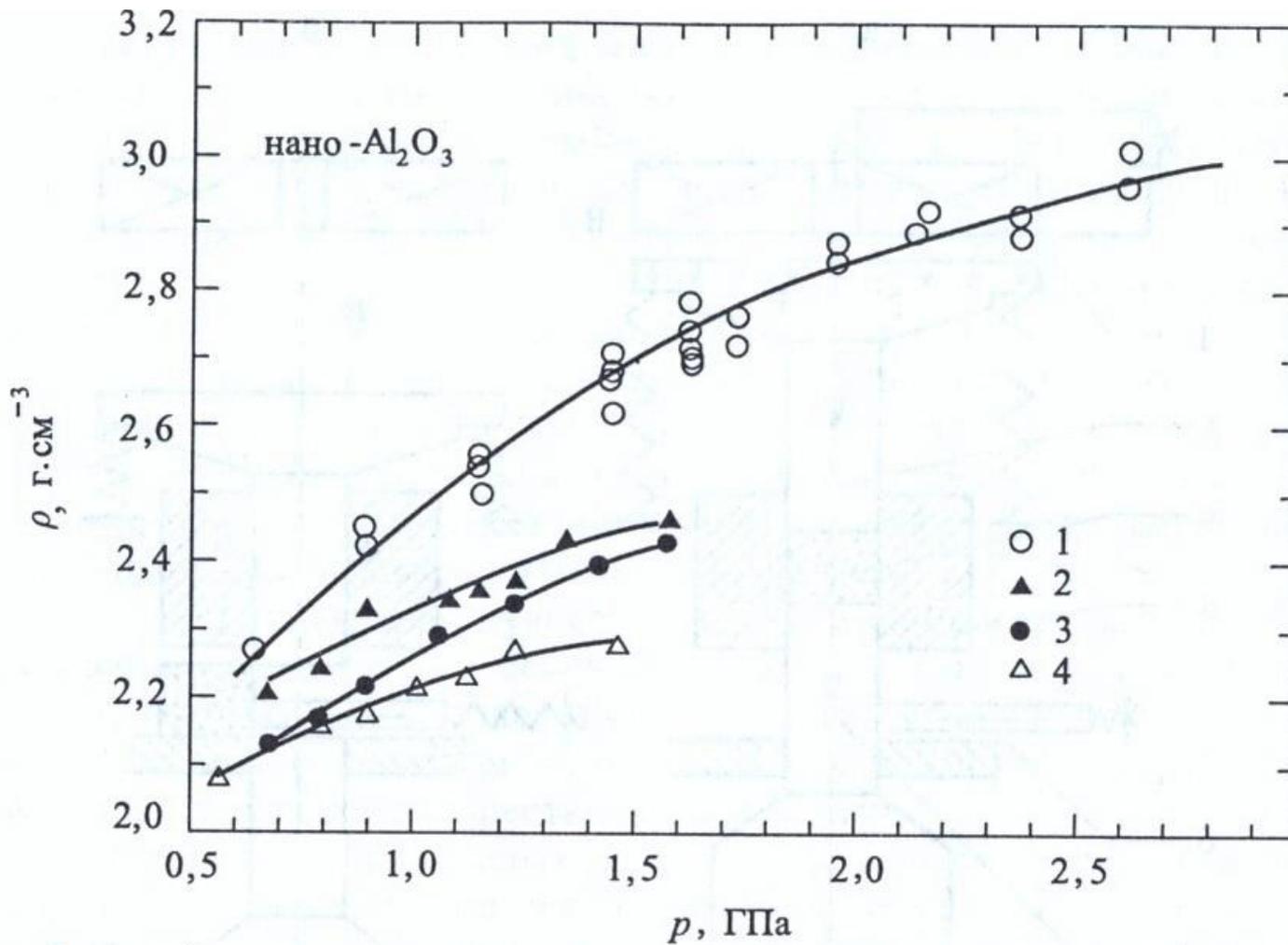
Мишени из ZrB_2 для магнетронного распыления в технологии ТВЭЛов с топливными таблетками UO_2 , покрытых борным выгорающим поглотителем (для Росатома)

Магнитно-импульсный метод позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 10 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Принцип метода состоит в электромеханическом преобразовании энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка.

Схема одноосного магнитно-импульсного прессования:



- амплитуда импульсной силы - до 900 кН;
- длительность импульсной силы - 200 - 500 мкс;
- энергоемкость первичного накопителя - 30 кДж;
- ток в разрядном контуре - до 50 кА;
- амплитуда магнитного поля индуктора - до 15 Т;
- диаметр прессовок - до 40 мм.



Зависимость плотности нанокристаллического Al₂O₃ от давления при стационарном и магнитно-импульсном прессовании: 1 – магнитно-импульсное прессование; 2, 3, 4 - стационарное прессование при температуре 720, 620 и 300 К, соответственно

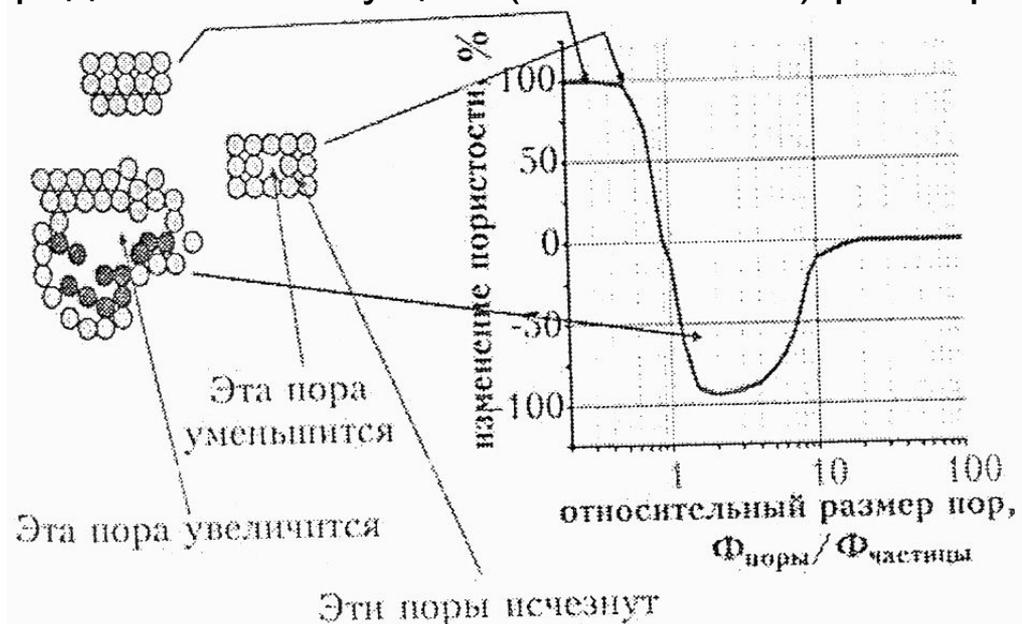
аналитическое условие спекания

$$\frac{1}{\rho_c(1-\rho_c)} \left(\frac{d\rho_c}{dt} \right) \propto \frac{1}{d^n r_n} \exp\left(-\frac{Q}{RT_{сп}} \right),$$

где ρ_c – относительная плотность керамики, d – размер частицы спекаемого порошка, n – константа, которая зависит от механизма спекания, r_n – радиус поры, Q – энергия активации спекания, R – газовая постоянная, $T_{сп}$ – абсолютная температура спекания,

1. размер пор и зёрен должен контролироваться в течение спекания, поскольку быстрое спекание происходит, когда размеры пор малы.

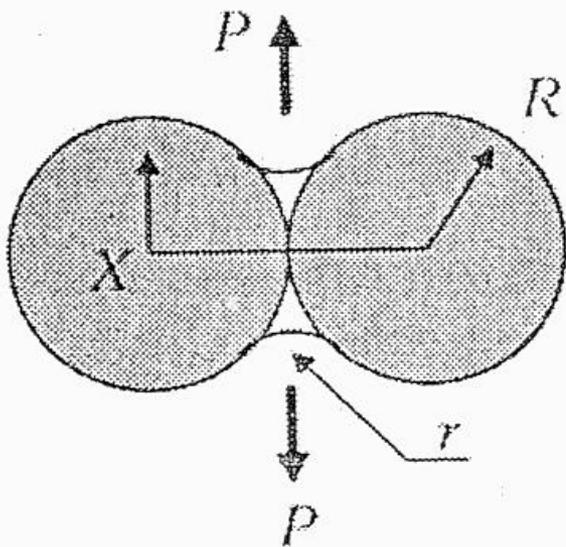
2. скорость уплотнения определяется текущим (мгновенным) размером пор, но не их начальным размером.



Изменение пористости в процессе спекания в зависимости от диаметра пор и частиц в компакте

Во всех методах компактирования должно быть предусмотрено соблюдение следующих специальных условий для нанопорошков:

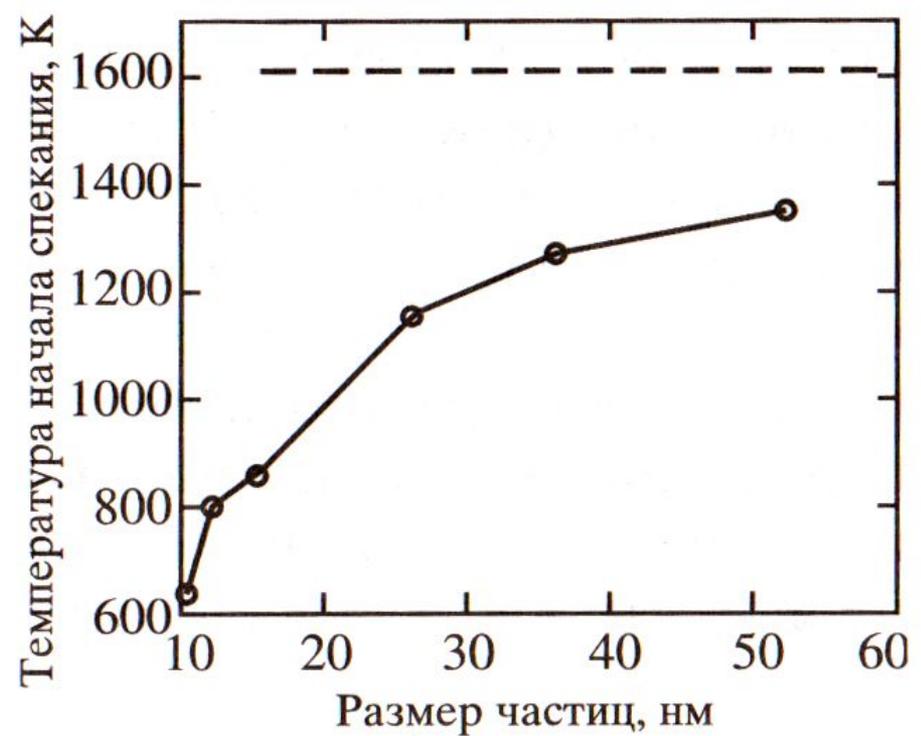
- дезагрегирование нанопорошков после хранения;
- удаление значительного количества адсорбатов на каком-либо из этапов технологии;
- учёт, компенсация или снижение высокого межчастичного и пристенного трения, упругого последствия при компактировании нанопорошков;
- предотвращение интенсивной коагуляции частиц в компакте (требуется высокий коэффициент связности частиц при низкой степени пластической деформации в межчастичных контактах), т.е. не всегда полезна высокая плотность компакта из нанопорошков перед спеканием;
- контроль размеров пор и распределения пор в объёме компакта перед и в процессе спекания.



$$P = A \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{r} \right) \approx -\frac{A}{r} > 0$$

Силы, действующие при спекании сферических частиц

Давление, возникающее на перешейке, зависит от радиуса кривизны перешейка и в свою очередь от радиуса самих частиц.



Зависимость температуры начала спекания от размера частиц TiN
 Пунктирная линия (1660 К) соответствует температуре начала спекания частиц размером около 100 мкм

С уменьшением среднего размера частиц порошка d температура начала спекания падает, причем $\ln T_{нс} \sim d^{-1}$.
 В восстановительной среде $T_{нс}$ ниже, чем в инертной.

$$V_t/V_H = \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где V_H – начальный объем пор,

V_t – объем пор в момент времени t .

$$K = K_0^n \exp(-nQ / RT), \quad (2)$$

где K_0 – константа, обычно не зависящая от температуры, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, Q – энергия активации.

$$\ln \ln(V_H / V_t) = n \ln K_0 - nQ/RT + n \ln t \quad (3)$$

$$n = d \ln \ln(V_H / V_t) / d \ln t, \quad (4)$$

$$Q = -(R/n) d \ln \ln(V_H / V_t) / d(1/T) \quad (5)$$

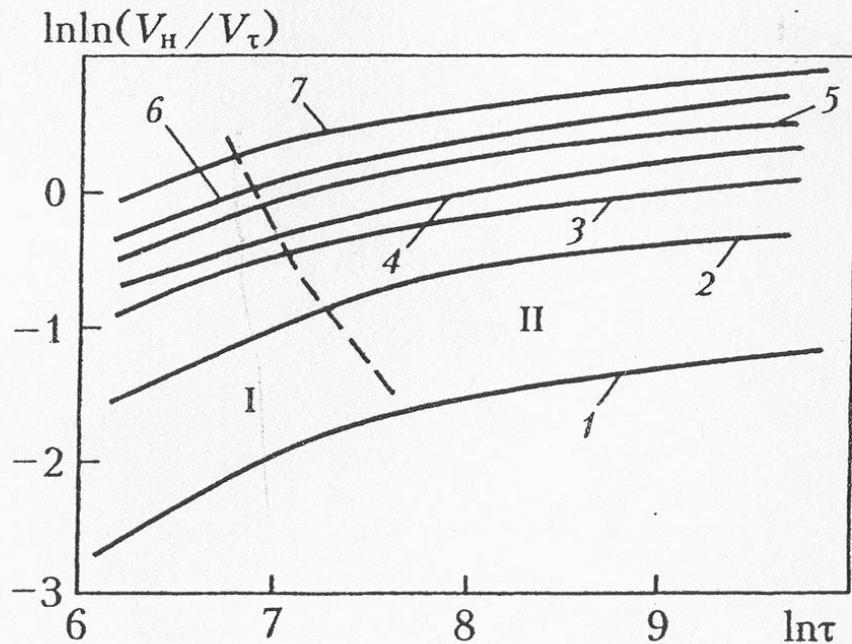


Рис. 4.1. Зависимости параметра $\ln \ln(V_H/V_T)$ от $\ln t$ при изотермическом спекании в среде водорода компактов из грубодисперсной меди при разных температурах, °C: 1 — 686 и 745, 2 — 795, 3 — 850, 4 — 900, 5 — 945, 6 — 1000, 7 — 1045; I и II — участки кривых с разным наклоном

Термоактивационные параметры спекания грубодисперсной меди в водороде

$t, ^\circ\text{C}$	Стадия спекания	n	$Q_1,$ кДж/моль	K_0
685—850	II	$0,45 \pm 0,05$	215 ± 15	$3 \cdot 10^6$
	III	$0,20 \pm 0,03$	400 ± 15	$2 \cdot 10^{14}$
850—1045	II	$0,45 \pm 0,05$	110 ± 15	$4 \cdot 10^1$
	III	$0,20 \pm 0,03$	240 ± 15	$3 \cdot 10^7$

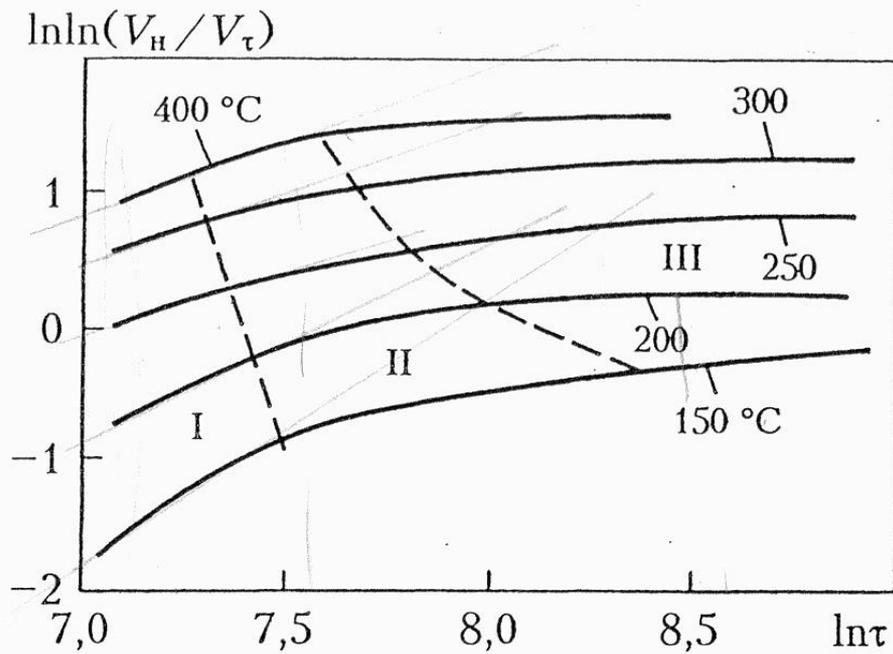


Рис. 4.5. Зависимости параметра $\ln \ln(V_H/V_T)$ от $\ln \tau$ при изотермическом спекании в среде водорода компактов из нанопорошка меди при разных температурах для стадий спекания I—III

Термоактивационные параметры процесса спекания нанопорошков меди в водороде и в вакууме

Стадия спекания	Водород			Вакуум		
	n	Q_1 , кДж/моль	K_0	n	Q_1 , кДж/моль	K_0
I	$1,2 \pm 0,20$	20 ± 5	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \pm 0,5$	55 ± 10	$1 \cdot 10^1$
II	$0,45 \pm 0,05$	47 ± 6	$4 \cdot 10^1$	$0,7 \pm 0,3$	150 ± 30	$4 \cdot 10^8$
III	$0,17 \pm 0,03$	117 ± 16	$3 \cdot 10^9$	$0,4 \pm 0,1$	240 ± 30	$7 \cdot 10^{15}$

флуктуационная теория спекания

ТАБЛИЦА 1 Экспериментальные данные усадки компактов меди и никеля		
Время, с	Материал	
	Медь	Никель
120	0.12	0.063
150	0.19	0.094
180	0.193	0.098

Вероятность флуктуационного плавления наночастицы объемом V при температуре компакта за единицу времени равна

$$W(T, V) = \exp\left(1 - \frac{T_M(V) + q(V)}{T}\right)$$

где T_M — температура плавления;

$$q(V) = \frac{2Q(V)}{3Zk}$$

где Q — количество теплоты, которое необходимо сообщить частице, находящейся при температуре плавления для того, чтобы она расплавилась, k — постоянная Больцмана, Z — число атомов, из которых состоит частица.

