

СИНТЕЗ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ ИЗ РАСПЛАВА

Стекло

Эмали

Глазури (покрытия, пленки)

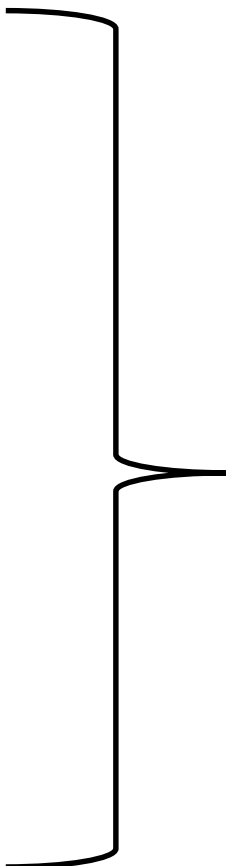
Каменное литье

Ситаллы

Плавленные огнеупоры

Клинкеры

пеностекло



Получение путем частичного или полного плавления исходного материала (смеси) и последующего контролируемого охлаждения

Синтез технического камня из расплава

Петрургия – специальная отрасль высокотемпературной технологии синтеза поликомпонентных материалов путем расплавления исходного сырья.

Основные стадии:

1. Подготовка исходных материалов (шихты).
2. Расплавление и выдержка при заданной температуре.
3. Охлаждение по оптимальному режиму.

Синтез технического камня из расплава

Процесс кристаллизации из расплава определяется суммарным эффектом двух процессов – **зарождение и рост кристаллов**.

Диаграмма характера кристаллизации силикатного расплава
(по Гинзбергу А.С.)

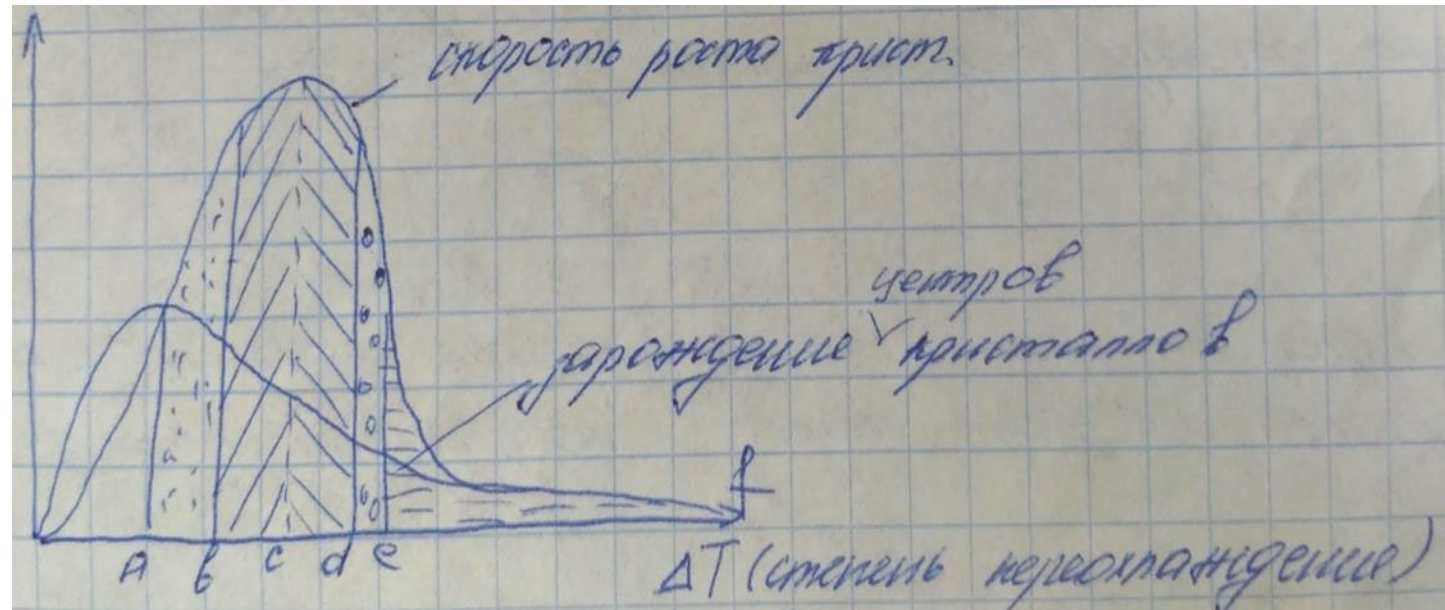
ab – зона микролитовой структуры. Скорость зарождения центров кристаллизации высокая.

