

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: Ознакомиться с основными методами получения и обработки перспективных электротехнических материалов.

КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Для создания объемных материалов обычно применяют две техники: формование и спекание. Цель общего процесса – получение механически прочного изделия заданных геометрических размеров за счет предварительного механического компактирования (формования, прессования, шликерного литья) полидисперсного порошка и придания ему определенной формы, а также последующей (высокотемпературной) обработки сформированной заготовки путем спекания, реакционного спекания, микроволновой обработки, кристаллизации из расплава и пр.

Подготовка порошков – подвод механической энергии, создание ансамбля кристаллитов заданного гранулометрического состава. Формование – подвод механической энергии, придание формы, формирование пространственного ансамбля кристаллитов для спекания (промежуточные стадии – сушка, отжиг органических связующих). Спекание – подвод тепловой энергии, «фиксация» формы, образование перешейков между кристаллитами, рост кристаллитов, уменьшение пористости.

Вначале производится измельчение материала. Содержание в порошке различных фракций (крупных, средних и мелких) называют зерновым, или гранулометрическим составом. Фракцией называют диапазон размеров частиц между заданными минимальным и максимальным значениями. Порошки, содержащие частицы одного размера, называют монофракционными, или монодисперсными. По дисперсности используемых частиц различают два вида масс: тонко- и грубозернистые.

Зерновой (гранулометрический) состав описывают следующими характеристиками:

- распределением частиц по размерам,
- средним размером частиц,
- фракционным составом,
- значением удельной поверхности (отношением межфазной поверхности порошка к его объему или массе).

Сырье для керамического производства поступает на заводы в

виде кусков различной формы и размеров. Измельчение крупных и средних кусков называется дроблением, а мелких – помолом. Суть процесса измельчения (дробления и помола) состоит как в разрыве поверхностного слоя материала, для которого сила связи частиц определяется поверхностной энергией, так и в разъединении внутренних частиц материала, которые связаны между собой объемными силами сцепления.

Результат измельчения характеризуется степенью измельчения n – отношением поперечного размера наиболее крупных кусков до измельчения D к поперечному размеру наиболее крупных кусков после измельчения d : $n = D/d$.

Процесс мокрого тонкого помола в шаровой мельнице имеет затухающий характер. Кинетику помола в шаровой мельнице периодического действия описывают уравнением Колмогорова:

$$R_{\tau} = R_0 e^{-k\tau}$$

где R_{τ} – содержание крупной фракции через время τ от начала измельчения,%; R_0 – содержание крупной фракции в исходном материале,%; k – константа скорости измельчения (характеризует относительную скорость измельчения) — отношение количества частиц крупной фракции, измельчаемых за единицу времени, к суммарному количеству частиц этой фракции, находящихся в мельнице в данный момент времени.

По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола. По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому. При помоле по открытому циклу материал не выгружают из мельницы до тех пор, пока его гранулометрический состав не будет соответствовать заданному. При помоле по замкнутому циклу продукт, выходящий из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения.

Порошок в процессе помола всегда нагревается. Для предупреждения чрезмерного разогрева самих мельниц их охлаждают (аспирируют или в конструкции мельницы предусматривают водное охлаждение кожуха мельницы). Тонкий помол мелкозернистых масс и порошков осуществляют в настоящее время главным образом в шаровых и вибрационных мельницах. Основное достоинство вибрационных мельниц – значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности и возможность получения более тонких порошков по сравнению с

помолом в шаровых мельницах.

При сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до 200 °С и выше), а также десорбция молекул воды с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен на глубину до 15–16 нм. При помоле применяют жидкую среду – воду и добавки – поверхностно-активные вещества, играющие роль понизителей твердости. При этом происходят одновременно два процесса:

- понизители твердости, сорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение их пределов упругости, текучести и прочности и тем самым облегчают помол;
- жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин.

Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную стадию.

ПАВ (поверхностно-активные вещества) – вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с достаточно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины и т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы воды, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды. Опытным путем установлено, что для каждого ускорителя помола существует оптимальная концентрация, обычно в пределах 0,02–0,2% по массе.

