

Dette er et sammendrag av deler av læreboka i TMT4145 Keramisk materialvitenskap, "Modern Ceramic Engineering" av Richardson. Dette sammendraget er ikke et fullstendig kompendium, bare et sammendrag av det pensum som ikke er forelest, og er kun til eget privat bruk.
-Sverre Magnus Selbach, høst 2003

4. FYSISKE OG TERMISKE EGENSKAPER

Tetthet:

1. Krystallografisk - anhetscelleberegninger
2. Teoretisk – rule of mixtures
3. Bulk tetthet
4. Specific gravity – tetthet relativt til likt volum av vann ved 4 grader Celcius.

Varmekapasitet

Varmekapasiteten til et materiale bestemmes av

1. vibrasjons- og rotasjonsenergier for atomer i materialet
2. forandring i energinivåer for elektronene i materialet
3. forandringer i atomposisjoner som følge av dannelse av gitterdefekter, entropi, magnetisk orientering eller polymorfe transformasjon, fasetransformasjoner.

Varmekapasitet er relativt lite avhengig av krystallstruktur og sammensetning av materialet. Porøsitet er av stor betydning for keramiske materialer, både for varmekapasitet og termisk konduktivitet.

Termisk konduktivitet

I keramiske materialer er først og fremst fononer og stråling energibærere. Høyest konduktivitet i strukturer med

- ett enkelt element
- ingen atomer i fast løsning
- liten forskjell i masse mellom ulike elementer (scatters lattice waves)

Gode eksempler er diamant (900 W/mK) og grafitt. I grafitt er konduktiviteten sterkt anisotrop pga lagstrukturen. Termisk diffusivitet er termisk konduktivitet delt på varmekapasitet C_p og tetthet, $k/(C_p \rho)$

Temperaturen har stor betydning for termisk konduktivitet, $k \propto cv\lambda$. Varmekapasiteten c øker noe, men går mot en konstant, v er tilnærmet konstant, mens mean free path λ er inverst proporsjonal med temperaturen.

I krystallinske keramer er fononer hovedmekanismen for termisk ledning, og k synker med økende T . I glass, som er amorf, er k lav allerede ved RT, og dette har liten betydning ved økende T , derimot vil c øke og λ øke med økende T .

Stråling er en viktig effekt ved høyere T , særlig i porøse keramer. Kan dominere i glass og gjennomsiktige keramer.

Urenheter senker k , men ikke så mye som fast løsning ~ elektrisk ledningsevne i metaller.

Termisk utvidelse

Termisk utvidelseskoeffisient er lav for stoffer med sterke interatomære bindinger. Utvidelsen kommer fra økte amplituder i gittersvinnningene. Keramiske materialer's termiske utvidelseskoeffisient synker med økende ioneladninger (ionestørrelse) og økt grad av kovalent binding. Det finnes en empirisk korrelasjon mellom smeltetemperatur og termisk utvidelseskoeffisient, produktet av verdiene er tilnærmet konstant for materialer med samme struktur.

I glass og andre amorfe stoffer kontrolleres termisk utvidelse også av materialets termiske historie. Borosilikatglass er et eksempel på glass med lav termisk utvidelse.

5. MEKANISKE EGENSKAPER

Tøyning

Tøyning avhenger av bindingsstyrke mellom atomer, temperatur, spenning (Hookes lov) og er reversibel så lenge tøyningen er elastisk. Over flytegrensen blir tøyningen irreversibel, og vi får plastisk deformasjon.

Skjærspenning: $t = G\gamma$

Youngs modul

E-modul er en høyst anisotrop egenskap på atomnivå, og er størst langs tetteste krystallografiske retninger siden avstanden mellom atomer er minst her. I polykrystallinske materialer med random orientering av krystaller er dette uvesentlig. E-modulen synker noe med T sfa økt avstand mellomatomene.

Multikomponent materialer: law of mixtures, porøsitet: $E = E_0(1 - aP - bP^2)$.

To hovedmåter å måle E på:

- Måler spenning mot tøyning, E er stigningstallet i det elastiske, reversible området
- Måler resonansfrekvensen og beregner E fra $E = CMf^2$

Youngs modul og skjærmodulen G er relatert gjennom $E = 2G(1 - \nu)$.

Tøyningsenergi per volumenehet kan beregnes til $U = s^2 / (2E)$.

Styrke

Den teoretiske styrken er gjerne rundt 1/10 til 1/5 av E.

Reduksjonen av styrke avhenger av en rekke faktorer:

1. Poreformen (sfæriske minst farlige, men sjelden det i keramer)
2. Sprekker eller KG nært poren (dersom pore \gg kornstørrelsen, er porestr $\sim c$, hvis porestr nærmer seg kornstørrelsen, vil sprekker langs korngrensene ha størst betydning.)
3. Avstand mellom poren og overflaten, og mellom porer
4. Størrelse og form på en inneslutning
5. Forskjell i E og α for inneslutning og matriks. (Verst med mye lavere α enn matriks – strekk istedenfor trykk.)

Tensile strength kan også måles ved hjelp av væske, trykk og hul sylindere, men vanskelig.

Compressive strength, 10-1 tommefingerregelen. Keramer kan forhåndsbehandles med trykk, da tåler de mer strekk før de får brudd, først må trykkspenningene overvinnes før strekkspenninger dannes.

Foreslått at compressive strength er den spenningen som må til for å gi mikroplastisk flyt.

Følgende faktorer senker compressive strength:

- Sprekker
- Porer
- Urenheter
- Tvillingkorn
- Anisotropi i E og α
- Misalignment during testing

3- og 4pkt bøyetest er relativt enkelt å utføre med billige prøver. Imidlertid begrenset hvor brukbare dataene er. Uniaxial tensile gir vanligvis lavet styrke, så etterfulgt av 4pkt bend og så 3pkt bend fordi stadig mindre del av prøven utsettes for maksimal spenning i de nevnte prøvemethodene.

Biaxial strength måles når prøven utsettes for både strekk- eller trykkspenning og skjærspenning.

Keramers styrke forventes å synke med økende T, omtrent lineært med hvordan E synker. Ved høye T synker styrken enda raskere enn E pga blant annet annen kjemisk sammensetning i korngrensene, som mykner ved svært høye T.

Plastisk deformasjon

Teoretiske beregninger tilsier at plastisk deformasjon langs tettpakkede glideplan skulle skje ved en spenning rundt $E/20$. Pga dislokasjoner (kant og skrue) kan deformasjon skje ved svært mye lavere spenninger. Under spenning kan dislokasjoner dannes (Frank-Reed-kilder) og mangedobles. Dislokasjonsglidning skjer langs tetteste atomplan. I metaller kan flytespenningen til metaller kan økes ved fast løsløsning, inneslutninger, utfelling, korngrænser eller arbeidsharding.

Plastisk deformasjon av keramiske énkrystaller

Kriterier for plastisk deformasjon er de samme som for metaller:

- Dislokasjoner må finnes
- En mekanisme for dannelse av nye dislokasjoner under spenning
- En "vei" dislokasjonene kan forflytte seg ved en spenning lavere enn bruddspenningen

Kan få plastisk deformasjon i koksaltstrukturen langs {110}-plan i [100]-retningen. Dette innebærer minimal forflytning for å gjenopprette originalstrukturen.

Plastisk deformasjon vil ikke skje i keramer med mindre

- Elektrostatiske balanse rundt hvert kation og anion opprettholdes
- Den strukturelle geometrien ikke endres
- Forholdet mellom, og koordinasjonstallene til anioner og kationer ikke endres

Kan også få begrenset plastisk deformasjon i mindre symmetriske krystaller, but ved høyere spenninger og høyere temperaturer.

Plastisk deformasjon av polykrystallinske keramer

Polykrystallinske keramer får sprøbrudd ved RT. Random orientering av korn og krystaller gjør dislokasjonsglidning vanskelig, siden dislokasjoner stanses av korngrænser. For at plastisk deformasjon skal være mulig må det finnes fem uavhengige slip-systemer, de fleste keramer har bare tre eller færre ved RT.

Oppsummert

Spenning i keramer kan gi plastisk deformasjon hvis spenningen som skal til for å gi dislokasjonsglidning er mindre enn den spenningen som konsentreres ved mikrostrukturdefekter, som igjen gir brudd.

8. Tid, temperatur og miljø

Siging

En sigekurve er ett plott av tøyning mot tid. Kan deles inn i fire områder:

1. Elastisk tøyning
2. Primær siging
3. Sekundær siging – denne regionen som sier mest om levetiden til en komponent
4. Tertiær siging => brudd

$$\dot{\epsilon} = A s^n e^{-\frac{Q_c}{RT}}$$

Aktiveringsenergien kan finnes ved å plote \ln tøyning mot $\ln(1/T)$. Stresseksponenten n gir informasjon om sigemekanismen, om den kontrolleres av:

- Viskoelastiske effekter
- Diffusjon $n = 1$
- Dislokasjonsglidning $n = 3-5$
- Porøsitet (jo høyere P jo høyere sigehastighet)
- Korngrænsegldning $n = 1$

Sigehastigheten for et keramisk materiale bestemmes av:

- Temperatur

- Spenning
- Krystallstrukturen i enkrystaller
- Mikrostrukturen (kornstr, porøsitet, korngrensekjemi) i polykrystallinske keramer

Sigemekanisme i enkrystaller

Dislokasjonsglidning langs fortrukne krystallplan, eller ved homogen skjærspenning (tvillingkorn). 5 uavhengige glidesystemer kreves for å få siging. Kreves også dislokasjoner for å få siging. Dannelse av dislokasjoner, starte bevegelsen deres og å opprettholde den krever energi.