bc – зона крупнозернистой структуры, так как скорость роста кристаллов максимальная, а скорость зарождения центров снижается.

cd – зона мелкозернистой структуры, так как снижается скорость роста кристаллов и большая величина переохлаждения

de – зона образования искаженной сферолитовой структуры. Охлаждение идет так быстро, что кристаллы не успевают кристаллизоваться в виде полиэдров, а образуются искаженных в виде сферолитов.

ef – зона образования фарфоровидной структуры с большим количеством стеклофазы (50-70 %).



Синтез технического камня из расплава

Кристаллизационная способность расплава оценивается соотношением количества аморфной и кристаллической фаз.

Силикатные расплавы – жидкие полиэлектролиты, состоящие в основном из комплексных кремнекислородных анионов $[Si_mO_n]^{k-}$ и катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ и др., а также свободного кислорода.

Мольная концентрация кремнезема определяет структуру комплексов, кислотно-основные свойства, вязкость и кристаллическую способность.

По содержанию SiO_2 выделяют 3 типа силикатных расплавов:

- Кислые – содержание $SiO_2 > MeO \cdot 3SiO_2$, при этом $^0/si \leq 2,67$ (кислородное число);

- Средние - $MeO \cdot SiO_2 < SiO_2 < MeO \cdot 3SiO_2$, $3 \geq ^0/si \geq 2,67$

- Основные - $SiO_2 < MeO \cdot SiO_2$, $^0/si \geq 3$.

Синтез технического камня из расплава

!!! С увеличением кислотности возрастает вязкость расплава и уменьшается их кристаллизационная способность.

- Вязкие кислые расплавы при охлаждении образуют стекла.
- Ультракислые расплавы в обычных условиях не кристаллизуются.
- Средние расплавы при медленном охлаждении образуют кристаллы чаще всего искаженной формы (скелеты, дендриты, сферолиты и реже идиоморфного вида). При быстром охлаждении - застывают в виде стекла с включениями искаженных кристаллов.
- Расплавы основного характера обладают наиболее высокой кристаллизационной способностью.

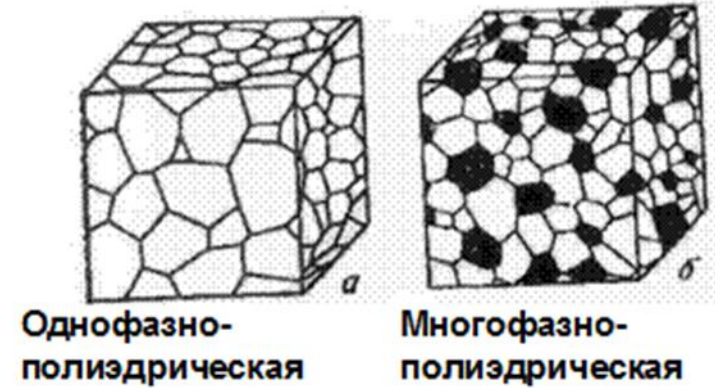
Синтез технического камня из расплава

Структура **мономинеральных** плавленых материалов бывает полиэдрической или гранобластовой.

Для **полиминеральных силикатных расплавов** характерно свойство вариативности или гетероморфизма – аналогичные по минеральному составу расплавы при разных условиях охлаждения могут кристаллизовать различные продукты.