Пренебрегая вкладом диффузионных процессов, будем считать, что первоначально все частицы одного размера. Объединение происходит с частицей максимального объема.

Для частиц никеля и меди размером 70 нм параметр q равен

$$q(V) = \frac{2M_0\lambda}{3k}$$

где M_0 — масса атома вещества,

λ — удельная теплота плавления вещества.

Расчеты

выполнены при

$$T_M = 1715 \text{ К,}$$

$$M_0 = 97 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

$$\lambda = 303 \text{ кДж/кг.}$$

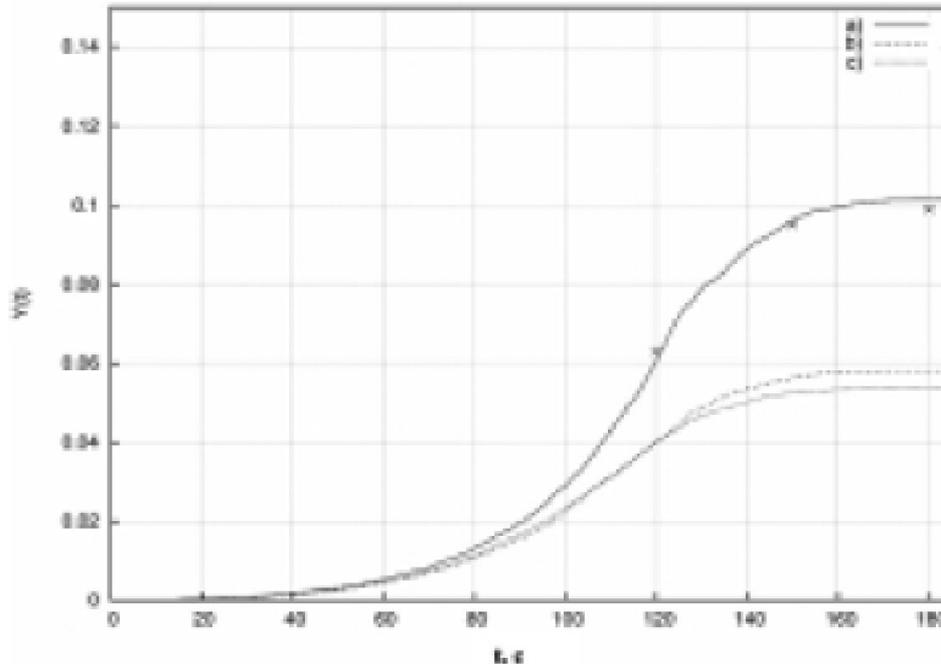


РИСУНОК 1 | Графики зависимости усадки компакта никеля размером 70 нм от времени (Объединение происходит: а) с одной соседней частицей; б) с двумя; в) с тремя).

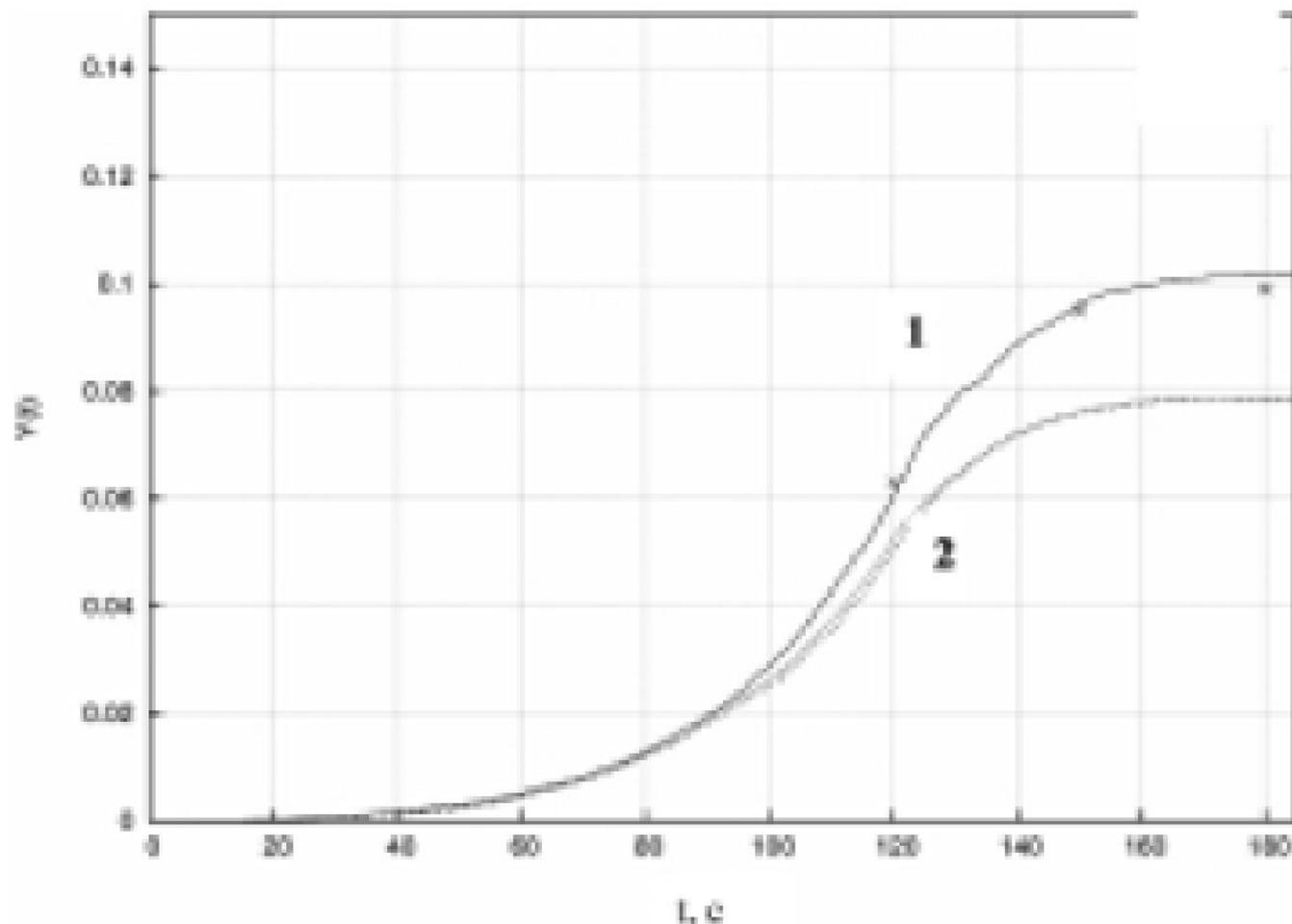
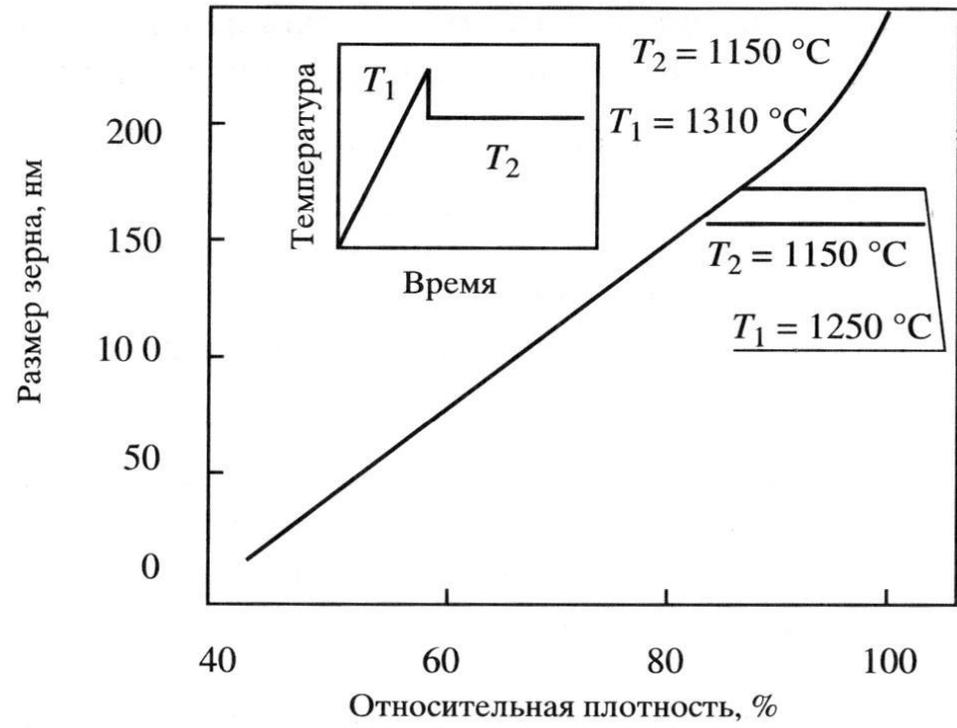


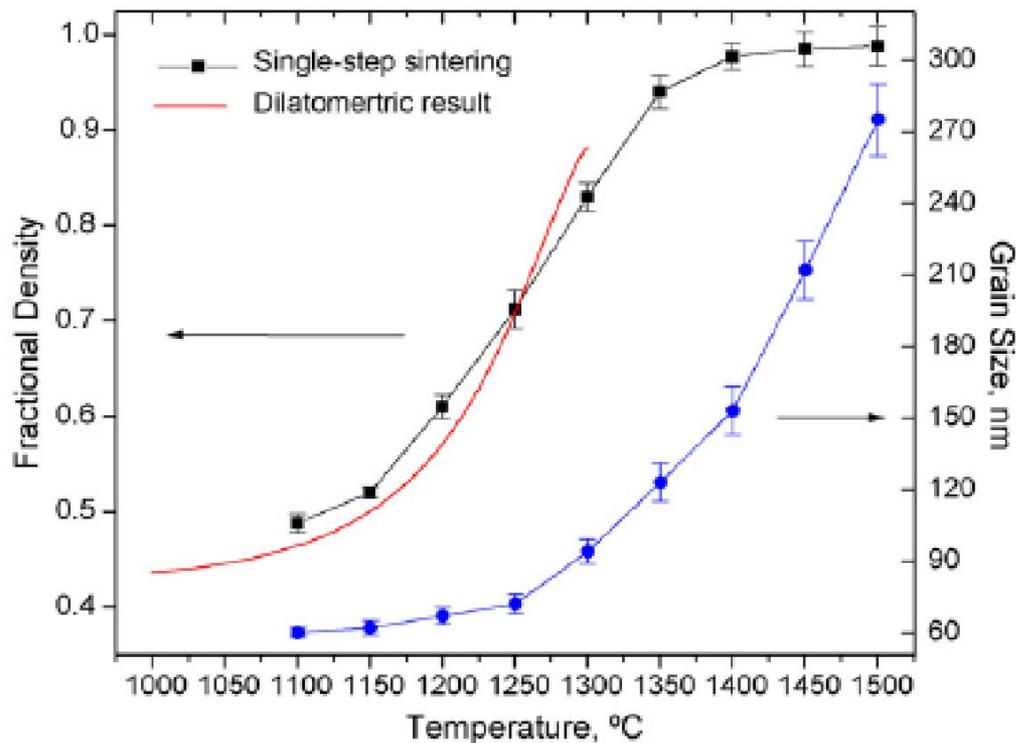
РИСУНОК 2 | Графики зависимости усадки компакта никеля размером 70 нм от времени. Объединение происходит по механизму: 1 — с максимальной по объему соседней частицей; 2 — случайно, вероятность объединения с соседней частицей пропорциональна ее объему.

Процессы роста зерен и уплотнения при спекании, являясь диффузионно-контролируемыми, идут параллельно, накладываясь друг на друга, и совместить высокую скорость уплотнения с предотвращением рекристаллизации нелегко.

Специальные **неизотермические** режимы нагрева. В этом случае удастся за счет конкуренции механизмов усадки и роста зерен оптимизировать процессы уплотнения, исключив в значительной степени рекристаллизационные явления.

