

УДК: 538.975

PACS: 65.40.-b

(Si, B, N, C) аморфная керамика — термо- и трещиностойкий материал?

Ю.И. Бойко

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4.*

Описаны физические идеи, лежащие в основе метода синтеза керамического материала, обладающего повышенными термо- и трещиностойкостью.

Обоснован выбор химических элементов, которые могут быть использованы в качестве составляющих компонент керамики с указанными свойствами.

Обоснована необходимость создания аморфной структуры этого материала.

Рассмотрен возможный способ получения термо- и трещиностойкой керамики, основанный на использовании химических реакций, процесса «поли - конденсации» и термообработки, обеспечивающей удаление связующих элементов.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, аморфная керамика, поли - конденсация.

Описані фізичні ідеї, які лежать в основі методу синтезу керамічного матеріалу, володіючого підвищеними термо- та тріщиностійкістю.

Обґрунтовано вибір хімічних елементів, які можуть бути використані у якості сполукових компонент кераміки з вказаними властивостями.

Обґрунтована необхідність створення аморфної структури цього матеріалу.

Розглянуто можливий спосіб одержання термо- та тріщиностійкої кераміки, заснований на використанні хімічних реакцій, процесу «полі - конденсації» і термічної обробки, яка обумовлює видалення зв'язувальних елементів.

Ключові слова: тугоплавкі з'єднання, аморфна кераміка, полі - конденсація.

The physical conceptions are described underlying the method of synthesizing a ceramic material with enhanced fracture and thermal strength.

The choice of chemical elements which can be used as components of ceramics with mentioned properties is grounded.

The necessity of creating an amorphous structure of this material is justified.

A possible method of production of heat- and fracture-proof ceramics is described based upon usage of chemical reactions, “polycondensation” and thermal treatment ensuring the removal of gluing elements.

Keywords: refractory compound, amorphous ceramic, polycondensation.

Введение

Известно, что поли - компонентная керамика, является важным конструкционным материалом, который широко используется в различных отраслях техники [1]. Так, например, керамику на основе Ni с добавками тугоплавких компонент: W, Mo, Ti и др. (металлокерамика), используют для изготовления турбин в самолетостроении. При этом основными конструкционными требованиями, предъявляемыми к свойствам этого материала, являются его высокая термическая стойкость и высокая механическая прочность (трещиностойкость). Чем выше параметры, характеризующие указанные свойства, тем большая достигаемая мощность турбин, а также тем большее время их безопасной технической эксплуатации. Кроме того, работа турбин при повышенных температурах

характеризуется улучшенными экологическими показателями, т. к. при этом существенно уменьшается выброс вредных веществ.

Другим примером керамического материала, который также широко используется в конструкционных целях это композит на основе тугоплавких оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и др. (оксидная керамика). В качестве дополнительных компонент в этом случае обычно служат MgO , HfO_2 , ThO_2 и др. Из этого материала изготавливают термостойкие, не взаимодействующие с агрессивной средой, защитные покрытия, оболочки ламп для мощной светотехники (например, оболочки натриевых ламп), некоторые элементы инструментальной оптики (линзы, смотровые окна) и др. [2].

Получаемый, в приведенных выше методах керамический материал представляет собой плотный

(без пор) крупно- или мелко- зернистый поликристалл. Традиционным методом получения такого рода материалов является высокотемпературное спекание порошков в условиях действия давления [3].

При рассмотрении свойств конструкционных керамических материалов, следует обратить внимание на то, что в случае металлокерамики верхний предел термостойкости при достаточной механической прочности составляет всего $\sim 1000^\circ\text{C}$. Такое низкое значение этого параметра существенно ограничивает возможность использования этого материала в технических целях. В противоположность металлокерамике, оксидная керамика обладает значительно большей термостойкостью (до $\sim 2000^\circ\text{C}$). Однако ее низкая механическая прочность не позволяет использовать этот материал в качестве альтернативы металлокерамики. В условиях действия механической нагрузки оксидная керамика подвержена процессу образования трещин, т.е. она является весьма хрупким материалом. Кроме того, при повышенных температурах ($>1000^\circ\text{C}$), оксидная керамика характеризуется относительно высокой скоростью пластической деформации [4].

В связи с перечисленными недостатками указанных выше керамических материалов, возникает весьма актуальная материаловедческая задача синтеза такой керамики, которая, с одной стороны, характеризовалась бы повышенной термостойкостью, а, с другой стороны, обладала бы высокой механической прочностью, т.е. обладала бы повышенной трещиностойкостью. Очевидно, что получение такого материала позволило бы существенно расширить ряд веществ, используемых в конструкционных целях в различных отраслях науки и техники.

В данной статье рассмотрен возможный путь решения сформулированной выше задачи. Для этого в качестве компонент термостойкой и трещиностойкой керамики предлагается использовать иные химические элементы, альтернативные металлам и оксидам. Кроме этого, обоснована необходимость создания аморфной структуры материала в замену кристаллического состояния.