Кристаллическая структура материала закристаллизованного по неравновесной схеме часто представлена **порфировидной структурой**.

Структура материала, полученного из расплава может быть **зональной**. Причина образования зональности – наличие тепловых и барических полей.



Плавлено-литые изделия

В сечении плавлено-литых изделий наблюдается 3 зоны:

1. Поверхностная тонкая мелкозернистая или стекловидная корочка (состоит из мелких дендритных и неправильной формы кристаллов);
2. Зона крупных столбчатых кристаллов;
3. Внутренний объем – крупные изометричные кристаллы и усадочные раковины.

Затвердевание центральной зоны происходит в условиях, близких к изотермическим, расплав (последние порции) обогащен примесными компонентами газовой фазой, которая выделяется из последних порций растворов при кристаллизации.

Крупные каверны (полости) образуются вследствие дегазации и усадки. Стенки каверн часто покрыты друзами парофазных образований, содержащих компоненты с высокой упругостью пара.

Пример: плавленый корунд – электрокорунд – в полостях друзы алюминатов.

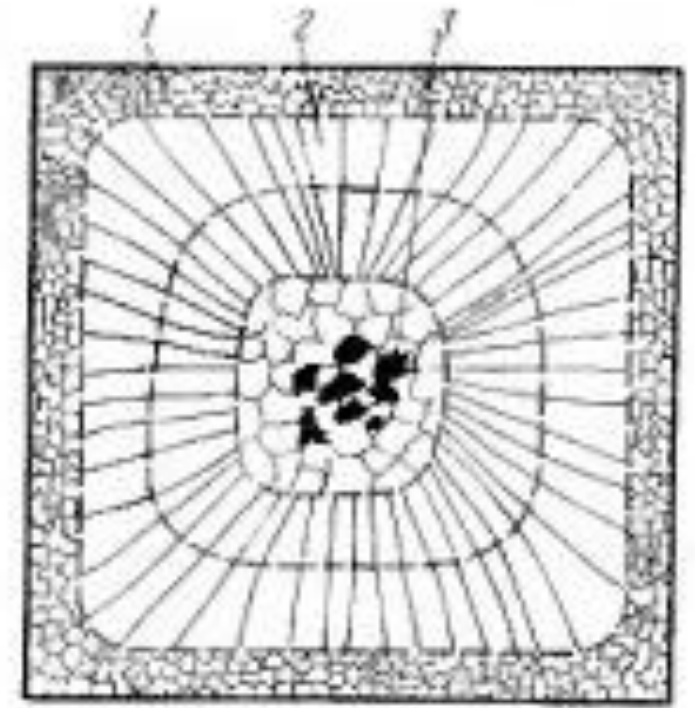


Схема макрозональности плавлено-литых изделий:

1. Мелкокристаллическая поверхностная корочка;
2. Зона столбчатых кристаллов
3. Зона изометричных (равноосных) кристаллов





tvoi-uvelirr.ru

Фильм про петругию: <https://youtu.be/J7oGKABaWvo>

Структура и свойство <https://youtu.be/0yBKrnrAUiE>

Выращивание кристаллов 1) https://vk.com/video27702764_166340116

<https://www.facebook.com/astrohn/videos/1506222969444811>

Выращивание монокристаллов из расплава

Рост кристаллов возможен только тогда, когда вблизи поверхности кристалла поддерживается постоянный градиент температуры, что подразумевает наличие в кристаллизационной установке нагревателя и холодильника.

Способы выращивания – это разные способы отвода теплоты кристаллизации

Методы выращивания монокристаллов

- из расплавов (скорость выращивания 0,1-1 см/ч.)
- из растворов (скорость выращивания 0,1 - 1 мм/сут.)
- из газовой фазы (скорость выращивания 0,1-1 мкм/ч.)

Расплав — это жидкая фаза, состав которой **соответствует** составу кристаллизующегося нелегированного вещества или соединения.