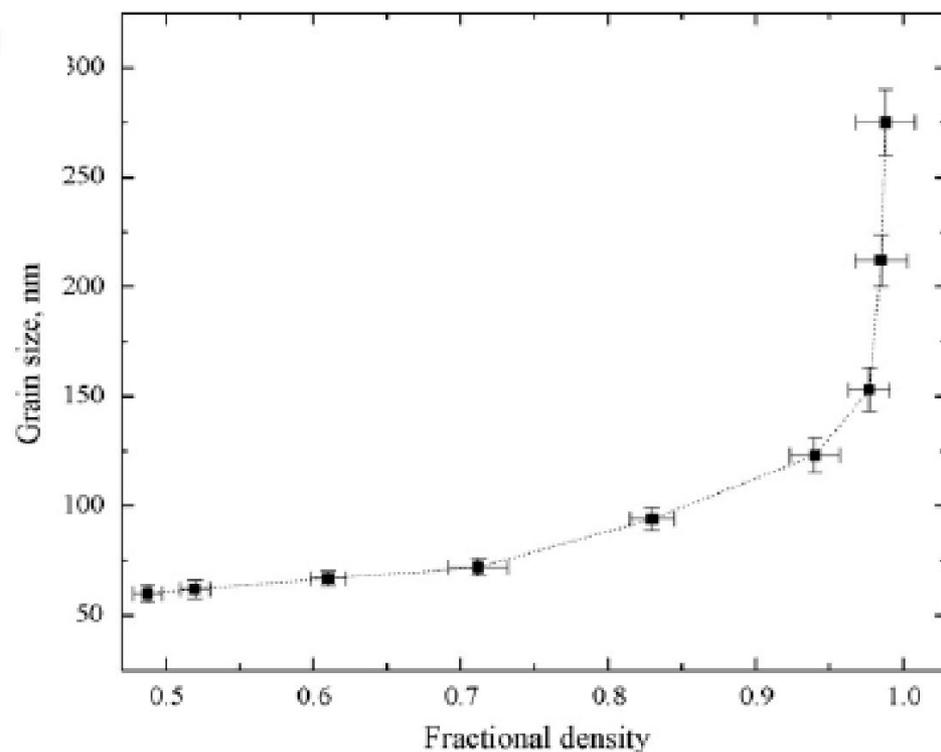


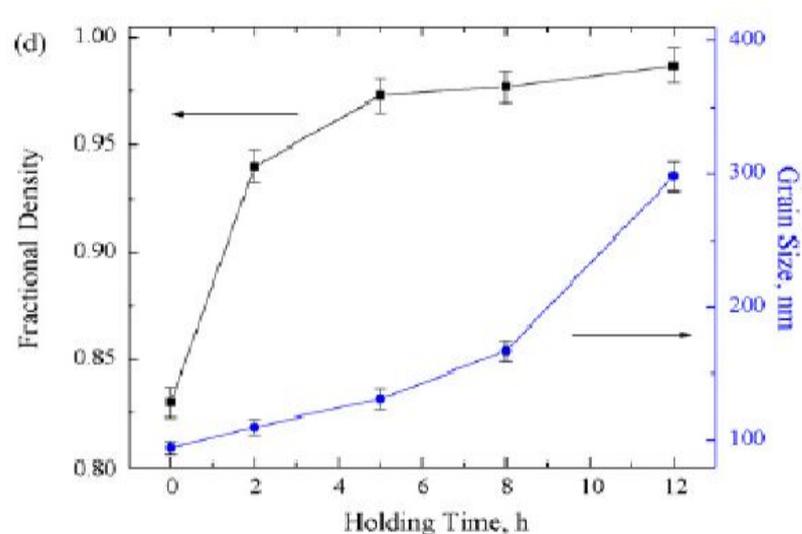
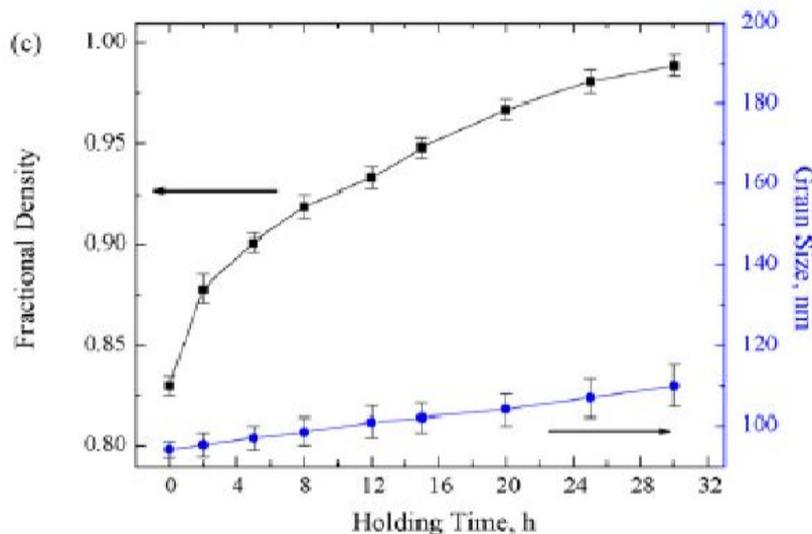
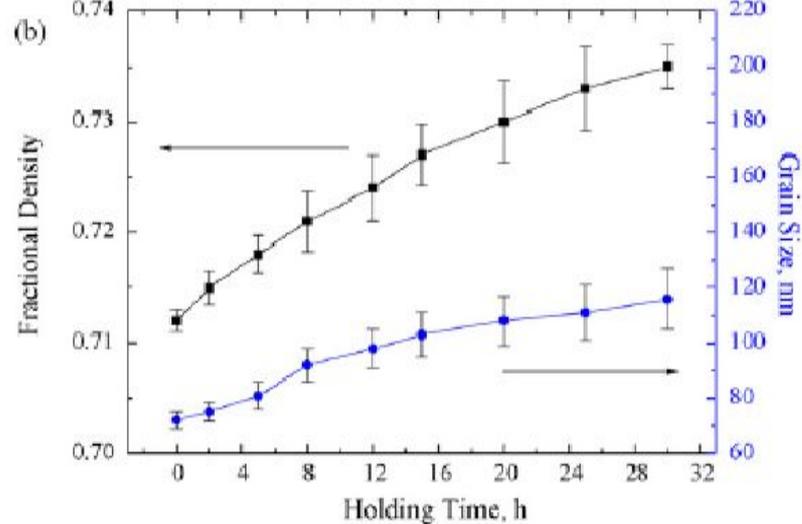
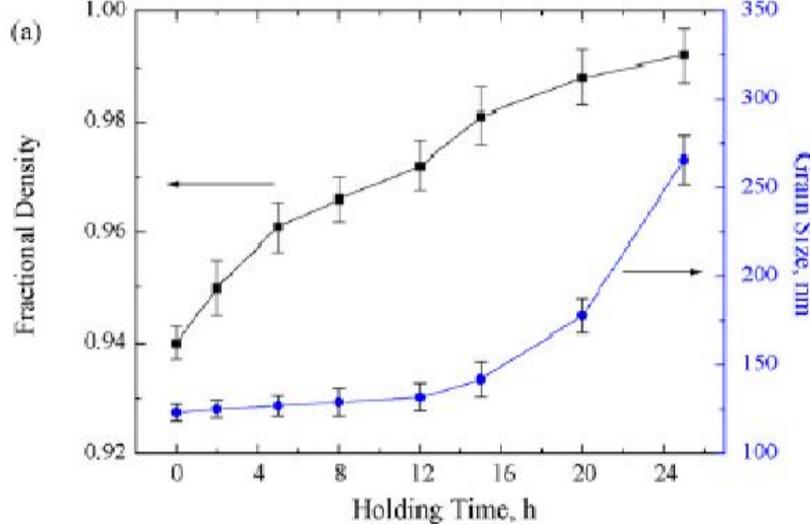
Контролируемое спекание оксида иттрия



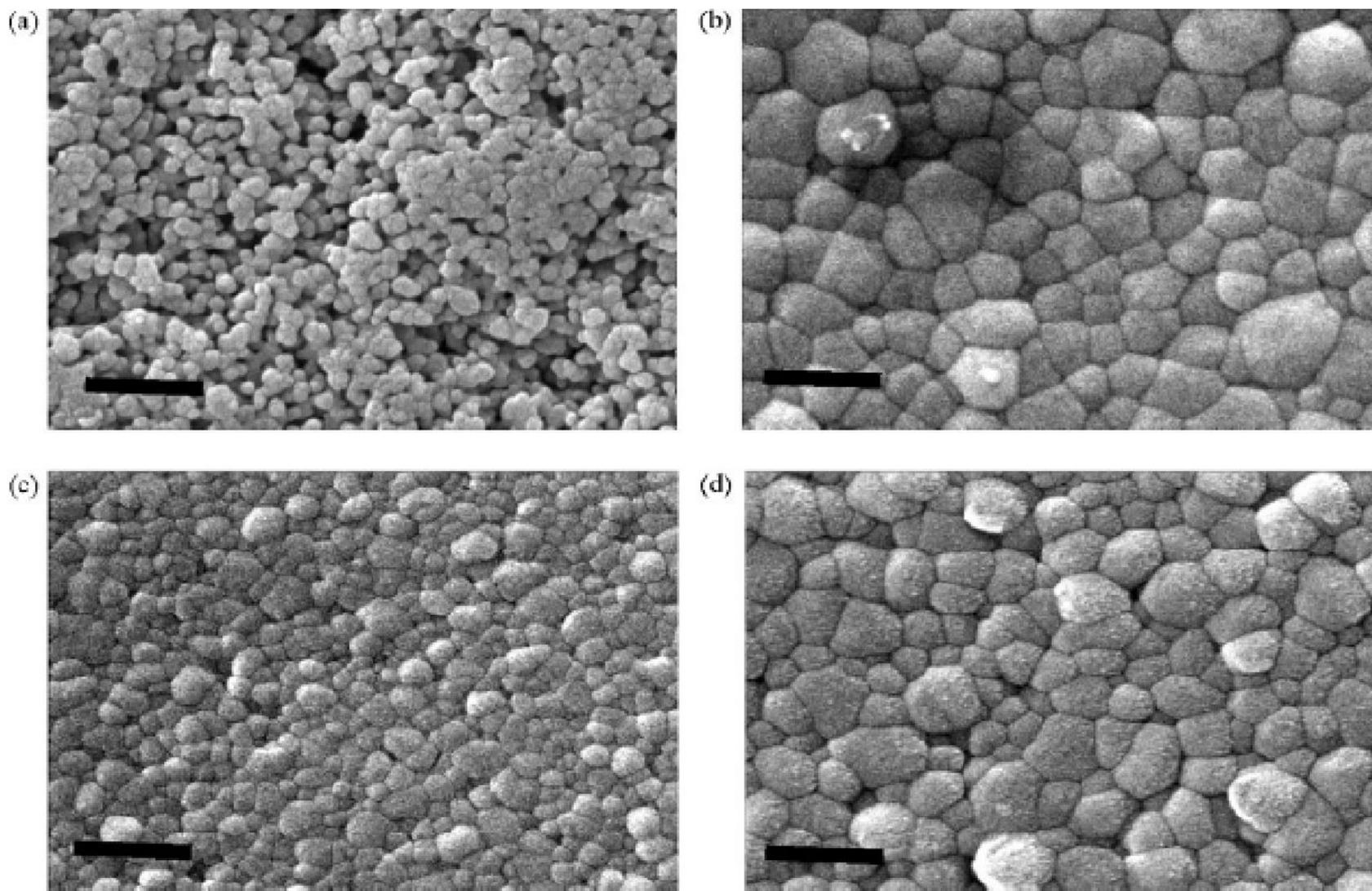
Средний размер зерна 3Y-TZP в зависимости от относительной плотности. Керамические прессовки были спечены при различных температурах (1100-1500 °C) согласно одноступенчатому циклу спекания.

Плотность и размер зерна нанокристаллического 3Y-TZP компакта после пошагового спекания при различных температурах с выдержкой в течение 1 мин. Скорость нагрева 5 °C/мин. Дилатометрические данные включены в график для сравнения.

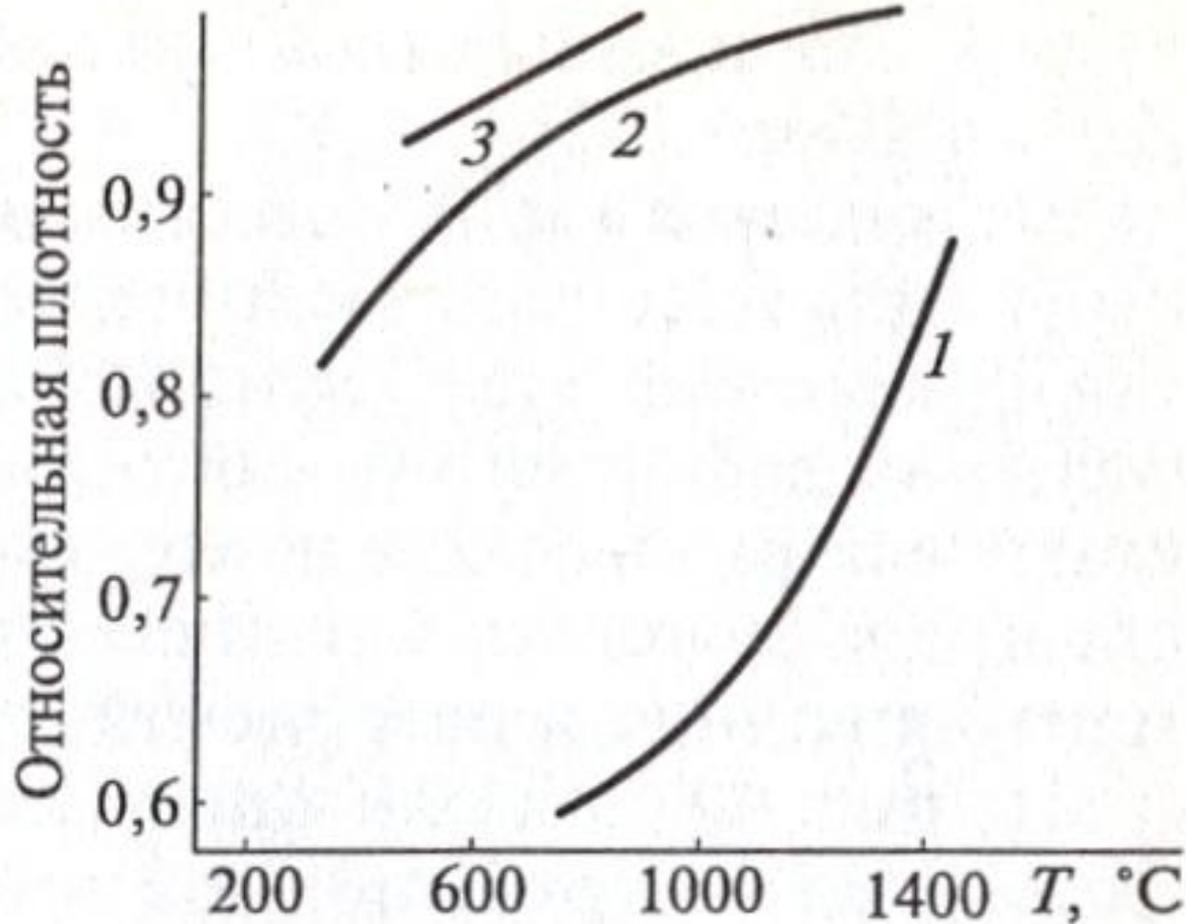




Влияние времени выдержки на плотность и размер зерна прессовок 3Y-TZP после двухступенчатого спекания, режим T1 (время выдержки 1 мин) -T2 (время выдержки 2-5-8-12-15-20-25-30 часов), °C: (a)1350-1150 ; (b) 1250-1150; (c) 1300-1150; (d) 1300-1250.



Структура прессовок 3Y-TZP, спеченных по
(a) SSS режиму при 1200 °C,
(b) SSS режиму при 1400 °C, (c) TSS3 режиму до 30 ч и
(d) TSS4 режиму до 12 ч. Масштаб отрезка - 500 нм.

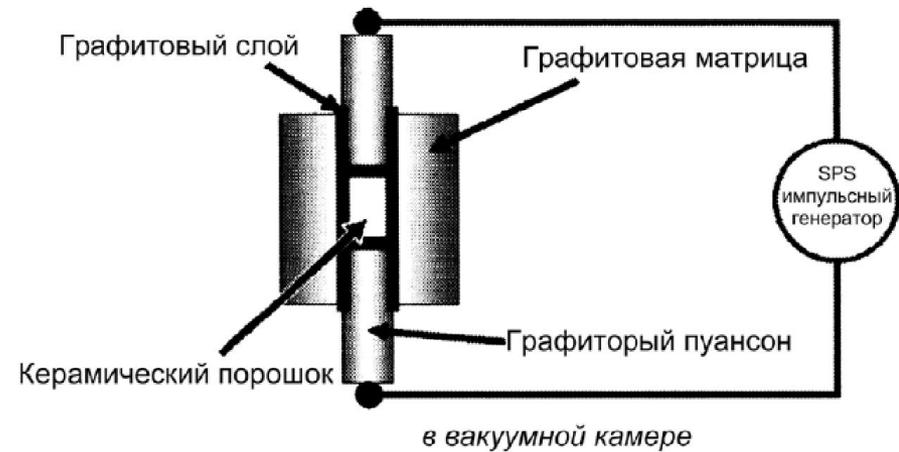
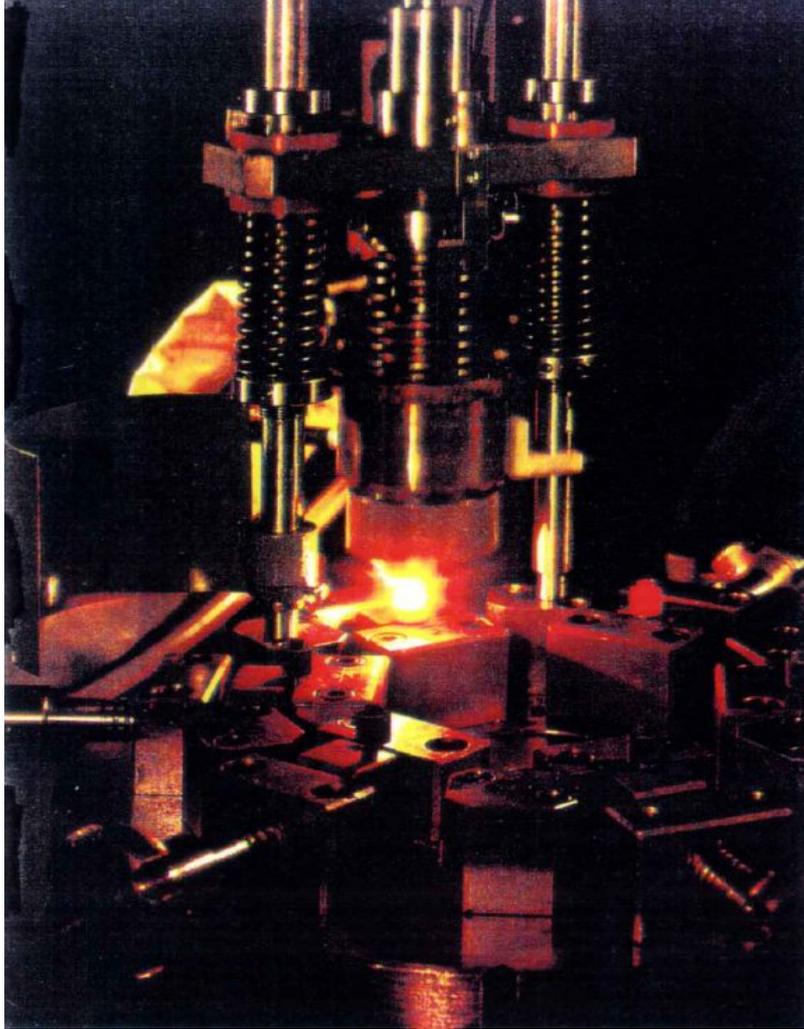


Зависимость от температуры относительной плотности нанопорошка TiN, полученного обычным спеканием (1), а также спеканием под давлением 4 (2), 7,7 (3) ГПа

Проведении спекания с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Нагрев осуществляется излучением миллиметрового диапазона. Объемное поглощение сверхвысокочастотной энергии обуславливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания.

Микроволновое спекание порошка TiO_2 со средним размером частиц 100 нм (исходная плотность компакта 75 %)

Скорость нагрева, град/мин	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Размер зерна, мкм
10	1050	93	2,8
100	975	98	1,9
300	975	99	0,5



Общая схема установки искрового
плазменного спекания

новый метод спекания порошков под давлением **искровое плазменное спекание (SPS)**, основанный на принципе искрового разряда: высокоэнергичный, низковольтный импульс генерирует плазменные разряды между частицами спекаемого материала, локально нагревая частицы порошка до температур от единиц до десятков тысяч градусов, что приводит к оптимальной термической и электролитической диффузии.

ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

В основе метода лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния.

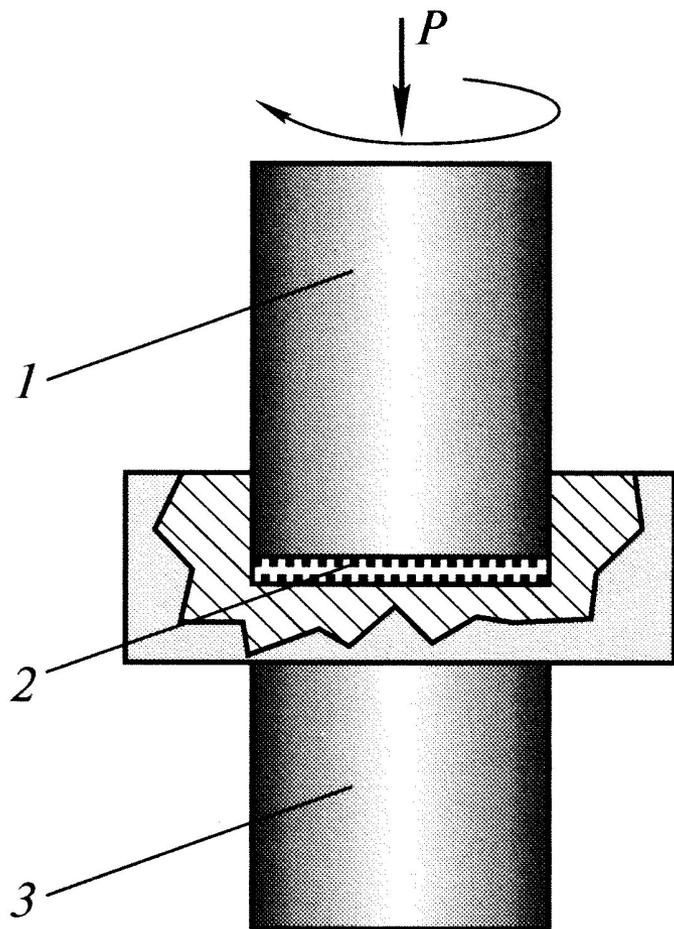
Для достижения больших деформаций материала используются различные **методы**:

- кручение под квазигидростатическим давлением,
- равноканальное угловое прессование,
- прокатка,
- всесторонняя ковка и др.

