

CHƯƠNG 3. PHẢN ỨNG PHA RẮN

3.1. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO GỐM SỬ DỤNG LÒ NUNG NHIỆT

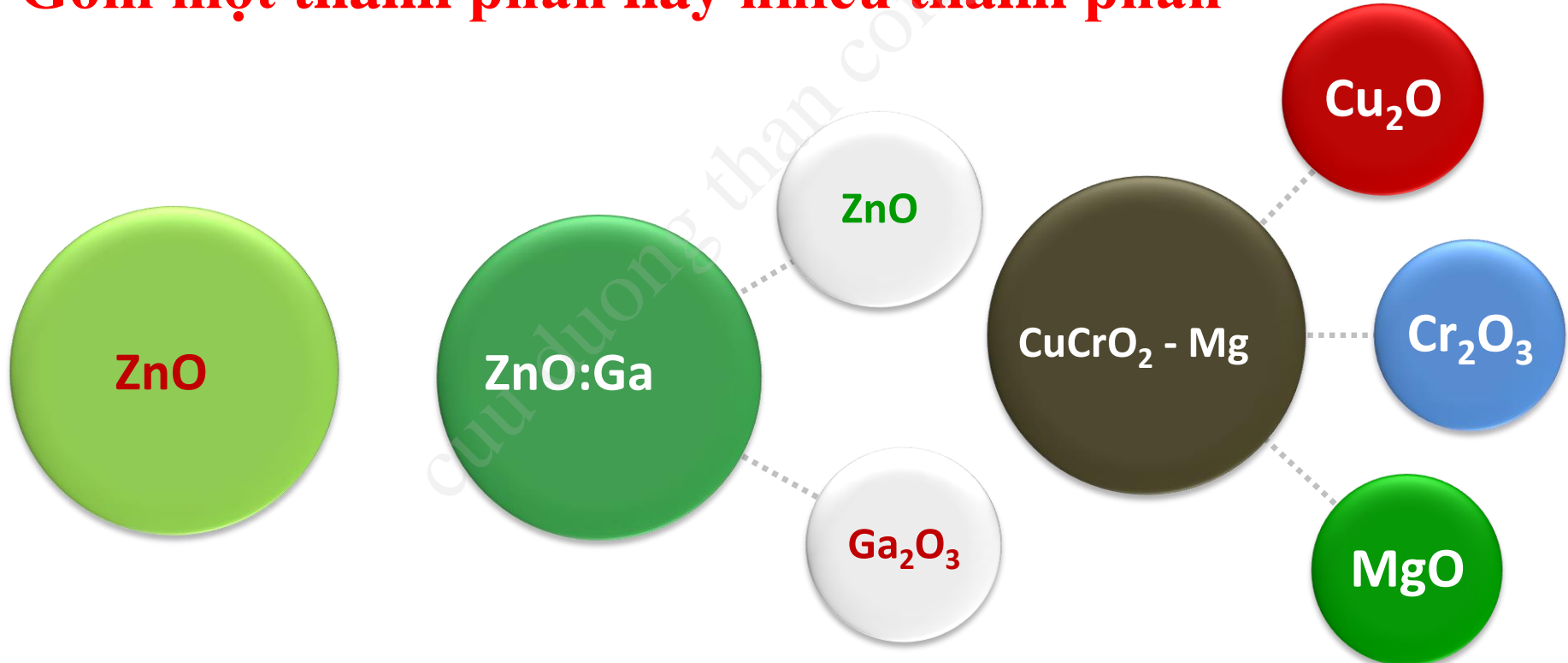


1. Chuẩn bị Vật liệu

Các oxit kim loại: ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , Cu_2O ...

Các oxit đất hiếm: La_2O_3 , Nd_2O_3 , Li_2O , ...

Gồm một thành phần hay nhiều thành phần



1. Chuẩn bị Vật liệu

Xác định tỉ lệ các oxit thành phần

Xác định tỉ lệ theo phần trăm khối lượng (%wt); phần trăm nguyên tử (%at)

Ví dụ: Để tổng hợp bia gốm ZnO pha tạp Ga (ZnO:Ga) 5%wt và 5%at từ các bột Oxit ZnO và Ga_2O_3 . Hãy xác định hàm lượng bột thành phần với lượng bột tổng cộng cho một bia gốm là 130g?

Biết nguyên tử lượng của các nguyên tố:

Zn: 65,38g ; Ga: 69,723g ; O:15,9994g

2. Trộn, Nghiền, Sấy, Rây

Trộn: Tạo sự đồng đều thô ban đầu trước khi nghiền.

Nghiền: Bột được nghiền bằng pp nghiền ướt bằng máy quay li tâm với cối và bi nghiền bằng vật liệu corundum, chế độ hoạt động quay theo kiểu hành tinh -> làm giảm kích thước hạt và tạo sự đồng đều trong pha tạp.

Sấy: Sau khi nghiền ướt, Bột được sấy bằng buồng sấy chân không ở nhiệt độ khoảng 100°C trong nhiều giờ để bay hết hơi nước.

Rây: Làm cho các hạt bột to ra và chọn các hạt có kích thước nhất định.

3. Tạo hình Vật liệu

Vật liệu được tạo hình bằng phương pháp ép với máy nén thủy lực 180 tấn.

Trước khi đưa vào ép, bột phải được cho thêm chất phụ gia (keo hoặc nước) để tạo độ kết dính giữa các hạt bột.

Hình dạng kích thước của bia phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của khuôn ép (dạng đĩa tròn, vuông, chữ nhật, ...)

Lực ép tùy thuộc vào diện tích bề mặt khuôn, loại vật liệu, kích thước hạt, ...

Quá trình ép, mẫu có thể bị phân lớp, nứt, ... là do lực ép, lượng chất phụ gia, mặt tiếp xúc với khuôn, ... chưa phù hợp.

4. Nung

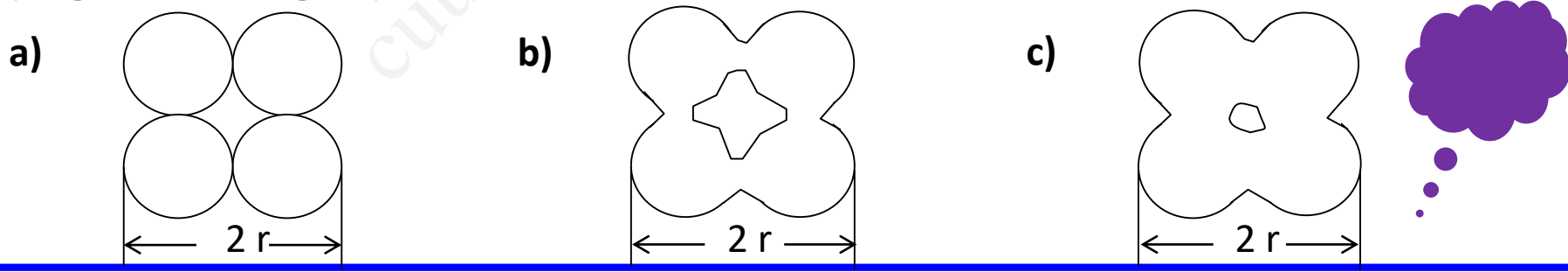
Mẫu sau khi ép được nung trong lò nung nhiệt độ cao.

Nung để kết khối vật liệu là quá trình vô cùng quan trọng trong tổng hợp bia gốm. Bao gồm giai đoạn sấy và giai đoạn nung.

Sấy trong giai đoạn này là để bay hơi hết chất phụ gia thêm vào trong quá trình ép tạo hình.

Nung là quá trình dung kết vật liệu, làm biến đổi tính chất cũng như pha của vật liệu.