Spenning og temperatur gir den nødvendige energien.

Gitterdefekter stanser dislokasjoner fra å gli, og gir mindre siging. Størst effekt har store utfellingener og dislokasjoner orientert på tvers av glideretningen. Fast løsning og punktdefekter gir noe effekt.

Sigemekanisme i polykrystallinske keramer

Meget gode forelesningsnotater.

Dislokasjonsglidning ikke så viktig siden det krever 5 ulike glidesystemer, og fordi korngrenser effektivt stopper dislokasjoner. Kontrolleres først og fremst av *diffusjon* og *korngrenseglidning*.

Diffusjon:

- *Langs korngrenser* fra område med trykk til område med strekk, til område med lavere energi, og indre energi er proporsjonalt med trykk jf faststoffysikk. Høyt trykk ~ høyt kjemisk potensial.
- *Bulkdiffusjon fra korngrense til korngrense*, også her fra område med trykk til område med strekk, fra område med høy energi til område med lavere energi, nokså innlysende ja.

Korngrenseglidning:

I materialer med en sekundær fase langs korngrensene. Tilsetningsstoffer som er nødvendig ved hot pressing og sintering kan bli igjen som rester hvis ikke alt brennes av, disse restene av tilsetningsstoffer konsentreres i korngrenser sammen med andre urenheter. Hvis disse danner en glassfase, kan denne glassfasen ha en mykningstemperatur langt under den temperaturen matriksmaterialet normalt ville ha begynt å sige ved. Korngrenseglidning gir også ofte dannelse av porer, særlig ved kavitasjon i trippelpunkter der tre korngrenser møtes.

Sigemekanisme i amorfte keramer

Viskoelastisk deformasjon ved $T >$ mykningstemperaturen. Viskositeten ved den aktuelle T er avgjørende for sigehastigheten. Viskositeten avhenger sterkt av sammensetningen. For silikater synker viskositeten med økende konsentrasjon av tilsatte kationer, muligens fordi kationene bryter kjedene av Si-O-bindinger.

Ikke-støkiometriske keramer har underskudd av en eller flere typer atomer, dette kompenseres med vakanser. Disse keramene har andre egenskaper mht diffusjon og siging enn støkiometriske. Miljøet kan også påvirke sigeegenskapene kraftig, NaCl får sprøbrudd i luft, men kan sige i vann siden overflatedefekter da løses opp. Høye T kan også gi korrosjon eller oksidasjon av overflaten og forandre sigeegenskapene.

Materialer

Rene nitrider og karbider har høy motstand mot siging pga sterk interatomær binding. Glassfaser i korngrenser gir lav sigemotstand. Hvis materialet skal brukes i et miljø med høy temperatur og spenning, er sigemotstand viktig, og fremstillingsruten må velges slik at en ikke får glassfaser i korngrenser, som følge av urenheter eller tilsetningsstoffer, så rene materialer som mulig mao.

Statisk utmatting

Static fatigue, aka stress rupture. Sprekker vokser sakte til kritisk sprekk lengde. Data fra utmattingstester brukes til å estimere levetid for komponenter, men stor spredning i eksperimentelle data. Dersom styrken til et keramisk materiale avhenger av hvor raskt lasten påføres under testing, tyder dette på langsom sprekkvekst, og materiale egner seg ikke der lange levetider under spenning er et krav. Statisk utmatting og langsom sprekkvekst kan også skje ved RT, ikke bare høye T , omtrent som ved korrosjon av metaller ~ SCC.

Kjemiske effekter

Motstand mot kjemiske angrep avhenger av bindingsstyrke mellom atomer og kinetikken for termodynamisk likevekt mellom keram og omgivelser. Svakt bundne ioniske keramer har liten motstandskraft mot kjemiske angrep. Kovalent bundne keramer som alumina og silica har langt større kjemisk stabilitet enn metaller ved høyere T.

Gas-solid reactions

Oksider og støkiometriske silikater stabile i *oksidierende atmosfære*. De fleste borider, karbider og nitrider er ikke det. Lave partialtrykk av oksygen gir aktiv korrosjon (SiO), ikke bra. Høyere partialtrykk gir først rask oksidasjon, men det dannes et passivsjikt (SiO₂) som beskytter mot videre oksidasjon – helt analogt med svovelsyre i ståltank.

I *reduserende* omgivelser kan CO, H₂ og NH₃ redusere oksider, for eksempel SiO₂ til SiO.

Vanndamp kan påvirke keramer ved RT og gi spenningskorrosjon. Vanndampen katalyserer korrosjon i en overflatesprekk i glass og noen polykrystallinske keramer, og sprekken får vokse sakte. Vanndamp kan også gi *hydrolyse* av Si₃N₄ – derfor det lukter ammoniakk av Si₃N₄ pulver som ikke er lagret under inert atmosfære. Mange keramer er hygroskopiske, ufullstendige bindinger på overflaten tiltrekker seg vannmolekyler.

Fordamping er sjelden noe problem for keramer, lavt partialtrykk, selv ved nokså høye T. Mange dissosierer fremfor å fordampe, silisiumnitrid er et eksempel. Muligheten for dissosiasjon må tas med ved fremstillingsruten for silisiumnitrid.

Liquid-solid reactions

Kinetikken er viktigere enn hvorvidt reaksjonene kan skje. Reaksjoner kan bare skje hvis reaktanter diffunderer inn til keramet, og produkter diffunderer bort, dette går svært langsomt hvis væsken har høy viskositet. Kovalent bundne keramer er omtrent inerte overfor de fleste væsker med unntak av HF. Svakt bundne ioniske keramer er utsatt for korrosjon fra vandige væsker. Ikke bra med basisk saltsmelte! Sur eller nøytral saltsmelte langt mindre farlig.

Solid-solid reactions

Skjer gjennom diffusjon, svært langsom ved RT, betydelig ved høyere T. Diffusjon kan gi lokale forandringer i kjemisk sammensetning, eller binding til en overflate.

Mekaniske skader

Dannelse av overflatesprekker

- Median crack – dypest og gir størst styrkereduksjon – vinkelrett på overflaten
- Lateral crack – omtrent parallell til overflaten – gir stort tap av materiale ved grinding
- Radial crack – pga friksjonskrefter, vinkelrett på grinding groove

Impact – metaller fordeler trykk, det kan ikke keramer. Transformasjonsherdede keramer tåler dette bedre enn andre, men ikke like godt som metaller.

Keramers fordeler sammenliknet med metaller og polymerer er høy hardhet, kjemisk stabilitet, kan slipes til svært glatte overflater, sterke over et stort temperaturintervall. Den største begrensningen for keramer er lav bruddseighet og sprøhet.

Termosjokkresistens

$s_{th} = \frac{Ea\Delta T}{1-\nu}$, kan utledes fra Hookes lov og ved å ta med Poissons ratio.

Termiske spenninger øker med økende Youngs modul, lavere termiske spenninger kan forventes hvis materialets termiske konduktivitet øker slik at mindre temperaturgradienter oppnås. Effekten av Youngs modul, spenning og Poissons ratio er motsatte for sprekkdannelse og sprekkevækst. Lav E og ν gir motstand mot vekst av eksisterende sprekker. På side 363 står det en del

termosjokkresistensparametre, som helt klart kanskje burde vært nevnt i prosjektet. Termisk konduktivitet og bruddseighet har også betydning for termosjokkresistens.

To måter å måle termosjokkresistens på:

- Sammenlikne styrken for prøver som er bråkjølt i vann, og prøver som ikke er bråkjølt, stadig økende ΔT inntil det blir forskjell i styrke for prøvene som er bråkjølt, og de som ikke er det.
- Bråkjøling av prøvene gjøres som i stad, men de utsettes ikke for styrketest, men en måler indre friksjon ved å sende akustiske bølger gjennom lengderetningen på prøven ved bruk av et piezoelektrisk transducer. Dersom det ikke er sprekker vil ikke de akustiske bølgene spres i særlig grad. Dersom det er sprekker vil de spres og vanskelig forplante seg gjennom prøven.

9. FREMSTILLING AV PULVER

9.1 Råmaterialer

Tradisjonelle keramer

Sand, leire (hydratiserte aluminosilikater).

Moderne keramer

Oksider, magentiske, ferroelektriske, kjernebrennstoff, nitrider, karbider og borider.

Alumina

Forekommer naturlig som korundum, bedre kjent i edelstenkvalitet som safir og rubin.