При разработке этих методов существует ряд требований:

- преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен,
- необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала,
- отсутствие механических повреждений и трещин несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала.

Деформация кручением под высоким давлением



Основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца.

Несмотря на большие степени деформации, деформируемый образец не разрушается.

Метод кручения под высоким давлением:

1 – верхний боек, 2 - образец, 3- нижний боек,

Если в процессе ИПД кручением не происходит истечения материала образца из полости, толщина диска остается постоянной, то истинная деформация кручением, ε , определяется как:

$$\varepsilon = \ln(\varphi r/l), \quad (1)$$

где r — расстояние от центра диска, φ — угол кручения в радианах, а l — толщина образца.

Для расчета степени сдвиговой деформации ε_s в некоторой точке, расположенной на расстоянии R от оси образца используют формулу

$$\varepsilon_s = 2\pi R(N/l) \quad (2)$$

Для сравнения с другими методами ИПД, истинная эквивалентная деформация ($\varepsilon_{\text{эк}}$) может быть рассчитана, используя соотношение:

$$\varepsilon_{\text{эк}} = \varepsilon_s / \sqrt{3}. \quad (3)$$

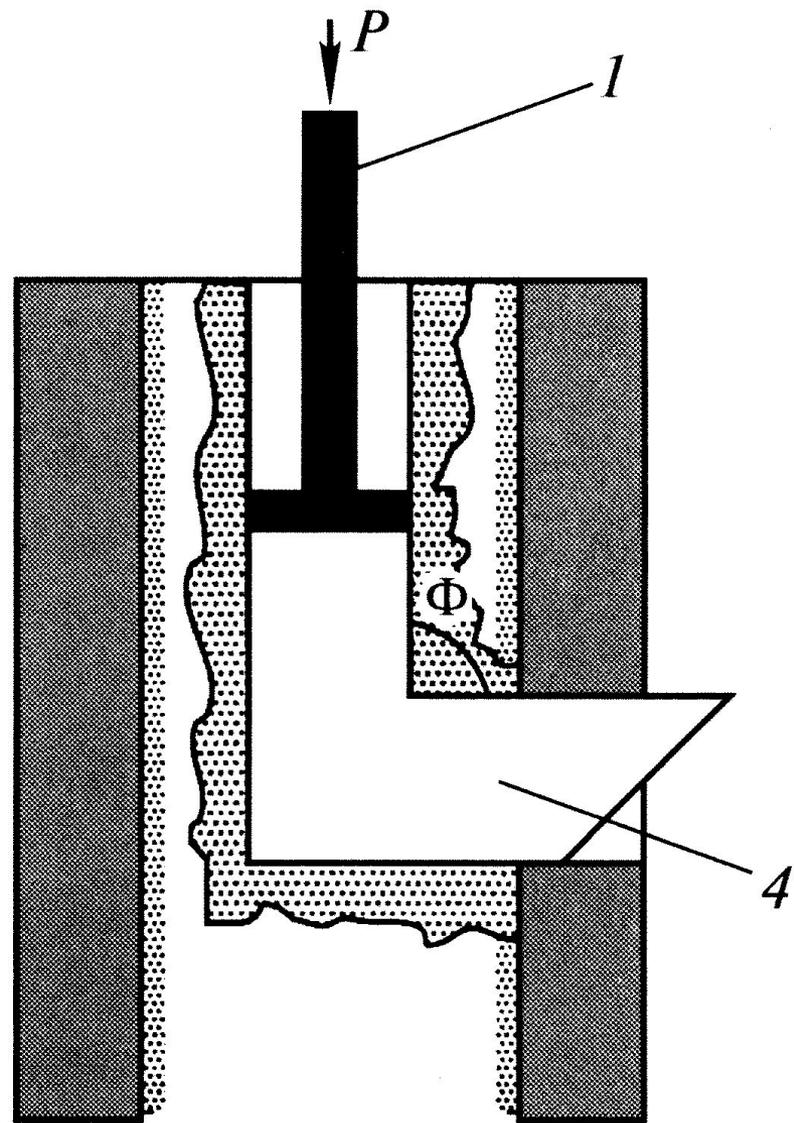
Степень деформации регулируется числом оборотов.

Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота, но для создания однородной наноструктуры требуется деформация в несколько оборотов.

Деформация РКУ-прессованием

Заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° .

Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону пересечения каналов. Т. к. размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, прессование может производиться многократно с целью достижения исключительно высоких степеней деформации.



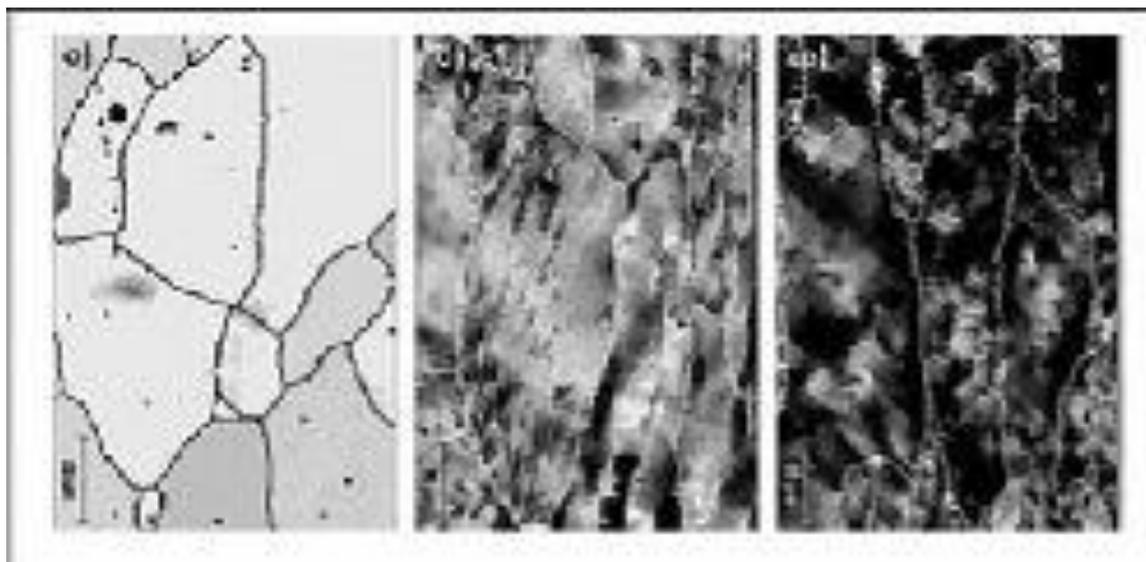
Метод равноканального углового прессования

1 - пуансон, 4 - заготовка

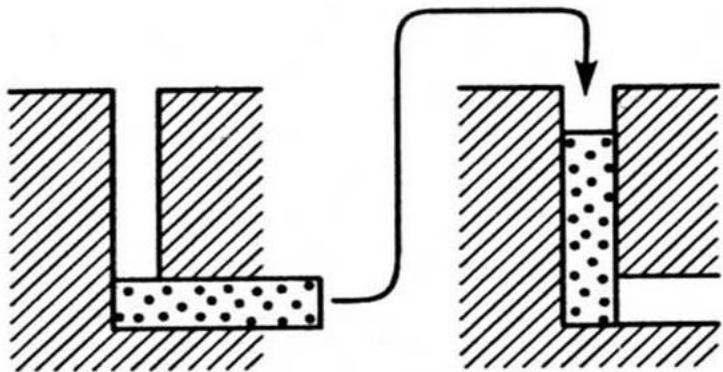
Эквивалентная деформация (ϵ), реализуемая в процессе РКУП, определяется соотношением, включающим угол сопряжения между двумя каналами, Φ , и углом, представляющим собой внешний радиус сопряжения, где пересекаются две части канала, Ψ . Это соотношение выглядит следующим образом:

$$\epsilon_{\text{эк}} = (N/\sqrt{3})[2\text{ctg}\{(\Phi/2)+(\Psi/2)\} + \Psi\text{cosec}\{(\Phi/2)+(\Psi/2)\}], \quad (4)$$

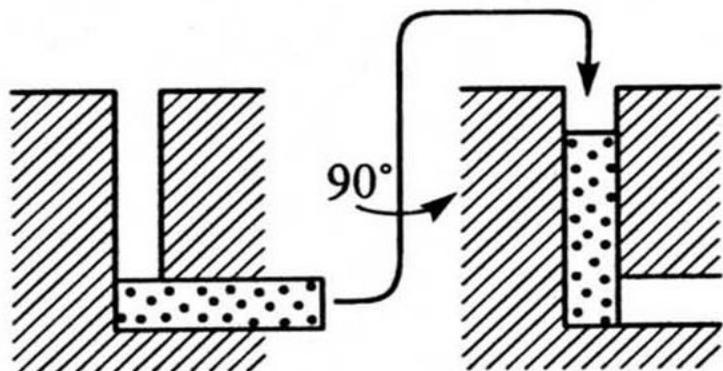
где N — это число циклов прессования.



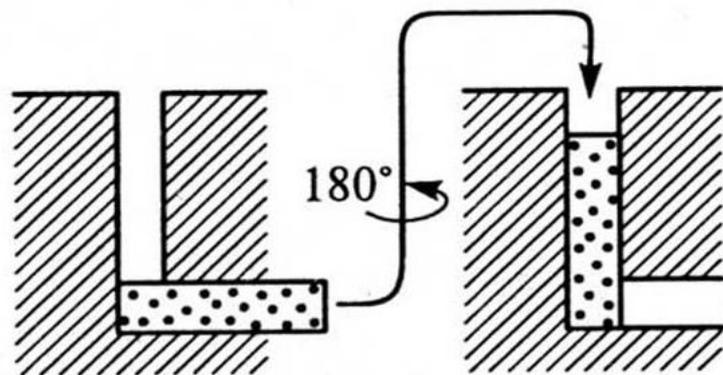
Изменение микроструктуры алюминиевого листа (а) при двукратном (б) и четырехкратном (в) повторении равноканальной угловой вытяжки



a



б

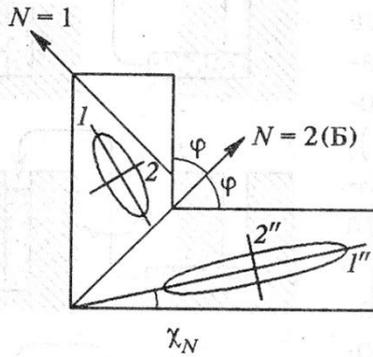
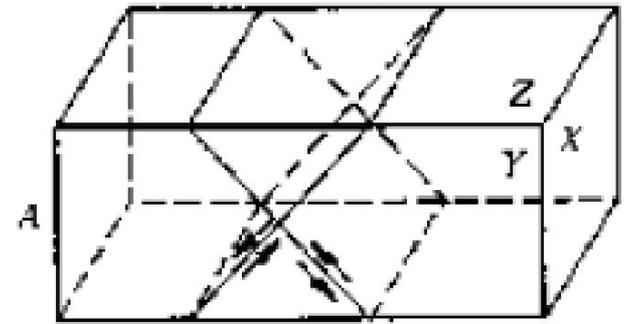
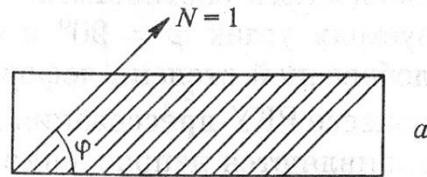
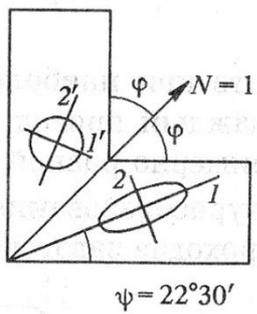


в

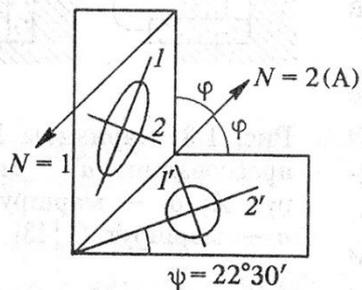
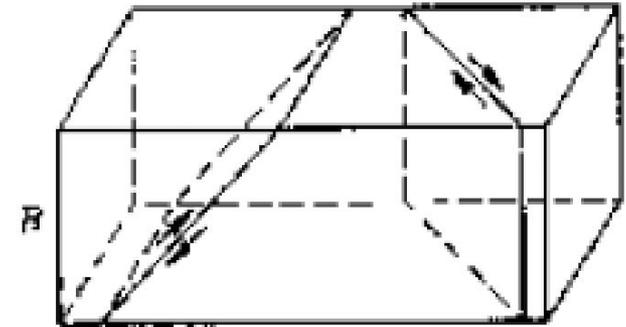
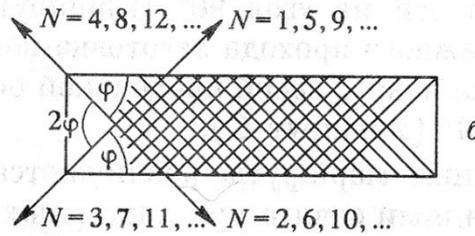
- маршрут *A* ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе;

- маршрут *B* после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 90° либо в разных направлениях (маршрут *BA*), либо в одном направлении (маршрут *BC*);

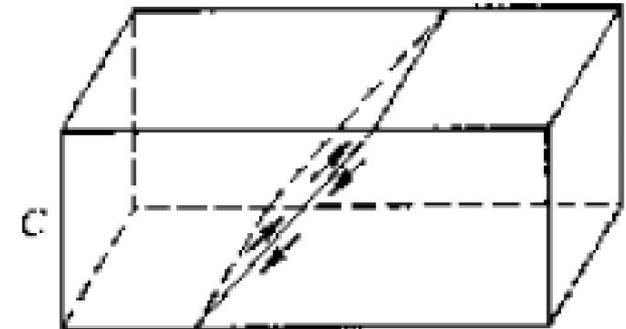
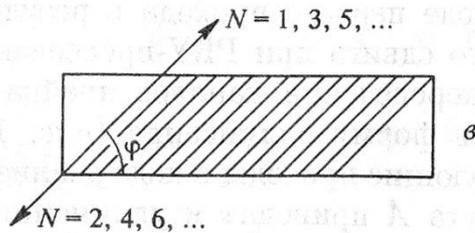
- маршрут *C* после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 180° .