Kết quả của quá trình nung là vật liệu đã kết khối thông qua sự giảm thể tích, độ xốp và khả năng hút nước nhỏ, mật độ khối lượng lớn, tăng độ bền cơ.



CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT ĐỘ CAO

Cơ sở nhiệt động:

Phương trình cơ bản của nhiệt động học:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Trong đó: ΔG - thế nhiệt động đẳng áp hay năng lượng tự do Gibbs

ΔH - biến đổi entapi

ΔS - biến đổi entropi.

Quá trình sẽ tự xảy ra khi $\Delta G < 0$, nghĩa là $\Delta H < T \Delta S$.

Đối với phản ứng pha rắn, thường ΔS rất nhỏ, để $\Delta H < T \Delta S$ thì nhiệt độ T phải tương đối lớn.

\Rightarrow Phản ứng pha rắn phải xảy ra ở nhiệt độ cao.

CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT ĐỘ CAO

Phản ứng pha rắn trong thực tế công nghệ là các quá trình không thuận nghịch, diễn ra không hoàn toàn → Luôn tồn tại các pha giả bền.

Trong hệ tồn tại đủ các pha có thể: sản phẩm phản ứng, sản phẩm trung gian và các pha ban đầu còn chưa phản ứng hết. Pha lỏng không kết tinh hoàn toàn sẽ tồn tại ở dạng pha thủy tinh trong sản phẩm sau phản ứng, xét về mặt nhiệt động, cũng là một trạng thái giả bền.

Cơ chế kết khối:

Là quá trình các hạt vật liệu rời tự liên kết với nhau thành khối gắn chắc → sự co rút, giảm thể tích, thay đổi độ hút nước, tăng trọng lượng riêng và tăng độ bền cơ,... của vật liệu sau khi gia nhiệt.

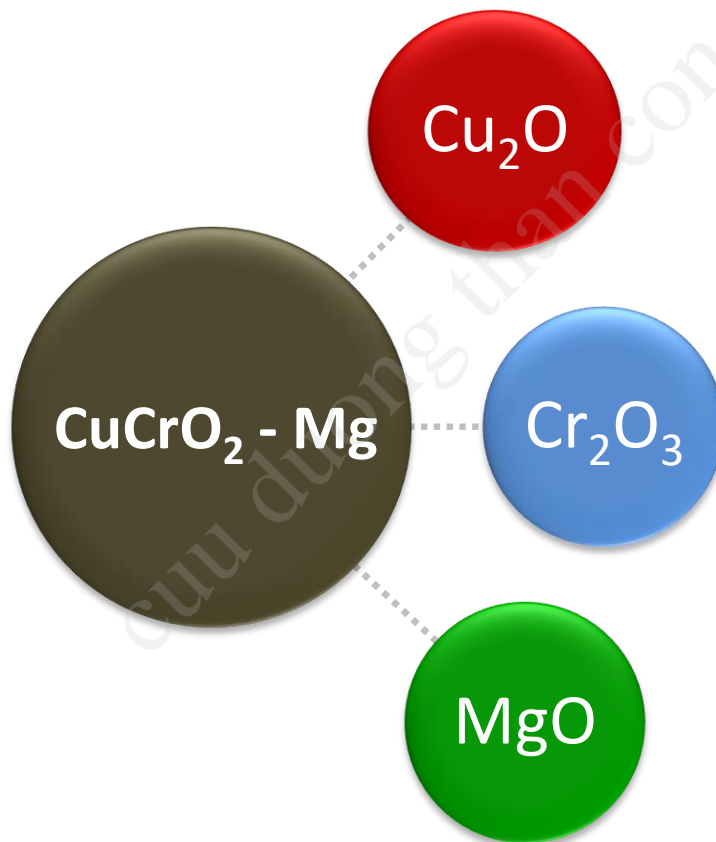
CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT ĐỘ CAO

Dưới tác dụng của nhiệt độ tăng dần, trong phối liệu dạng bột sẽ xuất hiện một loạt quá trình hóa lý phức tạp: tách ẩm, biến đổi thù hình, phản ứng hóa học ở pha rắn, pha lỏng xuất hiện và tham gia quá trình biến đổi hóa học hoặc lý học,... → phức tạp, khó tách bạch.

Tuy nhiên, quá trình kết khối về bản chất được coi là một quá trình vật lý, không xét tới các phản ứng hóa học.

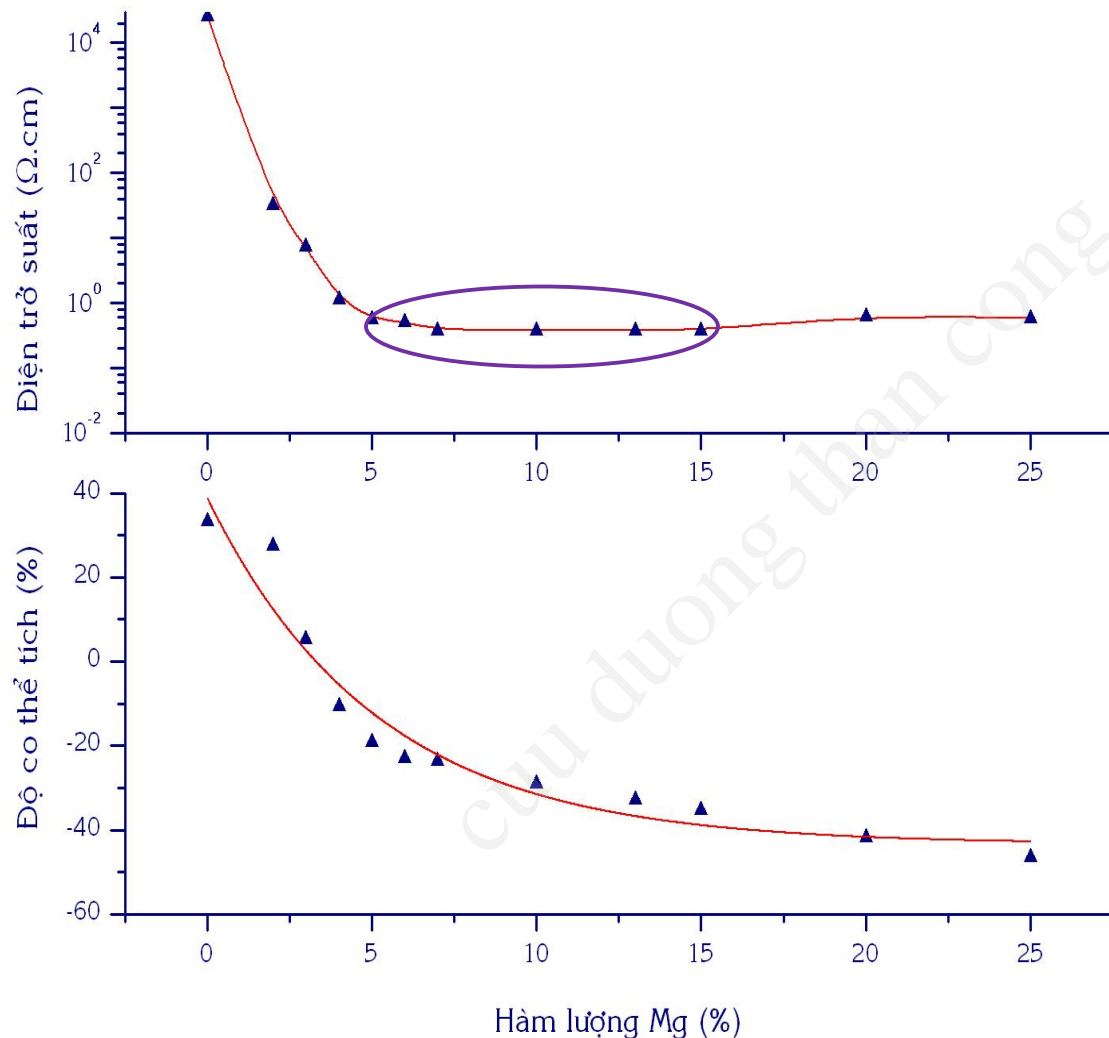
Động lực học của quá trình kết khối là sự giảm năng lượng tự do bề mặt giữa các hạt tiếp xúc với nhau. Giai đoạn đầu của kết khối gắn liền với sai sót dạng lỗ trống trong cấu trúc tinh thể.

