

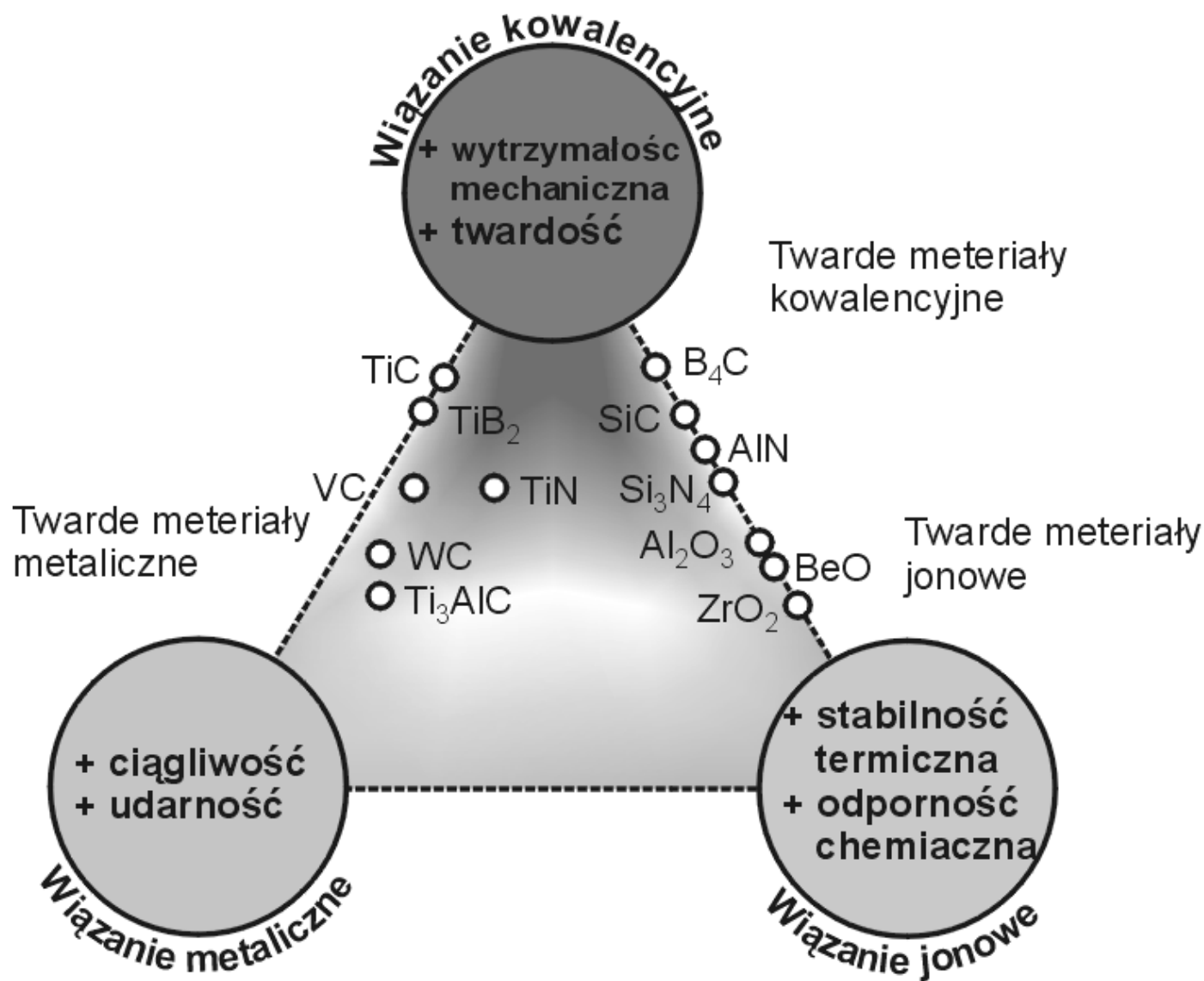


Kowalencyjne materiały konstrukcyjne

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
AGH University of Science and Technology

Dr hab. inż. Agnieszka Gubernat, prof. AGH

25.04.2022 r.



CERAMIKA NIETLENKOWA

To materiały (**grafit i diament, węgliki, azotki oraz borki i krzemki**), w strukturze których dominuje silne, kowalencyjne wiązanie (>90%). Materiały te wykazują charakterystyczne właściwości:

- wysoką twardość (> 20 GPa);
- wysoki moduł Younga E (300-600 GPa) i moduł Kirchoffa G (~ 200 GPa);
- wysokie przewodnictwo cieplne (20-2000 W/m·K);
- niski współczynnik rozszerzalności cieplnej (do $8 \cdot 10^{-6}$ 1/deg);
- są to przewodniki, półprzewodniki i izolatory (>2 eV);
- bardzo wysokie temperatury topnienia lub rozkładu (> 2000°C);
- dobrą odporność na korozję i erozję (700 – 1700°C);
- *niskie wartości współczynników dyfuzji (10^{-7} – 10^{-12} cm²/sek)*

ODMIANY ALOTROPOWE WĘGLA



Węgiel (C)

| Diament hybrydyzacja sp^3 | Grafit hybrydyzacja sp^2 | Fulereny/Nanorurki hybrydyzacja sp^2 |
|--|---|--|
| twardy (10 w skali Mohsa) gęstość ok. $3,5 \text{ g/cm}^3$ bezbarwny lub zabarwiony kruchy przeźroczysty, błyszczący połysk diamentowy izolator | miękki (0,5 - 2 w skali Mohsa) gęstość ok. $2,1 - 2,2 \text{ g/cm}^3$ czarny lub ciemnoszary łupliwy nieprzeźroczysty, błyszczący połysk półmetaliczny dobrze przewodzi prąd elektryczny | bardzo miękkie (jak zw. organiczne) gęstość ok. $1,7 \text{ g/cm}^3$ właściwości zbliżone do węglowodorów aromatycznych, możliwość zamykania we wnętrzu innych cząsteczek, połysk metaliczny wł. nadprzewodzące i półprzewodnikowe |

Ten sam skład chemiczny, różny charakter wiązań, całkowicie różne struktury i właściwości

DIAMENT - właściwości

Występujące w trzech kierunkach silne kowalencyjne wiązanie sprawia, że diament jest **najtwardszą** znaną substancją; 10 w skali Mohsa.

Wysycenie wiązań węgiel-węgiel powoduje, że diament jest **izolatorem elektrycznym**, o strefie energii wzbronionych 5,5 eV.

Szerokie pasmo wzbronione odpowiada fali UV bliskiej 225 nm. Oznacza to, że czysty diament powinien **przepuszczać** światło widzialne i wyglądać jako klarowny bezbarwny kryształ.

Diament jest **bardzo dobrym fononowym przewodnikiem ciepła**; $900 - 2320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej diamentu w temperaturze pokojowej wynosi $0,8\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

DIAMENT - właściwości

W temperaturze pokojowej diament **nie reaguje** z żadnymi substancjami łącznie ze stężonymi kwasami i zasadami.

Powyżej 1700°C w próżni lub w atmosferze beztlenowej, **diament przekształca się w grafit**; w powietrzu, transformacja ta zaczyna się w temperaturze około 700°C.

Temperatura zapłonu diamentu wynosi 720 - 800°C w tlenie i 850 - 1000 °C w powietrzu.

Naturalnie występujące diamenty wykazują **gęstość** od 3,15 - 3,53 g/cm³, gęstość czystego diamentu wynosi 3,52 g/cm³.

DIAMENT - zastosowanie



- jubilerstwo (brylanty),
 - narzędzia do cięcia, skrawania i szlifowania,
 - proszki diamentowe do szlifowania i polerowania wszelkich materiałów łącznie z innymi diamentami,
 - proszki diamentowe do pokrywania wiertel i tarcz do pił,
- Diament nie nadaje się do obróbki stopów żelaza z dużą prędkością, ponieważ węgiel jest rozpuszczalny w stopie szczególnie w wysokiej temperaturze tworzonej przez obróbkę przy dużych prędkościach, co prowadzi do znacznie większego zużycia narzędzi diamentowych w porównaniu do alternatywnych.*
- eksperymenty wysokociśnieniowe (komora diamentowa),
 - łożyska wysokiej wydajności,
 - wyspecjalizowane okna (szyby),
 - radiatory elektronicznych układów scalonych.

SYNTETYCZNE DIAMENTY

Większość diamentów syntetycznych wytwarzanych jest w procesie spiekania wysokociśnieniowego, wysokotemperaturowego (HPHT). Warunki są zbliżone do naturalnej krystalizacji diamentów.

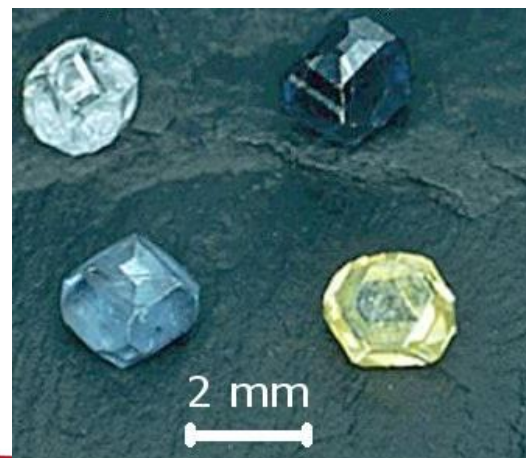
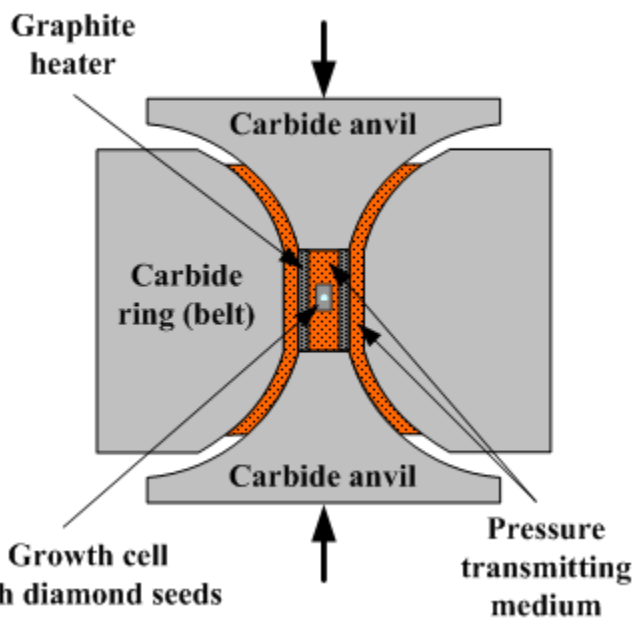
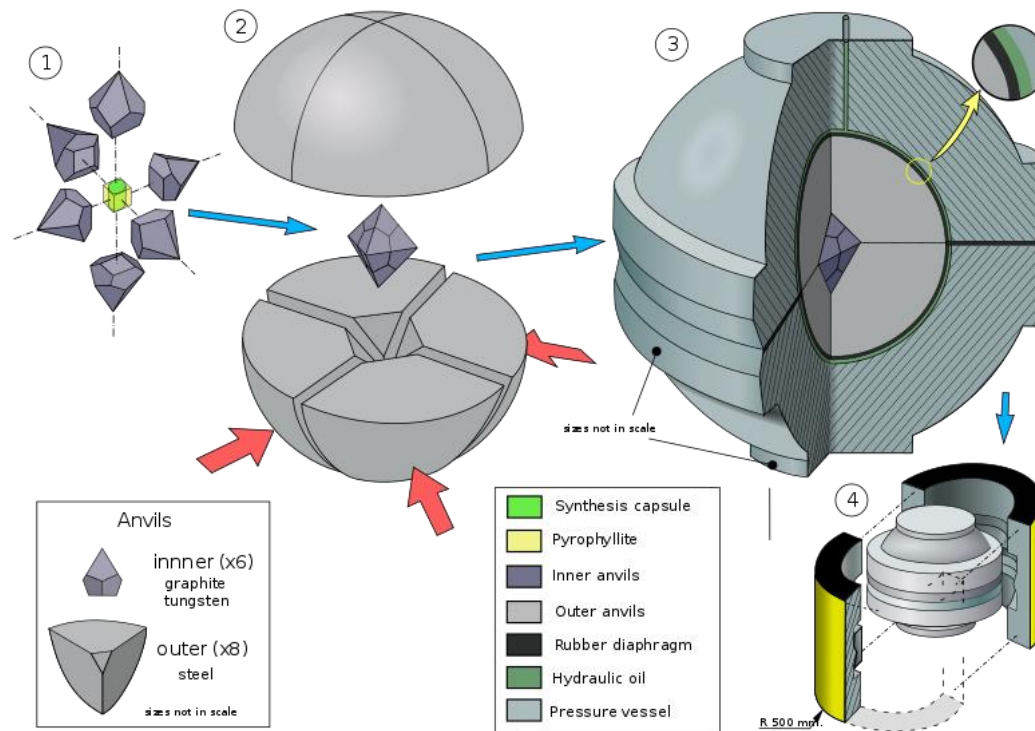
Drobne zarodki diamentu umieszcza się w izostatycznie prasowanym stopionym metalu z dodatkiem węgla (żelazo, kobalt, nikiel).

Połączenie wysokiego ciśnienia 725 000 – 800 000 psi (5,0 – 5,5 GPa) i wysokiej temperatury 1573-1773 K (1300-1500°C) powoduje, że atomy węgla osadzają się na powierzchni zarodków diamentowych.