Маршрут А

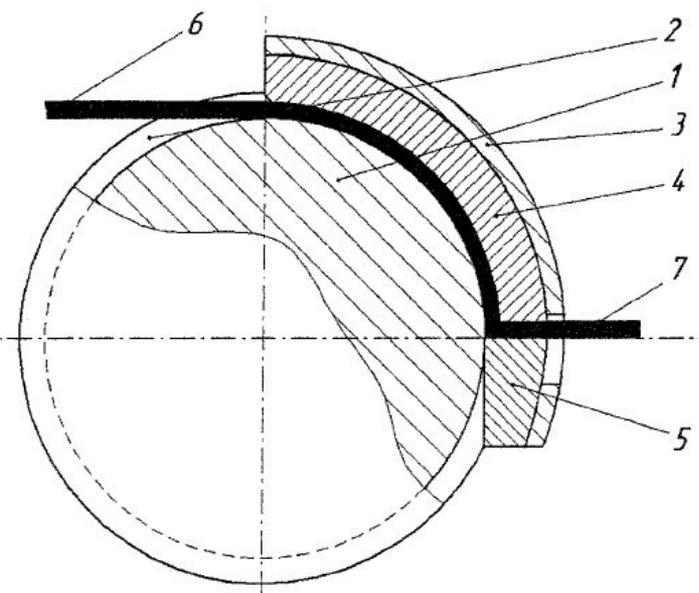


Маршрут С



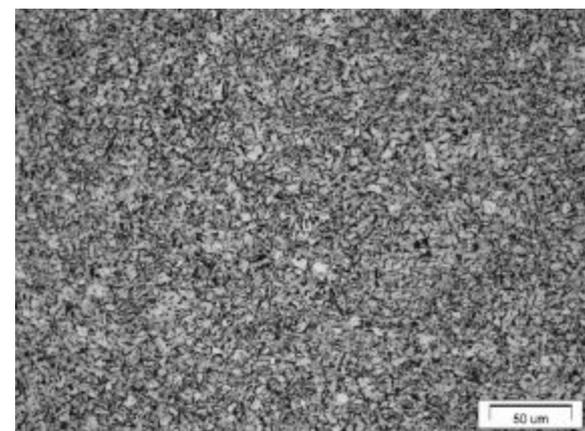
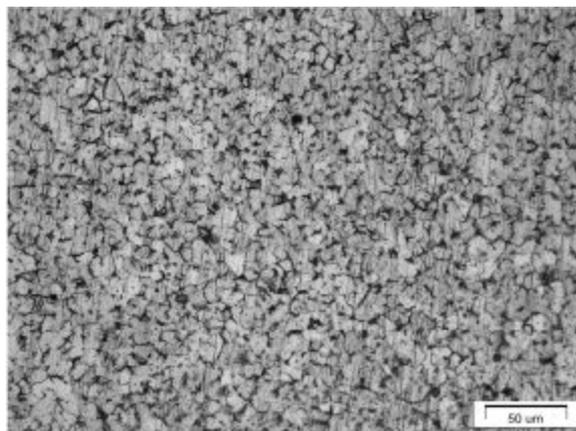
Режимы простого сдвига при РКУ-прессовании: а – одноцикловое деформирование; б – многоцикловое деформирование, маршрут А; в – маршрут С. Схемы плоскостей деформирования при различных маршрутах

НЕПРЕРЫВНОЕ РАВНОКАНАЛЬНОЕ УГЛОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ ПО СХЕМЕ CONFORM



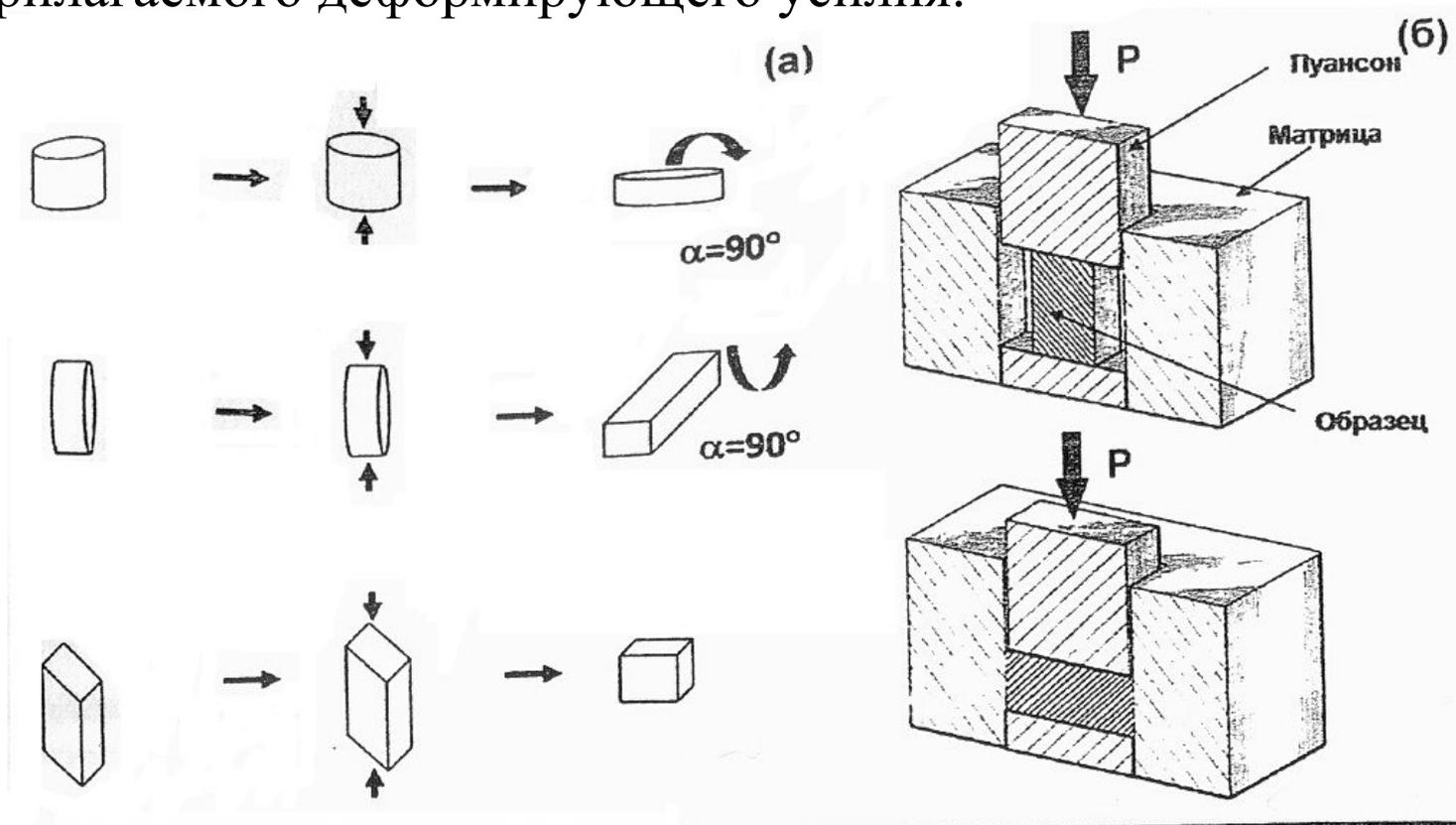
В основе способа - использование активных сил трения. Устройство состоит из движущегося контейнера (колеса) и неподвижного инструмента (башмака), который вместе с колесом создает закрытый калибр. Заготовка задается в зазор между башмаком и колесом, силами трения втягивается в зону перед матрицей, где подвергается интенсивному пластическому деформированию. По мере поворота колеса давление перед матрицей увеличивается и за счет этого заготовка прессуется через матрицу. Наибольшая деформация происходит в конце прессового канала перед

- 1 – рабочее колесо;
- 2 – П-образная канавка;
- 3 – башмак;
- 4 – кольцевая вставка;
- 5 – упор;
- 6 – заготовка; 7 - изделие



Всесторонняя ковка

Схема всесторонней ковки основана на использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия.

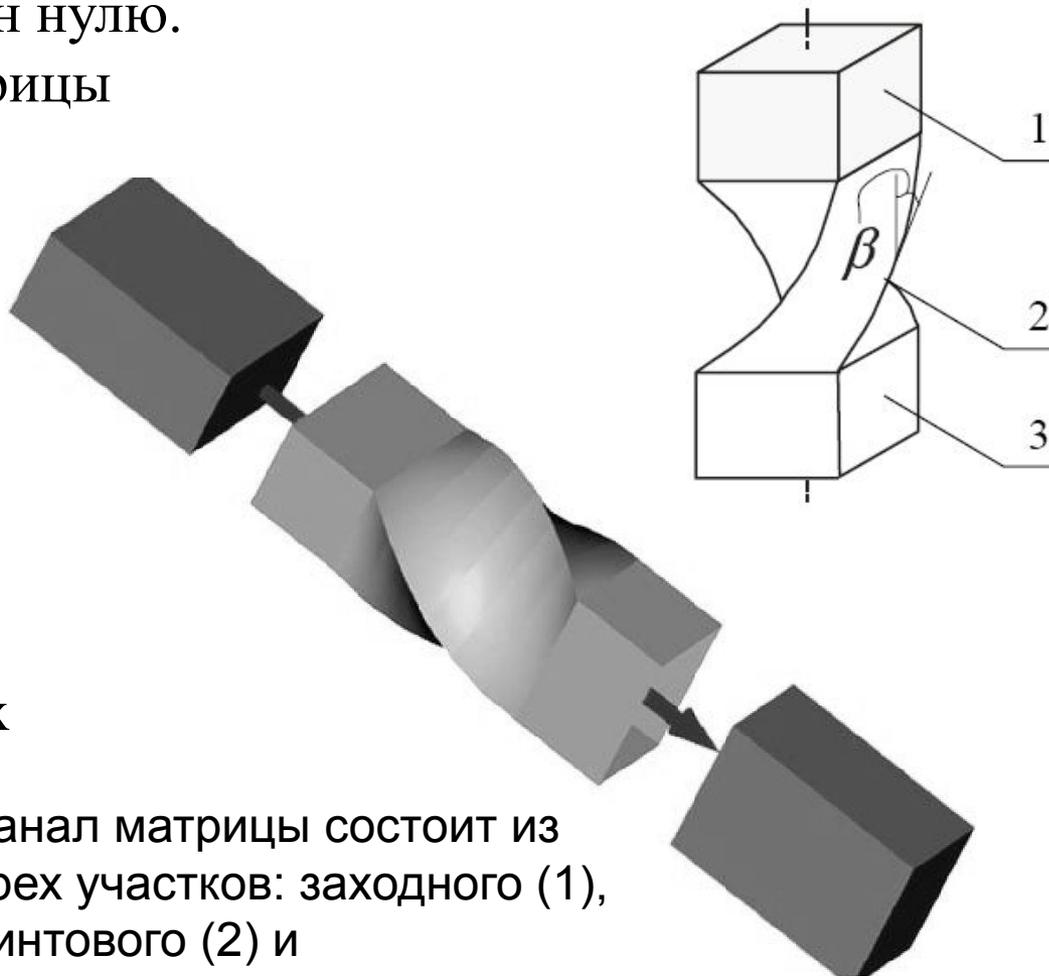


а – схема свободного всестороннего прессования со сменой оси деформации; б – схема всестороннего прессования со сменой оси деформации с использованием пресс-формы

Винтовая экструзия

Суть метода - призматическую заготовку продавливают через матрицу с винтовым каналом. Угол β наклона винтовой линии к направлению оси экструзии изменяется по высоте матрицы, причем на ее начальном и конечном участках он равен нулю.

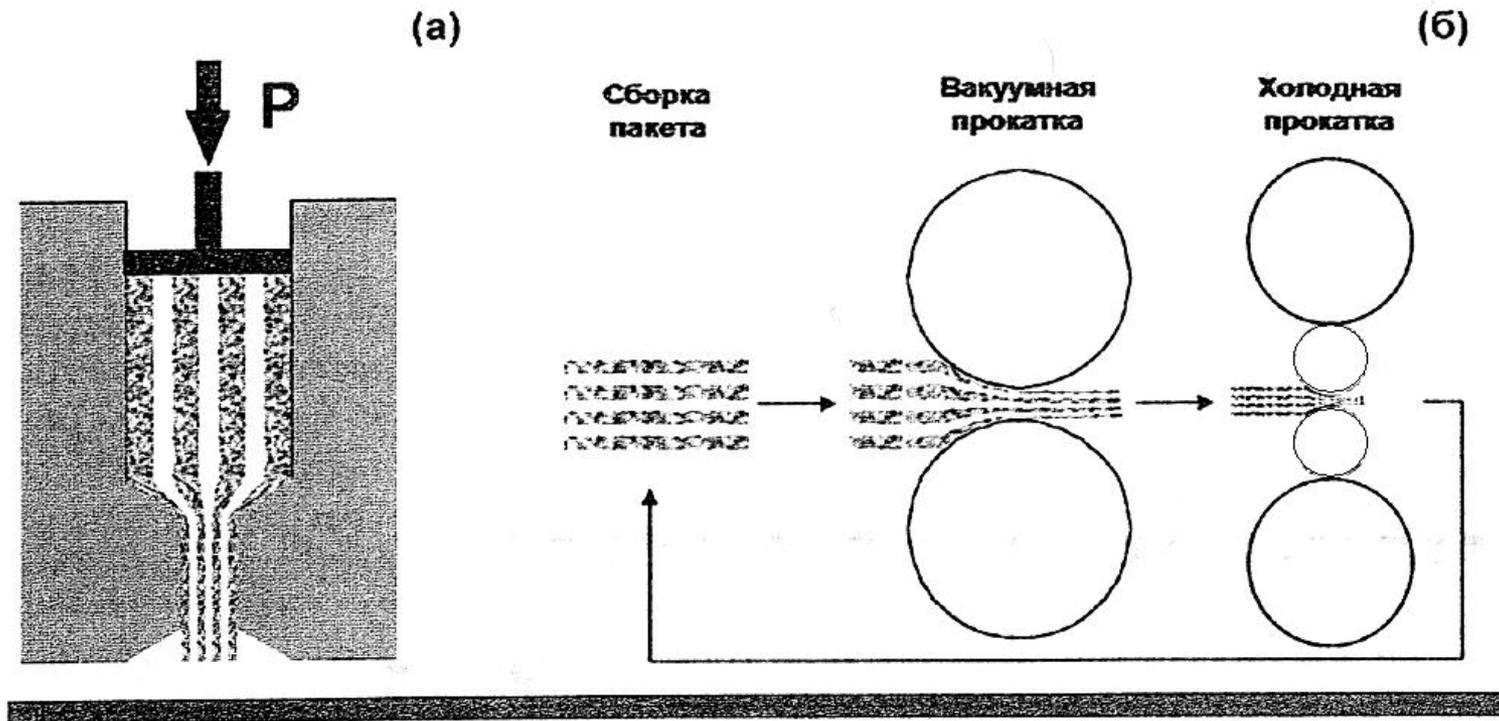
Особенности геометрии матрицы приводят к тому, что при выдавливании через нее сохраняется идентичность начальной и конечной форм и размеров обрабатываемой заготовки, что позволяет осуществлять многократную экструзию с целью накопления больших степеней пластической деформации.



Канал матрицы состоит из трех участков: заходного (1), винтового (2) и калибрующего (3).

Пакетная гидроэкструзия и многократная сварка прокаткой

Принцип реализации этих методов состоит в первоначальной сборке пакетов из определенного числа пластин и вакуумной прокатке (экструзии) при высокой температуре и последующей холодной прокатке или экструзии для накопления больших пластических деформаций при утонении до толщины, равной толщине одной исходной пластины, составляющей композит.



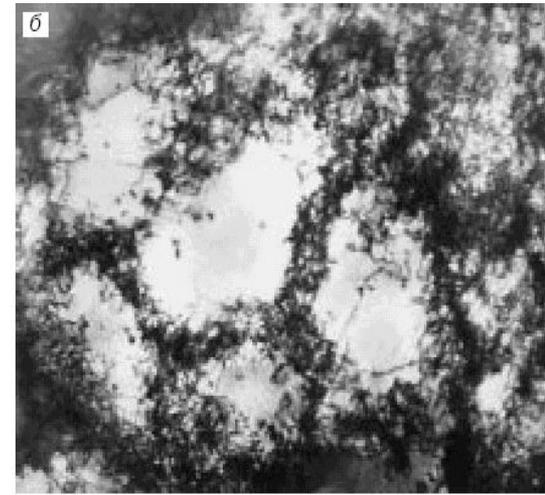
Схемы а – пакетной гидроэкструзии, б – многократной сварки прокаткой

Стадии формирования наноструктур при ИПД:

Первая стадия соответствует небольшим степеням деформации. Для нее характерно возникновение ячеистой структуры с углом разориентировки между ячейками $2...3^\circ$. Увеличение степени деформации приводит к образованию клубков и сплетений дислокаций, постепенно заполняющих весь объем исходных зерен.

Вторая стадия соответствует 1-3 оборотам при ИПД кручением, 4-8 проходам при РКУ-прессовании. При этом наблюдается формирование переходной структуры с признаками как ячеистой, так и наноструктуры с большими разориентировками.

Третья стадия характеризуется формированием однородной структуры. При этом структура зерен испытывает сильные упругие искажения, что вызвано далекодействующими напряжениями, создаваемыми границами зерен.



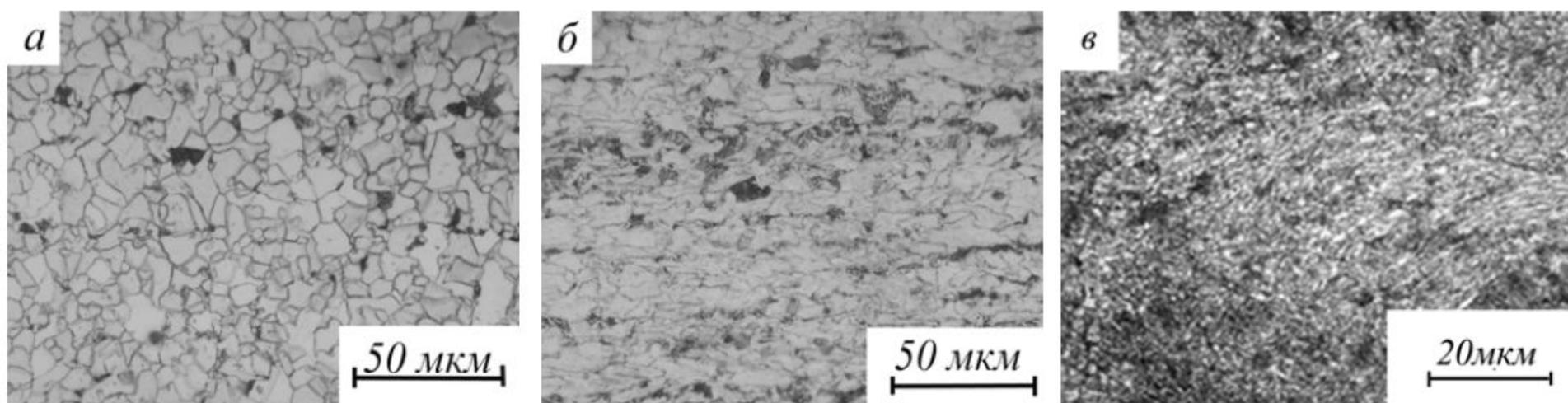
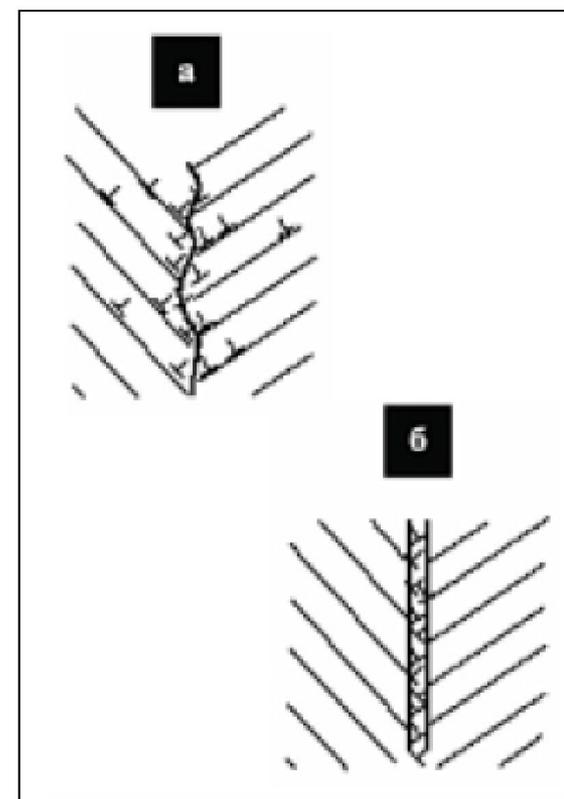


Рис.1 Структура стали 10Г2ФТ до ИПД (а), после РКУП (б), после КГД (в) (оптическая металлография шлифов после травления)

Вид границ зерен в титане:

а – дислокационная структура в приграничной области после ИПД; б – дислокационная структура после ИПД и низкотемпературного отжига, ведущего к образованию неравновесных границ зерен



ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

Отличительные признаки стекла:

- 1.Аморфность – отсутствие в структуре дальнего порядка;
- 2.Способ получения – из расплава путем его переохлаждения;
- 3.Механические свойства, характерные для твердых тел, обусловленные высокими значениями вязкости;
- 4.Обратимость процесса перехода расплав-стекло.