Рассев материалов в керамическом производстве проводят с целью разделения продукта помола на несколько фракций или выделения из измельченного продукта частиц, размеры которых не соответствуют заданным. Рассев порошков производят на механических ситах (грохотах) и воздушных сепараторах. Сито представляет собой решето с отверстиями определенных размеров или сетку. Материал, подлежащий севу, перемещается по поверхности сита за счет вибрации или качения. Частицы материала, имеющие размеры меньше его отверстий, проходят через них. Эта часть материала называется нижним продуктом. Более крупные частицы, не прошедшие через сито,

называются верхним продуктом. Совершенной предполагается такая сортировка, при которой просеиваются через сито все частицы, имеющие размер меньше, чем его отверстия. В действительности некоторые частицы, которые должны были попасть в нижний продукт, всегда задерживаются на сите и остаются среди верхнего продукта. Оценка КПД грохотов в пределах 60–70%, в вибрационных грохотах он достигает несколько больших значений.

Для определения фракционного состава порошка, который обеспечивает максимальное содержание твердой фазы в системе, пользуются моделью, описывающей укладку монофракционных сферических тел. Плотность упаковки такого порошка зависит от числа контактов между частицами, то есть координационного числа частицы, и не зависит от их размера. Однако наибольшую (70–72 %) плотность упаковки порошка получают при отношении размеров 1:2, например для фракции 100–200 мкм. При использовании частиц с более широким интервалом размеров плотность упаковки снижается до 50%. Повышение плотности прессовки достигается заполнением промежутков между крупными зернами частицами меньшего размера, если контакты между ними сохраняются. Максимальная плотность упаковки двухфракционных составов не превышает 86%, а трехфракционных составляет около 94%.

Смесь сухих порошков называется шихтой, а увлажненная шихта, подготовленная к прессованию, называется массой. Смешение порошков производят с целью получения такой шихты или массы, в которых все свойства равнозначны во всех отдельных частях объема, необходимо чтобы полученная равномерность сохранялась некоторое время при последующей переработке. Эффективность смешения может быть оценена величиной индекса смешения. Для такой оценки из разных мест объема смеси отбирают пробы и определяют содержание в них смешиваемых компонентов. Таким способом можно получить представление об эффективности смешения во всем объеме. Продолжительность смешения подбирают экспериментально. Влияние продолжительности смешения на равномерность смеси зависит от различных факторов: типа и режима работы смешивающего аппарата, количества компонентов в шихте, физических свойств, дисперсности и от соотношения компонентов.

Выбор технологической схемы зависит от свойств исходного сырья и требований к свойствам конечной продукции. При любом способе подготовки керамической массы имеют значение следующие процессы: измельчение, просеивание и смешивание материалов. В технологии наиболее часто применяется приготовление масс

смешиванием компонентов шихты в виде тонкодисперсных порошков при совместном сухом или мокром помоле. Компоненты могут также быть представлены в виде отдельно приготовленных суспензий, которые после смешивания обезвоживают в башенных сушилах или на фильтр-прессах с последующей досушкой. Таким способом готовят массы с большим количеством пластичных компонентов, применяемые для изготовления фарфоровых, стеатитовых и других видов изделий.

Спекание – уплотнение поликристаллических веществ при термообработке. Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности):

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

Основной вклад в движущую силу – уменьшение свободной энергии межфазных границ σ (кристалл-газ, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл):

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

$\sigma_{\text{хим}}$ – разность химических потенциалов, реакционное спекание,

$\sigma_{\text{напр}}$ – пространственные дефекты (дислокации и пр. в перешейке)

$\sigma_{\text{эл}}$ – электронные составляющие (уровни Ферми)

$\sigma_{\text{стр}}$ – форма, огранка, размер кристаллов

$\sigma_{\text{адс}}$ – адсорбция

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

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

Спекание под давлением («горячее прессование»).

Реакционное спекание (протекание химической реакции и образование новых фаз).

В настоящее время применяются различные виды термической обработки материалов, которые предназначены для различных целей. Основными видами термической обработки являются отжиг,

нормализация, закалка и отпуск. Кроме того, широко применяется химико-термическая обработка.