Kryształy diamentów Ib (9 karatów) o wymiarach ok. 12 mm mogą rosnąć z szybkością do 15 mg/hr. Diamenty o wysokiej jakości IIb (8 karatów) o wymiarach 10 mm rosna z szybkością do 7 mg/hr.

Wysokie ciśnienie wytwarzane jest przez specjalne prasy taśmową, sześcienną i kulistą (BARS „dzielona kula”; kowadło Bridgmana). Górne i dolne kowadła wytwarzają duże obciążenie, które jest przenoszone do komórki wzrostu przez medium przenoszące ciśnienie (m.in. pirofilit). Izostatyczny rozkład ciśnienia osiąga się dzięki pierścieniowi otaczającemu złożu reakcyjne i ograniczającemu je w kierunku radialnym. Wysoką temperaturę wytwarzają elementy grzejne grafitowe.

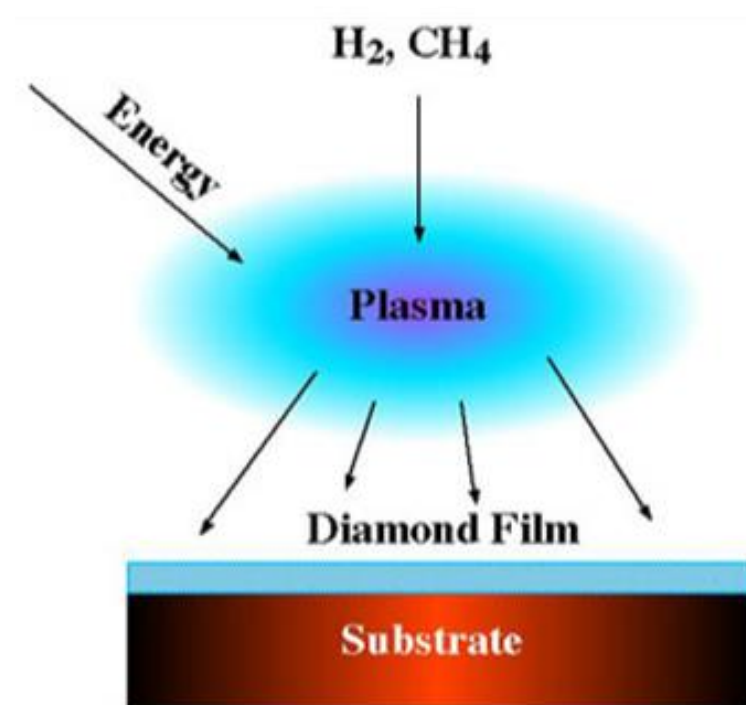
SYNTETYCZNE DIAMENTY



SYNTETYCZNE DIAMENTY

Innym popularnym sposobem syntezy diamentów jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Wzrost odbywa się w próżni. Obejmuje podawanie mieszaniny gazów do komory (najczęściej 1-5% metanu w wodorze) i podgrzewanie do ok. 800°C co powoduje rozdzielenie ich na aktywne chemicznie rodniki w plazmie inicjowanej za pomocą mikrofal, gorącego włókna, wyładowania łukowego lub lasera. W ten sposób najczęściej wytwarzane są powłoki (np. DLC), ale mogą także powstawać monokryształy o wielkości kilku milimetrów.

Szybkość wzrostu monokryształów dochodzi do 15 $\mu\text{m/hr}$ a polikryształów do 150 $\mu\text{m/hr}$.

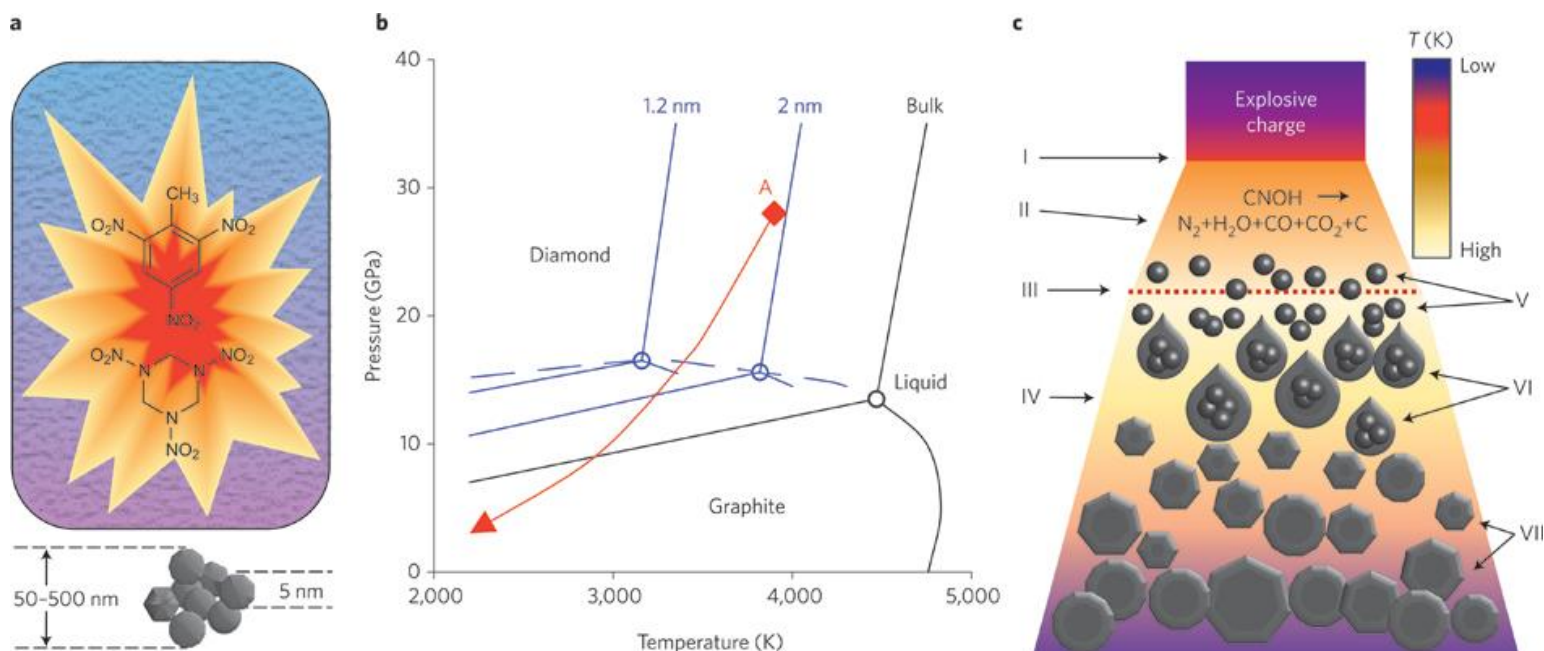


SYNTETYCZNE DIAMENTY



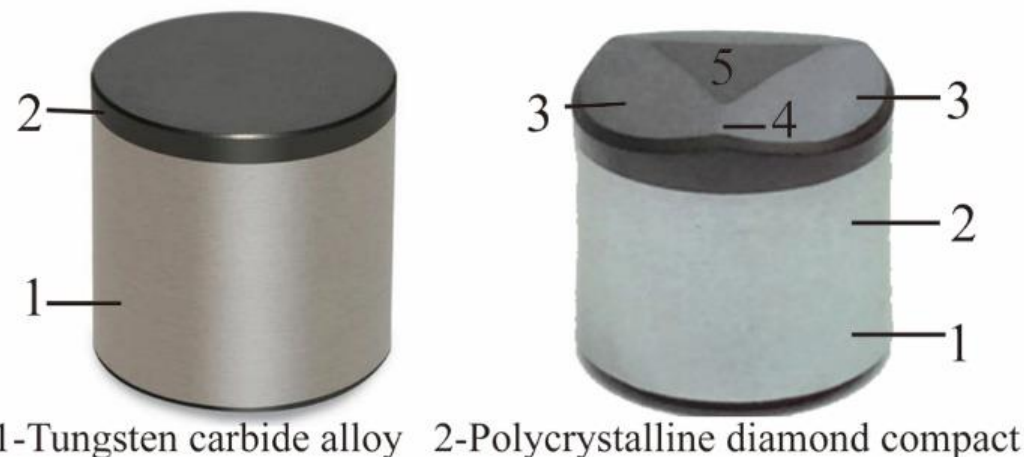
SYNTETYCZNE DIAMENTY

Nanokryształy diamentu (1-5 nm) można wytworzyć **metodą detonacyjną** w metalowej komorze stosując materiały wybuchowe zawierające węgiel. Podczas wybuchu, ciśnienie (2900-5000 psi; 20-35 GPa) i temperatura (5000-6200°F; 2760-3427°C) w komorze są wystarczająco wysokie do przekształcenia węgla w diament. Zanurzona w wodzie, komora chłodzi się szybko po eksplozji, dzięki temu hamowana jest konwersja nowo wytworzonego diamentu do grafitu.



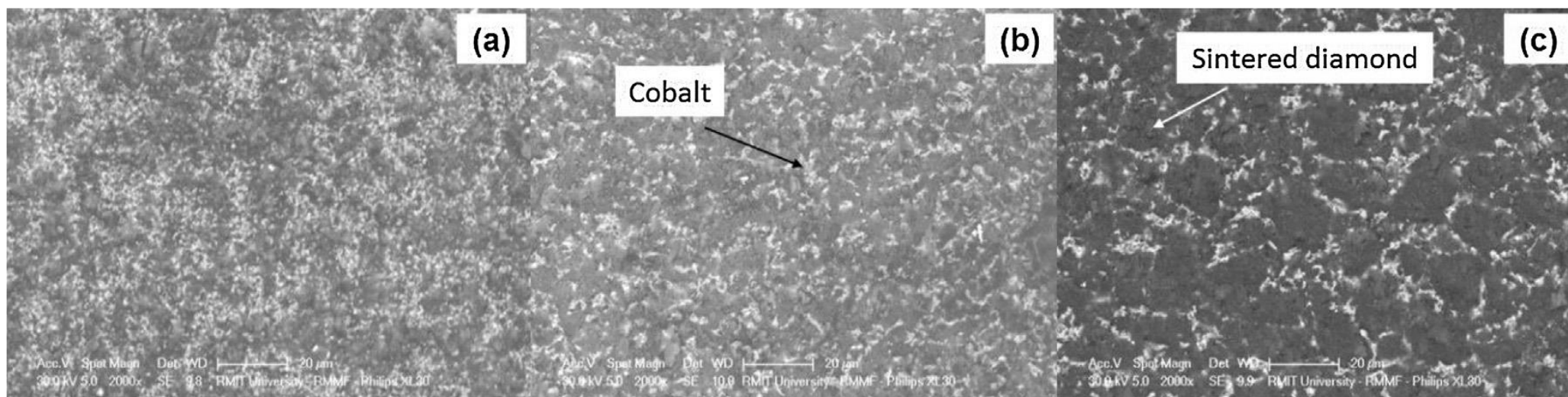
SPIEKANIE DIAMENTÓW PCD

- spiekanie mikro/nano ziaren diamentu z materiałem wiążącym, kobaltem pod wysokim ciśnieniem (około 5 GPa) i w wysokiej temperaturze (ponad 1500 °C),
- kobalt odgrywa również rolę katalizatora przyspieszającego tworzenie się struktury PCD. Stapia się i wypełnia przestrzeń pomiędzy ziarnami diamentu oraz stymuluje tworzenie się wiązań diament-diaament,
- podczas procesu spiekania, diament i materiały wiążące łączą się w strukturę polikrystaliczną z dwoma rodzajami wiązań: wiązanie diamentu z kobaltem (D-Co) i wiązanie diamentu z diamentem (D-D). Wiązanie D-Co występuje na granicy faz, ziarna diamentu są łączone wiązaniem D-D,
- po spiekaniu, PDC formowany jest na podłożu z węglika wolframu.



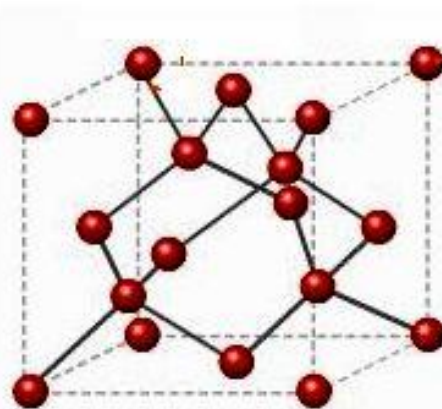
WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW PCD

- ultra wysoką twardość (50-80 GPa),
- doskonałą przewodność cieplną (500-600 W/m·K),
- bardzo mała odkształcalność $E=800-1000$ GPa,
- wysoka wytrzymałość na ściskanie 7-8 GPa,

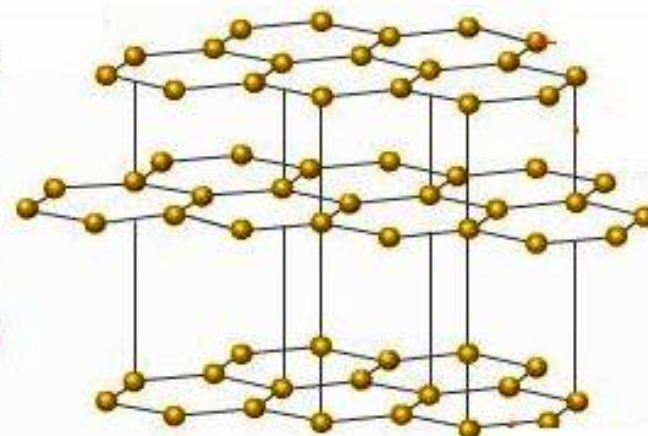


ZASTOSOWANIE: przemysł lotniczy i kosmiczny, samochodowy, biomedyczny produkcja materiałów optycznych i narzędzi skrawających.