Ví dụ: Tổng hợp bia gốm $\text{CuCrO}_2\text{-Mg}$ có cấu trúc delafosite





Điện trở suất và độ co thể tích của liệu khối $\text{CuCrO}_2\text{-Mg}$



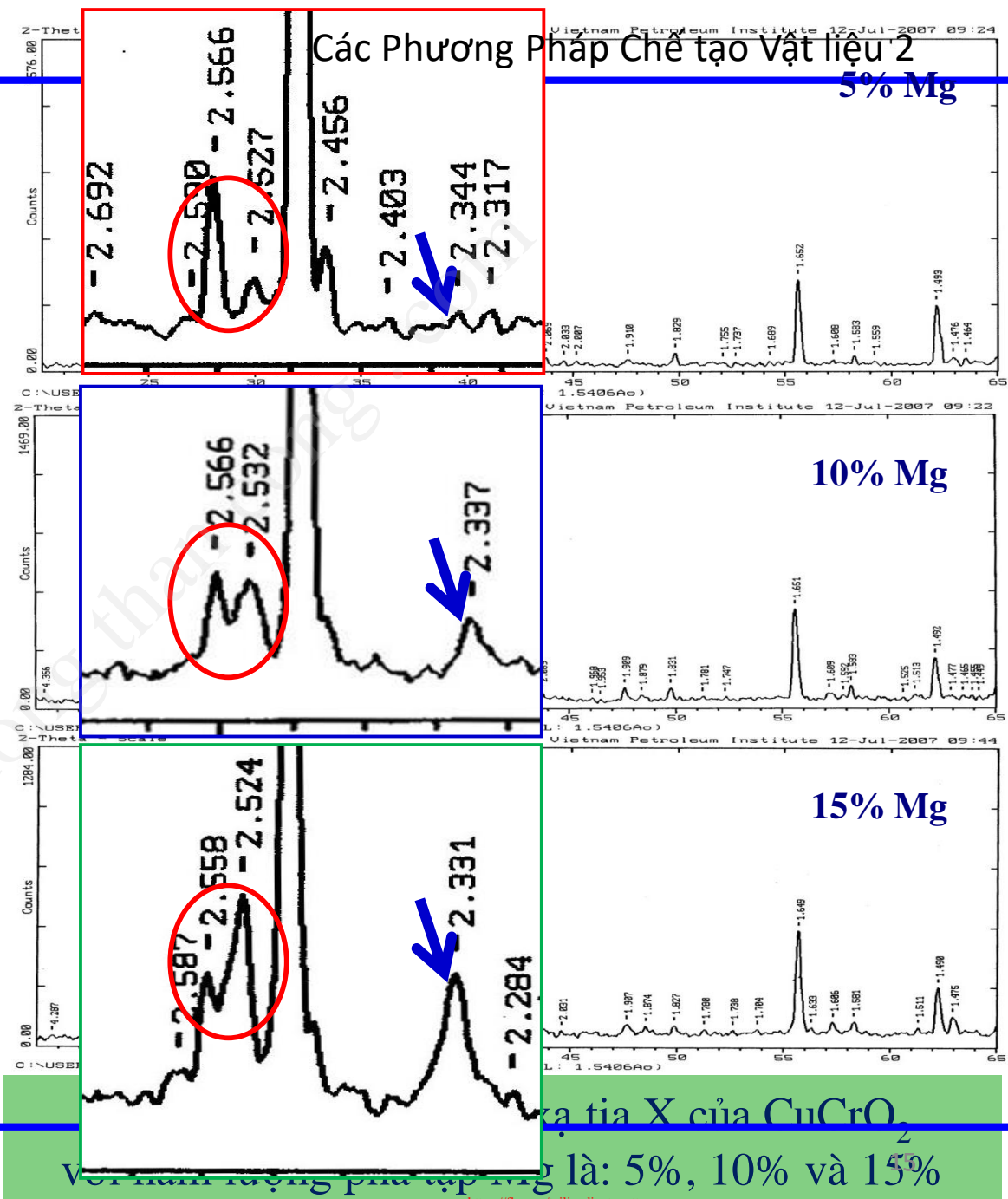
**5%, 10% ,15% Mg
được chọn làm bia
phún xạ.**

Hình 1. Điện trở suất và độ co mẫu theo hàm lượng Mg.

12-Nov-17

Cấu trúc của vật liệu sau khi dung kết

Chứng tỏ Mg đã hòa tan thay thế vào cấu trúc của CuCrO_2 .



Bảng 1. So sánh vị trí và cường độ các vạch nhiễu xạ giữa các mẫu dung kết 5%, 10%, 15% Mg với mẫu bột tham khảo và mẫu bột thành phần ban đầu.

Hkl	CuCr ₂ O ₄ ^[20]		CuCrO ₂ ^[20] (delafossite)		Mg- CuCrO ₂			Vị trí và cường độ vạch mạnh nhất					
					5%	10%	15%	Cr ₂ O ₃		Cu ₂ O		MgO	
	d	I	d	I	d	d	d	d	I	d	I	d	I
006	3.017	25	2.850	40	2.875	2.872	2.866	3.63	96	2.465	100	2.106	100
100	2.874	35	2.570	20	2.566	2.566	2.558	2.67	97	2.135	37	1.489	52
102	2.556	100	2.470	100	2.484	2.484	2.477	1.67	100	1.51	27	1.216	12
104	2.401	60	2.210	40	2.220	2.220	2.215	d : khoảng cách giữa các mặt mạng (Å) I : cường độ đỉnh nhiễu xạ chuẩn theo đỉnh có cường độ cực đại (%) I/I _{max})					
106	2.134	25	1.911	5	1.910	1.909	1.907						
108	1.960	10	1.646	45	1.652	1.651	1.649						
110	1.706	15	1.488	35	1.493	1.492	1.490						

⇒ Sự phù hợp về khoảng cách giữa các mặt mạng và vị trí các đỉnh mạnh nhất đã xác nhận sự tồn tại của cấu trúc của vật liệu CuCrO₂.

⇒ Các chất tham gia phản ứng rắn đã hòa tan với nhau để tạo thành một pha mới của ôxít CuCrO₂.

12-Nov-17

16

VẬT LIỆU GÓM DÙNG TRONG Y HỌC-VẬT LIỆU CÂY GHÉP

Những yêu cầu cơ bản về mặt cơ lý:

- ✓ Độ bền cơ đủ lớn;
- ✓ Môđun đàn hồi của vật liệu xấp xỉ môđun đàn hồi bộ phận được thay thế ;
- ✓ Tính chất vật liệu không biến đổi trong quá trình sử dụng;
- ✓ Bền trong môi trường ăn mòn sinh hóa;
- ✓ Kết cấu đơn giản cho quá trình thay vào và lấy ra;
- ✓ Không tích điện và không tích nhiệt.