Описан также возможный метод синтеза аморфной керамики, основанный на использовании химических реакций, процесса «поли - конденсации» и последующей термообработки, обеспечивающей удаление связующих элементов.

Физические идеи, лежащие в основе решения поставленной задачи

Химический состав термостойкой керамики

В качестве составляющих компонент для синтеза

термостойкой керамики естественно использовать такие элементы, которые в процессе объединения могут формировать тугоплавкие соединения. Выполнение этого условия должно обусловить повышенную термостойкость материала, а также увеличить энергию активации диффузии атомов, что, в свою очередь, должно обеспечить снижение скорости процесса пластической деформации в условиях повышенных температур. Обсудим возможный набор компонент термостойкой керамики.

Известно, что наиболее устойчивым химическим элементом по отношению к температуре является углерод (С). В определенных условиях он характеризуется термической стабильностью вплоть до $\sim 3500^\circ\text{C}$. Однако его термостойкость нарушается в кислородосодержащей среде. Углерод активно взаимодействует с кислородом при температурах $>500^\circ\text{C}$, что делает его во многих случаях непригодными для технологического использования [5]. Исключением в этом плане является соединение углерода с кремнием SiC (карбид кремния). На поверхности этого вещества формируется двойной защитный слой окиси кремния, препятствующий взаимодействию с кислородом, что и обеспечивает его термостойкость вплоть до $\sim 1500^\circ\text{C}$.

Другим тугоплавким соединением, кандидатом для использования в качестве составляющей компоненты термостойкой керамики, является нитрид бора (BN) [5]. Важным свойством этих соединений, кроме термостойкости, является то, что карбид кремния характеризуется чисто ковалентной химической связью, а нитрид бора характеризуется определенной долей ионной связи [6]. Кроме того, несмотря на то, что в основном состоянии атомы бора, кремния и азота имеют, соответственно, одну, две и три валентности, в соединениях друг с другом они могут изменять свою валентность [6]. Именно эти два отличительных свойства делают эти элементы уникальными и обуславливают возможность их использования для решения поставленной задачи (см. пункт «б» данного параграфа).

Таким образом, учитывая приведенные выше соображения, можно заключить, что химические элементы: Si, C, B и N являются наиболее подходящими кандидатами для использования их в качестве составляющих компонент термостойкой керамики.

Структурное состояние керамики, обеспечивающее ее трещиностойкость

Известно, что высокая хрупкость материалов (склонность к образованию трещин под влиянием механической нагрузки), в том числе, и керамики, прежде всего обусловлена их кристаллической структурой, т. е. наличием дальнего порядка

в расположении атомов [7]. Развитие трещин происходит, как правило, вдоль так называемых «плоскостей спаянности» (см. рис. 1, а). В связи с этим, естественно предположить, что неупорядоченная (аморфная) структура керамического материала может обусловить его трещиностойкость (см. рис. 1, б). Такое структурное состояние может реализоваться лишь в том случае, когда связь, объединяющая атомы, во-первых, является направленной (не металлической), и, во-вторых, взаимодействующие атомы в процессе формирования материала, должны характеризоваться способностью образовывать разное число связей. Как уже указывалось, атомы кремния, углерода, бора и азота при взаимодействии характеризуются способностью формировать направленные (ковалентные) связи. Именно такая связь гарантирует формирование термостойких соединений. Кроме того, кремний и углерод в соединениях четырехвалентны, атомы бора – трехвалентны, а валентность азота может изменяться от трех до пяти [5],[6]. Следовательно, для формирования аморфной структуры, а, значит, и для обеспечения повышенной трещиностойкости керамического материала, в качестве составляющих компонент могут быть также использованы перечисленные выше химические элементы. Именно эти элементы при объединении могут формировать аморфную структуру, т.к. в силу различной валентности при взаимодействии, определенное число химических связей остаются свободными. Это обстоятельство нарушает трансляционный порядок в расположении атомов и в конечном итоге может обеспечить неупорядоченное расположение атомов в структуре материала.

Таким образом, подводя итог всего проведенного обсуждения, можно заключить, что кремний (Si), бор (B), углерод (C) и азот (N) являются перспективными химическими элементами – кандидатами для использования их в качестве составляющих компонент термо- и трещиностойкой аморфной керамики.

Метод получения термо- и трещиностойкой аморфной керамики

Очевидно, что для решения поставленной задачи, традиционные методы синтеза керамического материала, используемые в порошковой металлургии, не являются приемлемыми. Это связано с тем, что конечным продуктом в этих методах является кристаллический материал. Для решения же задачи, сформулированной в данной работе, необходимо реализовать аморфное (неупорядоченное) состояние. Такая структура может быть стабильной только в том случае, когда внутренняя энергия поли - компонентного керамического материала лишь незначительно отличается от энергии упорядоченного