GRAFIT....



Struktura diamentu



Struktura grafitu

Pod ciśnieniem atmosferycznym stabilną formą węgla jest grafit, w którym występuje struktura warstwowa z wiązaniami kowalencyjnymi w warstwach i słabymi wiązaniami Van der Waalsa pomiędzy warstwami.

Węgiel może tworzyć 3 wiązania kowalencyjne C-C leżące w płaszczyźnie i tworzące kąty płaskie 120° . W takim przypadku możliwe jest utworzenie warstw atomów węgla umiejscowionych w narożach sześciokątów foremnych. Szereg tych równoległych warstw, połączonych wzajemnie słabszymi wiązaniami przez pozostałe czwarte elektrony orbitali 2p atomów węgla tworzy heksagonalną strukturę grafitu. W warstwach występuje hybrydyzacja sp^2 . Warstwowa budowa narzuca silną anizotropię właściwości grafitu.

GRAFIT - WŁAŚCIWOŚCI

Właściwości grafitu są silnie anizotropowe; inne mierzone wzdłuż kierunku **ab** czyli wzdłuż warstw, a inne w kierunku **c** prostopadłym do warstw.

Grafit nie topi się, sublimuje około temperatury 4000 K.

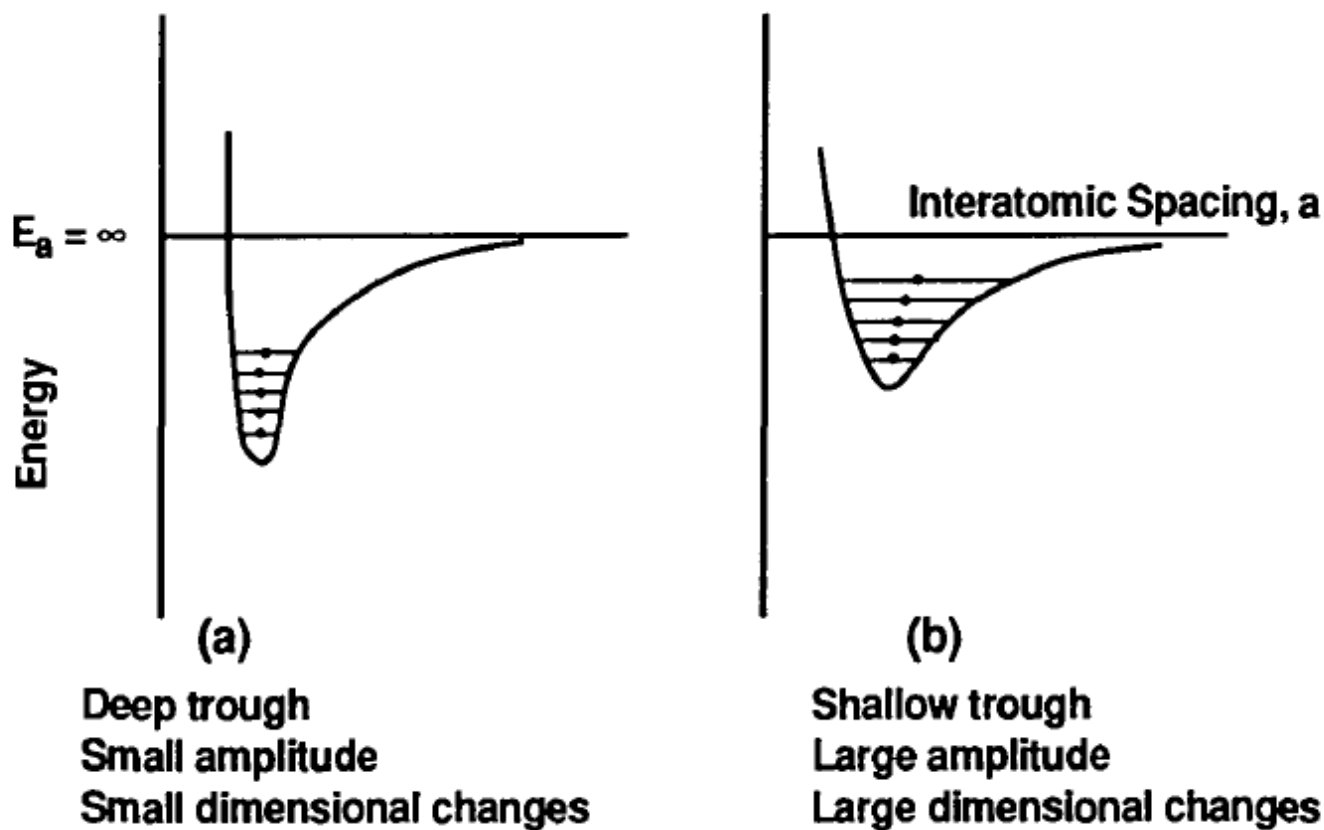
Gęstość grafitu wynosi średnio 2,35 g/cm³.

Przewodnictwo cieplne wzdłuż kierunku **ab** dochodzi do 4200 W/m·K a wzdłuż kierunku **c** wynosi tylko 2 W/m·K, w tym kierunku grafit izoluje ciepło.

| | <u>W/m·K at 25°C</u> |
|------------------------------|----------------------|
| Pyrolytic graphite: | |
| <i>ab</i> directions | 390 |
| <i>c</i> direction | 2 |
| Graphite fiber (pitch-based) | 1180 |
| Diamond (Type II) | 2000 - 2100 |
| Silver | 420 |
| Copper | 385 |
| Beryllium oxide | 260 |
| Aluminum nitride | 200 |
| Alumina | 25 |

GRAFIT - WŁAŚCIWOŚCI

Rozszerzalność cieplna wzdłuż kierunku *ab* jest bardzo mała $\sim 1-2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ a wzdłuż kierunku *c* wynosi od 25 do $28 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$.



GRAFIT - WŁAŚCIWOŚCI

Grafit bardzo dobrze przewodzi prąd elektryczny wzdłuż kierunku *ab* – 2,5 do $5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$, natomiast wzdłuż kierunku *c* jest izolatorem – $3000 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. W kierunku *ab* obserwuje się typowy dla metalicznego charakteru przewodzenia prądu, wzrost rezystancji wraz ze wzrostem temperatury. A w kierunku *c* obserwuje się spadek rezystancji typowy dla aktywowanego termicznie charakteru przewodzenia prądu.

Moduł Younga w kierunku *ab* osiąga wartość 1000 GPa, natomiast wzdłuż kierunku *c* osiąga wartość 40 GPa.

Grafit jest jednym z bardziej odpornych chemicznie materiałów na działanie kwasów, alkaliów i korozyjnych gazów. Odporność chemiczna grafitu silnie maleje wraz ze wzrostem temperatury. Grafit nie jest odporny na działanie pierwiastków grupy VI czyli tlenu, siarki, selenu i telluru.

Proces utleniania zaczyna się już w temperaturze 350-400°C.

GRAFIT - ZASTOSOWANIE

- materiały ogniotrwałe (kształtki, tygle, formy, elementy grzejne) – grafit „spiekany”,
- baterii litowych,
- dodatek do stali,
- suchy smar,
- grafit do ołówków,
- elektrody,
- materiały polerskie,
- moderator elektronów,
- czarne farby pochłaniające promieniowanie o dużej energii,
- wypełniacze kompozytów,



GRAFIT - ZASTOSOWANIE



ZASTOSOWANIE GRAFITU

– GRAFIT PRASOWANY

- elektrody do produkcji stali w łuku elektrycznym,
- elektrody do produkcji aluminium,
- topienie, wytapianie i odlewanie ,
- formy do otrzymywania monokryształów,
- elektrody do trawienia plazmowego,
- elementy grzejne,
- szczotki w silnikach,
- elementy ogniw paliwowych,
- pierścienie uszczelniające,
- dysze wylotowe w raketach,
- powrotowe stożki ochronne rakiety,
- strumienie pary, reaktory chemiczne, materiały budowlane,
- materiał stosowaniu w rozszczepieniu neutronów,

WĘGLIKI

W chemii węglnikami nazywane są związki węgla z pierwiastkami, które cechują się mniejszą od niego elektroujemnością. Są to, zatem związki węgla z metalami i krzemem. Większość dwuskładnikowych związków węgla to węgliki, które różnią się pod względem właściwości chemicznych. Fakt ten wymusza podział węglików na następujące grupy.

a) **węgliki solopodobne**, tworzone przez metale grup 1-3 i 11-13 układu okresowego pierwiastków np. CaC_2 ;

b) węgliki metalopodobne, tworzone przez metale grup 4-6 układu okresowego pierwiastków np. TiC , NbC , WC ;

c) węgliki diamentopodobne, tworzone przez krzem i bor - B_4C , SiC ;

Węgliki solopodobne

Węgliki tej grupy są tworzone przez metale grup, 1-3 i 11-13, układu okresowego pierwiastków chemicznych. **Węgliki solopodobne** tworzą również lantanowce i aktynowce, nie tworzą ich natomiast gal, ind i tal. Z kolei bor tworzy typowy węglik diamentopodobny (B_4C).

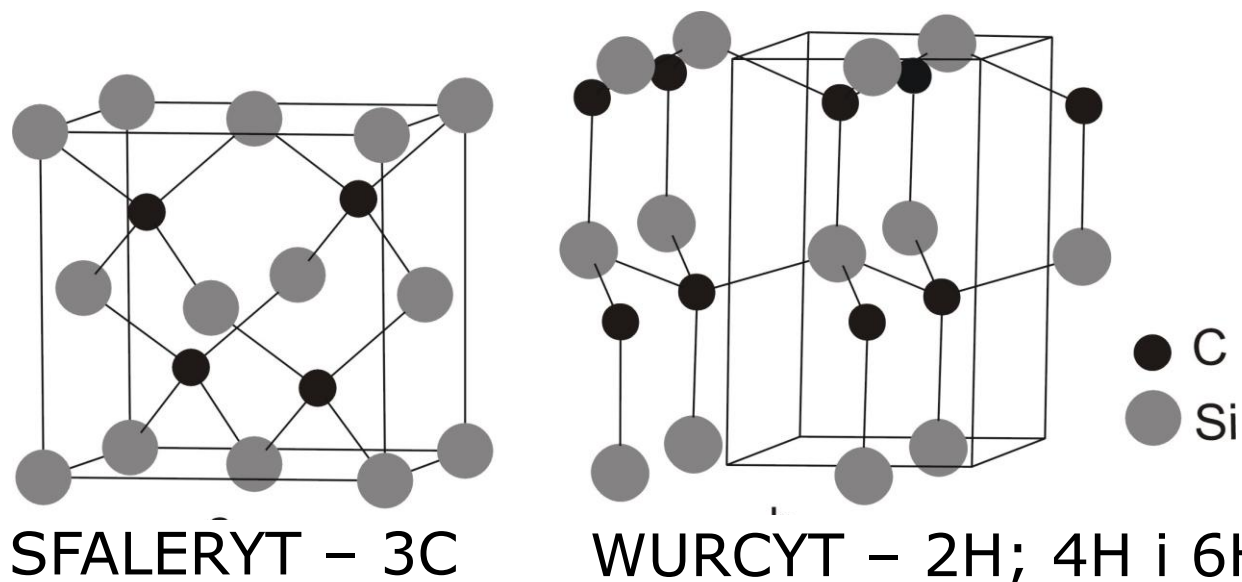
Węgliki solopodobne nazywane są węglnikami jonowymi ze względu na dużą różnicę elektroujemności pierwiastków tworzących węgliki i związany z tym dominujący jonowy charakter wiązań chemicznych w strukturze.

Węgliki diamentopodobne

Tę grupę węglików tworzą dwa związki: **węglik boru i węglik krzemu**. Wszystkie trzy pierwiastki tj. węgiel, krzem i bor, wykazują zbliżoną elektroujemność, dlatego między atomami węgla i krzemu lub węgla i boru dochodzi do powstania silnego kowalencyjnego wiązania. Udział wiązania kowalencyjnego w jednym i drugim węgliku jest bardzo duży, w przypadku SiC wynosi 91-92 % a w przypadku B₄C 93-94 %. Również ze względu silne wiązanie kowalencyjne **węgliki diamentopodobne nazywane są węglkami kowalencyjnymi**. Dominujące wiązanie kowalencyjne w decydujący sposób wpływa na właściwości obu węglików, które są bardzo twarde, posiadają wysoki moduł Younga i posiadają wysokie temperatury rozkładu lub topnienia.

Węgliki diamentopodobne

Nazwa **węgliki diamentopodobne** sugeruje, że związki te posiadają strukturę diamentu a ich właściwości są do właściwości diamentu zbliżone. O ile podobnie jak diament oba węgliki są bardzo twarde i mają niski ciężar właściwy, to tylko węglik krzemu posiada strukturę diamentu. Krystalizuje on w układzie regularnym (str. typu sfalerytu) (β -SiC) lub heksagonalnym (str. typu wurcytu) (α -SiC), w obu układach atomy węgla lub krzemu znajdują się w centrum tetraedru i otoczone są przez cztery atomy drugiego pierwiastka. Podczas gdy węglik boru posiada własną strukturę.



WĘGLIK KRZEMU

Każdy atom węgla związany jest z czterema atomami krzemu, podobnie jak każdy z atomów krzemu otoczony jest czterema atomami węgla.