VẬT LIỆU GỖM DÙNG TRONG Y HỌC-VẬT LIỆU CÂY GHÉP

Những yêu cầu cơ bản về mặt sinh học:

- ✓ Không bị phản ứng loại thải bởi cơ thể ;
- ✓ Theo quan hệ với các tế bào sống của cơ thể, có thể phân vật liệu cấy ghép thành 3 nhóm sau:
 1. **Vật liệu cơ thể phải chấp nhận:** các kim loại, chất dẻo
 2. **Vật liệu trơ sinh học:** ceramic như $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , thủy tinh cacbon.
 3. **Vật liệu hoạt tính sinh học:** vật liệu trên cơ sở calcium-fosfat, hydroxyl apatit, gốm thủy tinh trên cơ sở apatit-wolastonhit

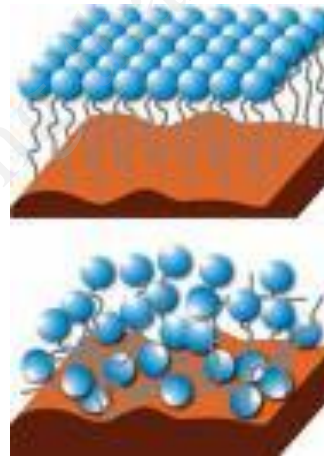
Bài tập

Gốm y sinh Zirconia (ZrO_2 - zirconium oxide) pha tạp Yttria (Y_2O_3 -yttrium oxide) là một loại vật liệu được ứng dụng trong nha khoa. Trong nghiên cứu ứng dụng của loại vật liệu này, người ta tiến hành thí nghiệm tổng hợp gốm y sinh $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ theo phương pháp thiêu kết oxit (phương pháp gốm kỹ thuật) với tỉ lệ pha tạp Yttrium (Y) so với Zirconium (Zr) là 5% nguyên tử. **Xác định khối lượng bột ZrO_2 và bột Y_2O_3 trong 40g hỗn hợp bột?**

Cho biết khối lượng mol của các nguyên tố là: O = 16 g/mol; Zr = 91 g/mol; Y = 89 g/mol.

1. Các bước tổng hợp một bia gốm ?
2. Ý nghĩa của từng giai đoạn ?
3. Hai cách xác định tỉ lệ pha tạp cho một bia gốm nhiều thành phần ? (% at; % wt)
4. Một số vật liệu gốm sứ dùng trong công nghệ màng mỏng; y học ?

3.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU BẰNG LÒ VI SÓNG



Vi sóng là năng lượng

- ❑ Vi sóng là một dạng năng lượng điện từ.
- ❑ Vi sóng, giống như tất cả các bức xạ điện từ, có một thành phần điện cũng như một thành phần từ tính.
- ❑ Các phần vi sóng của phổ điện từ được đặc trưng bởi bước sóng từ 1 mm và 1 m, và tương ứng với tần số giữa 100 và 5000 MHz.

Vi sóng có thể tương tác với vật chất

- Một rộng rãi có thể mô tả như thế nào với số lượng lớn vật liệu xử trong một lĩnh vực lò vi sóng.
- Vật liệu có thể hấp thụ năng lượng, có thể phản xạ năng lượng, hoặc có thể truyền qua năng lượng.
- Cần lưu ý rằng rất ít có vật liệu chỉ hấp thụ, chỉ phản xạ, hoặc hoàn toàn trong suốt đối với vi sóng.
- Thành phần hóa học của vật liệu, cũng như kích thước vật lý và hình dạng sẽ ảnh hưởng đến cách nó xảy ra như thế nào trong trường vi sóng.
- Sự tương tác của vi sóng với vật chất được đặc trưng bởi độ sâu thâm nhập.
- Đó là, vi sóng có thể thâm nhập chỉ là một khoảng cách nhất định vào một vật liệu khối.
- Độ sâu thâm nhập không chỉ là một hàm của các thành phần vật chất mà nó còn là một hàm của tần số của vi sóng.

Hai cơ chế chính cho tương tác với vật chất

- ❑ Có hai cơ chế cụ thể của sự tương tác giữa các vật liệu và vi sóng:
 - (1) tương tác lưỡng cực
 - (2) sự truyền dẫn ion.
- ❑ Cả hai cơ chế yêu cầu sự kết nối hiệu quả giữa các thành phần của vật liệu đích và trường điện dao động nhanh chóng của vi sóng.

- ☐ Tương tác lưỡng cực xảy ra với các phân tử có cực.
- ☐ Các đầu cực của một phân tử có xu hướng để định hướng và dao động trong bước với điện trường dao động của lò vi sóng.
- ☐ Va chạm và ma sát giữa các phân tử chuyển động dẫn đến sinh ra nhiệt.
- ☐ Nói rộng ra, một phân tử càng phân cực thì nó càng hấp thụ hiệu quả hơn (và bị ảnh hưởng bởi) với trường vi sóng

So sánh giữa phương pháp nung thông thường và phương pháp vi sóng

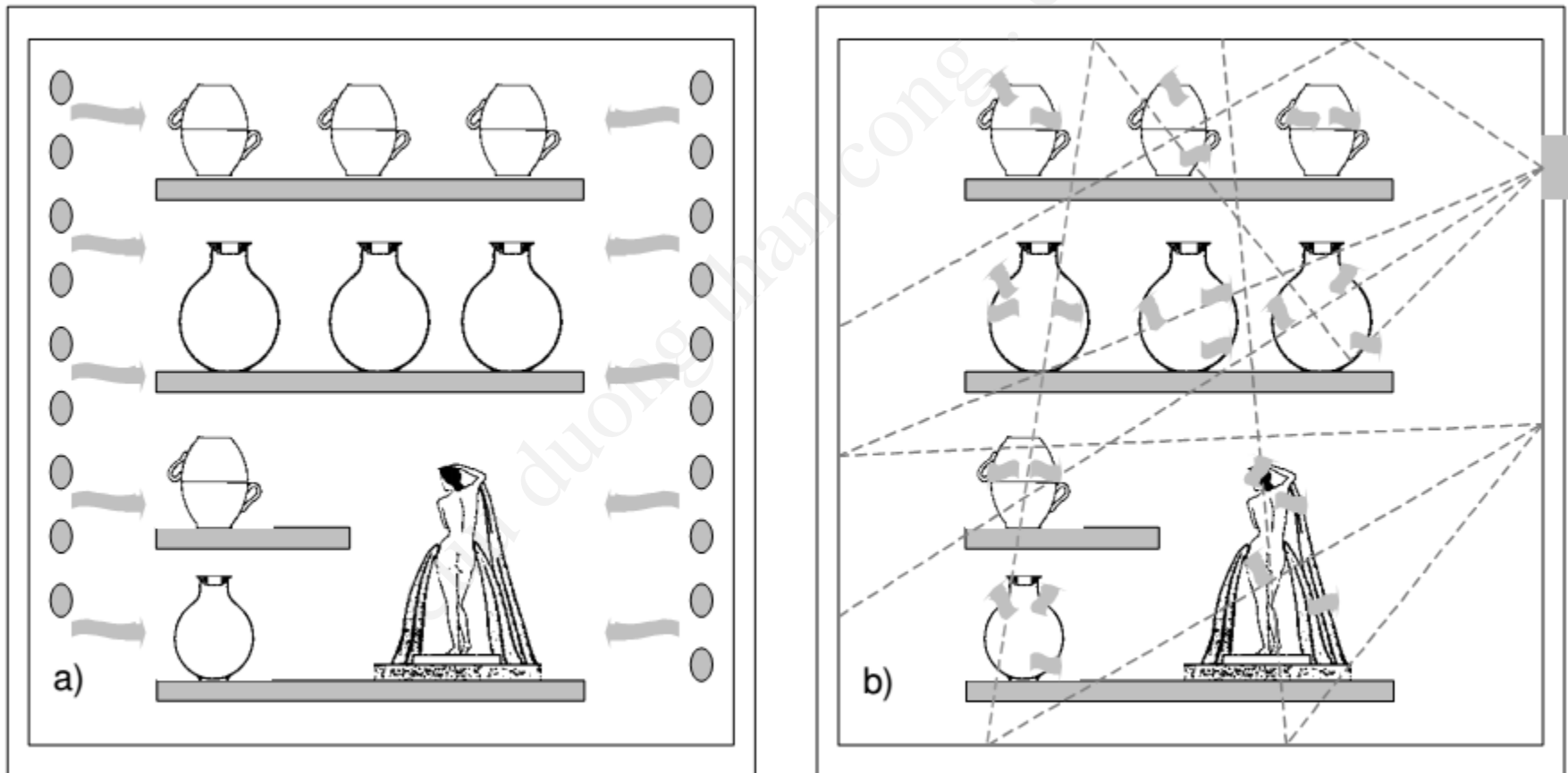


Fig. 3. Heating patterns in: a) conventional, and b) microwave furnaces.