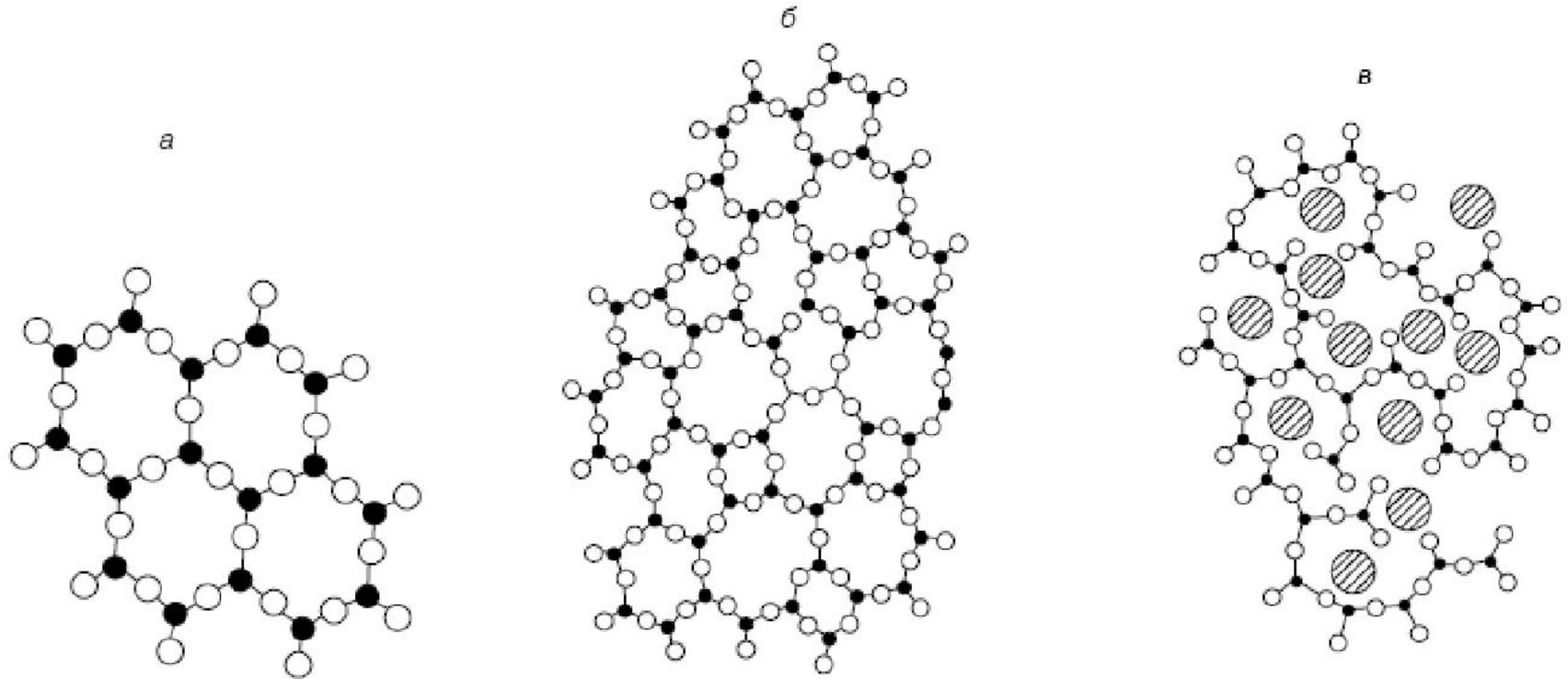


Рис. 1. Схематическое изображение на плоскости строения кварца (а), кварцевого стекла (б), натриевосиликатного стекла (в).

● – Атом кремния, ○ – атом кислорода, ⊘ – атом натрия.

Классификация стекол

Элементарные стекла. Это материалы, образованные одним элементом, таким, как Si, Ge, B, P, Se.

Оксидные стекла. Их основа оксиды SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и др.

Халькогенидные стекла. Образованы сульфидами, селенидами и теллуридами элементов, например GeS_2 , P_4Se_4 , As_2Te .

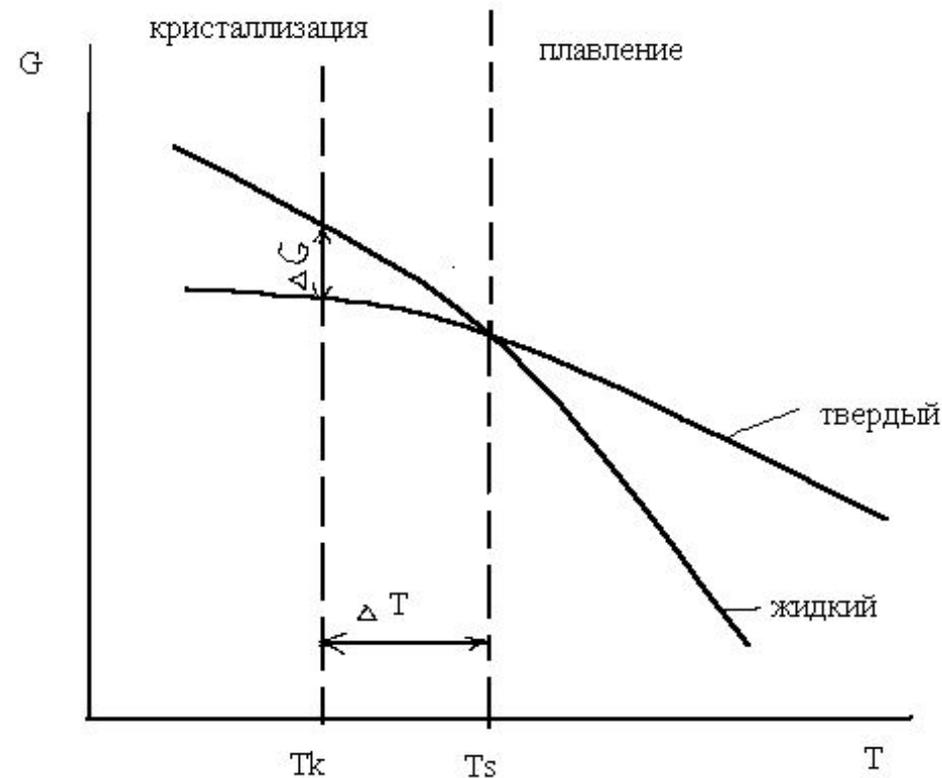
Металлические стекла. Различают металлические стекла типа металл-металл ($\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$) и типа металл-металлоид ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$).

Полимерные стекла. Образуются полимерами с нерегулярными последовательностями мономеров, а также разветвленными полимерами.

Способность расплава в процессе охлаждения переходить в кристаллическое и аморфное состояние зависит главным образом от химической природы вещества и условий охлаждения, а также присутствия в жидкости добавок, способствующих ее кристаллизации.

Переход вещества из жидкого или парообразного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется **первичной кристаллизацией**. Образование новых кристаллов в твердом кристаллическом веществе называется **вторичной кристаллизацией**.

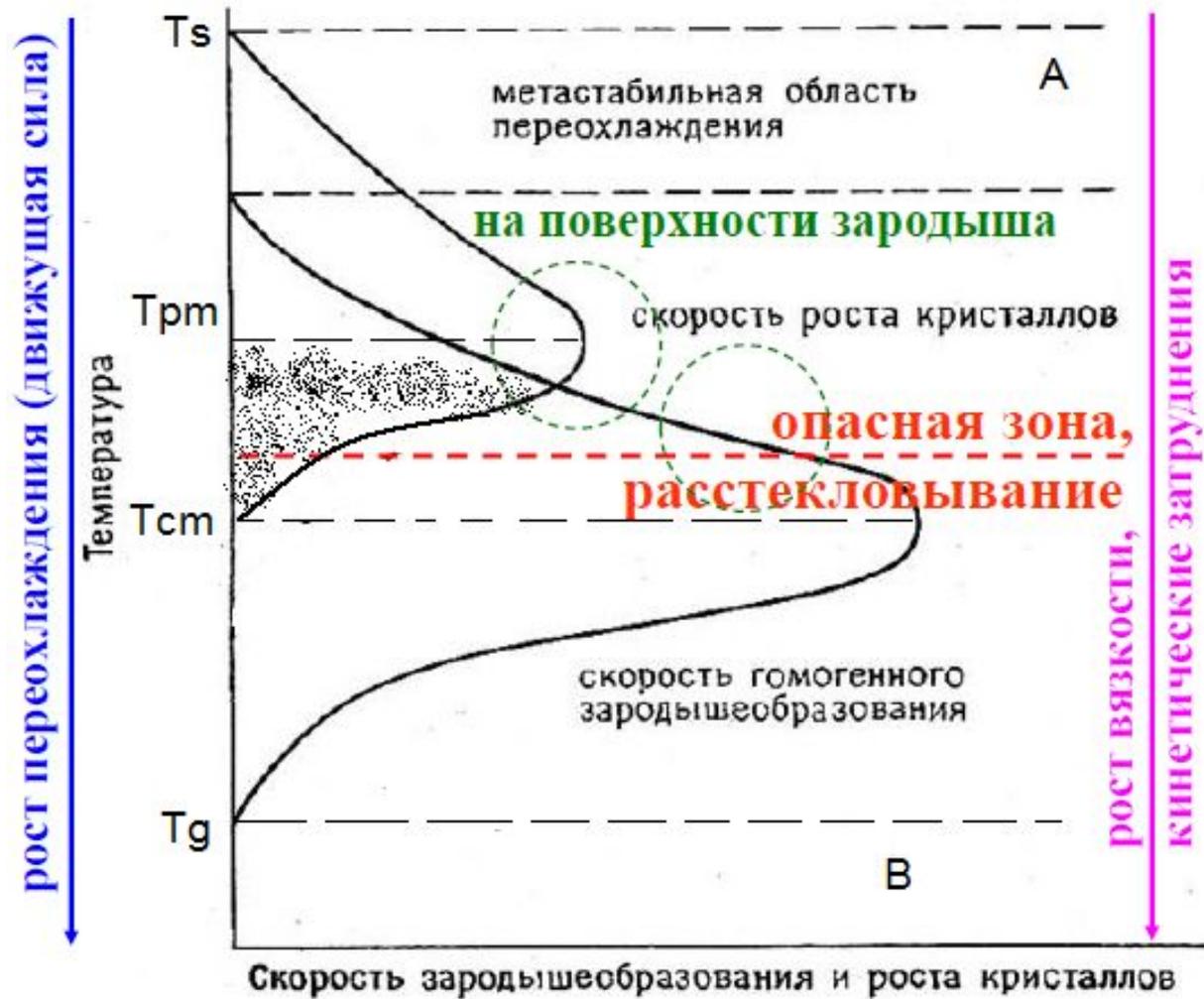
Кристаллы могут зарождаться самопроизвольно (*гомогенная кристаллизация*) или расти на имеющихся готовых центрах кристаллизации (*гетерогенная кристаллизация*).



Разность ΔT между температурой T_s и температурой T_k , при которой протекает кристаллизация, называется *степенью переохлаждения*: $\Delta T = T_s - T_k$.

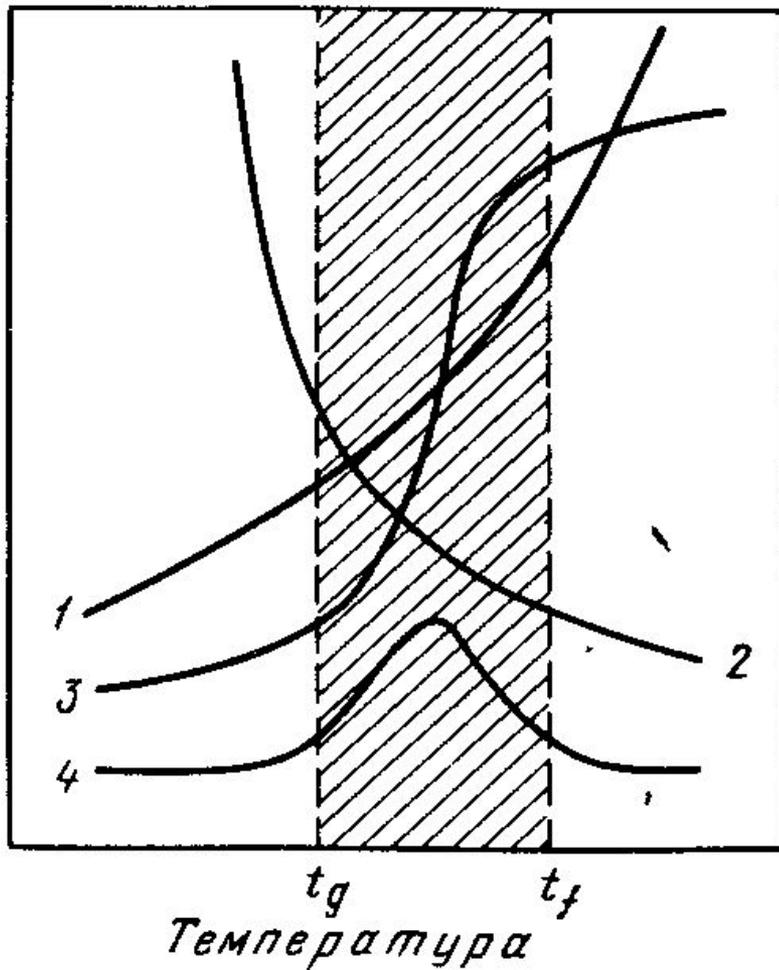
Изменение энергии Гиббса вещества в жидком и твердом состояниях в зависимости от температуры

Зависимость скорости гомогенной кристаллизации и роста кристаллов от степени переохлаждения



Процесс перехода расплава в твердую стекловидную форму называют стеклованием, а температуру перехода стекла в хрупкое состояние – температурой стеклования T_g .

свойства стекла



Зависимость от температуры внутренней энергии (1); вязкости, электросопротивления (2); ТКЛР (3); теплопроводности (4)

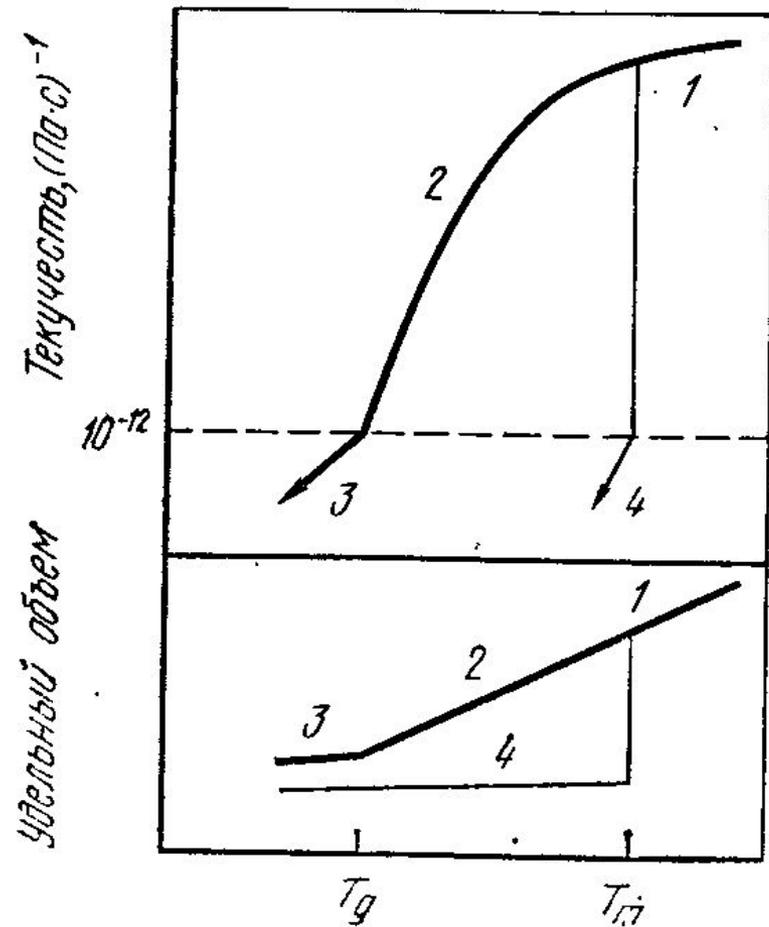


Рис. 2.12. Схема процессов охлаждения жидкости:

1 — жидкость (стабильное состояние); 2 — переохлажденная жидкость (метастабильное состояние); 3 — стекло (аморфное состояние); 4 — кристалл.