Al_2O_3 fremstilles i store mengder fra Bauxitt gjennom Bayerprosessen. Bauxitt er kolloidalt aluminiumhydroksid blandet med jernhydroksid og andre urenheter. I Bayerprosessen lutes aluminaen med kaustisk soda, og det felles ut ganske rent aluminiumhydroksid. Dette kalsineres til alumina.

Magnesia

Forekommer naturlig som mineralet periklase, men ikke nok eller rent nok til kommersiell utnyttelse. Utvinnes fra magnesiumkarbonat eller sjøvann (får hydroksid som kalsineres til oksid.) Brukes til elektrisk og termisk isolasjon.

Silisiumkarbid

Er funnet naturlig som små grønne heksagonale plater i jern fra meteorer. Den heksagonale polymorfen α - SiC lages industrielt i store mengder ved Achesonprosessen: blander SiO_2 sand med 'køl og plasserer karbonelektroder i hver ende av en beholder. Sender strøm gjennom og varmer blandingen til $2200^\circ C$ pga elektrisk motstand. Ved denne temperaturen reagerer kjølet med SiO_2 og danner SiC og CO-gass. Kjører til reaksjonen er ferdig, i midten finnes grønt heksagonalt SiC av høy renhet som brukes i elektronisk industri, utenfor dette finnes noe mindre rent SiC som brukes til motstandsdyktige komponenter. Ytre sone og resten hives i neste batch. SiC kan også fremstilles fra Si og sukker, fra silaner og fra $SiCl_4$.

Silisiumnitrid

Forekommer ikke naturlig.

En måte å fremstille det på er å la Si-pulver reagerer med nitrogen-gass ved $1250-1400^\circ C$. Pulver rett fra denne prosessen er ikke klart til bruk, må knuses og siktes først. Pulveret fra denne prosessen er ikke særlig rent, inneholder Fe, Ca og Al som stammer fra Si, samt urenheter som plukkes opp under knusing og sikting.

Det kan fremstilles renere Si_3N_4 pulver ved å reduserer SiO_2 med karbon i passende nitrogenomgivelser. Kan også fremstilles ved å la $SiCl_4$ reagere med NH_3 . Pulver fra disse prosessene blir svært fint, og trenger ikke å knuses videre. Kan faktisk heller trenge å forgroves ved kalsinering før det kan formes.

Svært rent Si_3N_4 har også blitt fremstilt ved å sende koherent CO_2 laser mot en gassblanding av silan SiH_4 og ammoniakk NH_3 . Dette gir runde partikler med jevn størrelsesfordeling fra 20-100nm.

Viktige pulvereegenskaper (6 pkt):

- Størrelse
- Størrelsesfordeling
- Morfologi
- Renhet
- Agglomereringsgrad
- Fasesammensetning (reaktivitet)

Disse pulvereegenskapene er bestemmende for den ferdige keramiske komponentens egenskaper, og for hvilke prosessruter som kan velges.

Vanligvis er hensikten med prekonsolidering å oppnå maksimal pakning uniformitet av pulveret, for at det skal krympe minst mulig under fortetning. Maksimal pakning krever en viss fordeling av partikkelstørrelser. Lav porøsitet og små korn er gunstig for å lage et keram med høy styrke.

Reaktivitet er viktig for pulveret. Den primære drivkraften for fortetning er forandring av fri overflateenergi. Små partikler gir stor overflate, og stor TD drivkraft til å minske overflatearealet ved å binde seg sammen. Porer mindre enn 400 nm sprer ikke synlig lys, og det er maksimal størrelse på korn, porer og urenheter dersom keramet skal være gjennomsiktig.

9.2 Pulverpreparering og sizing

Mekanisk

- Sikting, tørt eller våt, gir smal partikkelstørrelsefordeling.
- Luftklassifisering
- Elutriation – separasjon basert på settling rate i væske.
- Ball milling – pulver og keramiske kuler i en væske i en roterende sylinder, ulempe at det lett kan komme urenheter i pulveret fra knusekulene. Kan også gjøres uten væske. Fordel med enten veldig harde kuler, eller kuler av samme materiale som pulveret. Gir bred partikkelstørrelsefordeling.
- Attrition milling – rørearmen. Rapportert å være raskere, gi mindre forurensning, mindre pulverstørrelse. Kan gjøres tørt, vått eller i inert atmosfære.
- Vibratory milling – relativt raskt og effektivt, og gir finere partikler enn ved ball milling.
- Jetmølle – svært høy væskehastighet, maksimerer partikkel-partikkel kollisjoner, og mins mulig partikkel-vegg kollisjoner. Kontrollert partikkelstørrelse med minimalt med forurensning. Ulempen er problemet med å samle pulveret.
- Hammer milling
- Roll crushing

Kjemisk

Kjemiske metoder har fordelene ovenfor mekaniske at gir bedre kontroll med forurensninger og partikkelstørrelsefordeling.

Utfelling

Utfelling av løselige salter etterfulgt av termisk dekomponering til oksid.

Eksempel er Bayerprosessen der aluminiumtrihydrat felles ut ved endring av pH. Partikkelstørrelsen kontrolleres ved å tilsette seed crystals.

Frysetørrking

Også kalt kryokjemisk prosess. 4 trinn:

1. Blanding av løselige salter med ønsket forhold mellom metallioner løses i destillert vann.
2. Løsningen gjøres til dråper 0,1 til 0,5 mm i diameter, og fryses så raskt at ingen diffusjon eller segregering forekommer, og så raskt at iskrystallene som nukleeres blir svært små som følge av mange nukleeringskim.
3. Vannet fjernes ved hjelp av vakuumsublimasjon, uten noen gang å få væskefase for å unngå mulig segregering.
4. Pulveret som blir igjen kalsineres ved en temperatur som bryter ned saltene og danner små, fine krystallitter av oksidet som skal lages.

Mest brukt hittil på sulfater. Ikke alle keramer kan fremstilles slik. De to hovedbegrensningene er:

1. Om det finnes løselige salter av det ønskede metallionet.
2. Reaksjon mellom, eller utfelling av salter i løsningen. Blyzirkontitanat har ikke vært mulig å fremstille slik. Bariumacetat og jernsulfat gir utfelling av bariumsulfat.

Emulsjon

Vannløselige salter løses, og vannløsningen blandes med olje. Surfaktanter stabiliserer emulsjonene. Emulsjonen tilsettes så rørt varm olje, vannet fordampes umiddelbart og det tørre saltet dispergeres i oljen. Saltet fjernes ved sikting og dekomponeres termisk i luft for å få det ønskede oksid.

Sol-gel

Dette er MAE's spesialområde, og forelesningsnotatene er svært viktige her. Eksamensrelevant!

1. Danner stabil dispersjon (sol) av partikler mindre enn 1 μm i diameter i en væske.
2. Skape polymerliknende 3D bindinger mellom partiklene i sol for å danne gel. Dette oppnås ved å tilsette en passende elektrolytt eller forandre konsentrasjon i væske (fordampe bort)
3. Fordamper vekk gjenværende væske fra gel'en.
4. Øker temperaturen for å omdanne dehydratisert gel til keramisk sammensetning.

Gel'ens stivhet hindrer migrasjon av ioner og segregering av atomer under tørkeprosessen, og sørger for homogenitet på molekylnivå. Vanlig partikkelstørrelse 20-50 μm , gjerne 500 m^2/g . På grunn av høyt overflateareal og homogenitet kan pulvere laget med sol-gel metoden fortettes ved lavere temperaturer enn pulvere laget ved mekaniske metoder.

Liquid Mix Process

Flere ulike prosesser der en starter med en homogen løsning med de ønskede kationer, så tilsettes en tilsetningsmiddel og fordampes væsken så det formes en stiv, kryssbundet polymer. Denne polymeren varmebehandles for å et homogent oksidpulver. Kalles gjerne Pechini eller citratmetoden.

Følgende trinn brukes for å komme frem til et pulver:

1. Vandig løsning med metallalkoksider, oksider, hydratiserte oksider eller karbonater i en alfa-hydroksykarboksylsyre, for eksempel sitronsyre. Forholdet mellom metallioner kan kontrolleres nøyaktig. Syren danner komplekser med metallionene og danner chelater.
2. En polyhydroksyalkohol som etylenglykol blir tilsatt og væsken varmes til til 150-250°C slik at chelatene kan danne polyestere.
3. Varmer ytterligere for å fjerne overflødig vann, får da en polymer ~ resin, harpiks.
4. Temperaturen økes til rundt 400°C og harpiksen dekomponerer.
5. Temperaturen økes videre til 500-900°C og du får krystallitter med blandede oksider. Krystallittene er typisk 20-50 nm og agglomerer.

Pechiniprosessen har blitt brukt til å fremstille pulver til høy T_c superledere, perovskitter og andre keramer. Finnes mange varianter, i en brukes metallnitrater. I en annen erstattes sitronsyre med polyakrylsyre.

Glysin-nitrat

Bruker metallnitrater. Man tilsetter aminosyren glysin, som har to funksjoner:

1. Danner komplekser med metallkationene og øker løseligheten deres, dette hindrer utfelling og segregering under fordamping.
2. Glysin fungerer som brensel under kalsinering til oksid.