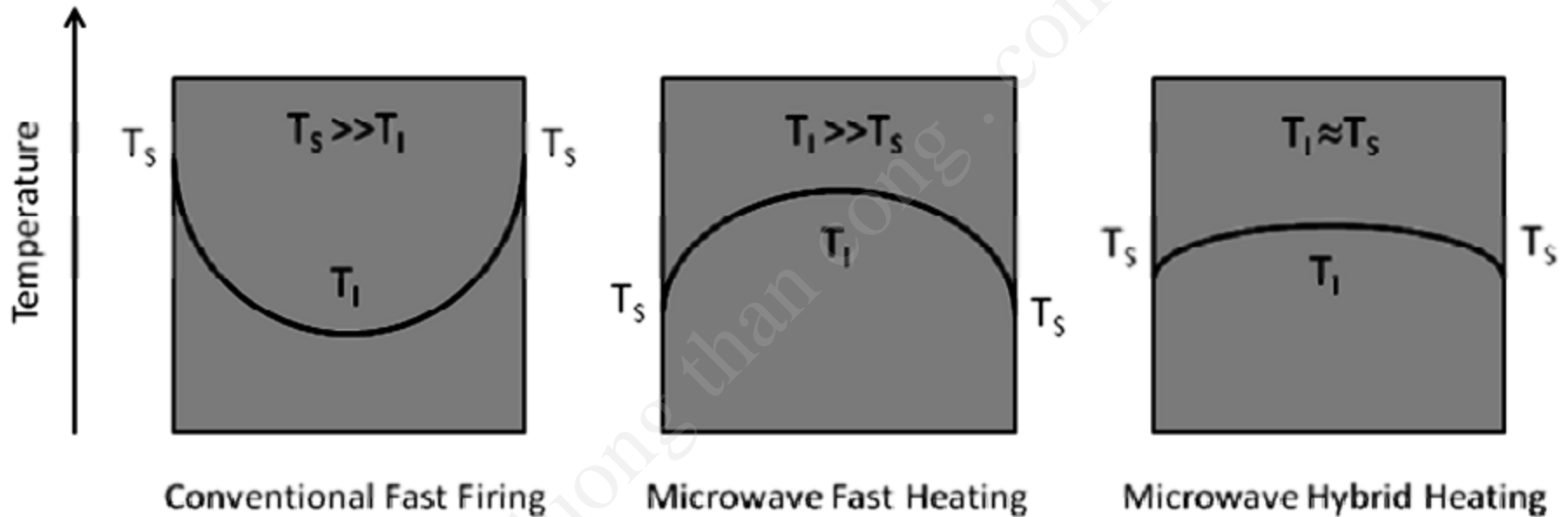
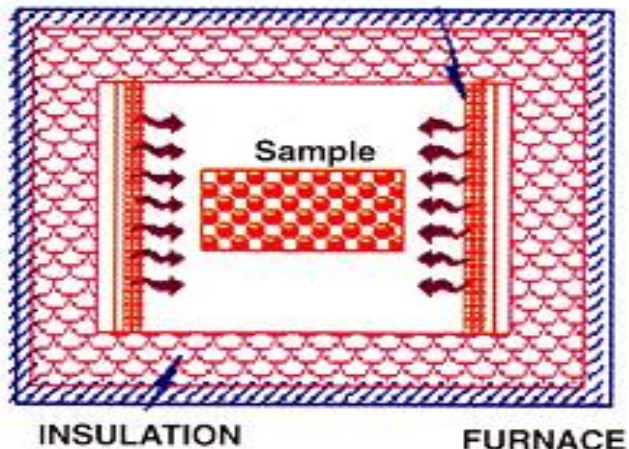


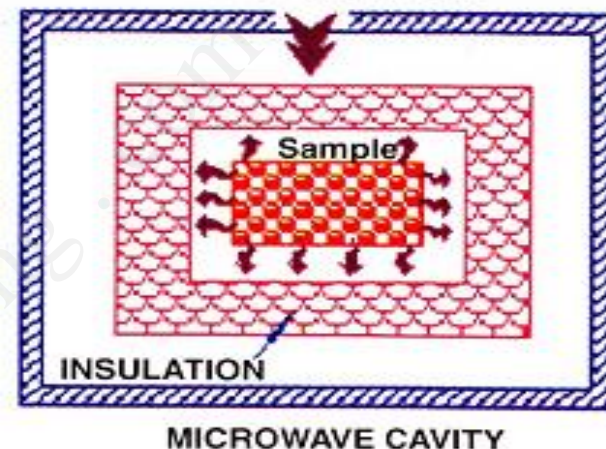
Fig. 4. Temperature distribution in ceramic material heated by conventional fast firing, microwave fast firing and microwave hybrid heating (T_s – Surface temperature, T_i – Internal temperature).

CONVENTIONAL HEATING ELEMENT



Truyền năng lượng
Nguồn nhiệt bên ngoài
Dòng nhiệt: từ ngoài vào trong
Vật liệu độc lập
Năng lượng bị mất mát
Phương pháp tiếp xúc

MICROWAVE MICROWAVE PORT



Chuyển hóa năng lượng
Nguồn nhiệt bên trong
Dòng nhiệt: từ trong ra ngoài
Vật liệu phụ thuộc
Hiệu quả cao
Phương pháp không tiếp xúc

- Dẫn ion là chỉ khác nhau một ít so với các tương tác lưỡng cực.
- Rõ ràng, các ion trong dung dịch không có một moment lưỡng cực.
- Chúng là loại điện tích mà được phân phối và bắt cặp với điện trường dao động của vi sóng.
- Hiệu quả hoặc tốc độ của hệ thống lò nung vi sóng của một dung dịch ion là một hàm của nồng độ của các ion trong dung dịch.
- Vật liệu có đặc tính vật lý có thể được đo và sử dụng để dự đoán hành vi của chúng trong trường vi sóng.

- ☐ Một thông số tính toán hệ số hao phí, thường được gọi là tiếp tuyến mất mát.
- ☐ Hệ số hao phí là một tỷ lệ giữa tổn thất điện môi với hằng số điện môi.
- ☐ Việc mất điện môi là một phép đo một vật liệu hấp thụ năng lượng điện từ mà nó được tiếp xúc như thế nào, trong khi hằng số điện môi là một thước đo của sự phân cực của một vật chất, về cơ bản là độ mạnh mà nó chống lại sự chuyển động của các phân tử cực hay các ion trong vật liệu.
- ☐ Tổn thất điện môi và hằng số điện môi là những tính chất đo lường được.