Если температурный интервал между T_s и T_g невелик, то такое вещество легко аморфизуется.

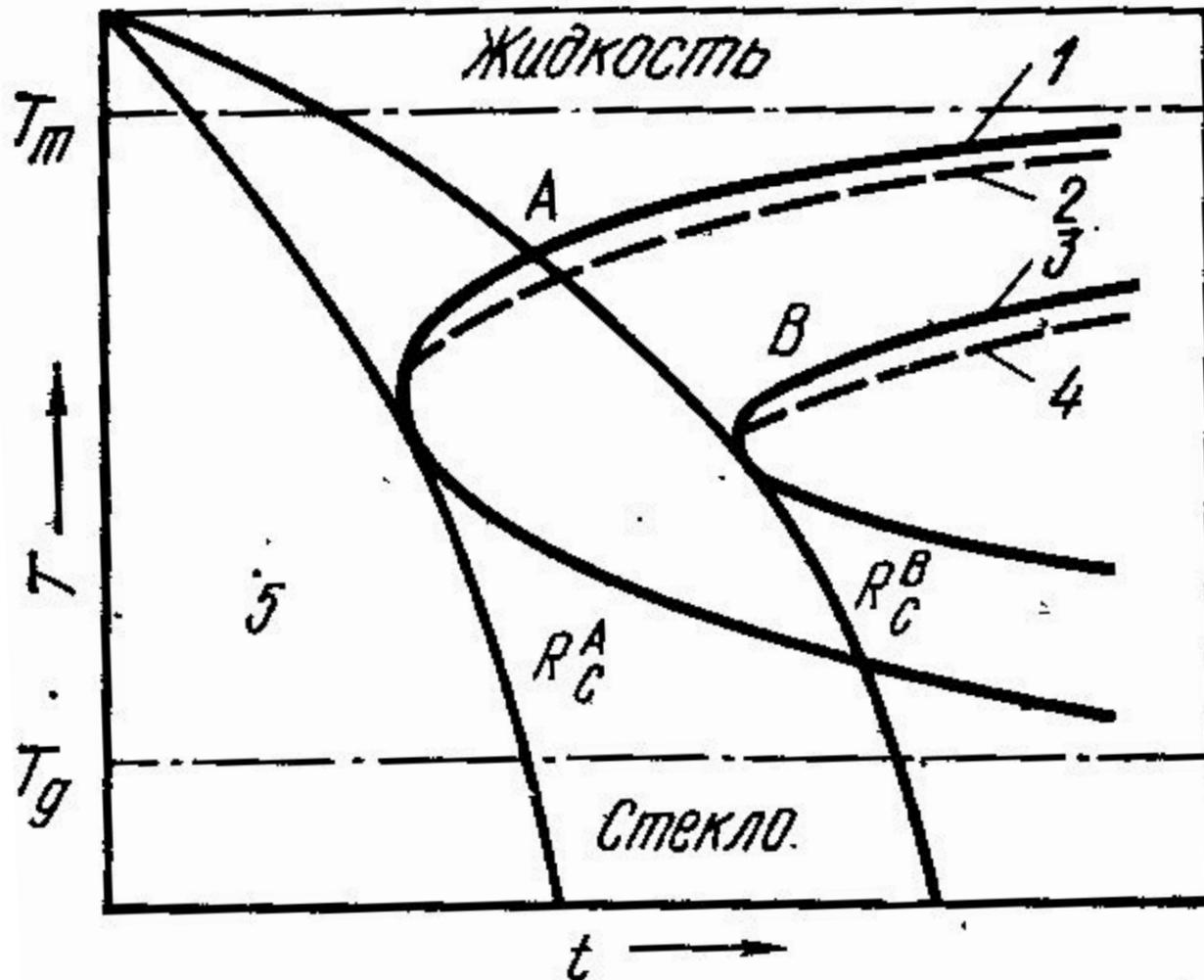
Для легко аморфизующихся веществ характерна сильная зависимость вязкости от температуры, а в случае металлов эта зависимость чрезвычайно слабая.

Такое различие прямо связано с диффузионной подвижностью атомов или молекул данного вещества. Вязкость η и коэффициент диффузии D связаны между собой соотношением

$$\eta = 3 \pi a D / kT,$$

где a – диаметр диффундирующих атомов; k - постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Коэффициент диффузии, выражающий подвижность атомов различен для разных веществ. У металлов связь между атомами слабая, то коэффициент диффузии большой, и наоборот, у тех веществ, для которых характерна сильная связь между атомами, коэффициент диффузии мал.



Кристаллизация жидкости:

- 1, 3 – ТТТ-диаграммы начала кристаллизации;
 2, 4 – ССТ – диаграммы; 5 – переохлажденная жидкость

Время структурной релаксации τ , необходимое для того, чтобы атомы сплава образовали новую конфигурацию, заняв позиции, близкие к равновесным, рассчитывается из соотношения

$$\tau = \eta/\mu,$$

где η – вязкость, μ – модуль сдвига.

Для металла $\mu \sim 10^{10}$ Па, $\eta \sim 10^{-1}$ Па с.

Если принять, что скорость охлаждения равна 10^6 К/с, то время структурной релаксации составит приблизительно 10^{-5} с.

При низкой скорости охлаждения 1 К/с время структурной релаксации 1 с. При этом температуры стеклования отличаются.

И разным скоростям охлаждения отвечают разные состояния переохлажденной жидкости, и разные состояния стекла.

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аморфная структура получена у более чем 20 чистых металлов и полупроводниковых материалов и более 110 сплавов.

Аморфные сплавы делят на два типа:

металл-металлоид: сплавы переходных и благородных металлов (Fe, Co Ni, Re, Ti и др.) с металлоидами (B, C, P, Si), атомное содержание которых составляет 15-25 %.

Состав аморфного сплава должен отвечать формуле $M_{80}X_{20}$, где M – один или несколько переходных металлов; X – элементы, добавляемые для образования и стабилизации аморфной структуры.

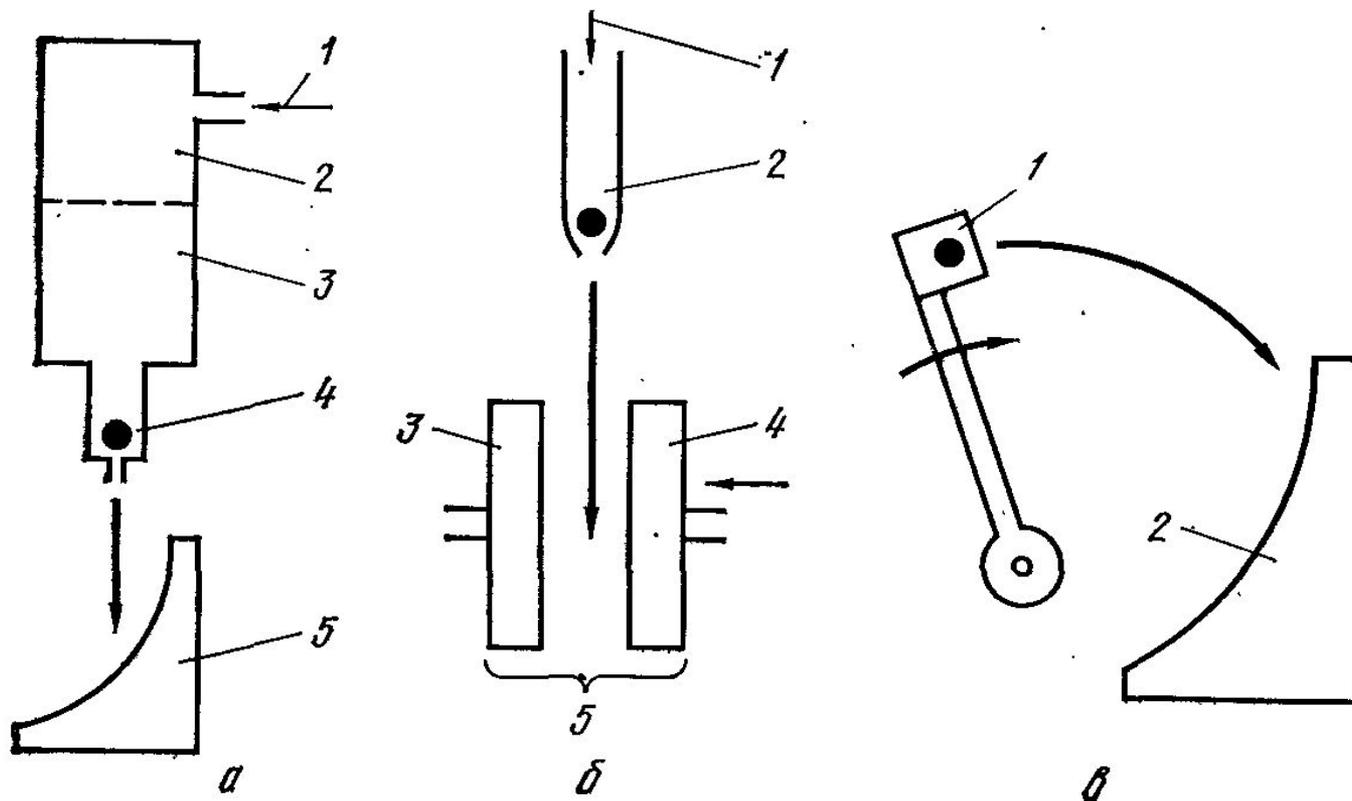
металл-металл: сплавы переходных, благородных (и Cu) металлов друг с другом (Nb-Ni, Zr-Pd);

сплавы простых металлов друг с другом (Mg-Zn, Mg-Cu); сплавы простых металлов с переходными (Ti-Be, Zr-Be);

сплавы простых металлов с редкоземельными (La-Al);

сплавы переходных металлов с редкоземельными (Gd-Co, Tb-Co).

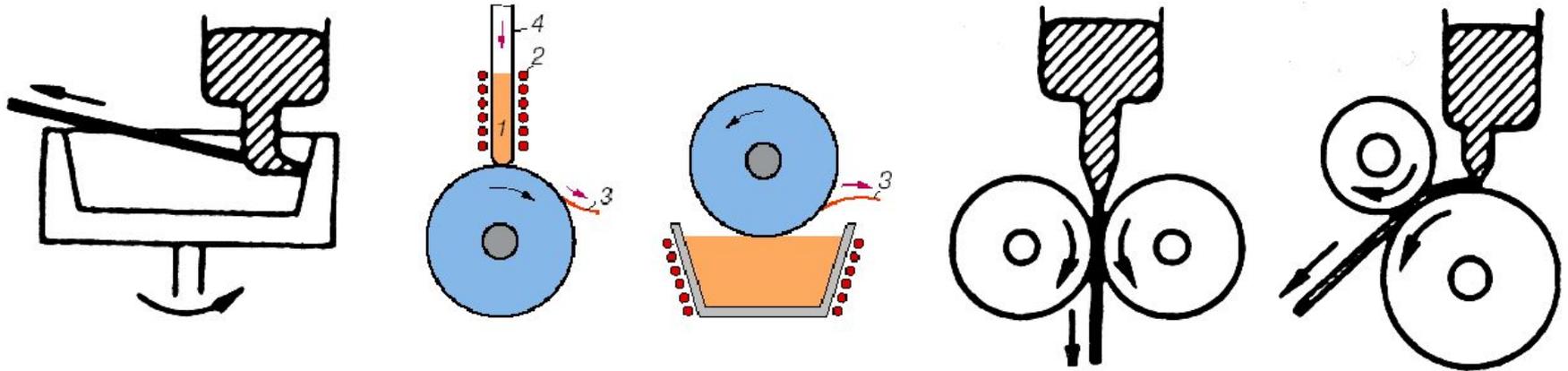
Методы закалки из жидкого состояния



Методы получения тонких пластин

- а* — метод выстреливания; 1 — газ под давлением; 3 — камера низкого давления; 4 — капля расплава; 5 — холодильник;
- б* — метод молота и наковальни; 1 — газ под давлением; 2 — капля расплава; 3 и 4 — плиты (молот и наковальня); 5 — холодильник;
- в* — метод экстракции расплава (вращающейся катапульты); 1 — капля расплава; 2 — холодильник

Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава:



- а) центробежная закалка, б) закалка на диске (нанесение расплава на диск и извлечение расплава диском); в) прокатка расплава; г) планетарная закалка

Общее: 1) плавление металла при электрическом или индукционном нагреве, 2) выдавливание расплава из сопла под действием нейтрального газа и затвердевание его при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника).

Различие: в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны.

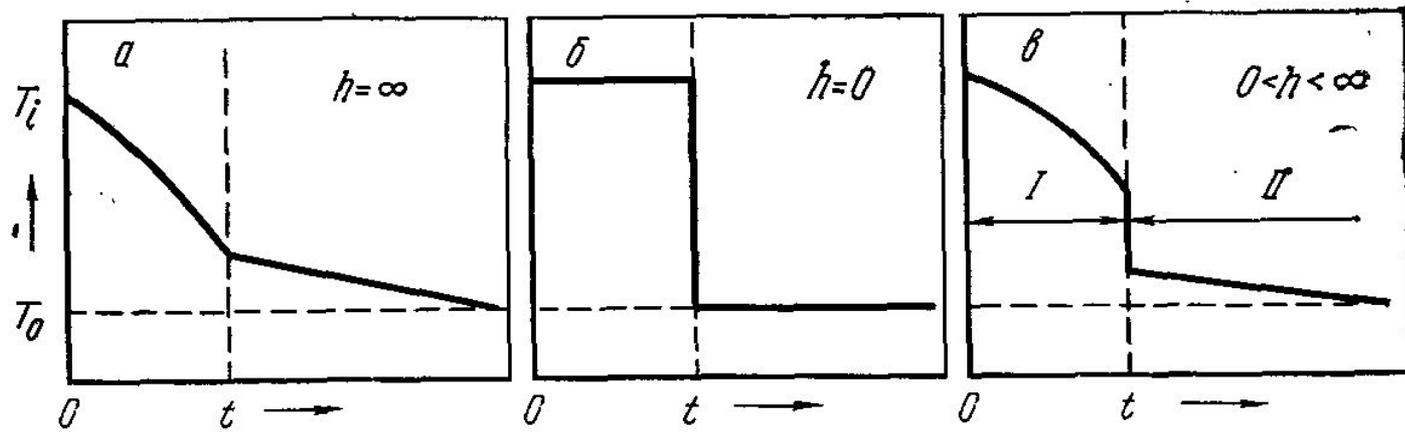
Скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника. Толщина расплава определяется скоростью его вращения (1000-10000 об/мин) и скоростью истечения расплава.

При сближении выстреливаемого из сопла расплава при температуре T_i с холодильником, имеющим температуру T_o , процесс теплопередачи между расплавом толщиной t и холодильником можно, в зависимости от величины коэффициента теплопередачи h , отнести к одному из трех типов:

1. Идеальное охлаждение: холодильник и расплав входят в идеальный тепловой контакт, сопротивление переносу тепла на границе между ними отсутствует и $h = \infty$;

2. Медленное охлаждение: сопротивление теплопередаче между расплавом и холодильником чрезвычайно велико – тепло не отводится от расплава и $h = 0$;

3. Промежуточный случай: теплопередача происходит при $0 < h < \infty$.



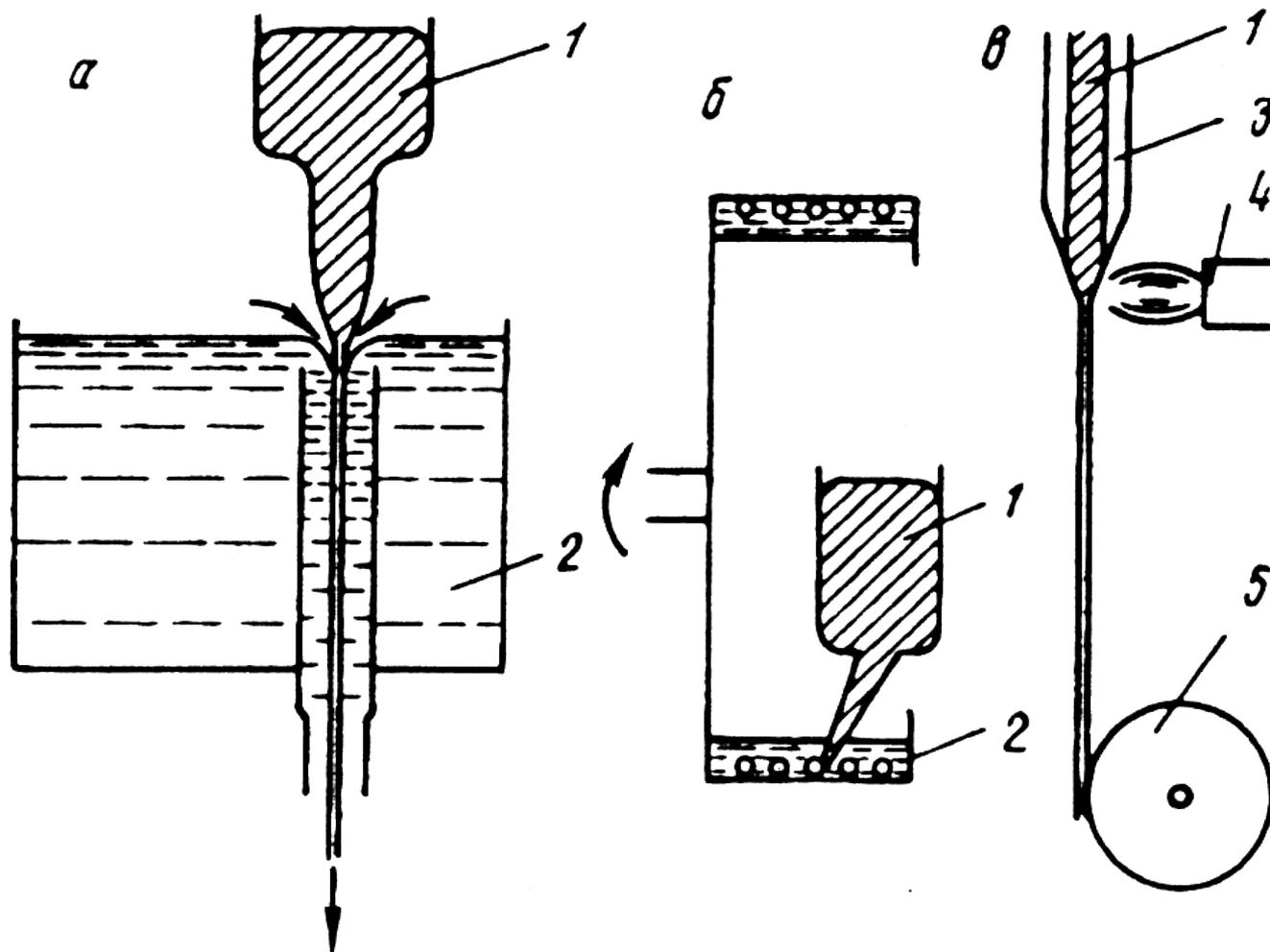
Реально происходит промежуточный процесс, т.к. имеется конечная величина сопротивления передаче тепла на границе между расплавом и холодильником. Скорость охлаждения может быть выражена как

$$R = h (T_i - T_o) / c_p \rho t$$

где c_p - удельная теплоемкость расплава; ρ - плотность расплава; t - толщина расплава.