Væsken fordampes bort til en har en viskøs tyktflytende væske, denne varmes ytterligere til rundt 180°C, der den selvantenner og brenner med temperaturer opptil 1100-1450°C, og man får fine krystallitter som ikke agglomererer for mye.

Spray Roasting

Sprayer atomiserte dråper inn i varmt kammer. Fordamping og kjemisk reaksjon gir et fint pulver av krystallitter. En variant av denne prosessen er pyrolyse av rene metalloksider.

Dekomponering

Karbonater, nitrater, sulfater, oksalater og andre oksygenholdige stoffer dekomponerer og gir oksid, for eksempel kalsinering av magnesiumkarbonat som gir magnesia.

Hydrotermisk syntes

Krystallisering i varmt vann med overtrykk. Ikke ennå kommersiell skala, men i laboratoriet har en fremstilt en rekke ulike pulvere. Partikkelstørrelse bestemmes av tid, temperatur og trykk. Pulveret består av enkrystaller og trengs ikke å knuses eller varmebehandles videre.

Plasma

DC arc jet – direkte kontakt mellom elektroder og plasma – kan gi urenheter.
Radiofrekvens induksjonssystem – ingen direkte kontakt med plasma.

Laser

Si_3N_4 har som tidligere nevnt blitt fremstilt vba CO_2 laser. SiC kan fremstilles med silan og metan.

Kalsinering

Generelt ord for høytemperaturbehandling. Kan gi forgroving, dekomponering, reaksjon eller dehydratisering. Mer om dette i forelesningsnotatene.

9.3 Prekonsolidering

Nødvendig for å unngå sprekker og andre feil senere i prosessruten.

Additives

1. Binders – gir grønnkroppstyrke
2. Smøremidler – senker friksjon mellom partiklene, og mellom partikler og verktøy
3. Sintering aids – activate densification
4. Deflokkuleringsmidler, plastiseringsmidler, fuktemidler og termoplastertilsett for å gi pulveret de nødvendige reologiske egenskaper for ulike formeprosesser.

Valg av additives avhenger av blant annet grønnkroppstyrke nødvendig, kompatibilitet med pulveret. Organiske bindemidler kan brennes vekk, mens uorganiske bindemidler blir en del av strukturen.

Spray drying

Brukes for å få et uniformt, lettflytende pulver.

Ganulering

En annen måte å forbedre reologiske (flow) egenskaper for pulveret. Agglomeratene blir hardere og tettere enn de fra spray dried, og flyter ikke like lett. Hovedfordelen er at pulveret er tettpakket på forhånd, og vil ha mindre volumforandring under formeprosesser.

10 FORMEPROSESSER

10.1 Pressing

Additives som trengs ved pressing er

- Binder
- Plasticizer
- Lubricant
- Compaction aid – reduserer friksjon mellom partiklene, egentlig en lubricant

Samlet effekt av additives er at pulveret skal pakkes så effektivt som mulig, og minimere friksjon og gi mest mulig uniform pressfordeling under pressing.

Bindemidler og plasticizers

De fleste bindemidler er organiske, kan brennes vekk ved noen få hundre grader. 0,5 til 5%wt. Noen gir en karbonrest etter avbrenning, særlig under reduserende forhold.

Bindemidler kan klassifiseres som myke hvis de ikke trenger tilsats av smøremidler. Andre som harde hvis de gir harde granulater eller agglomerater, her må det tilsettes smøremidler. Mange organiske bindemidler har en overgangstemperatur, de er myke over og harde under. Under overgangstemperaturen gir ikke disse bindemidlene særlig binding siden deformasjonen er elastisk og ikke plastisk. Rebound blir da stor, og en får stor tendens til brudd. Figur 4.10 s 424 viser forskjellen, liten rebound er tegn på en god binder. Viskoelastisk binder er ok siden rebound ikke er for stor, mens gummiliknende binder er altfor dårlig siden all deformasjon er elastisk. Alle disse oppførselene kan finnes hos organiske materialer ved ulike temperaturer i stigende rekkefølge: glass, viskoelastisk, gummiliknende, plastisk. Oppførselen til bindemiddelet kan rangeres i synkende rekkefølge slik:

1. Plastisk
2. Viskoelastisk
3. Glass og gummiliknende, begge deler veldig dårlig.

PVA-PEG er et eksempel på et additivsystem. PVA er polyvinylalkohol og er et bindemiddel. PEG er polyetylenglykol, og brukes som plasticizer. Tilsats av PEG reduserer T_g temperaturen for PVA, kan da presse ved lavere temperatur.

Smøremidler og compaction aids

Begge reduserer friksjon mellom partikler, mellom granulater og mellom pulveret og veggene i dysa. Dette gir økt uniformitet, høyere grønnkropptetthet, økt levetid på verktøyet, og mindre trykk nødvendig for å få ut grønnkroppen. Materialer med lav skjærstyrke er gode smøremidler. Compaction aids gir økt tetthet av grønnkropp, og mindre krymping av grønnkropp under fortetning.

Fjerning av organiske additives

Bindemidler må fjernes før fortetning, organiske kan dekomponeres termisk. Hvis bindemiddelet reagerer med pulveret ved en temperatur under dekomponeringstemperaturen vil den ferdige delen bli forurensa eller kanskje til og med sprekke. Hvis temperaturen økes for raskt, eller det er reduserende betingelser kan binderen forkulles istedenfor å dekomponere, og man får en karbonrest.

Tørrpressing

0-4% fuktighet. Høyt trykk for å knuse granulater og for å få uniform pakning. Mulig med høy produksjonshastighet og god nøyaktighet.

Våtpressing

10-15% fuktighet. Pulveret deformeres plastisk mens det presses, og formes etter formen. Ikke egnet til automatisering. Mindre nøyaktighet og toleranse.

Problemer ved én-akset pressing

- Feil størrelse eller tetthet
- Slitasje på formen
- Sprekker
- Tetthetsvariasjoner

De to første er lette å oppdage ved å måle og veie grønnkroppen rett etter pressing, feil ofte på grunn av for dårlig pulverkvalitet. Kan være vanskeligere å finne kilden til sprekker, kan være feil støpeformdesign, innslutning av luft, friksjon ved ejection.

Et bindemiddelsystem som gir høy grønnkroppstyrke og lavest mulig rebound er bra!

Tetthetsvariasjoner kommer av friksjon i pulver, og mellom pulver og vegger. Smøremidler og riktige bindemidler kan redusere disse problemene. Tetthetsvariasjoner kan gi ulik krymping ved fortetning, og gi opphav til spenninger og sprekker her. Også viktig at formen fylles uniformt av pulver. Harde agglomerater kan også gi tetthetsvariasjoner fordi harde granulater kan skjerme mykere ulver mot maksimalt press under pressingen, dette kan igjen senere gi porer som senker styrken. Det harde agglomeratet kan også holde på porøsitet, mens det myke pulveret rundt presses ordentlig. Da vil agglomeratet krympe mer under fortetning enn resten av grønnkroppen, og gi spenninger.

Isostatisk pressing

- *Våtbag* – pulver i vanntett "pose" av gummi eller polyuretan. 2000-4000 bar trykk. Vann, olje, glycerol eller annen inkompressibel væske brukes. Kan være vanskelig å få uniform pulverfordeling i formen. Krever i utgangspunktet mer kompakt pulver enn ved enakset pressing, siden en ikke klarer å oppnå like høye trykk. Gir normalt mer uniform og defektfri grønnkropp.
- *Tørrbag* – istedenfor å senke verktøyet ned i en væske, har verktøyet innebygde kanaler for væske. Dette gjør det enklere å automatisere prosessen, og mengden væske som trengs er minimal. Utfordringen er å utforme verktøyet så væsken gir uniformt trykk på grønnkroppen. Når dette først er gjort kan dette automatiseres og gjøres svært raskt – 1000-1500 sykler per time. Brukt i mange år for å lage tennpluggisolasjon.

10.2 Støping

Få keramer støpes som metaller, kalles da fusion casting. Vanligere å støpe ved romtemperatur der keramet er dispergert i en løsning. Helles så over i en porøs form der væsken fjernes. Vanligste varianten av dette kalles slikkerstøping. Ved slikkerstøping kreves det en stabil slikker/dispersjon/suspensjon. Dette oppnås gjennom elektrolyttkontroll (ladning på overflaten i vandige løsninger) eller sterisk kontroll (organiske løsninger).

Elektrolyttkontroll – meget viktig, gode forelesningsnotater om dette.

De fleste stoffer i vandig løsning vil få en overflateladning på grunn av redistribusjon av ladning, og dannelse av det elektriske dobbeltlag. Redistribusjon av ladning kan komme fra:

1. Ionisering av funksjonelle grupper som $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ til $-\text{COO}^-$ og NH_3^+ .
2. Ulik løsning av ioner av ulik ladning som det faste stoffet består av.
3. Ulik adsorpsjon av ioner med motsatt ladning av fastfasen.
4. Adsorpsjon og orientering av dipolare molekyler.