Tổng hợp vật liệu

- ❑ Việc phát hiện ra vật liệu mới đòi hỏi sự phát triển của một sự đa dạng của các kỹ thuật tổng hợp.
- ❑ Phương pháp vi sóng cung cấp cơ hội để tổng hợp và biến đổi thành phần, cấu trúc và hình thái của vật liệu, đặc biệt là các hỗn hợp với nhiệt độ nung khác nhau.
- ❑ Vi sóng cảm ứng plasma (MIPs) cho phép bất kỳ hỗn hợp vật liệu rắn nào được nung nóng, và có thể thúc đẩy làm nóng vi sóng trực tiếp ở nhiệt độ cao, mở rộng đáng kể việc sử dụng vi sóng cho các phản ứng giữa chất rắn và hỗn hợp khí-rắn.

- ❑ Trong khi việc sử dụng các bức xạ vi sóng để thiêu kết là một ứng dụng xử lý vật liệu nổi tiếng, khả năng của các bức xạ vi sóng để sản xuất plasma khí được sử dụng để tổng hợp vật liệu.
- ❑ Sử dụng một máy phát sóng 300-watt, plasma oxy, flo và nitơ có thể được sản xuất.
- ❑ Những plasma này là có hoạt tính cao, chúng có chứa một hỗn hợp của các electron, các ion và gốc tự do, do đó có chúng thể được sử dụng để oxy hoá (trong trường hợp của oxy và flo) hoặc giảm (trong trường hợp của nitơ) vật liệu chức năng khác nhau.

- ❑ Đây là thuận lợi như bằng cách kích hoạt các nguyên tố ôxi hóa hoặc giảm loài, như trái ngược với nhiệt kích hoạt
- ❑ Khả năng di cư cation trong mẫu được loại bỏ, mà có thể ảnh hưởng nghiêm trọng đến tính chất chức năng mong muốn của vật liệu.
- ❑ Điều này có tầm quan trọng đặc biệt đối với vật liệu màng mỏng, ở đó không khí bị oxy hóa ở nhiệt độ cao sẽ hoàn toàn phá hủy màng.
- ❑ Tổng hợp vật liệu với sự hỗ trợ của vi sóng nói chung là nhanh hơn nhiều, sạch hơn và kinh tế hơn so với phương pháp nung thông thường.
- ❑ Một loạt các vật liệu như cacbua, nitrit, oxit phức tạp, silicides, zeolit, apatit, vv đã được tổng hợp bằng cách sử dụng lò vi sóng.

Ưu điểm

Là một nguồn tương đối mới của năng lượng chế biến, năng lượng vi sóng cung cấp nhiều ưu điểm hấp dẫn trong chế biến vật liệu so với các nguồn nhiệt thông thường.

Những lợi thế này bao gồm sự linh hoạt hơn, tốc độ nhanh hơn và tiết kiệm năng lượng.

Nâng cao chất lượng sản phẩm và tài sản, tổng hợp các vật liệu mới mà không thể được sản xuất bằng phương pháp sưởi ấm khác.

Ví dụ tổng hợp gốm Al_2O_3

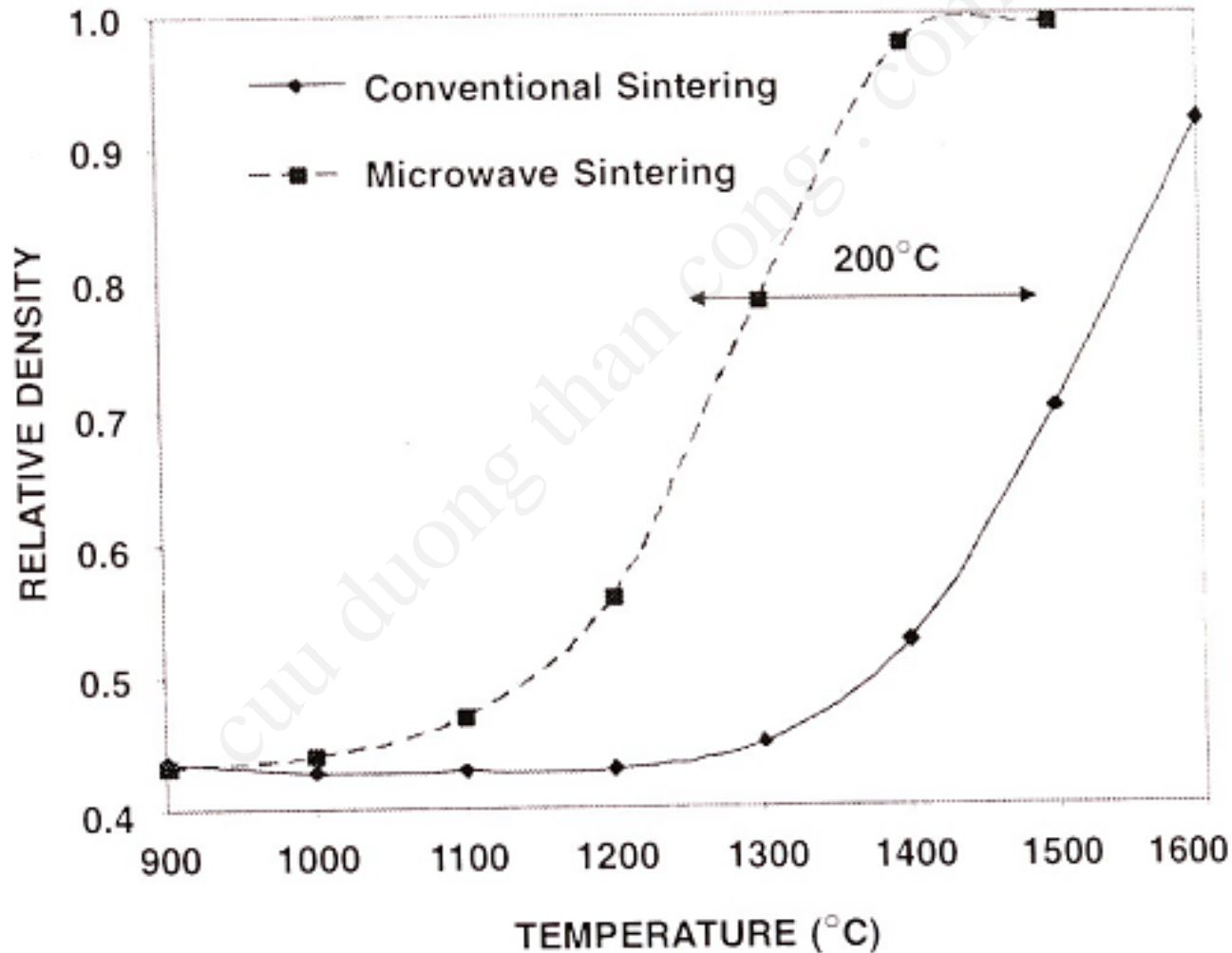


Table I : Comparative properties of microwave and conventionally sintered alumina grit

	Sintering Conditions	Microwave	Conventional
Density (g.cm ⁻³)	1450°C/15 min	3.70	3.92
	1400°C/45 min	3.94	3.96
	1500°C/15 min	3.96	3.89
Abrasion Index	1450°C/15 min	95	68
	1400°C/45 min	100	65
	1500°C/15 min	94	94
Micro Vickers Hardness (kg.mm ⁻²)	1450°C/15 min	2205	732
	1400°C/45 min	2388	1026
	1500°C/15 min	2317	1885