Раствор — это жидкая фаза, состав которой **отличается** от состава выращиваемого нелегированного вещества или соединения.

Процесс кристаллизации из жидкой фазы состоит из следующих этапов:

- 1) подвод кристаллизующегося компонента к поверхности роста (фронту кристаллизации);
- 2) поверхностная диффузия (миграция по поверхности роста и встраивание атомов в кристалл);
- 3) диффузия в объеме кристалла (миграция в кристалле);
- 4) отвод скрытой теплоты кристаллизации от поверхности роста.

Все технологические методы выращивания монокристаллов из расплавов можно разделить на две группы:

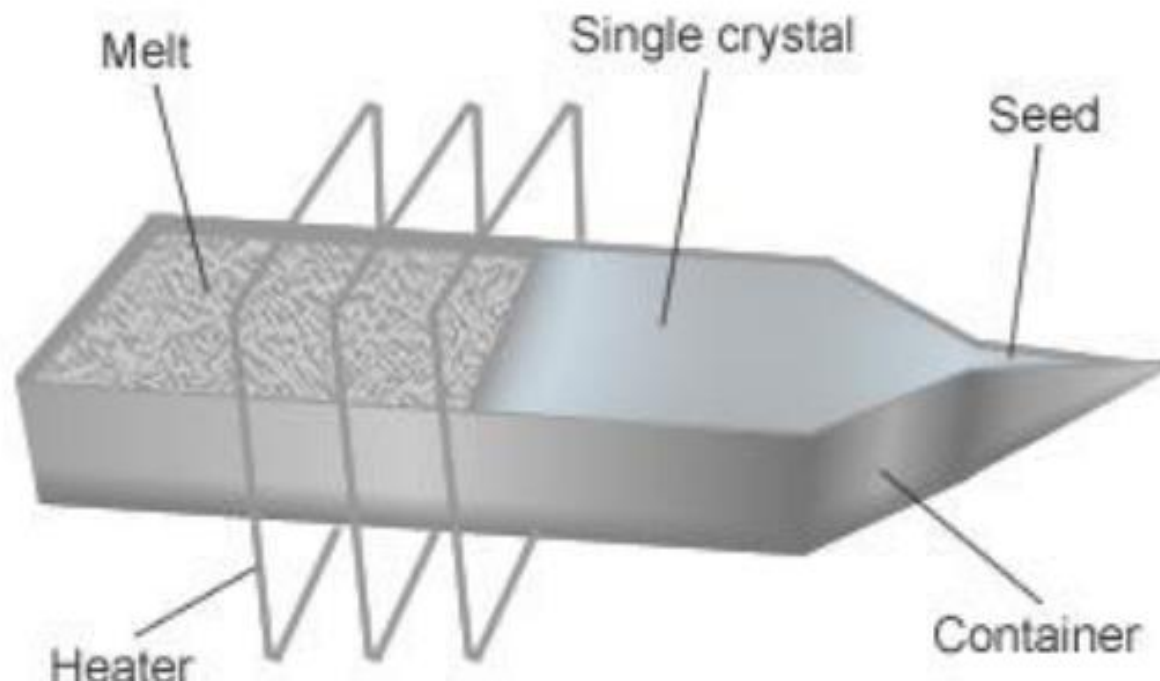
- а) тигельные методы;
- б) бестигельные методы.

Методы нормальной направленной кристаллизации

В методах нормальной направленной кристаллизации заготовка расплавляется целиком, а затем расплав кристаллизуется с одного конца.

Рост кристалла, таким образом, происходит в контакте со стенками тигля, содержащего расплав.