Det er særlig H^+ og OH^- som har betydning for overflateladningen til uorganiske metalloksider (keramer). Disse kalles derfor potensialbestemmende (PDI utenlandsk) ioner for metalloksider. Point of zero charge, PZC, er ved den pH der overflateladningen til metalloksidet er helt kompensert eller nøytralisert ved adsorpsjon av H^+ eller OH^- . PZC gir likevekts-pH med hensyn til laddingsnøytralitet. Dersom en dispersjon skal være stabil, må pH holdes tilstrekkelig langt unna PZC-pH-verdien. Dette er et nødvendig, men ikke et tilstrekkelig kriterium.

Oppbyggingen av det elektriske dobbeltlag er meget godt beskrevet av Kristin Huseland i prosjektet.

PZR er Point of Zeta Reversal, her er zetapotensialet lik 0, kalles også det isoelektriske punkt. PZR er resultatet av at overflateladning kompenseres av sterk adsorpsjon ved IHP, men ved PZC er det ingen overflateladning.

Den tilsynelatende overflateladningen er Zetapotensialet. Jo høyere absoluttverdie av zetapotensialet, jo sterkere frastøting mellom partikler, jo bedre dispersjon. Størst mulig ΔV_f i DLVO-grafen.

Et Zetapotensial på 30-40mV er grensen for en god dispersjon, alltdi mellom 10 og 100mV. Zetapotensialet kan settes lik potensialet ved OHP.

Sterisk stabilisering

Elektrisk dobbeltlag dannes ikke så lett i ikke-vandige løsninger. Her kan adsorpsjon av polymerer gi sterisk stabilisering, siden ioner ikke er særlig stabile i upolare løsemidler jf homogen katalyse. Ioner kan nå pakkes tettere enn om man ikke hadde hatt polymere adsorbent – uten å agglomerere.

Faktorer som innvirker på sterisk hindring:

1. Den ene enden av polymerens affinitet for å adsorberes på kerampartikkelen.
2. Motstanden til den andre enden av molekylet sin motstand mot å feste seg til andre "molekylhaler"
3. Løsningsmiddelet
4. Lengden av polymeren

På grunn av ufullstendige bindinger i overflaten vil pulverpartikler kunne binde til seg vannmolekyler og andre forbindelser. De får en "sphere of influence" på ca 20Å rundt hver partikkel. Når partikler kommer nærmere hverandre enn 20 Å kan de lett interact. Viskositeten i en løsning øker kraftig hvis avstanden mellom alle partikler nærmer seg 20Å.

Bred partikkelstørrelsefordeling har best reologi ved støping, gir høyere grønnkropptetthet, og lavere krymping ved for tetning.

To effekter er viktig: osmose og entropi.

Egenskaper for dispergeringsmiddel er at det må feste seg til overflaten og være løselig i løsemiddelet. Sure partikler løses best i basisk disperingsmiddel, for eksempel lang C-kjede med aminogruppe.

Støpeformen

Må ha kontrollert porøsitet så væske kan fjernes ved kapillareffekt. Må være billig, tradisjonelt materiale er gips. Nye former for presstøping er laget av porøst polymermateriale.

Ulike støpeformer

Drain casting

Slikker helles i formen, vann suges ut der slikkeren er i kontakt med formen, og en sitter igjen med et tettpakket lag av partikler som vokser fra formen og ut i slikkeren. Får et fast lag langs formen. Resten av slikkeren helles så ut formen, delvis tørking, og så tas støpet ut av formen.

Solid casting

Samme som drain casting, bare at slikker tilsettes helt til et fast støp har dannet seg.

Vacuum casting

Centrifugal casting

Generisk navn. Dyrere, krever mer arbeid, utstyr og større plass. Kan også kalles presstøping.

Soluble-mold casting

Litt som voks og kopiering av nøkler.

Elektroforetisk støping

Bruker elektrostatisk ladning til å tiltrekke seg partikler fra en suspensjon. En påsetter en elektrisk polaritet på støpeformen, som er motsatt av de dispergerede partiklene. Kermapartiklene fester seg uniformt på støpeformen. Brukes til å avsatte tynne lag.

Gel casting

Tilsetter et additive som gir polymerisering. Får nå en sterkere grønnkropp, men det er vanskeligere å fjerne overflødig væske.

Kritiske faktorer ved støping:

- Holde egenskapene konstante – hvor reproduerbare er støpene?
- Viskositet – kompromiss mellom å fylle formen helt, hastighet og uniformitet
- Settling rate
- Luftbobler
- Støpehastighet
- Dreneringsegenskaper
- Krymping
- Release properties
- Strength

Tørking

Væsken må fjernes helt før grønnkroppen kan utsettes for en høytemperatur fortetningsprosess. Hvor lett væsken lar seg fjerne avhenger av porøsitet, størrelsen på sammenhengende porekanaler, damptrykket av væsken og tykkelsen på grønnkroppen. Store porer gjør det enkelt å fjerne væsken, men også stor krymping under fortetning. Grønnkropper som er tettpakkede gir lav krymping ved fortetning, men er vanskeligere å tørke.

Båndstøping

Doctor Blade prosessen: støper ut slurry på et rullende bånd. Mye bindemiddel nødvendig, dette fjernes ved fordampning.

*Waterfall*teknikken – gardin av slurry renner over et substrat som overføres mellom to belter. Tørking umiddelbart etterpå, figur side 472.

*Papercasting*prosessen – lavaskepapir – slurry fester seg til denne, tørkes, papiret brennes bort. Kan lage honeycombstrukturer til varmevekslere.

Krever generelt mer bindemiddel, men ellers er slikkere til båndstøping nokså like. Systemet av binder og plasticizer velges ofte å være termoplastisk. Krav til bindemiddelet er:

1. Gir sterk, fleksibel film når den er tørr

2. Fodamper til en gass under oppvarming, etterlater ikke karbonrester eller aske
3. stabil under lagring
4. løselig i et billig, flyktig og ikke brannfarlig løsemiddel.

10.3 Plastisk forming

Ekstrudering

Krever 25-50 vol% organiske tilsatzmidler for å høy nok plastisitet. Et av de store problemene er derfor å fjerne bindemiddel. Dette er ganske godt oppsummert i forelesningsnotatene.

Vanlige defekter ved ekstrudering er kast, fordreining, laminasjoner (orienterte sprekker), sprekker som oppstår når materialet forlater ekstruderingsverktøyet og segregering. Kan også få mikrodefekter som porer og inneslutninger.

- *Auger-type extruder (skrueekstruder)* – pug mill, compaction chamber, die. **Kontinuerlig.**
- *Stempelekstruder (piston-type)* – omtrent som ekstrudering av pressbolt - **batch**

Bindemidler ved ekstrudering

Avhenger av hvorvidt ekstrudering gjøres ved RT eller høyere temperatur

1. Plastisk nok til å gi flyt, stiv nok til å ikke defomerer av handling
2. Må ikke klebe seg til verktøyet, må gi glatte overflater etter ekstrudering
3. Keram og bindemiddel må ikke separeres av påført trykk
4. Forutsigbar porøsitet slik at krymping under kalsinering og varmebehandling kan forutsies
5. Organiske bindemidler må ikke gi for mye karbonrester ved varmebehandling

Siden moderne keramer ikke inneholder leire må organiske binders tissettes. Smøremidler, fuktemidler og plastiserere er andre tilsetningsmidler.

Injection moulding

- Partikkelstørrelse og pakning er viktig, og påvirker viskositet
- Prekonsolidering – blanding av pulver og organiske tilsatzmidler, polymerer
- Konsolidering – få pulver/binder-blanindgen inn i dysa uten å få hulrom, porer, sprekker eller andre defekter
- Brukes ofte mer enn bare et bindemiddel. Hovedbinder skal gi lav nok viskositet til at pulverblandingen fyller formen godt, fukte pulveret, være stabil under blanding og pressing, gi styrke til grønnkroppen under siste trinn av fjerning av binder og være billig. Minor binders tilsettes ofte bare for å hjelpe i fjerningen av binders. Andre bindemidler er plasticizers og surfaktanter.

Fjerning av bindemiddel

- Fordamping
- Solvent extraction – kun dersom en annen binder er tilstede og holder grønnkroppen sammen
- Capillary extraction – pakker grønnkroppen inn i fint pulver, som for eksempel aktivert karbon.
- Dekomponering og oksidering brukes for å fjerne secondary binders og evt karbonrester.

10.4 Grønnkroppforming

Kan slippe å måtte bearbeide ferdig sintrede deler, dersom en former grønnkroppen før sintringen. Grønnkropper er imidlertid relativt skjøre, og en må være forsiktig.

11 SINTRING

11.1 Sintringsteori

Krever massetransportmekanisme (viskøs flyt og diffusjon) og energi (varme, men også trykk).

Trinn i sintringsprosessen

1. Starten
 - Omorganisering
 - Neck formation
2. Mellomtrinnet
 - Neck growth
 - Kornvekst
 - Krymping
 - Porene kontinuerlig nettverk
3. Sluttstadiet
 - Kornvekst
 - Diskontinuerlig porefase
 - Korngrenseprorer forsvinner

Mesteparten av krympingen skjer i mellomtrinnet.