Atomy jednego rodzaju tworzą warstwy gęstego upakowania, a w lukach tetraedrycznych tkwią atomy drugiego pierwiastka.

Zmiany sekwencji nakładania się warstw prowadzą do powstawania błędów ułożenia warstw, czego skutkiem jest obserwowany w SiC politypizm.



WIĄZANIE KOWALENCYJNE WŁAŚCIWOŚCI IMMANENTNE SiC

Wiązanie kowalencyjne to wiązanie skierowane, dzięki temu powstaje luźna sieć przestrzenna a związki takie wykazują **niską gęstość**, w przypadku **SiC wynosi ona średnio 3,21 g/cm³**.

Węglik krzemu nie topi się, **rozkłada się termicznie** już od 1700°C.

Silne kowalencyjne wiązanie powoduje, że SiC wykazuje **małą rozszerzalność cieplną**, która wynosi **3,5·10⁻⁶ – 4,2·10⁻⁶ 1/K (20-400°C)**.

Mocne wiązanie i idealna regularna lub heksagonalna struktura powodują, że SiC bardzo dobrze przewodzi ciepło. **Współczynnik przewodzenia ciepła monokryształów osiąga wartości 500 W/(m·K). W przypadku polikryształów współczynnik λ wynosi od 40 do 200 W/(m·K)** i zależy od rodzaju oraz ilości wprowadzanych aktywatorów spiekania.

Węglik krzemu jest **samoistnym półprzewodnikiem**, o szerokiej przerwie energetycznej (3,02 – 3,26 eV) i niskim współczynniku temperaturowym zmian szerokości strefy.

WIĄZANIE KOWALENCYJNE WŁAŚCIWOŚCI IMMANENTNE SiC

Węglik krzemu utlenia się pasywnie → produkt czyli SiO_2 maskuje ścielnie powierzchnię utlenianą

Odporność chemiczna spasywowanego SiC jest określana odpornością chemiczną krzemionki.

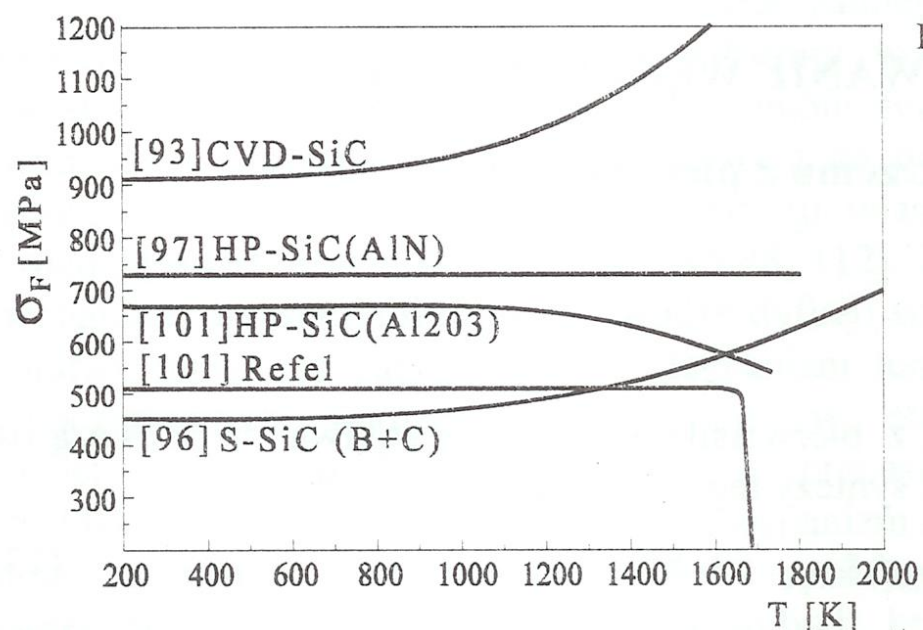
Korozja chemiczna SiC jest także związana z obecnością pasywacyjnej warstwy SiO_2 , wszystkie czynniki niszczące tę warstwę zmniejszają odporność korozyjną SiC, do nich należą przede wszystkim w stopionych solach alkalicznych oraz krzemianowych stopach alkalicznych.

Jeden z najtwardszych znanych materiałów, twardość **w skali Mohsa wynosi 9,5** i jest mniejsza praktycznie tylko od diamentu.

Twardość polikryształów HV uzależniona jest od technologii wytwarzania i stosowanych aktywatorów i wynosi **od 20 do 30 GPa**.

Węglik krzemu jest tworzywem o **nikłej odkształcalności**, moduły sprężystości E i sztywności G materiałów z SiC przyjmują znaczne wartości.

WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW SiC



Wytrzymałość na zginanie polikryształów SiC zależy od zastosowanej techniki spiekania i zastosowanych aktywatorów spiekania. Najniższą wytrzymałość wykazują tworzywa porowate (RSiC; RBSiC) 100-350 MPa, najwyższą gęste jednofazowe polikryształy (SSiC; HPSSiC) i polikryształy spiekane z fazą ciekłą (LPSSiC) od 400 do 700MPa.

Wzrost wraz z temperaturą wytrzymałości (SSiC (B+C)) wynika z samoleczenia się defektów w podwyższonej temperaturze.

Wartość **krytycznego współczynnika intensywności naprężeń** zależy przede wszystkim od stanu naprężeń obecnych w materiale, zwykle w przypadku SiC nie jest on zależny od wielkości ziaren.

Typowe dla jednofazowych polikryształów SiC wartości K_{Ic} to 3 – 4 MPa·m^{0,5}.

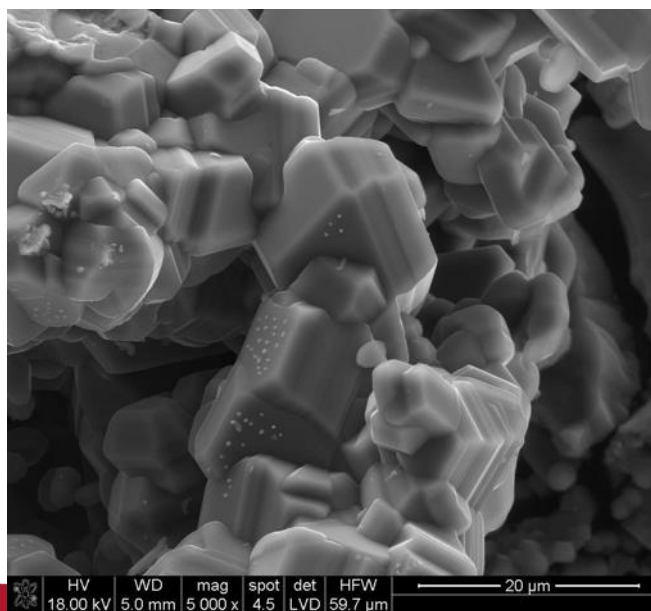
SYNTEZA Z PIERWIASTKÓW

$$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$$

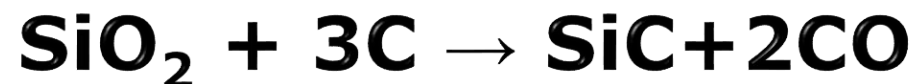
| Reagenty | Metoda aktywacji | Produkt | | |
|---|---------------------------------------|-----------|-------------------------|---|
| | | Struktura | Morfologia | Pokrój |
| a) substraty stałe b) stały węgiel i gazowy krzem c) stały krzem +węglowodory | Ogrzewanie zewnętrzne 1200 -1500°C | β SiC | Drobnokry- staliczna | Proszki o różnej wielkości cząstek |
| d) ciekły krzem +węgiel SHS | > 1420°C | | | Warstwy polikrystaliczne Proszki o zmiennym zaglomerowaniu |

SYNTEZA Z PIERWIASTKÓW - SHS

Synteza SHS węglika krzemu to tzw. *synteza z wybuchem* inicjacja reakcji następuje w całej objętości złoża. Ciepło tworzenia ΔH_{298} w przypadku SiC wynosi -70 kJ/mol, minus oznacza, że podczas reakcji syntezy wydzielane jest ciepło. Tak sytuacja sprzyja tej metodzie syntezy, **możliwe jest wówczas, że szybkość wydzielania ciepła jest większa niż szybkość odprowadzania ciepła zatem ciepło jest kumulowane w układzie.** Powstaje sprzężenie zwrotne, wzrasta temperatura i samopropagacja reakcji. Syntezie SHS sprzyja również tworzenie fazy ciekłej przez jeden z reagentów a mianowicie przez krzem o temperaturze topnienia ok. 1420°C . Dochodzi wówczas do skokowej zmiany współczynników dyfuzji składników, czego efektem jest lawinowy przebieg reakcji.



KARBOTERMICZNA REDUKCJA KRZEMIONKI



| Reagenty | Metoda aktywacji | Produkt | | |
|--|--|-------------------------------|--|--|
| | | Struktura | Morfologia | Pokrój |
| Mieszanina heterogeniczna $\text{SiO}_2 + \text{C}$ Mieszanina homogeniczna prekursorów SiO_2 i C | Ogrzewanie zewnętrzne 1200 - 1700°C | β SiC | Drobnokrystaliczny proszek + Monokryształy włoskowate | Proszki o zmiennym zaglomerowaniu |

PRZEBIEG PROCESU ACHESONA

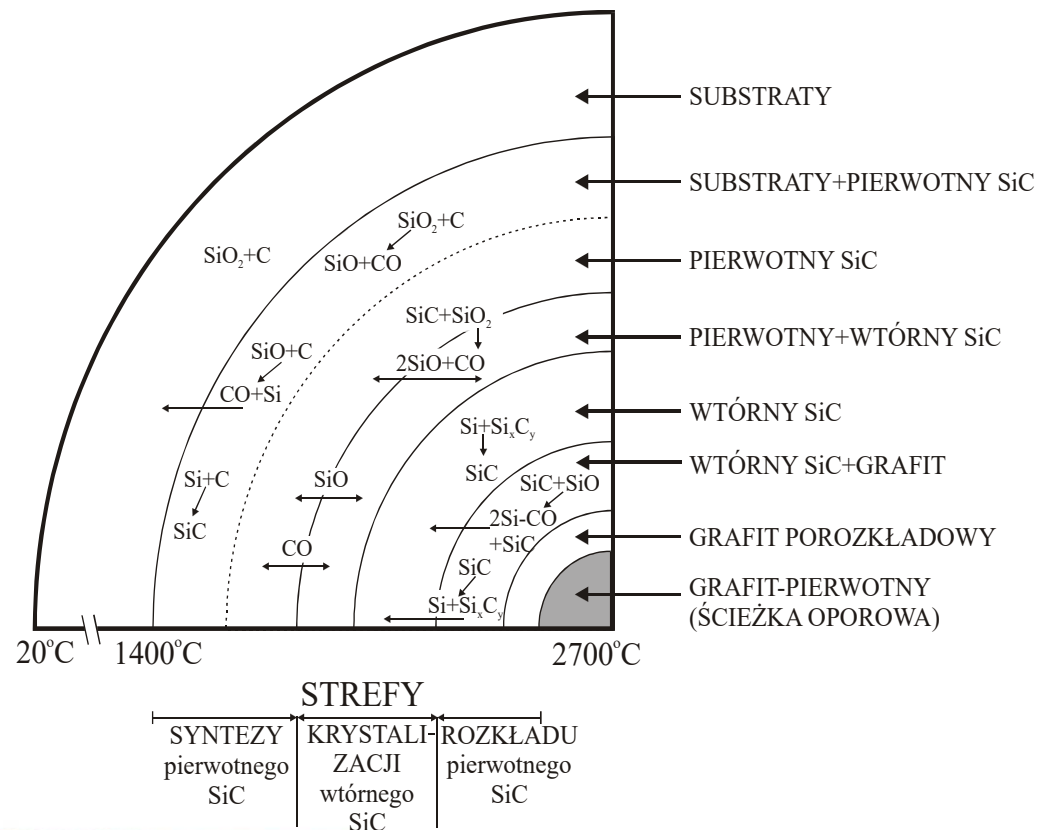
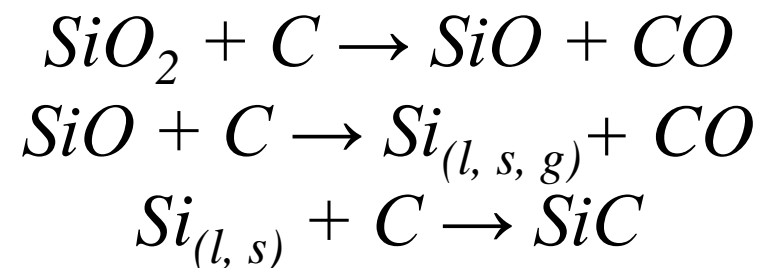
Złoże zbudowane z mieszaniny:
 pyłu węglowego, trocin, piasku kwarcowego
 oraz soli kuchennej
Stosunek molowy Si/C \approx 2,9

Samoizolujące się złoże.