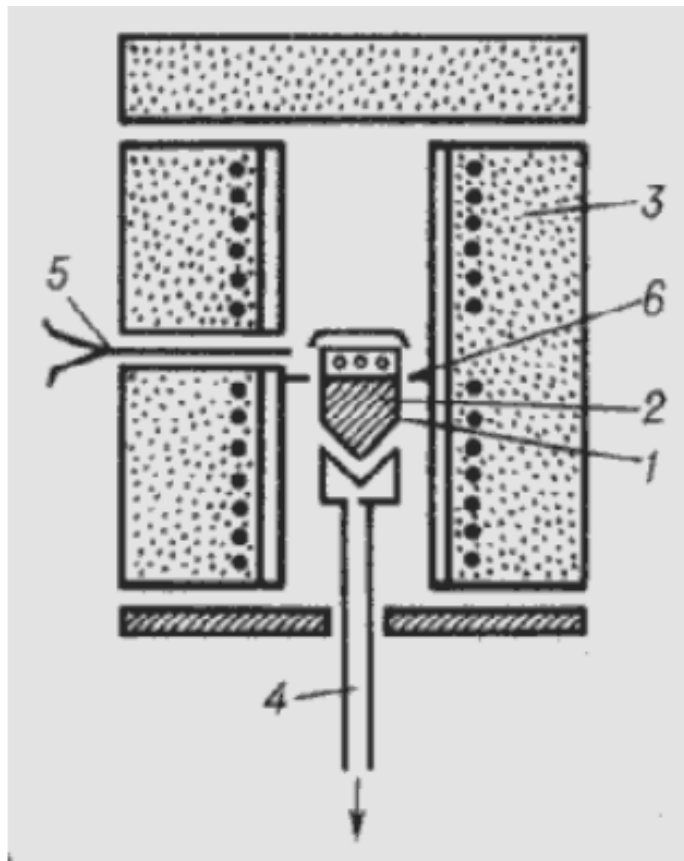
Переохлаждение на фронте кристаллизации осуществляют путем перемещения тигля с расплавом относительно нагревателя, или нагревателя относительно тигля.



Метод Стокаберга-Бриджмена

Расплав в тигле с коническим дном опускается в холодную область печи.

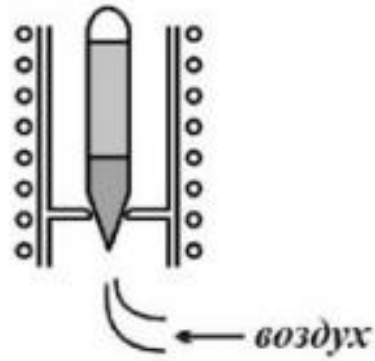
В методе **Стокаберга-Бриджмена** спиралеобразный нагреватель разделен на две отдельные секции, позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи. Между этими секциями помещается специальная кольцеобразная диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации.



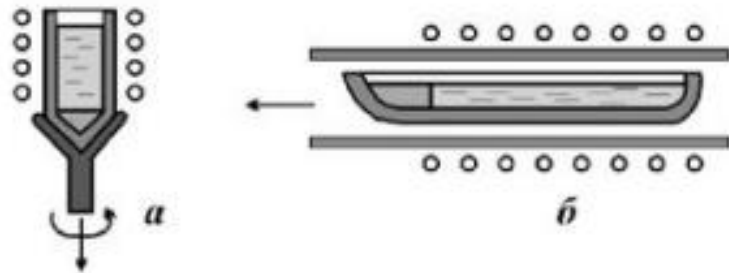
В начальный период процесса контейнер располагается в верхней (горячей) камере и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру.

- 1 - тигель с расплавом,
- 2 - кристалл,
- 3 - печь,
- 4 - холодильник,
- 5 - термопара,
- 6 - тепловой экран.