Sintringsmekanismer

Dampfase

Massetransportmekanisme: Fordamping – kondensasjon

Drivende kraft: Forskjeller i damptrykk avhengig av overflatekurvatur

Høy r på konvekse partikler, høyere damptrykk enn i kontaktområdet mellom partikler der en har negativ r . Forandrer formen på prerer og gir binding mellom partikler, men kan IKKE gi fortetning.

Fast fase

Massetransportmekanisme: Diffusjon

Drivende kraft: Forskjell i fri energi, kjemisk potensial

Overflatediffusjon gir IKKE fortetning. Volumdiffusjon langs korngrenser eller gjennom gitterdislokasjoner gir fortetning. Finpartikkelpulver kan sintres raskere og ved lavere T enn grovere pulver. Uniformitet i grønnkroppen svært viktig, agglomerater vanlig kilde til ikkeuniformitet.

Partikkelmorfologi og størrelsesfordeling også viktig. Overdreven kornvekst en fare ved fastfasesintring. Korn kan vokse så raskt at porer fanges mellom dem, svært vanskelig å fjerne senere i sintringen. MgO tilsatt alumina kan senke kornveksten slik at porer forblir på korngrenser helt til alle porer har blitt eliminert. Doping kan øke antallet defekter og dermed diffusjonen og gi raskere fastfasesintring. Rene SiC-partikler kan ikke sintres, en med tilsatt av C (fjerner silica på overflaten) og B (gir materialtransportmekanisme)

Væskefase

Massetransportmekanisme: Viskøs flyt, diffusjon

Drivende kraft: Kapillartrykk og overflatespenning

Tre faktorer kontrollerer hastigheten:

1. Partikkelstørrelse
2. Viskositet
3. Overflatespenning

De to siste er sterkt temperaturavhengige.

Jo mindre partikler jo bedre, gir høyere kapillartrykk, større overflate, større drivende kraft.

Økt temperatur gir raskere sintring, men økt fare for kornvekst. Sintering v glass gir ikke korngrenser, bare noen gjenværende porer. Kan få korngrenseglass i krystallinske keramer, dette svekker mekaniske egenskaper, særlig ved høye temperaturer. Hvis en kan få krystallisert korngrenseglass vil dette hjelpe. Porselen sintres ved væskefasesintring. Si_3N_4 også, men må tilsettes additiver for å få væskefase.

Reaktiv væske

Massetransportmekanisme: Viskøs flyt, løsning-utfelling
Drivende kraft: Kapillartrykk og overflatespenning
Sintringsvæsken reagerer og blir borte under sintringsprosessen. Kan oppnå svært gode høytemperateregenskaper, noen ganger kan den sintrede komponenten brukes ved T over sintringstemperaturen.

Sintringsparametre

Sammensetning, partikkelstørrelse og fordeling, tid og temperatur er viktige, det er også:

Atmosfære

Oksidasjons- og reduksjonsreaksjoner. TD beregninger kan forutsi hvilke reaksjoner som kan skje mellom pulver og atmosfære. Mange dopante kan ha flere oksidasjonstilstander, atmosfæren må gi den ønskede oksidasjonstilstand for dopantene.

Tid temperatur syklus

Hastighet for oppvarming og avkjøling, maxtemperatur og tid ved maxtemperatur er alle viktige variable. Særlig ved fremstilling av superledende yttriumbariumkuprat. Avkjølingshastighet kan kontrollere mengden gjenværende glass i mikrostrukturen. I Mg-PSZ og Ca-PSZ bestemmer avkjølingshastigheten og tiden ved sintringstemperaturen egenskapene.

Ovn design

Viktig med tanke på kontroll av atmosfære, temperaturstabilitet, oppvarming og avkjøling.

Problemer ved sintring

Kast, warpage på utenlandsk

Pga dårlig støtte under sintring eller tetthetsvariasjoner i grønnkroppen.

Overfiring på utenlandsk

Kan gi kast, reaksjon med deler av ovnen eller overdreven kornvekst.

Avbrenning av bindemidler

Organiske bindemidler kan gi karbonrester under sintring hvis ikke t, T og atmosfære kontrolleres. For rask fjerning av bindemidler kan gi sprekker.

Dekomponering

Selv om mange keramer er oksider er ofte utgangsmaterialet et annet, nitrat, sulfater, karbonater. Under sintring må saltet dekomponere og reagere for å danne den ønskede forbindelse, ofte et oksid. Hvis ikke saltet dekomponerer tidlig nok kan gassutvikling skade komponenten.

Polymorfe faseformasjoner

Kan særlig være et problem ved avkjøling etter sintring dersom en får volumendring. Kan ses av fasediagrammer om det finnes polymorfer, men fasediagrammer sier ingenting om evt volumendring. I zirkonia utnyttes dette, ved å tilsette CaO, MgO eller yttria skapes PSZ som er beskrevet under forsterking av keramer.

11.2 Modifiserte sintringsprosesser

Overtrykksintring

Materialer som Si_3N_4 har så høyt damptrykk at man får fordamping og dekomponering istedenfor fortetning. Må derfor ha overtrykk av N_2 i et lukket system for å få fortetning og skyve likevekten mot høyre (for fordamping og dekomponering).

Hot pressing

Trykk og temperatur samtidig, ellers likt sintring. Gir raskere sintring fordi trykket gir økt kontakt mellom partiklene, samt pakker partiklene tettere. Drivende energi for fortetning kan øke med en faktor på 20. Fordeler ved hot pressing:

1. Reduserer tiden

2. Kan redusere nødvendig temperatur, noe som gir mindre kornvekst
3. Gir mindre restporøsitet
4. Pga mindre kornvekst og porøsitet kan en få høyere styrke enn ved vanlig sintring
5. Kan bruke mindre sintring aids og dermed øke høytemperaturegenskapene.
6. Kan starte med et løst pulver, dermed er ikke binders eller andre organiske tilsetningsstoffer nødvendige.
7. Kan oppnå nær teoretisk tetthet, uten tilsats av additives, gir gode høy-T egenskaper.

Materialer er kritiske for ovnen, grafitt, alumina og SiC mye brukt. Ni-superlegeringer og ildfaste metaller kan brukes. Gjøres gjerne ved halve smeltetemperaturen for materialet, mye lavere enn ved trykløs sintring.

Noen *problemer* med hot pressing er:

- Pickup av urenheter
- Dårlig pakking av løst pulver, kan lett gi tetthetsvariasjoner.
- Pulveret har lav termisk konduktivitet, kan sintre ytterst før det indre pulveret har begynt å reagere.
- Kan gi tekstur hvis pulverpartiklene er langt fra sfæriske
- Vanskelig å hot presse kompliserte geometrier, funker enklast med flate plater og sylindere.

Compaction ratio er hvor mye pulveret presses sammen når det går fra pulver til porefri del.

Pseudoisostatisk pressing – bruker "non-rigid tool", for eksempel grafittpulver eller heksagonalt bornitridpulver, som både er selvsmørende og inert. Kan også bruke flere former.

Hot isostatic pressing

Bruker Ar eller He som trykk-gass. Grønnekroppen må pakkes inn i en gasstett glassbeholder i vakuum, viktig med gasstetthet, hvis ikke utliknes trykket og en får ingen fortetning. Har blitt fremstilt turbinpropeller av Si_3N_4 med denne metoden.

Fordeler:

- Bedre uniformitet
- Høyere Weibullmodul
- Høyere trykk og temperaturer kan brukes
- Kan bruke mindre sintring aid

Kjemiske prosesser

Kan deles inn i tre grupper – kjemiske reaksjoner, sementliknende binding og pyrolyse.

Kjemiske reaksjoner

- Kan blande reaktanter sammen som pulver, varme pulveret til reaksjonen starter, hvis reaksjonen er sterkt eksoterm kan partiklene bindes sammen.
- Pulveret kan reagere med en gass eller væske, SiC og Si_3N_4 lages slik.

Reaksjonsbundet Si_3N_4 .

Kalles også RBSN. Lages fra Si-pulver med rett partikkelstørrelse og størrelsedistribusjon. Pulveret formes til ønsket form, og reagerer med N_2 -gass ved initielt 1200-1250°C. Først vokser alfa- Si_3N_4 fibre inn i porer. Temperaturen økes sakte til 1400°C og reaksjonshastigheten øker, mest beta- Si_3N_4 dannes. Viktig å kontrollere at T ikke blir for høy og Si smelter og danner partikler som er for store til å reagere med nitrogenet. RBSN har høy styrke og tåler spesielt høye temperaturer siden ingen additives er tilsatt og det ikke er noen glassfase i krongrensene, opprettholder styrken til over 1400°C. RBSN har relativt lav E-modul og alfa, og relativt høy termisk konduktivitet. Har derfor svært god termosjokkmotstand. Den største ulempen er porøsiteten.

Reaksjonsbundet SiC

Pulverblanding av SiC og karbon formes til ønsket form. Utsettes så for smeltet eller fordampnet Si, nødvendigvis ved høy temperatur, får nå sintring av partiklene. Kalles in-situ SiC. Egentlig et Si-SiC kompositt. Styrken er nokså T-uavhengig opp til Si's smeltepunkt. Har mange av de samme fordelene som RBSN, krymper mindre enn 1% ved fortetning. Billigere enn sintret, dårligere høy T-egenskaper pga innhold av Si, lavere bruddseighet og dårligere sigemotstand enn sintret SiC.