Przebieg tworzenia pierwotnego SiC
 → karbotermiczna redukcja krzemionki
 Pierwotny SiC → rozkład termiczny



Wtórny SiC → krystalizacja z fazy gazowej
 → produkt grubokrystaliczny



CHEMICZNA KRYSTALIZACJA Z FAZY GAZOWEJ



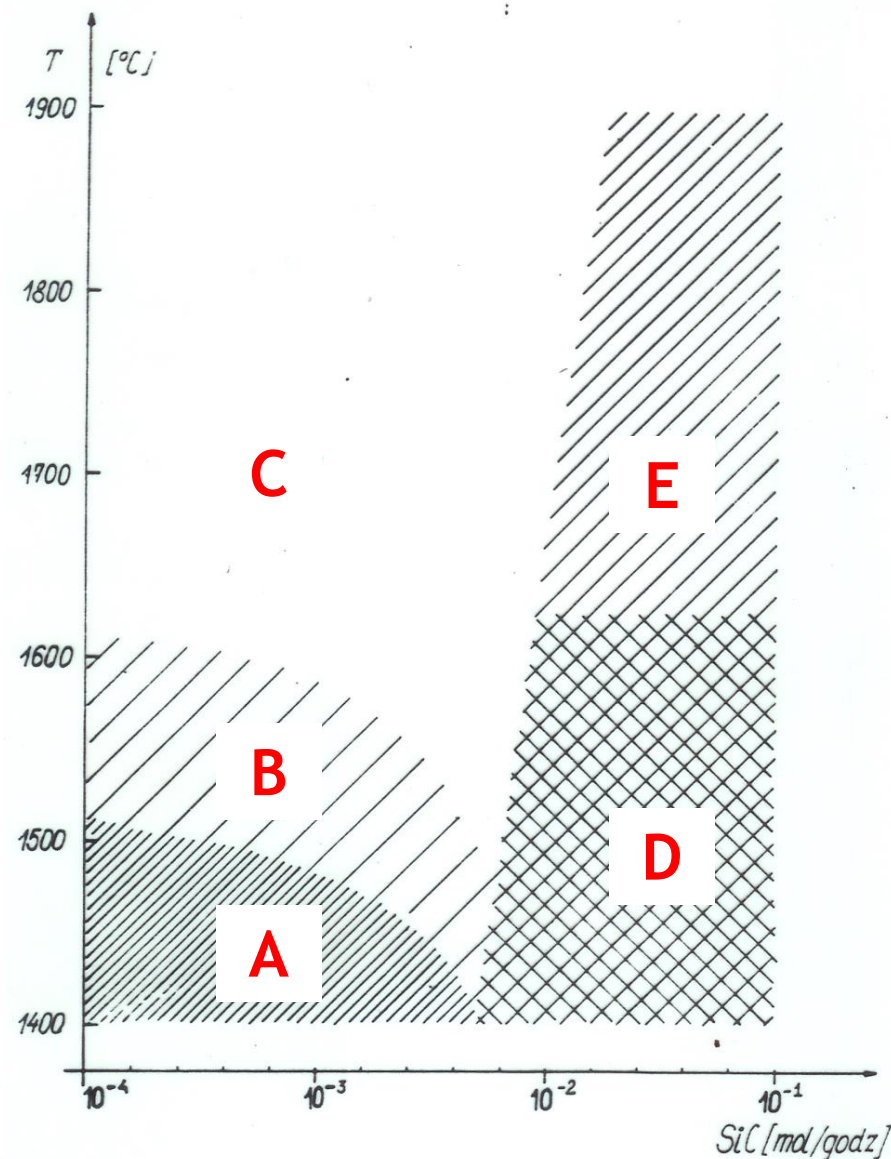
| Reagenty | Metoda aktywacji | Produkt | | |
|--|---|--|---|--|
| | | Struktura | Morfologia | Forma |
| Układ: Si-C-H Si-C-H-Cl | Gorące podłoże Gorący gaz | β SiC + $2\text{H } \alpha$ SiC | Produkt drobnokrystaliczny o zmiennej morfologii | Warstwy drobne i grube monokryształy proszki i nanoproszki |

MORFOLOGIA PRODUKTÓW SiC (CVD)

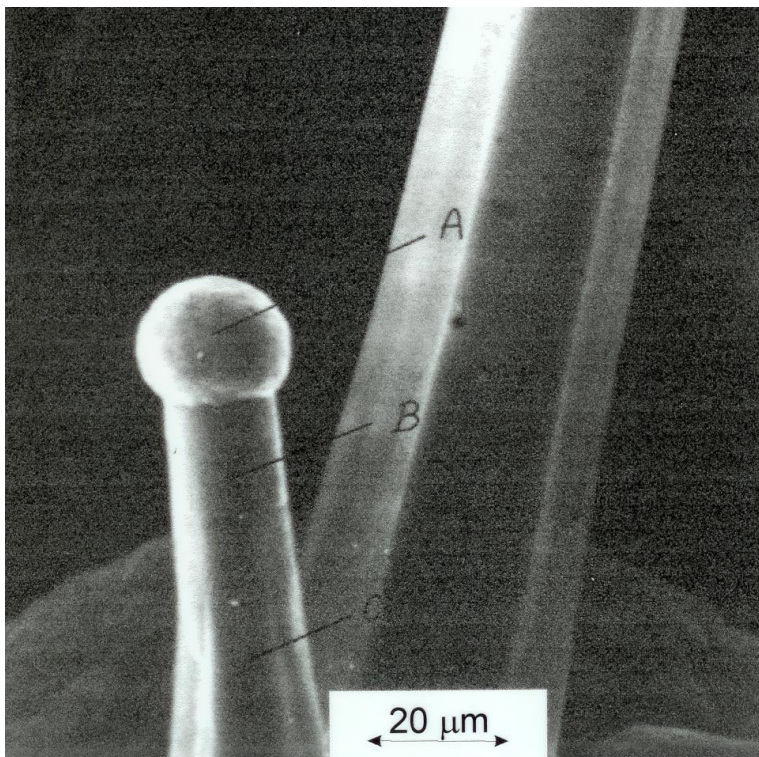
- A** – monokryształy włoskowate
- B** – kryształy igłowe
- C** – kryształy zbliźnionaczone
- D** – lite warstwy polikrystaliczne
- E** – porowate warstwy polikrystaliczne

Diagram został sporządzony w układzie temperatura-szybkość krystalizacji (stężenie substratów).

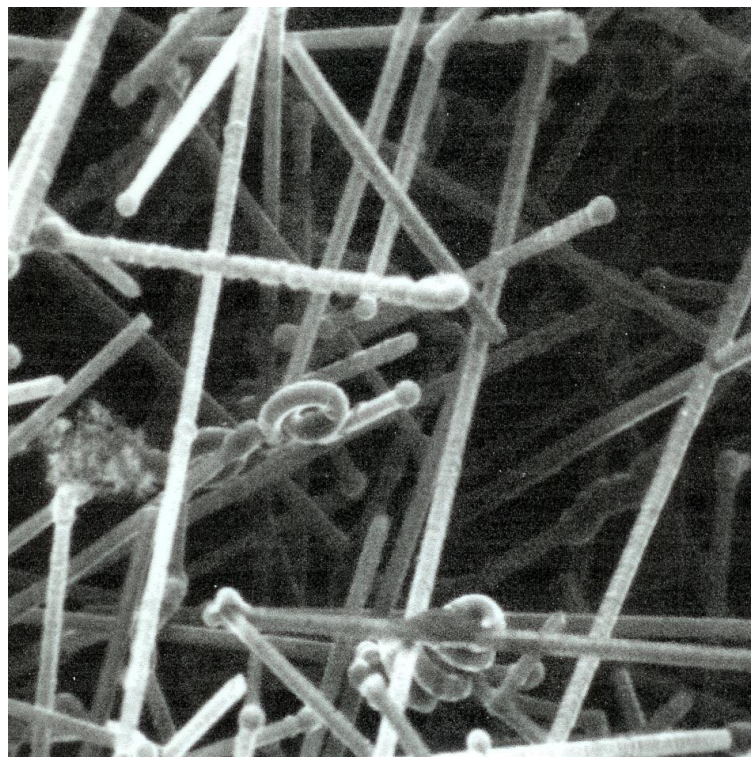
Przy niskim stężeniu substratów, małej szybkości narastania produktu, na podłożu tworzą się monokryształy. Przy wysokim stężeniu substratów podłoże pokrywane jest polikrystaliczną warstwą produktu.



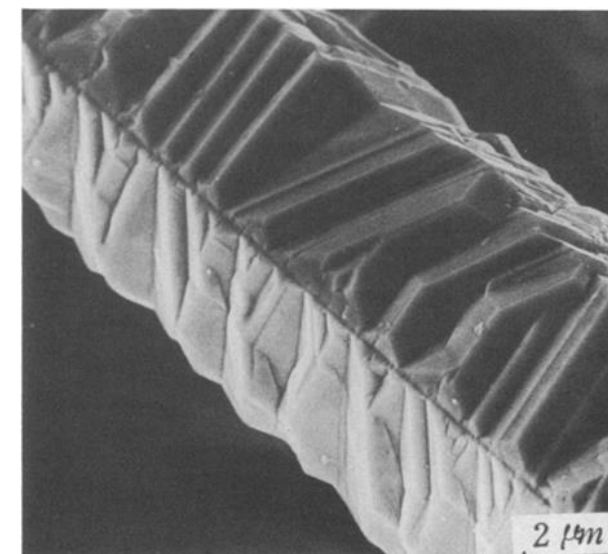
POLE A



*wzrost kryształu zgodnie z
mechanizmem
para-ciecz-kryształ*

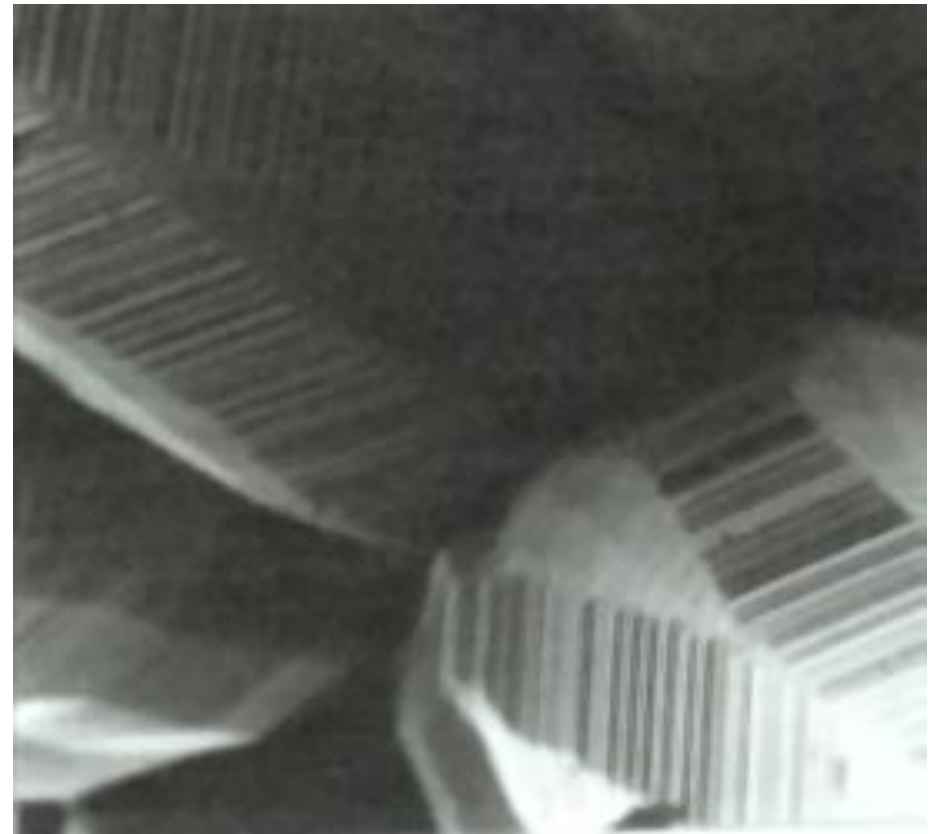
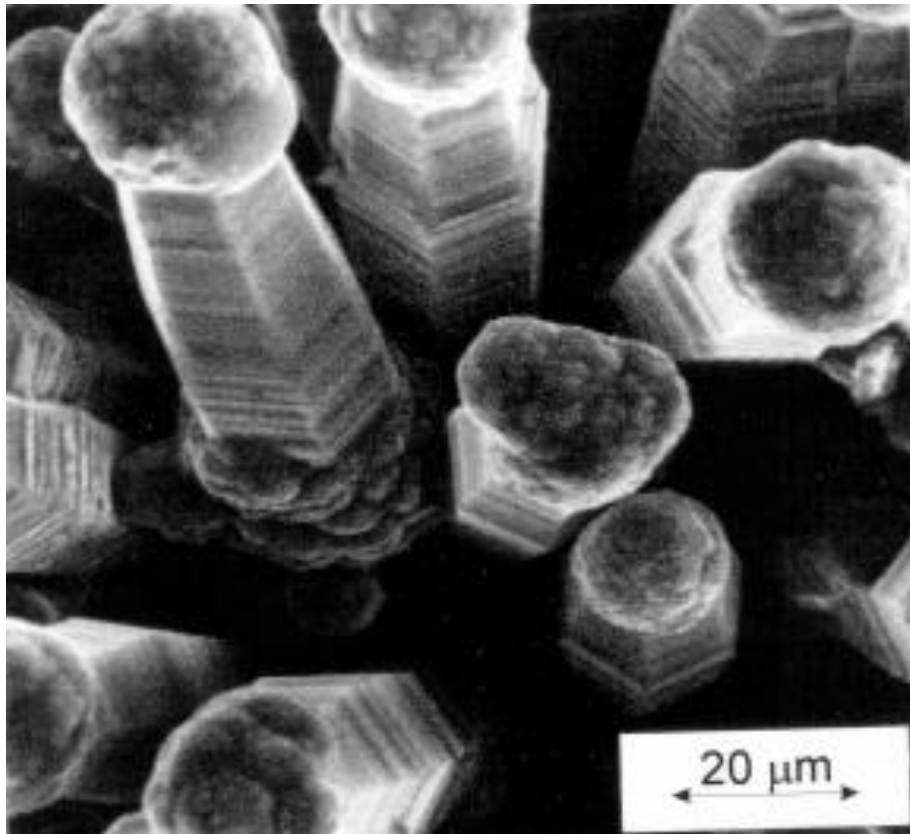