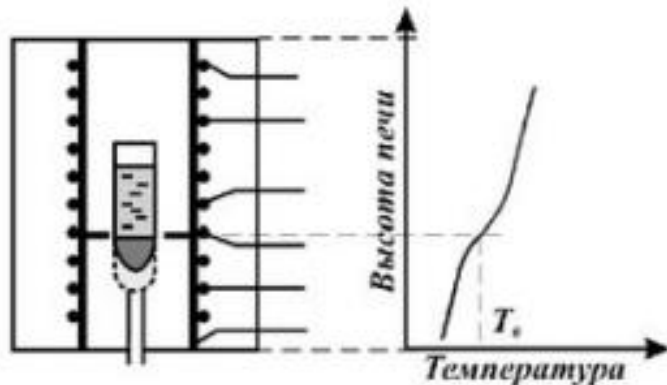
Метод направленной кристаллизации



Обреимова –Шубникова.
Охлаждение кристалла естественным способом (воздухом) в процессе его извлечения за пределы камеры



Метод Бриджмана



Метод Стокбаргера

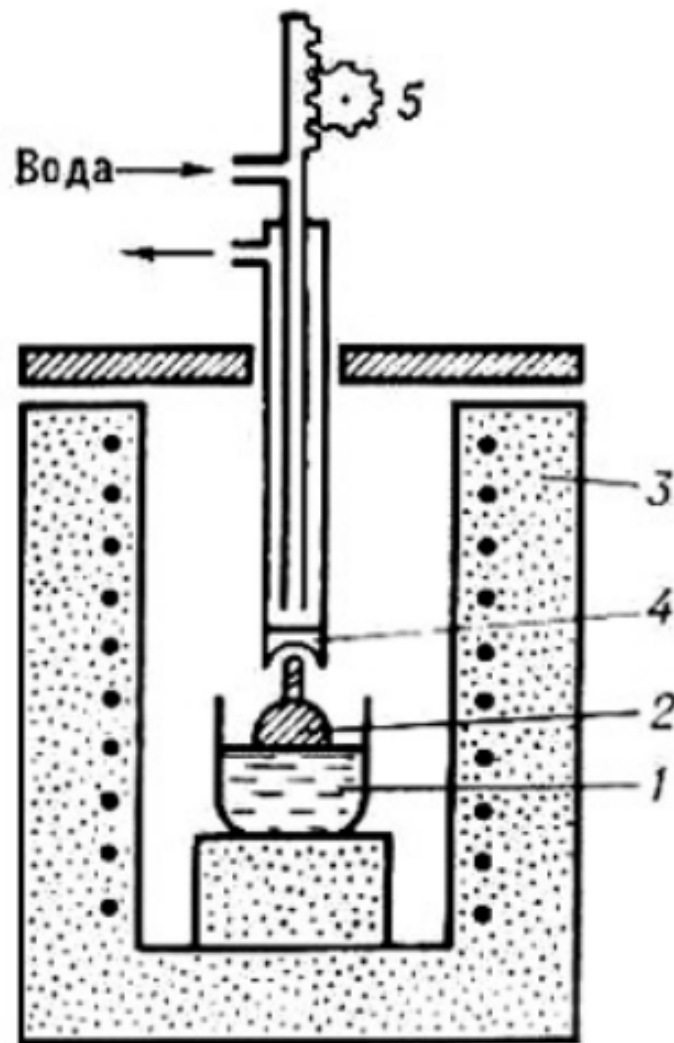
Выращивание кристалла на затравку по методу Чохральского

В один прекрасный день польский химик Ян Чохральский уронил ручку в тигель с расплавленным оловом и, недолго думая, полез за ней в контейнер.

Вытаскивая её из расплава, Ян увидел, что вслед за ручкой тянется нить застывшего металла.

Немного фантазии, и вот, появился метод получения цельных монокристаллов: на поверхность расплава опускается кристалл–затравка, вокруг которого начинается процесс роста.





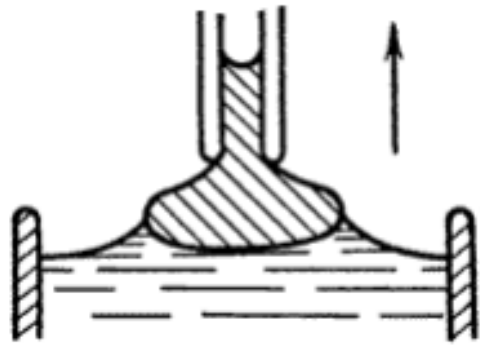
В слегка перегретый расплав (1) опускают предварительно прогретую монокристаллическую затравку (2), имеющую заданную кристаллографическую ориентацию.