Когда расплав имеет постоянный состав, то T_i и T_o постоянны, а скорость охлаждения пропорциональна h и обратно пропорциональна t .

Максимальная толщина аморфной ленты зависит от критической скорости охлаждения сплава и возможностей установки для закалки. Если скорость охлаждения меньше критической, то аморфизация не произойдет.



Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава:

а) протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); б) вытягивание нити из вращающегося барабана;

в) вытягивание расплава в стеклянном капилляре;

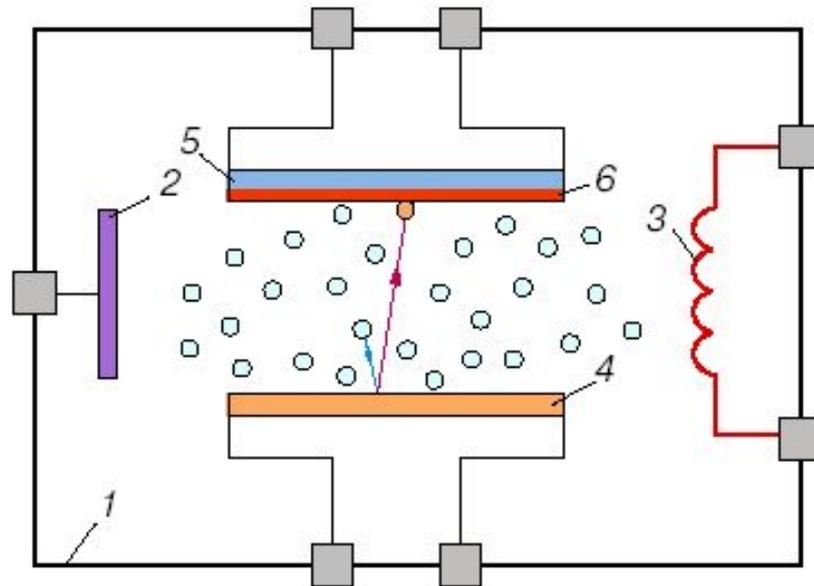
1 — расплав; 2 — охлаждающая жидкость;

3 — стекло; 4 — форсунка; 5 — смотка проволоки

Методы осаждения из газовой фазы

Метод вакуумного напыления. Металл или сплав нагревают в вакууме, при этом с его поверхности испаряются атомы, которые затем осаждаются на массивную охлаждаемую плиту-подложку. Напыляемые атомы металла движутся прямолинейно, сталкиваются с подложкой и прилипают к ней. Скорость напыления определяется видом элементов, уровнем вакуума, структурой подложки и обычно составляет 0,5-1,0 нм/с.

Скорость охлаждения достигает значений 10^{10} К/с. Аморфные сплавы получают в виде напыленного слоя толщиной от 1 до 1000 мкм.



Метод ионно-плазменного распыления

схема установки для четырехэлектродного распыления:

- 1 – вакуумная камера; 2 – анод; 3 – катод; 4 – мишень; 5 – подложка;
6 – аморфный материал

Получение аморфного состояния из твердого кристаллического

Перевод кристаллических твердых тел в аморфное состояние нетермическими способами основан на достаточно сильном воздействии на них внешних сил. При этом атомы могут покидать свои равновесные позиции за счет получения извне импульса энергии. Основными методами получения аморфных структур этой группы являются:

ионная имплантация - имплантирование (внедрение) ионов в поверхность металлических материалов

механическая обработка - получение аморфной структуры в приповерхностных слоях металлических сплавов в результате длительной механической обработки материалов.

твердофазные реакции - например, отжиг многослойных композиций поликристаллических металлов при температуре ниже температуры стеклования образующейся фазы. Аморфная структура образуется на границе двух металлических слоев в результате встречной диффузии атомов разного сорта.

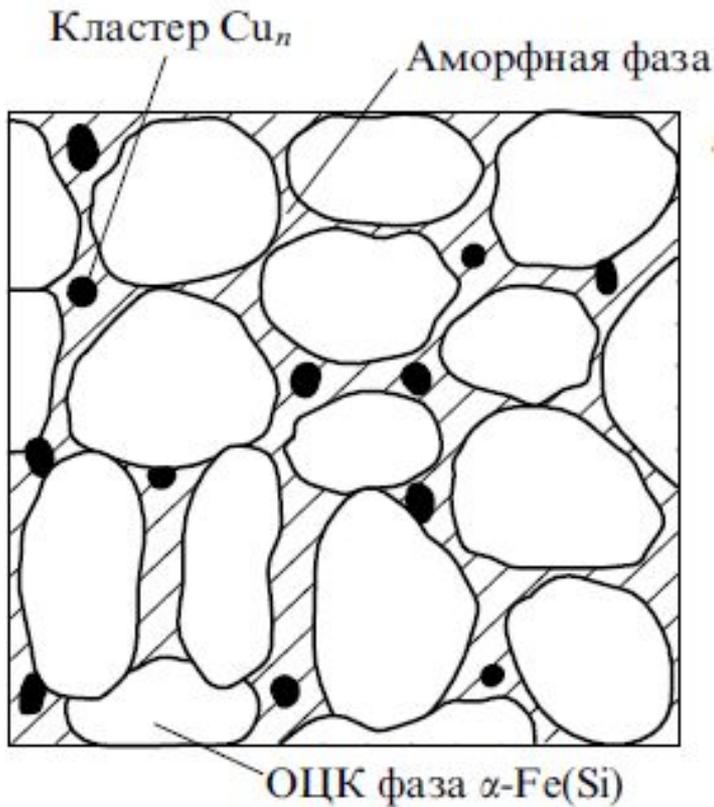
Кристаллизация аморфных сплавов

В зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур:

- полная кристаллизация непосредственно в процессе закалки из расплава и образование одно- или многофазной как обычной поликристаллической структуры, так и наноструктуры;
- кристаллизация в процессе закалки из расплава протекает не полностью и образуется аморфно-кристаллическая структура;
- закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.



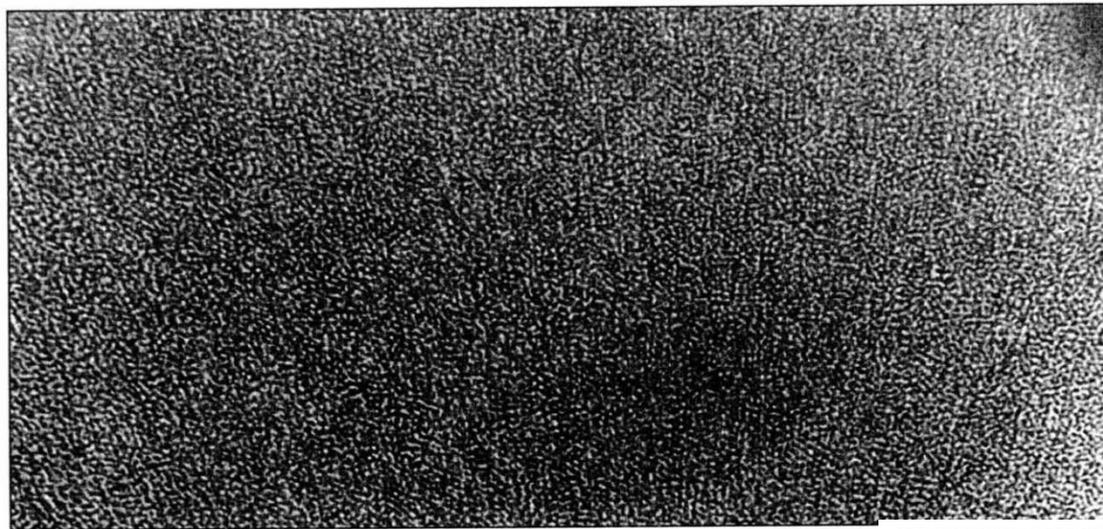
Аморфные и нанокристаллические ленты



Схематичная
микроструктура

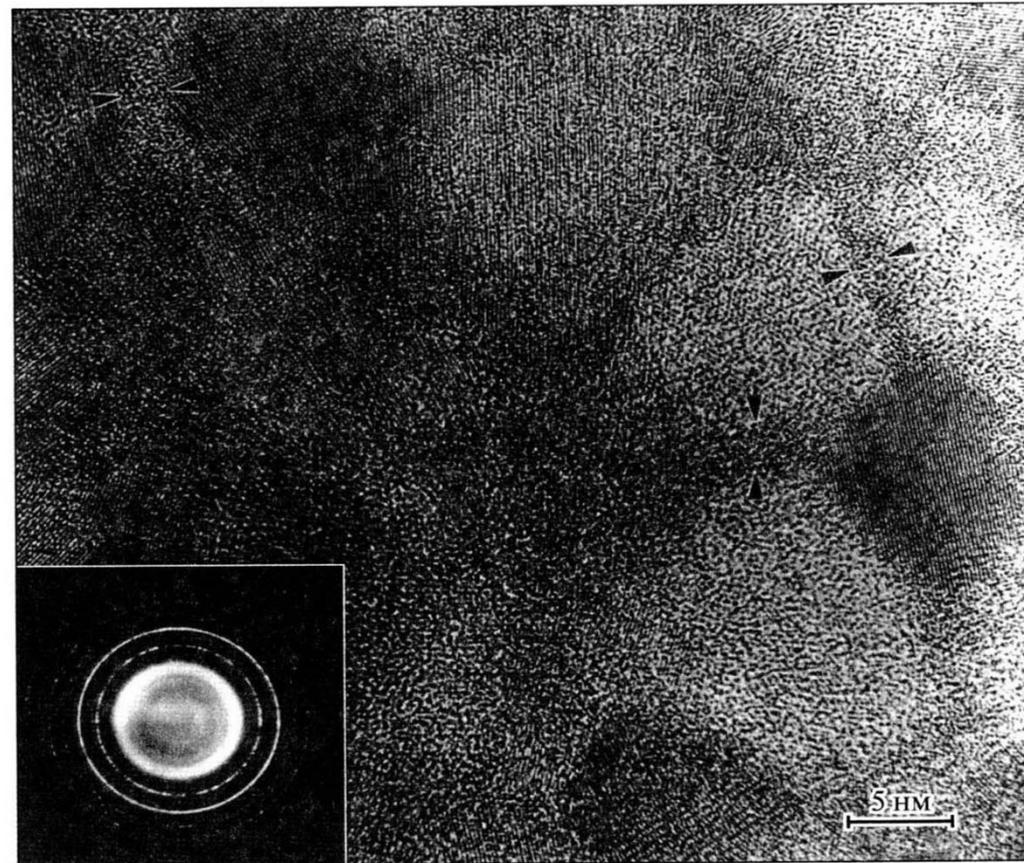
сплав Finemet – уникальный магнитомягкий материал, созданный японскими исследователями. Путем кристаллизации при 700-900 К получена однородная нанокристаллическая структура.

Сначала в аморфной матрице происходит выделение кластеров меди, затем идет гетерогенное образование зародышей Fe-Si и их рост, в результате - наноккомпозит: в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК фазы α -Fe(Si) размеров ~ 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм.



а

ПЭМ-изображение сплава Finemet: а – аморфное состояние закаленных образцов; б – отжиг при температуре 500 град.С в течение 1 ч



в

б

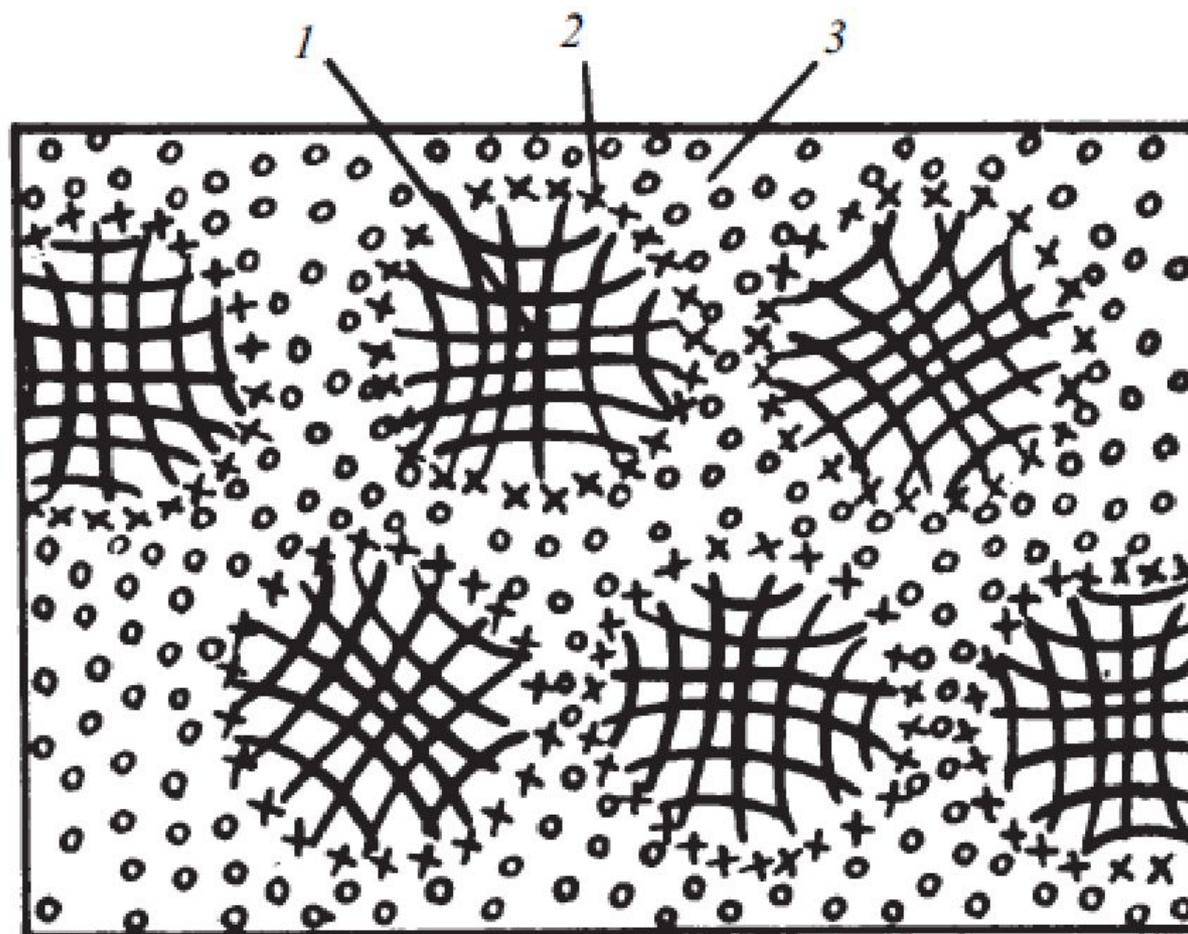


Рис. 4. Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической:

1 — нанокристаллы; *2* — переходная область; *3* — прослойки аморфной фазы

Кристаллизация силикатных стекол

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые регулируемой кристаллизацией при специальной тепловой обработке.

По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. В связи с этим ситаллы иногда называют стеклокерамикой.

Высокий уровень свойств: высокой механической прочностью, твердостью, химической и термической устойчивостью, малым термическим расширением и другими полезными свойствами.

Технические ситаллы получают на основе систем:

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где M - Mg, Ca, Zn, Ba, Sr и др.;

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$; $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (где M - Ca, Sr, Pb, Zn);

$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и др.

По основному свойству и назначению подразделяются на высокопрочные, радиопрозрачные химически стойкие, прозрачные термостойкие, износостойкие и химически стойкие, фотоситаллы, слюдоситаллы, биоситаллы, ситаллоцементы, ситаллоэмали, ситаллы со специальными электрическими свойствами.