Ved ekstrudering kan termoplast som fenolplast tilsettes, og istedenfor å fjerne binderen før brenning, gir binderen karbonet som er nødvendig for å gi sintring ved reaksjon med silisium.

Cementitious bonding

Agglomerat av uorganisk keram bindes sammen av hydrogenbindinger. Gir ikke spesielt sterke materialer, men liten dimensjonsendring under herding.

Portland sement. Stykres enormt ved tilsats av mikrosilica.

Vannglass er en utfellingssement – viktig i bruk der syremotstand er viktig.

Masse om sementer, kan da ikke være så viktig.

Pyrolyse

Pyrolyse er termisk dekomponering av polymerer. Siloxaner gir silica, silazaner gir SiC eller Si₃N₄.

Pyrolyse av metallorganiske polymerer kan gi en rekke ulike keramiske materialer. SiC-fibre med høy styrke har blitt fremstilt ved pyrolyse av polykarbosilanpolymerer.

Problemer som gjør at kommersiell betydning er liten:

- Dårlig utbytte av keram
- Stor gassutvikling under pyrolyse
- Stor krymping under pyrolyse
- Kostbart og dårlig tilgang på rette polymerer

Smeltebehandling

Støping, trekking og blåsing brukes for å lage glassformer.

Spraying

Vanlig måte å påføre belegg på, PVD og CVD.

Flame spray gun, oxyacetylen rod gun, arc-plasma gun.

Devitrification

Det utenlandske ordet for å gjøre om glass eller annet amorft materiale til et polykrystallinsk materiale. Brukes kommersielt til å produsere glasskeramer av høy kvalitet.

Dette avhenger av en teknikk for å krystallisere, flere er nevnt i boka, men neppe eksamensrelevant.

KOMPENDIUM: SINTRING

Korngrenser i keramiske materialer har flg egenskaper

- Struktur definert av hellinger og vridninger.
- Elektrostatisk ladning, og motsatt elektrostatisk landing på de andre korngrensene
- Overflateenergi g_{gb} relatert til hellinger og vridninger, som er ca 1/3 av fri overflateenergi.
- Gitterspenninger og energi knyttet til defekter gjør at korngrensene samler til seg urenheter og visse typer defekter.

To korn med korngrense mellom har høyere energi enn en enkeltkorn, korngrenser eksisterer allikevel fordi de justerer seg selv og danner en metalikevekt. Korngrensebevegelse er ødeleggende for mikrostrukturen siden det gir kornvekst, tilsats av noen additiver kan stabilisere korngrenser og hindre kornvekst.

Korngrenseglidning er når korngrenser glir parallelt med hverandre, motsatt vei.

Korngrenseskiving er når korngrenser beveger seg normalt på hverandre.

Faktorer som påvirker konsentrasjonen av vakanser

Trykk ifm overflater med kurvatur.

Høyere konsentrasjon av vakanser på konkave overflater pga strekkspenning, vakanser diffunderer gjerne bort, dvs atomer til den konkave overflaten, og overflaten forsøker å rettes ut, motsatt effekt gjeldende for konvekse overflater.

Spenning

Kompresjon gir færre vakanser, strekk gir flere, siden strekkenergien kan brukes til å skape en defekt. Energien nødvendig for å skape en vakans er proporsjonal med vakansradius³.

Atmosfæriske effekter

Oksygen i atmosfæren kan påvirke type defekter som dannes, kan skape eller tette oksygenvakanser, og også forandre oksidasjonstallet til overgangsmetaller.

Sintringsforløp:

1. Partikkelkontaktarealet øker
2. Skarpe kontaktvinkler avrundes
3. Partikkelsentrene nærmer seg hverandre
4. Nesten alle porer er sammenhengende, men med tiden blir de mindre
5. Porene isoleres etter hvert som de krymper
6. Korn vokser og korngrenseområdet blir mindre
7. Isolerte porer krymper og gir den siste fortettingen

1-3 er initieringsstadiet

4-5 er mellomstadiet

6-7 er avsluttende stadiet

Viktige parametre:

1. Temperatur
2. Tid ved valgt temperatur
3. Pulverstørrelse og morfologi
4. Sammensetningen av systemet mtp additiver og atmosfære
5. Trykk

Optimering av fastfase sintring

Initiering og mellomtrinn:

Bra

Volumdiffusjon gjennom gitter
Korngrensediffusjon
Viskøs flyt

Dårlig:

Overflatediffusjon
Gassfasediffusjon

Avsluttende stadium

Volumdiffusjon gjennom gitter
Korngrensediffusjon
Gassfasediffusjon

Kornvekst

Drivende kraft for sintring

Makroskopisk

Reduksjon i overflateareal gir reduksjon i fri energi.

Mikroskopisk

Forskjell i damptrykk mht til kurvaturer på overflater for fordamping-kondensasjon. Young-Laplace's likning.

Overflatediffusjon er viktig å unngå siden det bruker opp mikroskopisk drivende kraft uten å gi fortetting. Overflatediffusjon gir reduksjon i overflateareal, men ikke krymping. Overflatediffusjon gir massetransport fra partikkeloverflate til hals, men flytter ikke massesentrene noe nærmere hverandre, og gir dermed kun forgroving og ikke fortetting.

Det samme gjelder fordamping-kondensasjon, massesentrene for partiklene flyttes ikke noe nærmere hverandre selv om man har massetransport til halsen og får større kontaktareal mellom de opprinnelige partiklene.

En rimelig antakelse er at den mekanismen som gir halsvekst på kortest tid er den mest sannsynlige.

Sammenheng mellom massetransportmekanisme og avhengighet av partikkeldiameter:

Tiden til en viss forgroving eller fortetting er proporsjonal med partikkeldiameteren opphøyd i ...:

Viskøs flyt	d
Fordamping-kondensasjon	d^2
Gitterdiffusjon	d^3
Løsning-utfelling	d^4
Overflatediffusjon	d^4
Korngrensediffusjon	d^4

Fast fase sintring

Den makroskopiske drivkraft er reduksjon av overflateenergi, dette kan gjøres gjennom to fundamentalt forskjellige mekanismer, fortetting som er ønskelig, og forgroving som er uønsket.

i) Fortetting

Partiklene beholder sin opprinnelige størrelse, men forandrer form. Overflateenergien erstattes av korngrenseenergien, som er mindre enn overflateenergien.

ii) Forgroving

Partiklene beholder sin opprinnelige form, men forandrer størrelse. Total overflate blir mindre, og dermed reduserer overflateenergien.

Første trinn: massetransportmekanismer i initiale trinnet av sintringen

Ansvarlig for rundt 5% av fortettingen, og kan derfor synes mindre viktig, men langt derifra, legger nemlig grunnlaget for senere mekanismer.

To hovedfortettingsmekanismer finnes:

1. Diffusjon fra grenseflaten til halsen *gjennom gitteret*. $\sim d^3$
2. Diffusjon fra grenseflaten til halsen *langs korngrensen*. $\sim d^4$

To hovedforgrovingsmekanismer finnes:

1. Fordamping-kondensasjon $\sim d^2$
2. Overflatediffusjon fra overflaten av partiklene til halsen. $\sim d^4$

Ser at små partikler favoriserer korgrensediffusjon som fortettingsmekanisme og overflatediffusjon som forgrovingsmekanisme. For å kunne favorisere korngrensediffusjon fremfor overflatediffusjon må en kontrollere atmosfæreforholdene og hvilke tilsetningsmidler som brukes. Riktig valg av pulverstørrelse og størrelsesfordeling er viktig. Hastigheten for fortetting kontrolleres av ionet med lavest hastighet når det beveger seg langs sin raskeste vei. Slowest ion moving along its fastest path. Kontroll med diffusjonskoeffisientene til de ulike ionene ved ulik partikkelstørrelse og temperatur kan gjøres med ulike tilsetningsmidler. Temperatur og struktur er hovedfaktorene som kontrollerer ionenes diffusjonskoeffisienter. Det anbefales å ta en titt på figur 4.10 på side 227 i kompendiet. Bunnlinjen er at fortettingsprosessen avhenger av hvor raskt det tregeste ionet kan diffundere langs sin raskeste vei. Dopanter og atmosfærekontroll kan gi vakanser som øker ioneledningsevnen kraftig.

Andre trinn: massetransportmekanismer i mellomtrinnet av sintringen

Fra ca 5% til 92% av teoretisk mulig fortetting.

Når krympingen overstiger 5% har porestrukturen forandret seg så kraftig at porene ikke lenger effektivt stanser korngrenser, ikke lenger like effektiv "grain boundary pinning agent". Kornvekst starter i dette trinnet og senker fortettingshastigheten. Fortettingen i mellomtrinnet kommer av en interaksjon mellom korngrenser og porer. Krympingen av porer kommer av at vakanser ved poreoverflatene diffunderer vekk, og gir dermed en diffusjon motsatt vei av ioner til porene, som da nødvendigvis krymper. Hastigheten for porekrymping avhenger av partikkelstørrelse, som ikke lenger er konstant, siden partiklene har begynt å vokse, begynnende kornvekst. Når ikke lenger porene hindrer korngrensene i å bevege seg raskt er det mest effektivt å stoppe de med seigrede tilsetningsmidler. Tilsetningsmidlene finner korngrenseområdene og stabiliserer korngrensene ut fra indre energihensyn.