Намного оплавливают затравку для удаления дефектов, которое могли возникнуть в ее поверхностных слоях в результате механической обработки.

Для создания более симметричного теплового поля и перемешивания расплава затравка вращается со скоростью ~ 60 об/мин.

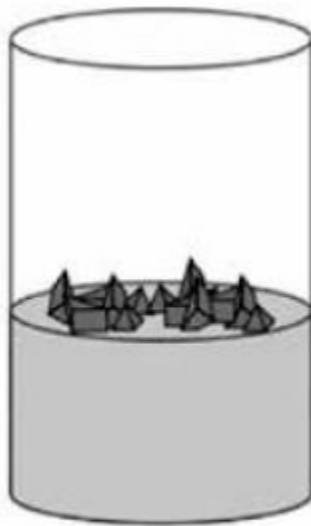
После этого несколько снижают мощность нагрева (3), если это необходимо, и включают подъемный механизм (5).

Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Чохральского:
1 — тигель с расплавом; 2 — кристалл; 3 — печь; 4 — холодильник;
5 — механизм вытягивания

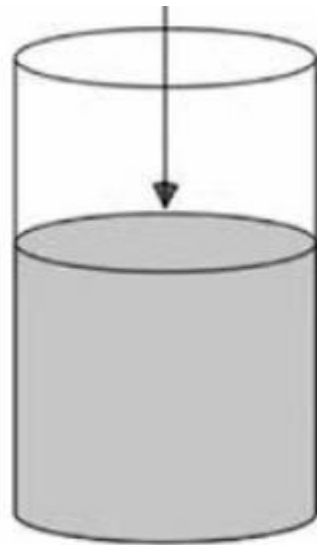


Продолжая вращаться, затравка начинает медленно подниматься вверх, увлекая за собой столбик расплава (удерживаемый силами поверхностного натяжения).

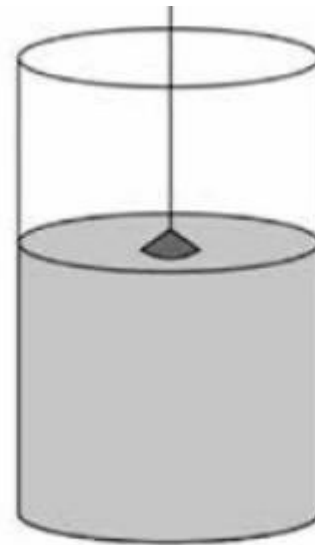
Этот столбик жидкости, поднявшийся над зеркалом расплава, попадает в область пониженных температур; в этих условиях, благодаря отводу тепла через затравку происходит кристаллизация.