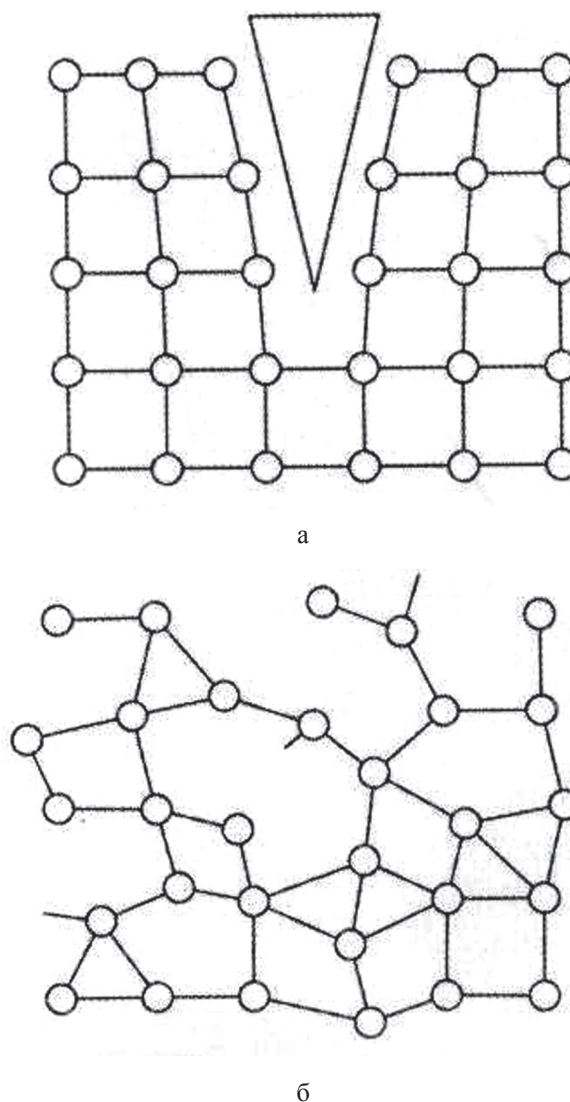


Рис.1 Схема, иллюстрирующая структурное состояние: а) кристаллическая керамика, б) аморфная керамика.

(кристаллического) вещества. Это квазиравновесное состояние может быть реализовано благодаря использованию промежуточных химических реакций, а значит необходимо участие дополнительного числа элементов [8]. Такие вспомогательные элементы вначале могут способствовать формированию необходимого квазиравновесного состава материала, а в дальнейшем могут быть удалены, например, путем отжига при повышенной температуре. Конечно, желательно, чтобы удаляемые элементы были склонны к формированию летучих (газообразных) соединений. Учитывая это, а также соображения, изложенные в предыдущем параграфе, можно предложить следующую схему получения термо- и трещиностойкой аморфной керамики:

$\text{SiCl}_4 + \text{NH}_2\text{CH}_3$ (первая химическая реакция)

+ BCl_3 (вторая химическая реакция)

= SiBN_3C (конечный продукт).

Следующим этапом для получения искомого аморфного керамического материала — это термообработка продукта химических реакций (отжиг при температуре $\sim 500 - 700^\circ\text{C}$). В результате такой обработки должен реализовываться процесс «поли – конденсации» [8]. При этом вспомогательные (связующие) элементы Н и Сl в виде газов H_2 , Cl_2 или HCl должны выводиться из состава конечного твердого вещества. В итоге должен синтезироваться дисперсный твердый осадок (порошок), который путем прессования может быть превращен в керамический материал.

Таким образом, в результате осуществления описанной методики, может быть осуществлен синтез керамики, которая характеризуется стабильностью в аморфном состоянии. Термостойкость такого материала может достигать $\sim 1500^\circ\text{C}$, что значительно выше, чем у металлокерамики. Одновременно, трещиностойкость этого материала, в связи с его аморфной структурой, должна существенно превосходить трещиностойкость оксидной керамики.

Выводы

Проведенное физическое рассмотрение позволяет заключить, что использование элементов, обладающих способностью формировать разное число направленных (ковалентных) связей, а также использование химических реакций, процесса поли – конденсации и последующей термообработки, может обеспечить синтез аморфного керамического материала, характеризующегося повышенной термо- и трещиностойкостью.

Этот материал может быть альтернативным традиционно используемым керамическим веществам (металлокерамике и оксидной керамике), а его внедрение увеличит число конструкционных материалов, применяемых в современных технологиях.

1. F. Benesovsky, Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Wien, Springer – Verlag, (1956), p.476.
2. Г.А. Выдрик, Прозрачная керамика, Москва, Энергия, (1980), 96 с.
3. В.В. Скороход, С.М. Солонин, Физико – металлургические основы спекания порошков, Москва, Металлургия, (1984), 157 с.
4. F. Wakai, Ceramics International, 17, (1991), p. 153.

5. М.П. Славинский, Физико – химические свойства элементов, Москва, Металлургиздат, (1952), 763 с.
6. И.Н. Францевич, Порошковая металлургия, Киев, Наукова думка, (1977), 189 с.
7. В.М. Финкель, Физика разрушения, Москва, Металлургия, (1970), 376 с.