Отжиг представляет собой операцию термической обработки, заключающуюся в нагреве материала, выдержке при данной температуре и последующем медленном охлаждении вместе естественным или искусственным образом с определенной скоростью. Целями отжига могут являться снижение твердости и повышение пластичности металлов, уменьшение внутреннего напряжения материала, возникающего после различных видов его обработки, в том числе механической, устранение структурной неоднородности состава материала, возникающей при затвердевании отливки в результате ликвации.

В результате отжига чаще всего образуется устойчивая структура, свободная от остаточных напряжений. Кроме того, в процессе отжига происходят фазовые переходы, что может использоваться с целью получения новых материалов. Скорость нагрева детали до температуры отжига зависит от химического состава, формы и размеров материала/изделия. При больших размерах и сложной форме изделия нагрев должен быть медленным. Скорость охлаждения при отжиге также должна быть малой. На практике при отжиге детали обычно охлаждаются вместе с печью до комнатной температуры.

В настоящей лабораторной работе используется печь атмосферная Р 310 Nabertherm.

ОПИСАНИЕ ХОДА РАБОТЫ

- 1) Изучить краткое теоретическое введение.
- 2) Провести рентгеновскую съемку исходного порошкообразного образца.
- 3) Провести отжиг исходного образца до указанной преподавателем температуры с помощью атмосферной печи с указанной скоростью и временем выдержки в предложенной кювете.
- 4) Дождаться естественного охлаждения материала.
- 5) Собрать отоженный материал с кюветы.
- 6) Провести рентгеновскую съемку отоженного порошкообразного образца.
- 7) Проанализировать рентгеновские дифрактограммы исходного и отоженного образцов.
- 8) Провести качественный рентгенофазовый анализ рентгеновских дифрактограмм исходного и отоженного образцов с помощью программы Search-Match;
 - б) количественный рентгеноструктурный анализ рентгеновской

дифрактограммы отожденного образца с помощью программы PowderCell; оценить результаты количественного анализа по фактору добротности и значениям невязок R_{wp} и R_{exp} ; кроме того, необходимо выделить значения расчетных ОКР (d , нм) и микронапряжений ($\Delta d/d$);

7) Построить рентгеновские дифрактограммы исходного и отожденного образцов в программе Excell и в программе редактирования векторной графики (например, Visio) обработать полученный график, обозначив на дифрактограмме названия осей и все максимумы интенсивности с фазовой принадлежностью (формула соединения, буква сингонии) и индексами Миллера.

8) Сделать выводы по поведению образца при отжиге и произошедших фазовых переходах. Дать рекомендации по изменению процесса отжига для достижения иных результатов.

УКАЗАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ИТОГОВОГО ОТЧЕТА

Отчет должен содержать описание цели лабораторной работы, фотографии установки, исходного и отожденного образцов, результаты количественного анализа отожденного образца, а также необходимые рисунки, схемы, расчеты и диаграммы. Кроме того, в отчете должны быть приведены выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: Изучить общую методику проведения исследований основных физических свойств и эксплуатационных характеристик перспективных электротехнических материалов (на примере исследования микротвердости).

КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Электрические свойства электроизоляционных материалов оценивают с помощью величин, называемых электрическими характеристиками. К ним относятся: удельное объемное сопротивление, удельное поверхностное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и электрическая прочность материала. К физико-химическим характеристикам диэлектриков относятся: кислотное число, вязкость, водопоглощаемость. К тепловым характеристикам диэлектриков относятся: температура плавления, температура размягчения, температура каплепадения, температура вспышки паров, теплостойкость пластмасс, термоэластичность (теплостойкость) лаков, нагревостойкость, морозостойкость.

Механическая прочность электроизоляционных и других материалов оценивается при помощи следующих характеристик: предел прочности материала при растяжении, относительное удлинение при растяжении, предел прочности материала при сжатии, предел прочности материала при статическом изгибе, удельная ударная вязкость, сопротивление раскалыванию.

Одна из механических характеристик материалов – твердость. Твёрдость - это сопротивление тела внедрению индентора - другого твёрдого тела. Способы испытания твёрдости подразделяются на статические и динамические. К статическим относятся способы измерения твёрдости по Бринеллю, Викерсу, Роквеллу, Кнупу; к динамическим - способы измерения твёрдости по Шору, Шварцу, Бауману, Польди, Морину, Граве. Измерения твёрдости осуществляют при $20 \pm 10^\circ\text{C}$.