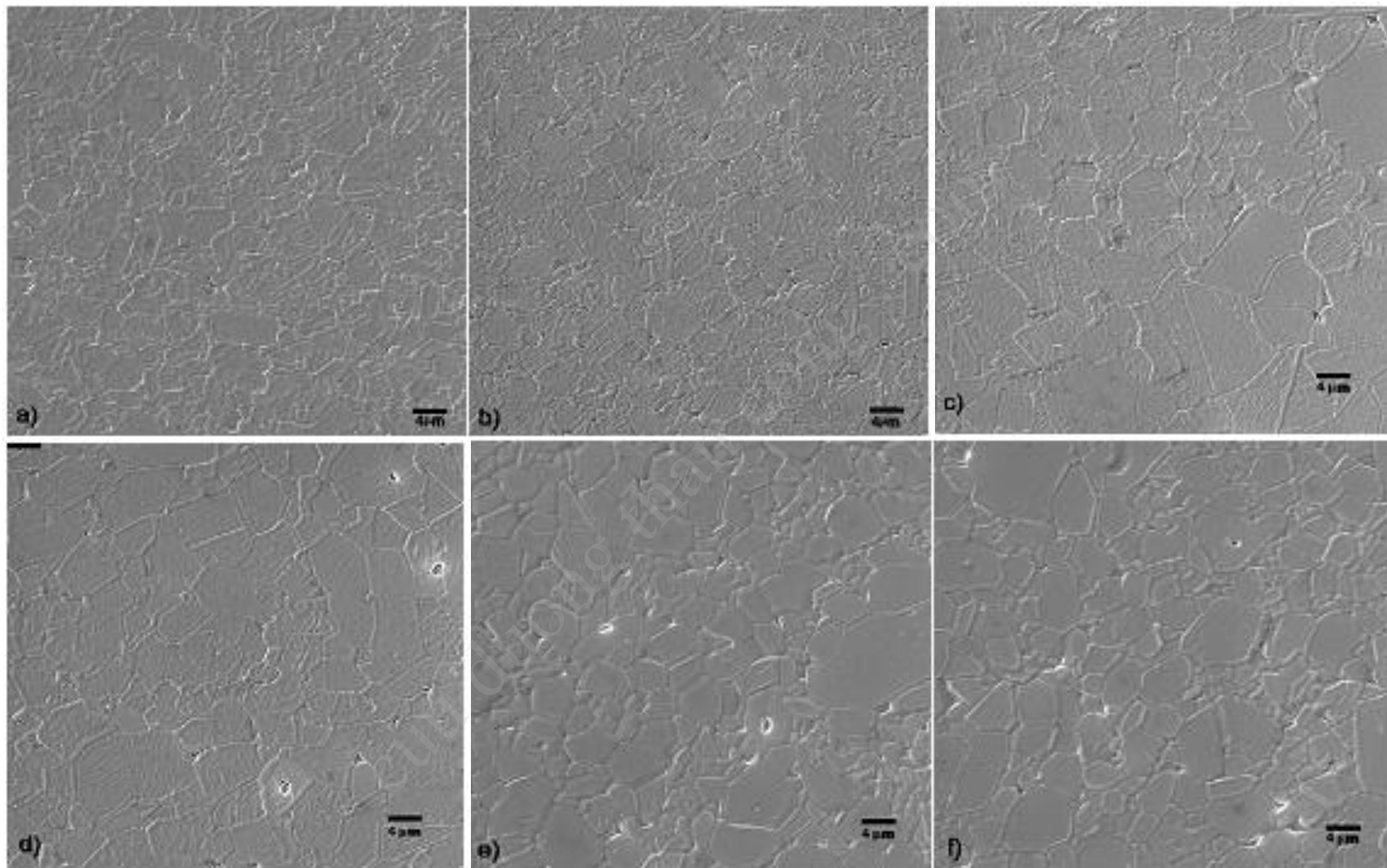


Fig. 5. SEM micrographs of MHFS alumina (Alcoa - A1000SG): at 1550°C (100°C/min up to 1100°C and 50°C/min up to 1550°C, soak time of 30 min – density of 95.3%) a) interior, b) surface; using 1.5kW for 25min (density of 96.6%), c) interior, d) surface; using 1.8kW for 20 min (density of 97.1%) e) interior, and f) surface.

Ni-Zn ferrite

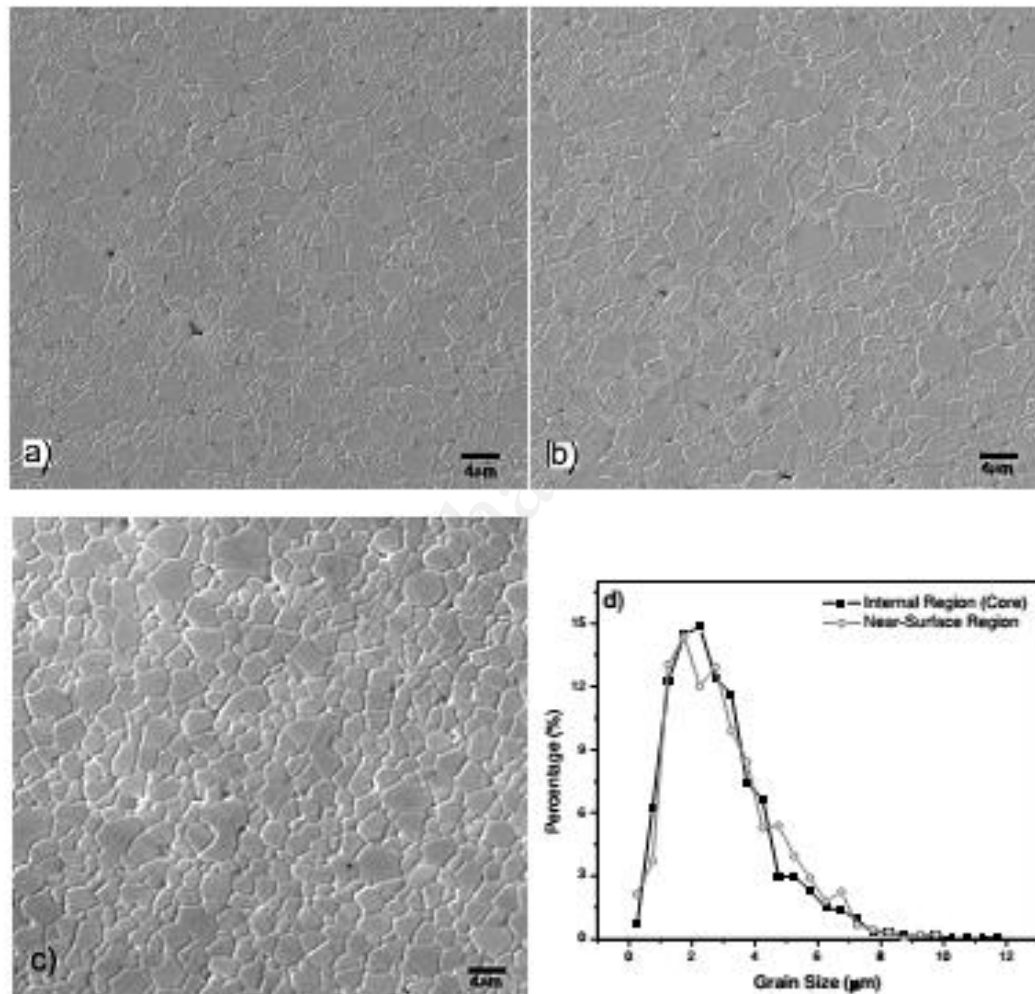


Fig. 6. SEM micrographs of homogeneous microstructures of Ni-Zn ferrite ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$): microwave hybrid fast sintered at 1220°C (100°C/min up to 1000°C and 50°C/min up to 1200°C, soak time of 20 min – density of 99%): a) sample interior (core), b) sample surface, c) sintered conventionally at 1200°C (5°C/min, soak time of 120min – density of 95.4%), and d) internal and near-surface grain size distribution of microwave-sintered sample