*monokryształy włoskowate
 $aSiC - 2H$*

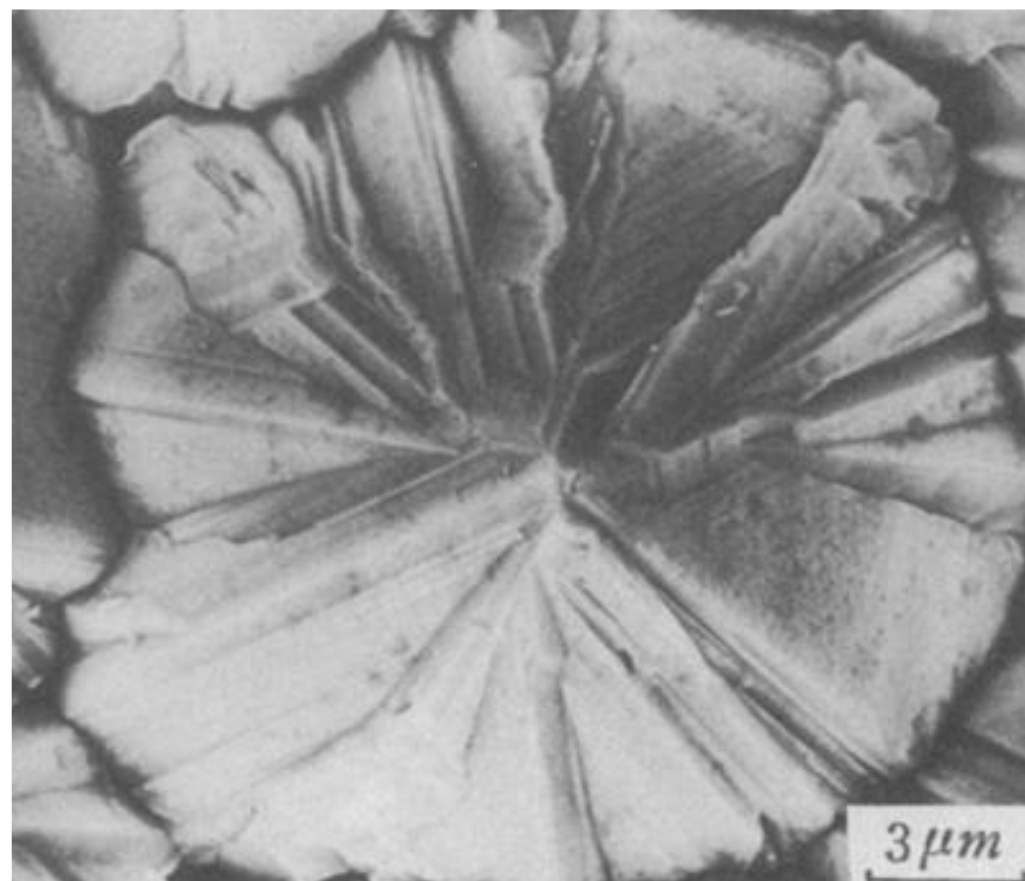
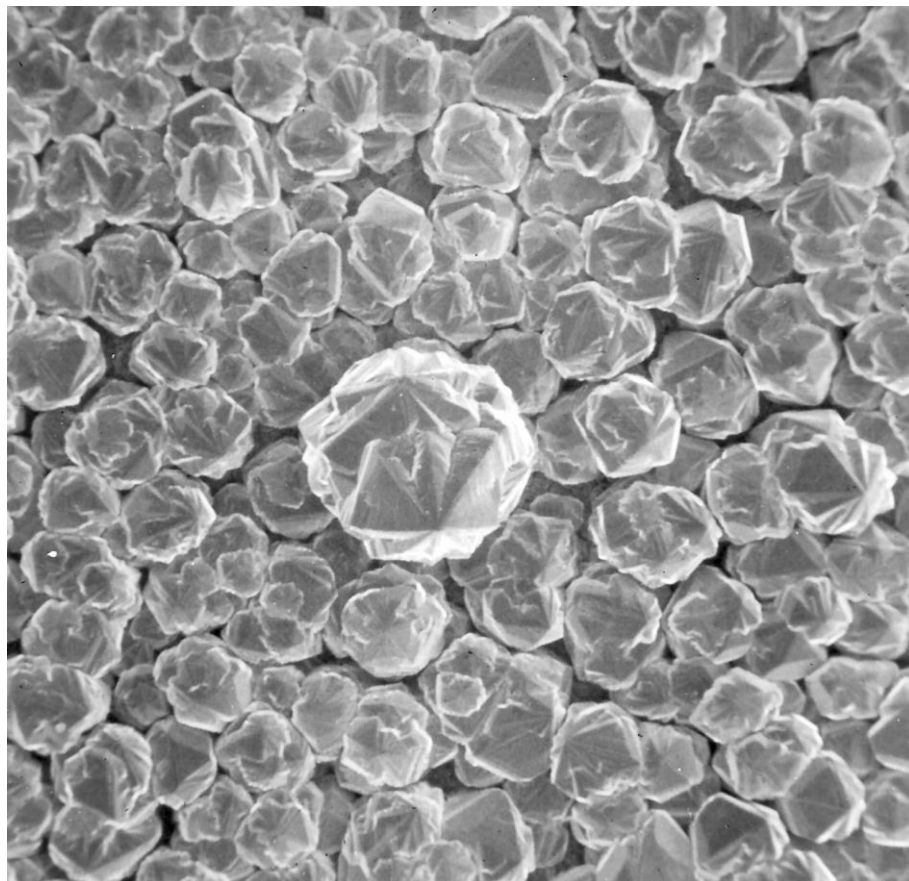


*pojedynczy kryształ
włoskowaty*

POLE B

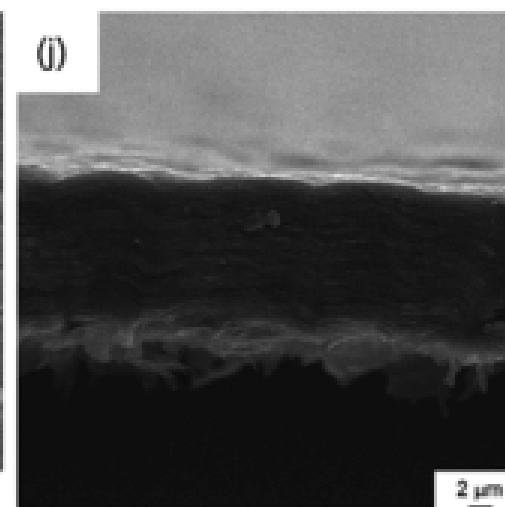
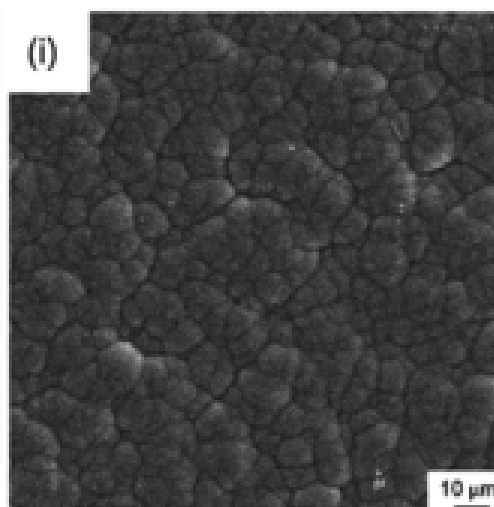
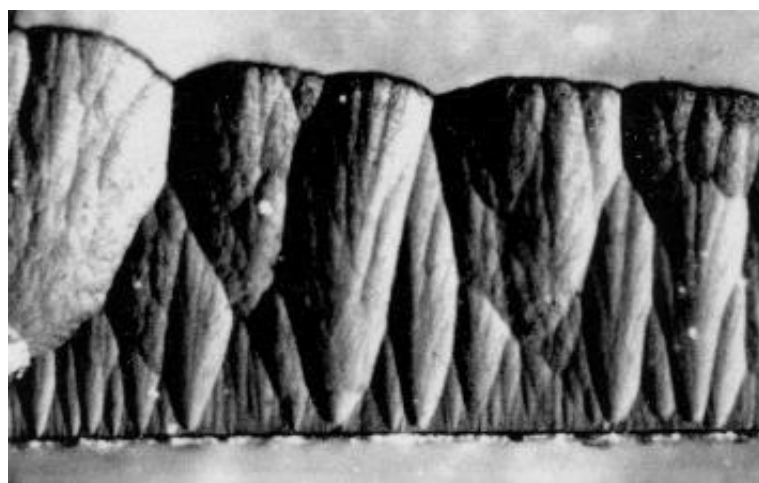
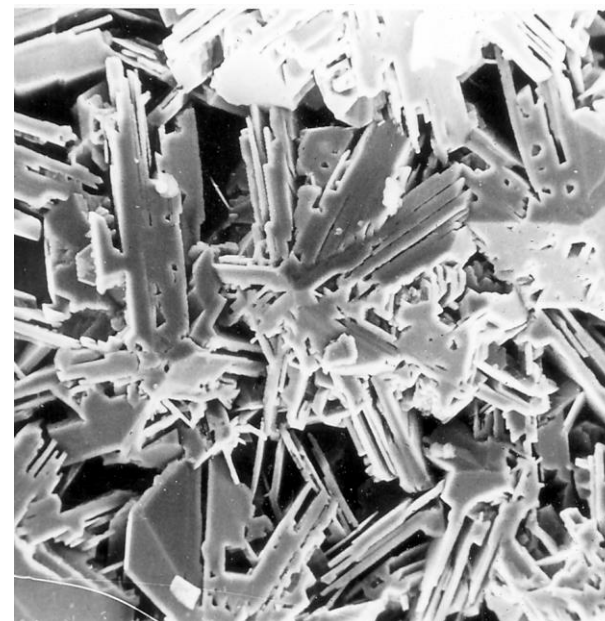
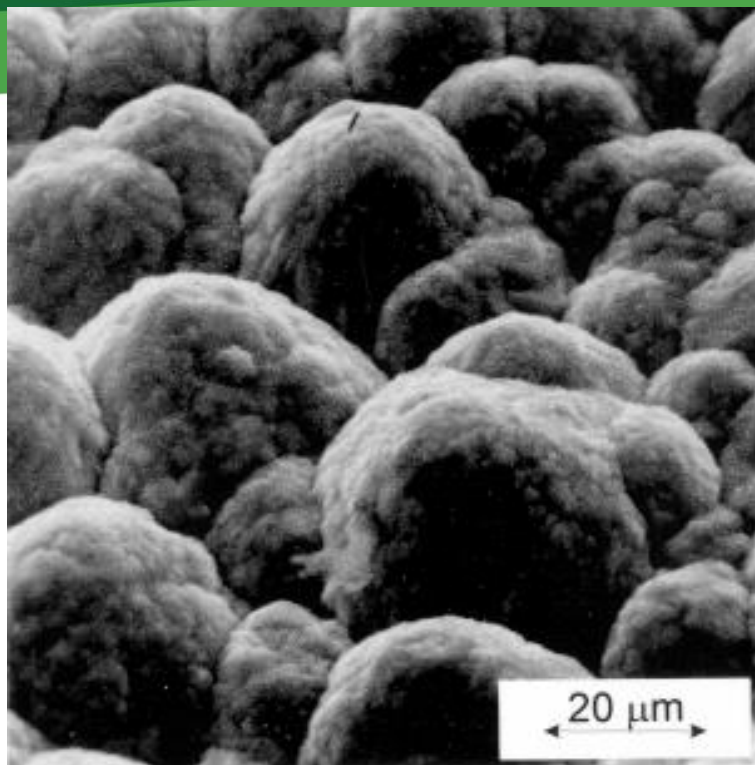


POLE C



*przekrój przez zbliźniaczony
kryształ*

POLA D i E warstwy



ZASTOSOWANIE SiC

Węgiel krzemu znajduje zastosowanie zarówno w formie: **proszków, warstw jak i kształtek.**

Polikrystaliczne materiały (kształtki) SiC otrzymuje się przede wszystkim różnymi **technikami spiekania**, przy czym należy zaznaczyć, że spiekanie SiC wymaga stosowania aktywatorów spiekania oraz technikami dedykowanymi SiC, do których należą:

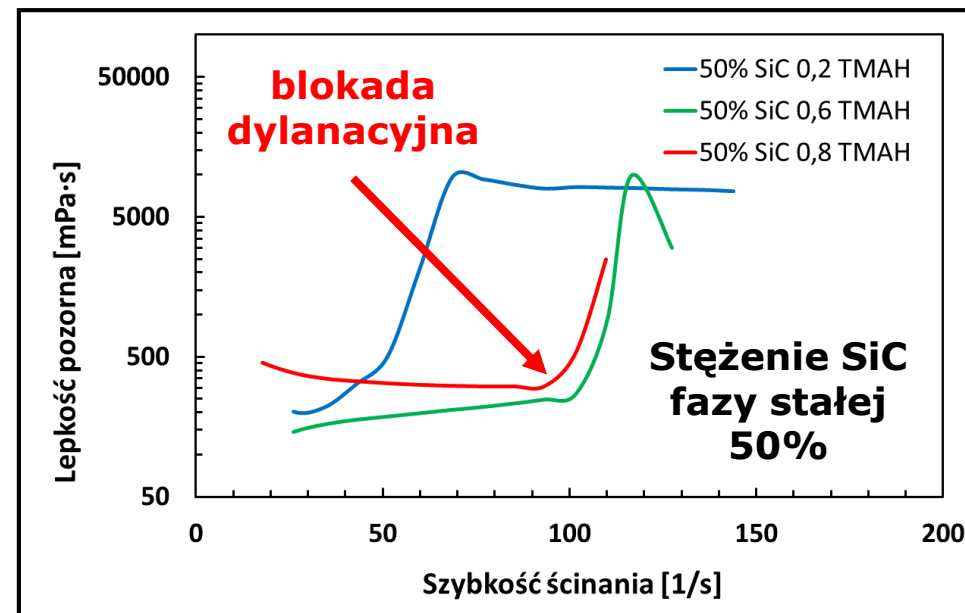
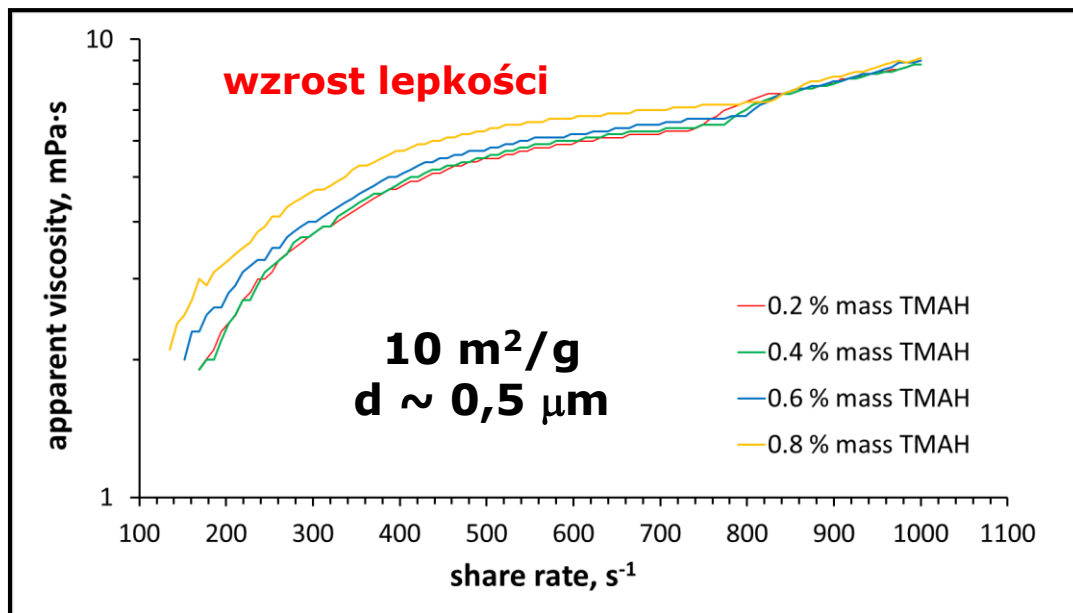
- SiC wiązany spiekalnymi osnowami,
- Reakcyjnie wiązany SiC (RBSiC),
- Rekrytalizowany SiC (RSiC).

ZASTOSOWANIE SiC - PROSZKI

- 1. Proszki ścierne i polerskie,**
2. Wypełniacz w cementach ogniotrwałych,
3. Odtleniacz przy produkcji stali i w innych metalurgicznych procesach,
4. Nośnik katalizatorów.



ZAWIESINY SiC - CIECZE DYLATANCYJNE



Ciecze dylatancyjne (zagęszczane ścinaniem) inaczej mówiąc można wytworzyć z drobnoziarnistych proszków SiC. Ciecze takie stają się sztywne (twarde) pod wpływem impulsu, uderzenia. W zawiesinach o znacznym udziale fazy stałej może pojawić się **tzw. blokada dylatancyjna**.

Tego typu zawiesiny znajdują coraz liczniejsze zastosowania, jak do tej pory SiC jest jednym z dodatków do tych zawiesin.

OTRZYMYWANIE POLIKRYSZTAŁÓW

Węglik krzemu wiązany osnowami spiekalnymi

Właściwości osnowy wiążącej ziarna SiC:

- 1 - Materiał spiekalny,
- 2 - Spiekanie w fazie stałej,
- 3 - Spiekanie w atmosferze utleniającej,
- 4 - Temperatura spiekania – relatywnie niska do 1400°C,
- 5 - Najczęściej jako osnowy stosowane są krzemiany i glinokrzemiany.

Podstawowe **zastosowanie:**

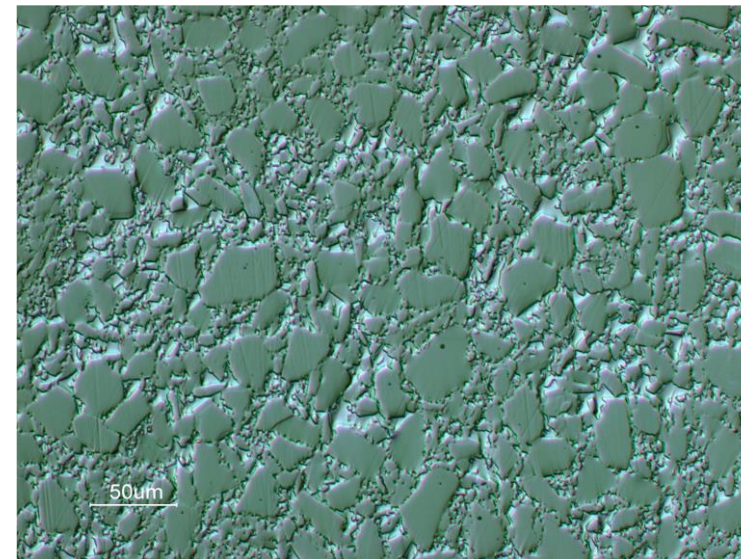
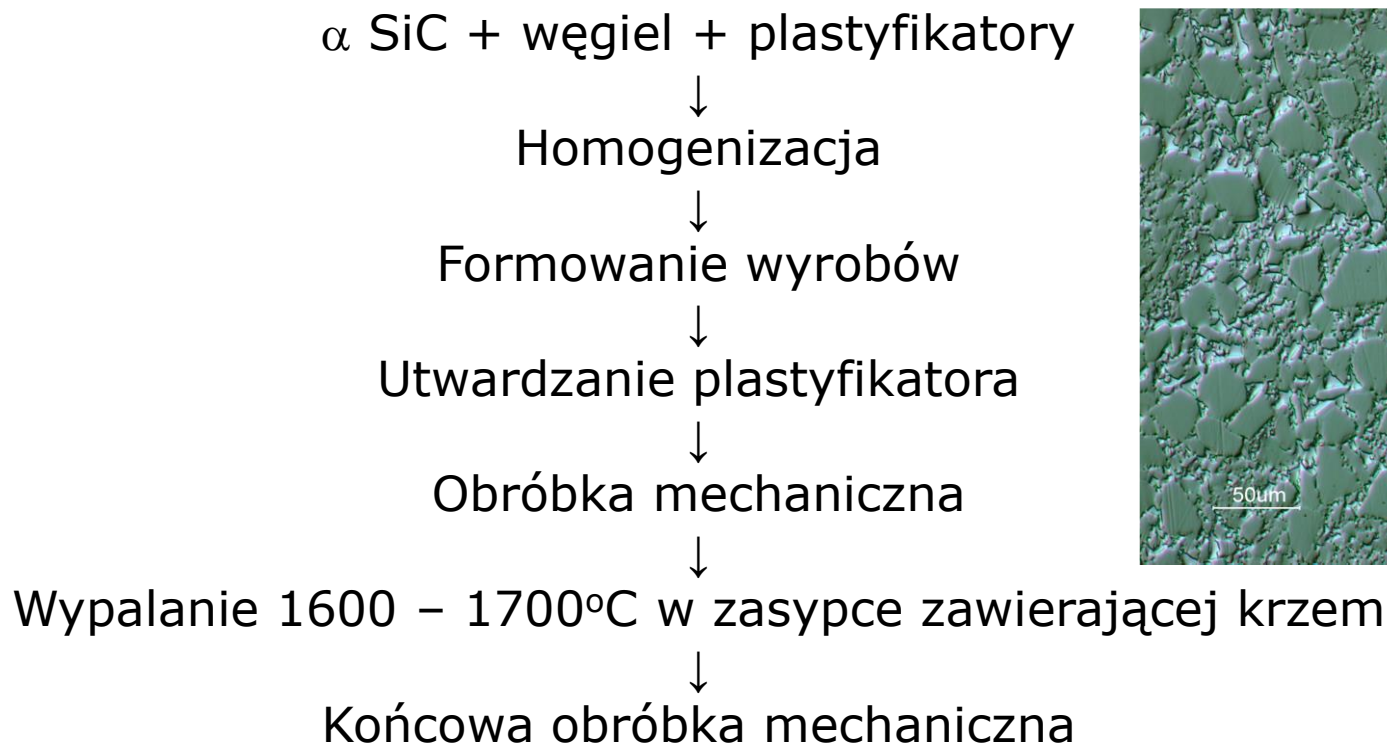
materiały ściernie

i polerskie (ściernice, tarcze szlifierskie, dyski szlifierskie itp.).



OTRZYMYWANIE POLIKRYSZTAŁÓW

Węglik krzemu wiązany reakcyjnie (Refel i KT)



Obróbkę termiczną prowadzi się w temperaturze wyższej o temperatury topnienia krzemu. W wyniku reakcji par krzemu z węglem powstaje SiC łączący grube ziarna SiC. W temperaturach wyższych od temp. topnienia krzemu wytrzymałość mechaniczna tworzyw **Refel i KT** ulega gwałtownemu pogorszeniu.

OTRZYMYWANIE POLIKRYSTAŁÓW

Rekrystalizowany węgiel krzemu – Nordaline



α SiC (gruby) + α SiC (drobny)
+ plastyfikatory



Homogenizacja



Formowanie wyrobów



Utwardzenie plastyfikatora



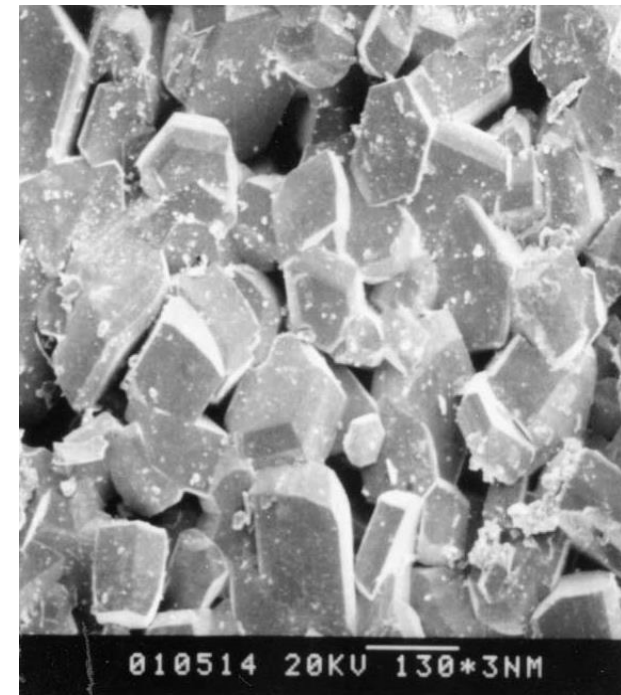
Obróbka mechaniczna



Wypalanie w atmosferze argonu 2100-2500°C



Obróbka wykańczająca



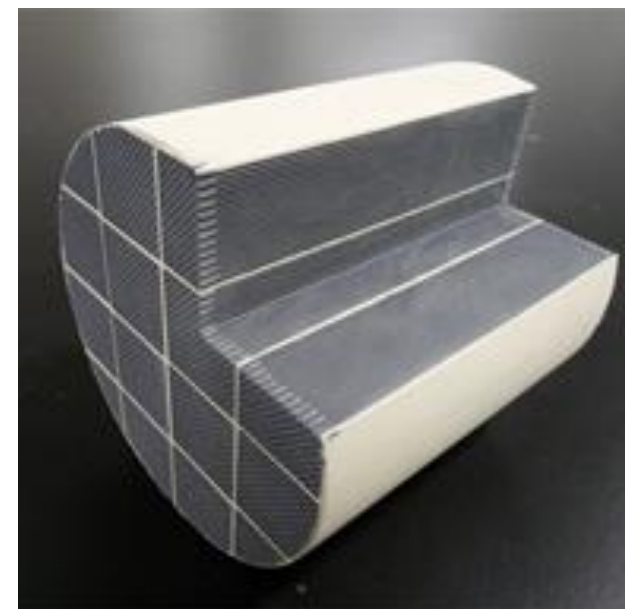
Stosuje się zasadę, że im mniejszy promień krystalitu tym wyższa prężność pary i tym niższa temperatura topnienia (rozkładu). Dlatego miesza się ziarna SiC istotnie różniące się rozmiarem. W trakcie obróbki cieplnej kształtka się nie kurczy.