Tredje trinn: massetransportmekanismer i avsluttende trinn

Fra ca 92% til 100% av teoretisk tetthet.

Forgrovingsmekanismen er kornvekst.

Overskuddet av vakanser på de konkave overflatene til porene gir diffusjon av vakanser fra porene, og diffusjon av ioner til porene, som dermed stadig krymper. De stadig krympene porene får mindre og mindre kurvatur, og gradienten i vakanskonsentrasjon øker og fluksen av ioner inn til porene øker dermed forhåpentligvis. Hvis ikke vakansene diffunderer raskt nok til å nå korngrenser som beveger seg, vil en ikke få fortetting. Stadig krympende porer kan vokse sammen til større porer med større kurvatur, og dermed lavere konsentrasjon av vakanser. Dersom denne nye større poren blir en felle for vakanser før mindre porer kan den vokse, og vi får ikke fortetting, bare forgroving, også kalt Ostwald Ripening. Diskontinuerlig kornvekst er et annet problem, noen korn vokser seg store, med noe porøsitet fanget inni dem. Udopede keramer kan ikke sintres til 100% tetthet uten trykk, men fastløsningsmidler må tilsettes. Tilsetningsmidler kan kontrollere kornvekst så lenge kornvekst skjer ved gitterdiffusjon og ikke fordamping-kondensasjon.

Væskefase sintring

Dersom en kan tolerere korngrenseurenheter og keramet ikke skal brukes ved for høye temperaturer kan væskefasesintring brukes, særlig fordi det går mye raskere enn fastfasesintring. Er ikke avhengig av vakanskonsentrasjon, og er derfor mye brukt til sintring av kovalent bundne keramer.

To hovedvarianter av væskefasesintring avhengig av hvordan væskefasen eksisterer under den isoterme sintringstiden:

1. Væskefasen finnes så snart sintringstemperaturen er nådd, forsvinner ikke før den stivner ved kjøling
2. Væskefasen kommer til ved sintringstemperaturen, men forsvinner gradvis fordi den er løselig i det faste matrikset.

1. er mest vanlig.

Tre hovedstadier ved væskefasesintring:

1. Omorganisering
2. Løsning-utfelling
3. Faststoffmekanismer

Omorganisering

Skjer rett etter smelting, stor krymping når partiklene glir i forhold til hverandre og fast-fast-broer kollapser pga kapillærkrefter.

Løsning-utfelling

Avhenger til en viss grad av løsemiddelet. Løsbarheten vil avhenge av pulverets kurvatur og trykk ved kontaktpunkter. Makroskopisk drivkraft er reduksjon av grenseflateenergien mellom væske og fast stoff. Ingen korngrenser er formet ennå. Mikroskopisk drivkraft er

Fastfasemekanismer

Etter at alle partikler er bragt i kontakt med hverandre og all væske er presset eller løst i faste fasen vil denne delen av sintringen følge mekanismene beskrevet under fastfasesintring.

Sintering heating programmes

For sakte oppvarming kan gi fordampingsreaksjoner som senker den mikroskopiske og makroskopiske drivkraften. Forenkler og ser på de tre konkurrerende mekanismene:

- Forgroving
- Diffusjon
- Kornvekst

Kun diffusjon kan gi fortetting. Kan forenkle og si at hver av de tre mekanismene har en aktiveringsenergi og at $E_C < E_D < E_G$.

Når aktiveringsenergien for diffusjon er i mellomområdet vil også en temperatur i mellomområdet gi fortetting, mens lavere temperatur kun gir forgroving og høyere temperatur bare gir kornvekst.

Forgroving kan derfor unngås ved å varme raskt opp gjennom området der kinetikken for forgroving dominerer. Må også unngå for høy temperatur siden dette gir kornvekst.

15 DESIGN APPROACHES

Prioriteres ikke siden det er et lite kapittel. Weibullstatistikk får lære via øving. Husk at høy Weibullmodul gir bedre pålitelighet.

16 FAILURE ANALYSIS

Sprekken veien har fulgt forteller mye om spenningsfordelingen da bruddet oppstod. Bruddflatens trekk sier også mye av årsaken til bruddet, og kan også si noe om hvor stor spenning som ga brudd. Se ellers forelesningsnotater, dette er ikke vektlagt i forelesninger, se nøyere hvis på eksamener.

Stikkord:

- Branching – hastighet og energi
- Bruddspeil
- Hackle
- Twist hackle – fra strekk til trykk
- Bruddspenning ganger roten av radius er konstant for et materiale
- Griffiths likning kan også brukes hvis c kan måles
- Wallnerlinjer – lydbølger
- Arrest line
- Cantilever curl eller compression lip, starter i strekkdelen av en bøyeprobe, går ut av trykksiden.
- Maskineringsfeil
- Restspenninger fra varmebehandling som sintring eller annet
- Termosjokk – lite branching i motsetning til baseball gjennom et vindu
- Støt – både lokal skade og sprekkdannelse på andre deler av kerambiten pga strekk

17 STYRKING AV KERAMER

17.1 er glimrende dekket av forelesningsnotatene, dette synes MAE er viktig!

17.2 Eksempler på forsterkede keramer

Selvforsterkede keramer

Mikrostruktur som gjennom sintring eller varmebehandling har fått økt seighet uten at en annen fase er tilstede.

Selvforsterket Si_3N_4

Alfaen oppløst av væskefasen og felt ut som beta. 4-5,5 MPam^{1/2} på 70-tallet, 10,5 oppnådd.

Selvforsterket ZrC

Transformasjonsforsterkede keramer

Få rester eller korn av metastabil tetragonal ZrO_2 ved romtemperatur.

Transformasjonsforsterket ZrO_2

Først ble CaO- ZrO_2 systemet studert. MgO-zirkonia senere. Ytria har også blitt brukt til å delvis stabilisere zirkonia.

Fully stabilized zirconia inneholder så mye stabilisator at den kun inneholder kubisk fase.

PSZ – partially stabilized zirconia inneholde tetragonal zirkonia.

Transformasjonsforsterkede keramer har begrensninger ved høye temperaturer, hysteresesløyfe med hensyn til styrke og temperatursykling. Også følsomme overfor termisk elding.

Partikkelforsterkede keramer

Øker styrken ved å deflektere sprekker. Hvis partiklene har irregulære former eller er mye større enn kornene kan de gi noe bridging. Hvis de har veldig forskjellig termisk utvidelseskoeffisient kan de gi noe mikrosprekkforsterking. Partiklene hindrer imidlertid fortetting med mindre en væskefase er tilstede.

Whiskerforsterkede keramer

Whiskers er enkrystaller grodd langs en preferert krystallakse, gjerne 0,5 til 10 my i diameter og noen mikron til noen få cm lange. Hot pressing stort sett nødvendig for å oppnå ønsket tetthet. Eksempler er Alumina forsterket med SiC-whiskers, Si₃N₄ med SiC eller Si₃N₄-whiskers.

Fiberforsterkede keramer

Fibrene kan være monofilamente eller multifilamente. SiC, glass, karbon og andre Si-C-N-kombinasjoner er mulige fibre.

Keramisk matriks kompositter forsterket med keramiske fibre

Glassmatriks.

Glass-keram matriks.

SiC-matriks.

Si₃N₄-matriks

Sol-gel infiltrering

En fiberpreform infiltreres av sol, får gel ved hjelp av hydrolyse etterfulgt av dehydratisering, polymerisering og kalsinering eller pyrolyse. Ved gjentatte sykler kan en oppnå over 80% tetthet.

Kompositter med overflatekompresjon

Kan være en effektiv måte å øke motstanden mot brudd på.

KOMPENDIUM: GLASS OG GLASSKERAMER

Vanligvis forsøker man å unngå krystallisasjon ved produksjon av glass, men kan også gjøres med vilje for å oppnå andre egenskaper.

- Trenger nukleeringskatalysator som et metalloksid eller salt av halogen eller w'ever oksid.
- Glass-keramfremstilling: smelte glass med gitt sammensetning, forme det til ønsket form. Gløder for å ta bort spenninger. Varmes sakte opp 2-5°C/s til nukleeringstemperatur og holdes der en gitt tid. Så heves temperaturen like sakte opp til optimal krystallveksttemperatur og holdes her en gitt tid. Avkjøles så raskt til romtemperatur.
- I motsetning til vanlige keramer kan de ha ekstremt små korn og ingen porøsitet. Isotrop orientering av krystallitter. Svært gode mekaniske egenskaper.

Eksempler på noen systemer:

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. SiO ₂ – Li ₂ O | Brukes til elektronikkgreier |
| 2. SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Li ₂ O | Cookware |
| 3. SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – MgO | Sterke, isolerende, moderat alfa |
| 4. SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Na ₂ O | |