GỐ

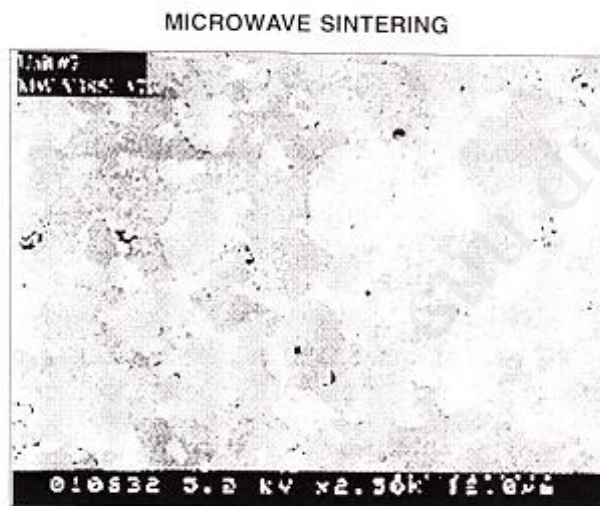


Fig. 4 – Typical microstructures of conventional and microwave sintered ZnO based varistor samples showing more uniform and finer microstructure of microwave sintered part than the conventional product.

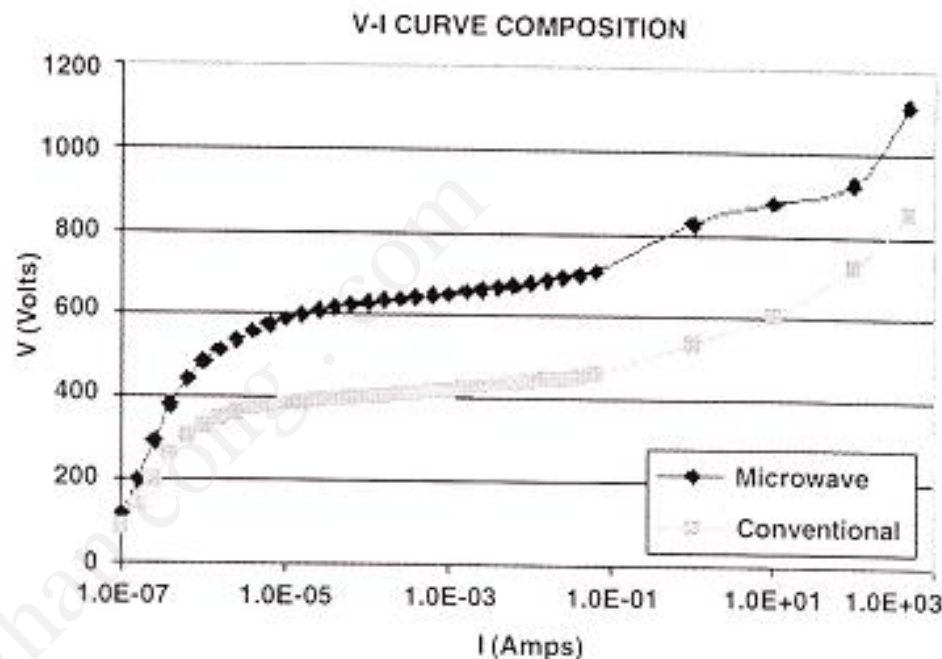


Fig. 5 – A comparison of V-I curves between microwave and conventionally sintered ZnO varistor samples.

Table IV : Typical density and grain size data for ZnO radicals of type V275LA4

Sintering condition	Density (g.cm ⁻³) / % theoretical density	Grain size (μm)
Conventional; 1250°C/2 h	5.58 / 98.4	10
Microwave; 1100°C/15 min	5.58 / 98.4	6
Microwave; 1200°C/15 min	5.59 / 98.6	7.5
Microwave; 1300°C/15 min	5.60 / 98.8	9.5

Nung kim loại

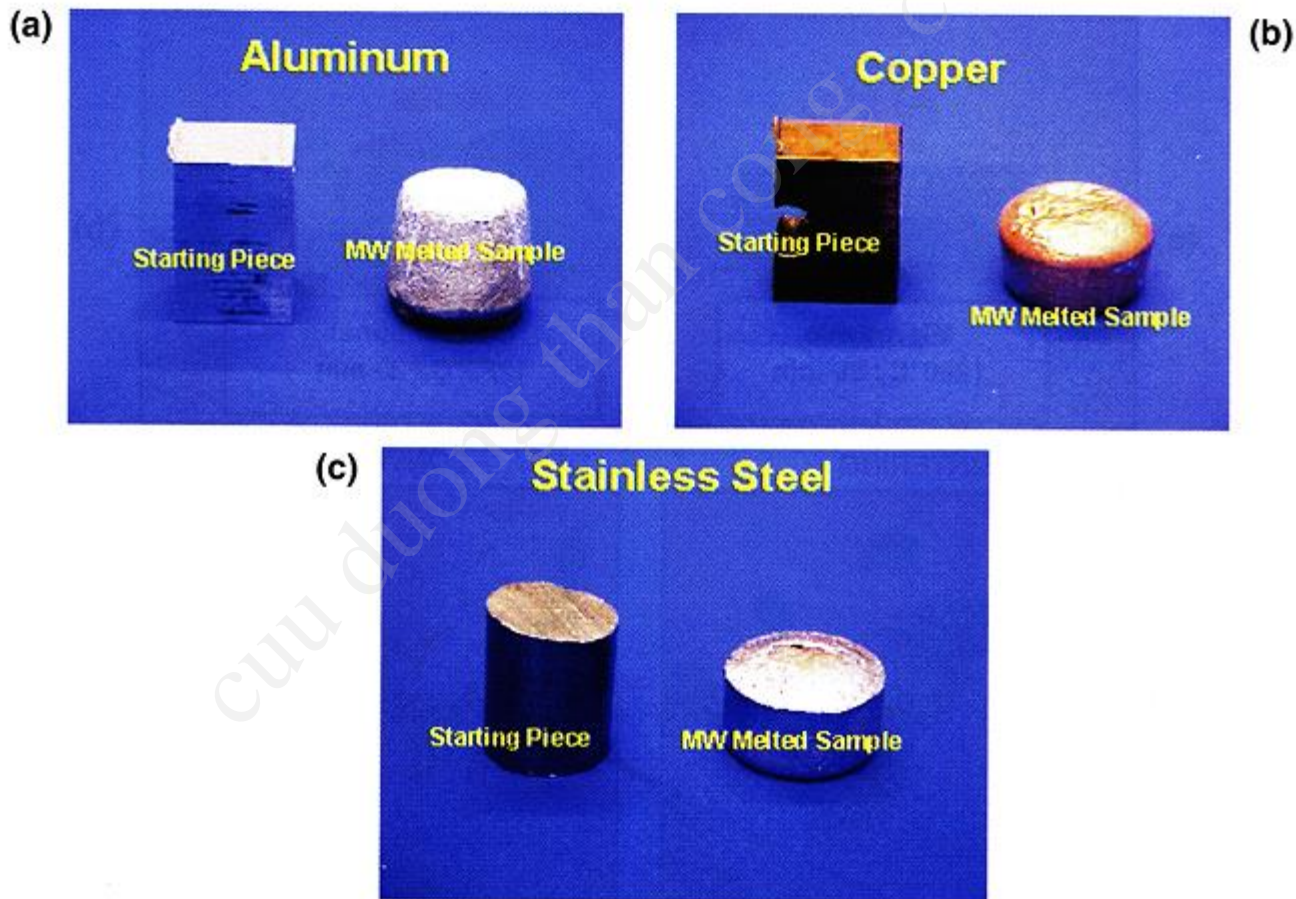


Fig. 13 – Some typical bulk metals before and after melting in microwave.