Твёрдость по Бринеллю

Бринелля метод [по имени шведского инженера Ю.А.Бринелля (J.A.Brinnell)] – способ определения (измерения) твёрдости материалов

вдавливанием в испытываемую поверхность стального закалённого шарика диаметром 2,5; 5 и 10 мм при нагрузке P от 625 Н до 30 кН. Число твёрдости по Бринеллю HB – отношение нагрузки (кгс) к площади (mm^2) поверхности отпечатка. Для получения сопоставимых результатов относительной твёрдости материалы (HB свыше 130) испытывают при отношении $P:D^2=30$, материалы средней твёрдости (HB 30-130) – при $P:D^2=10$, мягкие ($HB<30$) – при $P:D^2=2,5$. Испытания по методу Бринелля проводят на стационарных твердомерах - прессах Бринелля, обеспечивающих плавное приложение заданной нагрузки к шарикю и постоянство её при выдержке в течение установленного времени (обычно 30 секунд).

Твёрдость по Роквеллу

Роквелла метод [по имени американского металлурга С.Роквелла (S.Rockwell), разработавшего этот метод] – способ определения (измерения) твёрдости материалов (главным образом металлов) вдавливанием в испытываемую поверхность алмазного индентора с углом при вершине 120° (шкалы А и С) или стального закалённого шарика диаметром 1/16 дюйма или 1,588 мм (шкала В). Твёрдость по Роквеллу выражается в условных единицах. За единицу твёрдости принята величина, соответствующая перемещению индентора на 0,002 мм. Испытание методом Роквелла проводят на специальном настольном приборе, снабжённом индикатором, который показывает число твёрдости.

Твёрдость по Виккерсу

Виккерса метод [по названию английского военно-промышленного концерна "Виккерс" ("Vickers Limited")] – способ определения (измерения) твёрдости материалов вдавливанием в поверхность образца или изделия алмазного индентора имеющего форму правильной четырёхгранной пирамиды с двухгранным углом, равным 136° при вершине. Число твёрдости по Виккерсу (HV) - отношение нагрузки на индентор к площади пирамидальной поверхности отпечатка. Вдавливающая нагрузка (50, 100, 200, 300, 500, 1000 Н) выбирается в зависимости от твёрдости и толщины испытываемого образца или изделия. Твёрдость по методу Виккерса определяют твердомерами, позволяющими проводить испытания в стационарных условиях и измерять каждую из двух диагоналей отпечатка с погрешностью до 1 мкм.

Минералогическая шкала твёрдости

Минералогическая шкала твёрдости, шкала твёрдости Мооса - набор стандартных минералов для определения относительной твёрдости методом царапания эталоном испытываемого объекта. За

эталонны приняты следующие 10 минералов:

1. тальк,
2. гипс,
3. кальцит,
4. флюорит,
5. апатит,
6. ортоклаз,
7. кварц,
8. топаз,
9. корунд,
10. алмаз.

В настоящей работе используется микротвердомер Galileo.

ОПИСАНИЕ ХОДА РАБОТЫ (ЛР 4)

- 1) Изучить краткое теоретическое введение.
- 2) Изучить сведения о микротвердомере.
- 3) Провести измерения микротвердости, следуя указаниям преподавателя, на эталонном образце при выбранной нагрузке.
- 4) Провести измерения микротвердости, следуя указаниям преподавателя, на исследуемом образце при выбранной нагрузке.
- 5) Рассчитать средние значения микротвердости для эталонного и исследуемого образцов.

УКАЗАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ИТОГОВОГО ОТЧЕТА

Отчет должен содержать описание цели лабораторной работы, задачи, фотографии прибора и окна данных (для диагоналей отпечатка и значения твердости), подробное описание методики измерения твердости образцов методом Виккерса с помощью указанной модели микротвердомера (последовательность выполняемых действий), определенные значения диагоналей отпечатков и значений микротвердости для каждого укола индентора, а также необходимые расчеты. В отчете должны быть приведены выводы.