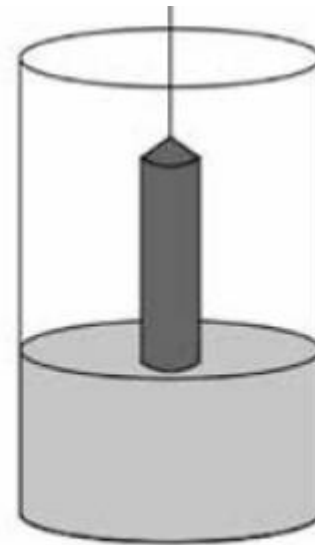
Плавление кремния



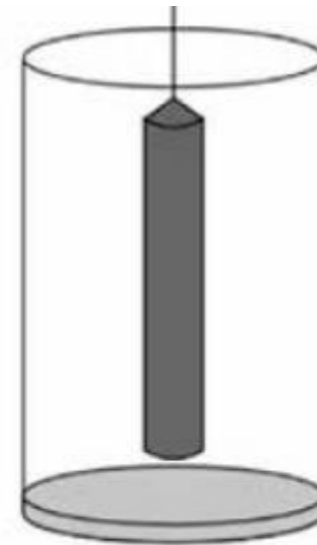
Внесение затравочного кристалла



Начало роста монокристалла



Вытягивание кристалла

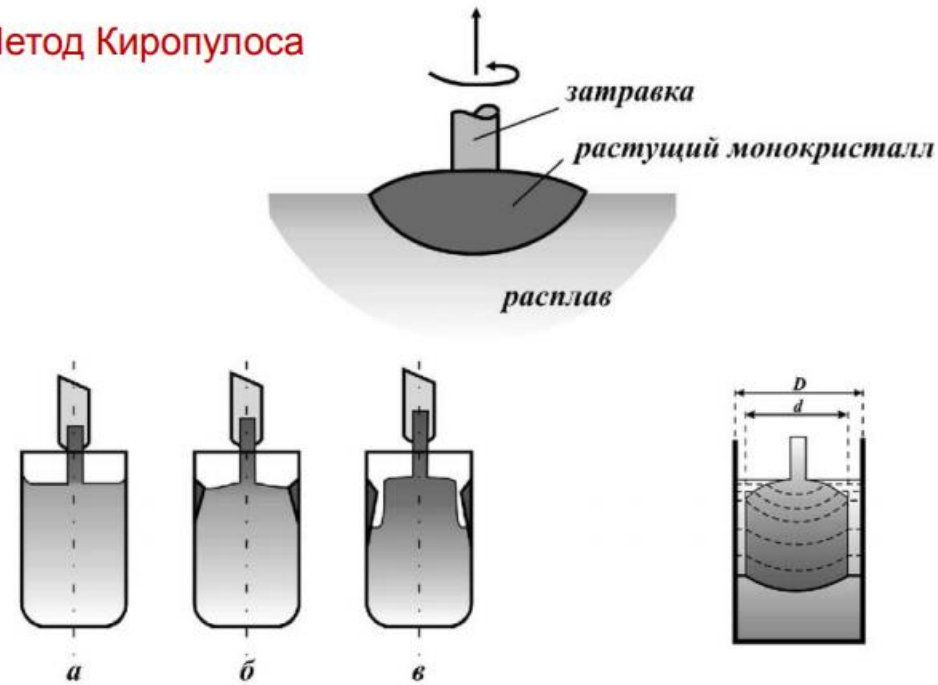


Сформированный монокристалл

Достоинства метода Чохральского

1. Возможность наблюдать за растущим кристаллом и поверхностью расплава, позволяющая в любой момент прекратить выращивание кристалла или повторить вытягивание снова, если началась побочная кристаллизация. Процесс хорошо поддается регулировке: изменяя скорость вытягивания, можно непосредственно управлять линейной скоростью роста кристалла.
2. Доступность поверхности расплава, позволяющая в нужный момент вводить легирующие добавки и размешивать их в расплаве во время выращивания.
3. Отсутствие контакта кристалла и фронта кристаллизации с контейнером резко уменьшает возможность загрязнения растущего кристалла и его механическую деформацию, возникающую при охлаждении в тигле.
4. Фронт кристаллизации не соприкасается со стенкой; это позволяет избежать образования побочных зародышей, которые могут возникнуть у стенок тигля.

Метод Киропулоса



Монокристаллическая затравка, закрепленная в водоохлаждаемом кристаллодержателе, приводится в контакт с расплавом, находящимся в тигле. При этом кристалл как бы врастает в расплав. Когда разрастающийся кристалл приближается к стенке тигля, кристаллодержатель с кристаллом поднимается на несколько миллиметров и затем продолжается дальнейший рост до очередного расрастания до стенок тигля, следующего подъема и т.п. После каждого такого подъема на боковой поверхности кристалла остаются кольцеобразные метки.

При выращивании методом Киропулоса диаметр выращенного кристалла ограничивается лишь размерами тигля и может достигать 300 см и более.