ZASTOSOWANIE RSiC; RBSiC

- Materiały ogniotrwałe: cegły, wyłożenia pieców, rury i inne kształtki,
- **Elementy grzejne i rezystory (tzw. sility - RSiC),**
- Zapłonniki w gazowych urządzeniach (rekrytalizowany RSiC),
- Motoryzacja (półprzewodnikowy element detektorów kontroli procesów spalania paliwa - w sondach λ ; **filtry cząstek stałych DPF),**



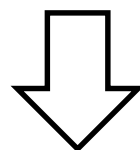
Silit, Crusilit, Globar, Hot Rod



Firma NGK Ceramics

WĘGLIK KRZEMU

Spiekalny (trudnospiekalny) ?



1972 r. S. Prochazka –
aktywatory spiekania

bor i węgiel

**polikryształy
jednofazowe**

SSiC

1956 r. R.A. Alliegro et al. -

Aktywatory tlenkowe

Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, CaO,

**polikryształy
wielofazowe**

LPSSiC

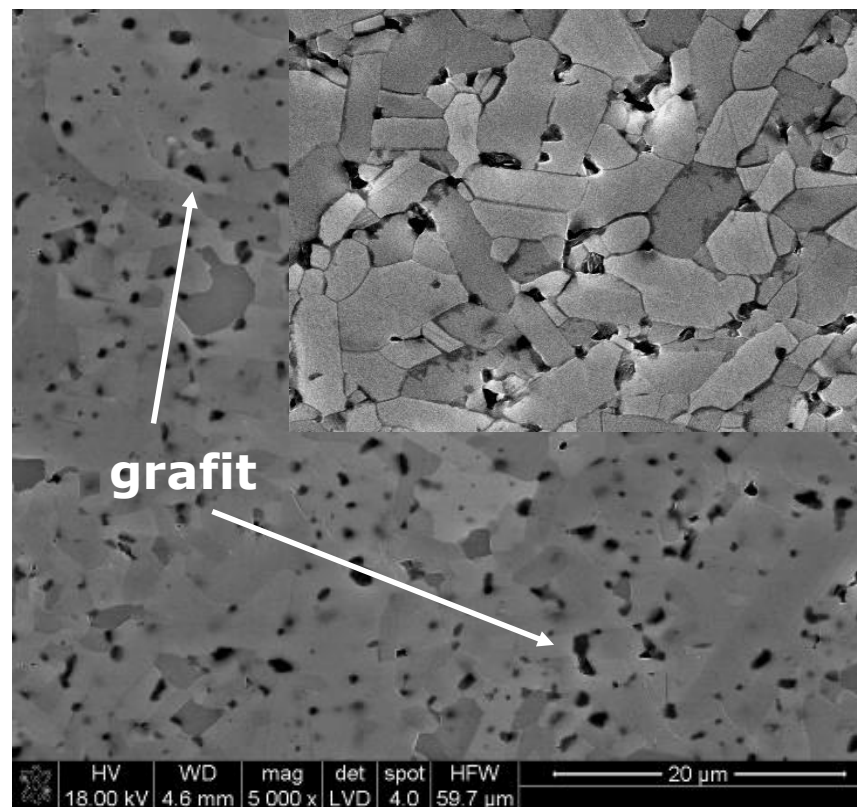
POLIKRYSTAŁY JEDNOFAZOWE SiC

Spiekanie z dodatkiem boru i węgla

Odpowiednio dobrane ilości obu dodatków gwarantują otrzymanie polikryształów jednofazowych o zawartości SiC 97-99%.

Spiekanie prowadzi się zwykle w temperaturze 2150-2200°C, w atmosferze obojętnej (argon, próżnia).

W spiekach można stwierdzić nieznaczne ilości wytrąceń grafitu – pozostałości po węglu. Bor częściowo rozpuszcza się w strukturze SiC, pozostałości po fazie ciekłej są poniżej progu wykrywalności metody XRD.



POLIKRYSTAŁY WIELOFAZOWE LPS SiC

Ziarna SiC pokryte są pasywacyjną warstwą krzemionkową (SiO_2).

Aktywatory tlenkowe – najczęściej dodatek $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$

w trakcie spiekania w wyniku reakcji z warstwą krzemionkową lub w wyniku reakcji między sobą tworzą fazy ciekłe uaktywniające proces zagęszczania. Spiekanie SiC z dodatkami tlenkowymi to spiekanie z udziałem fazy ciekłej LPS SiC.

Uzyskane tworzywa SiC są wielofazowe o gęstości 90-99 %

ZASTOSOWANIE SSiC; LPSSiC

- **Uszczelnienia cierne w pompach,**
- *Elementy silników spalinowych,*
- Osnowy kompozytów,
- Osłony termopar,
- **Lekkie pancerze,**
- **Elementy odporne na erozję (dysze do piaskowania i cięcia),**
- Przelotki w wędkach.



POLIKRYSTAŁY WIELOFAZOWE LPS SiC

Niewątpliwą **zaletą dodatków tlenkowych jest to, że są hydrofilowe**. Można je z powodzeniem stosować do formowania wyrobów surowych SiC technikami odlewania ze stabilnych zawiesin wodnych.

Obecnie rozwijane są techniki oparte na zawiesinach wodnych:

Slip casting (odlewanie),

Gel casting (żelowanie),

Zaletą formowania wyrobów technikami odlewania

jest możliwość wykonywania Wyrobów o skomplikowanych kształtach np. elementy w silnikach spalinowych, łopatki turbin.



ZASTOSOWANIE SiC - Wysokowytrzymałe, ultral lekkie zwierciadła w teleskopach (astronomia),

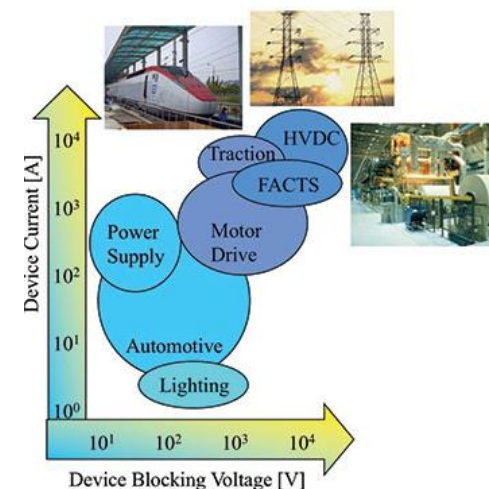
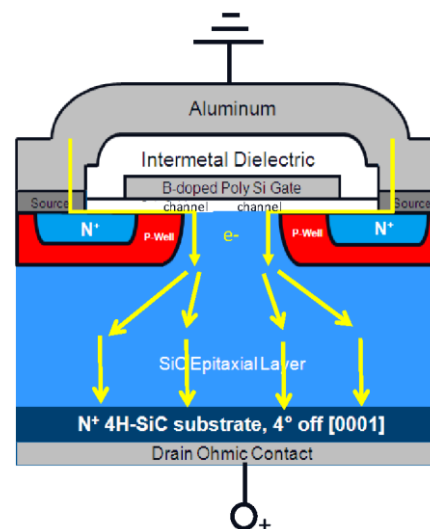
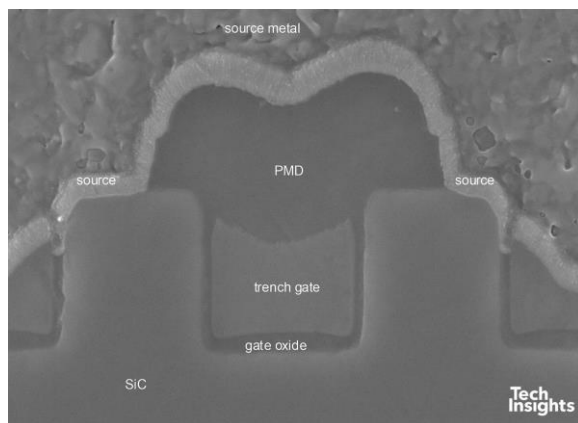


Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, wysoka twardość, sztywność i przewodność cieplna sprawiają, że węgiel krzemu jest pożądanym materiałem zwierciadlanym dla teleskopów astronomicznych.

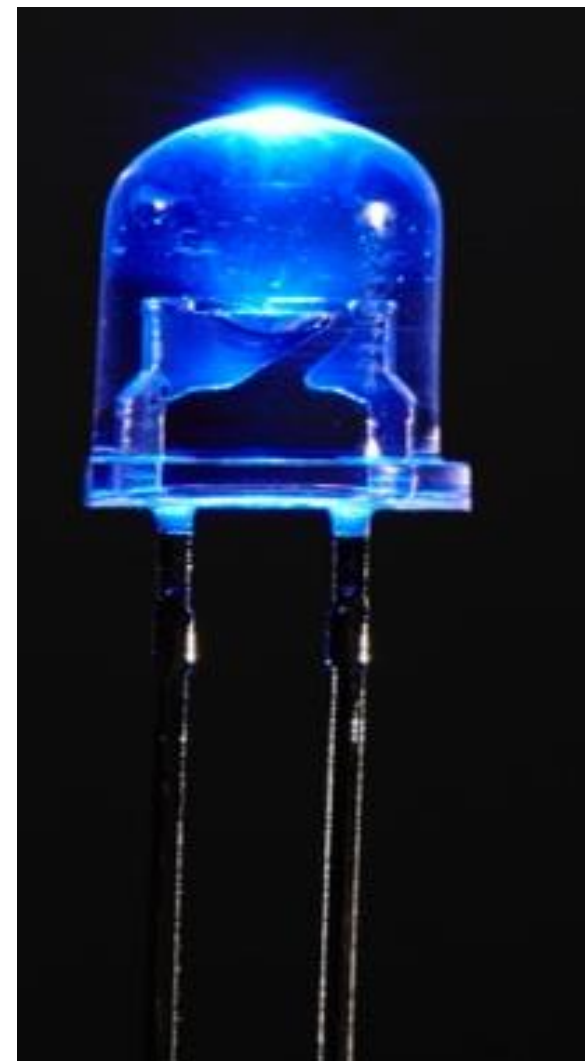
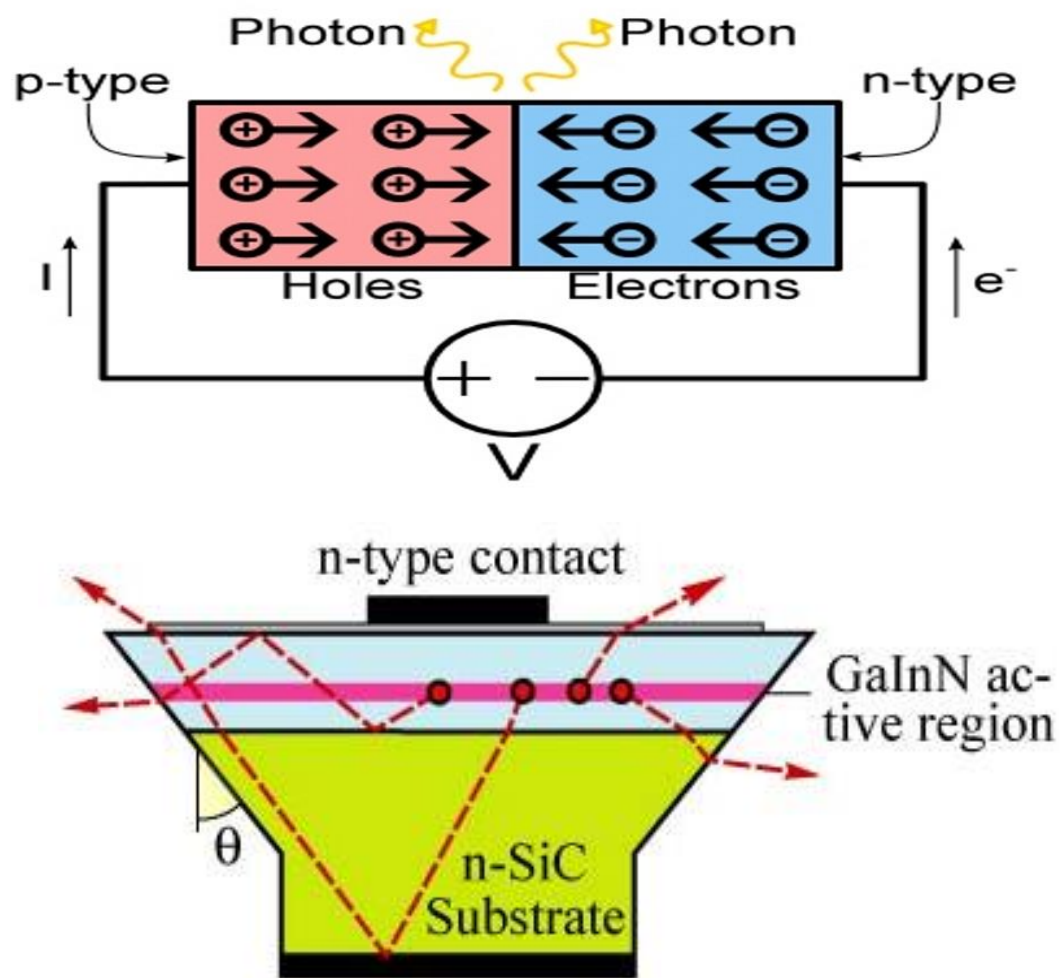
ZASTOSOWANIE SiC – wysokonapięciowe tranzystory MOSFET SiC

ZALETY:

- najwyższa w branży temperatura pracy złącza $T_j \text{ max} = 200^\circ\text{C}$,
- niska rezystancja załączenia ($R_{ds \text{ on}}$) w całym zakresie temperatur do 200°C ,
- ekstremalnie niskie straty mocy,
- bardzo łatwe w sterowaniu (co przekłada się na mniejszą liczbę komponentów w aplikacji),
- wysoka częstotliwość pracy, zmniejszone straty przełączania

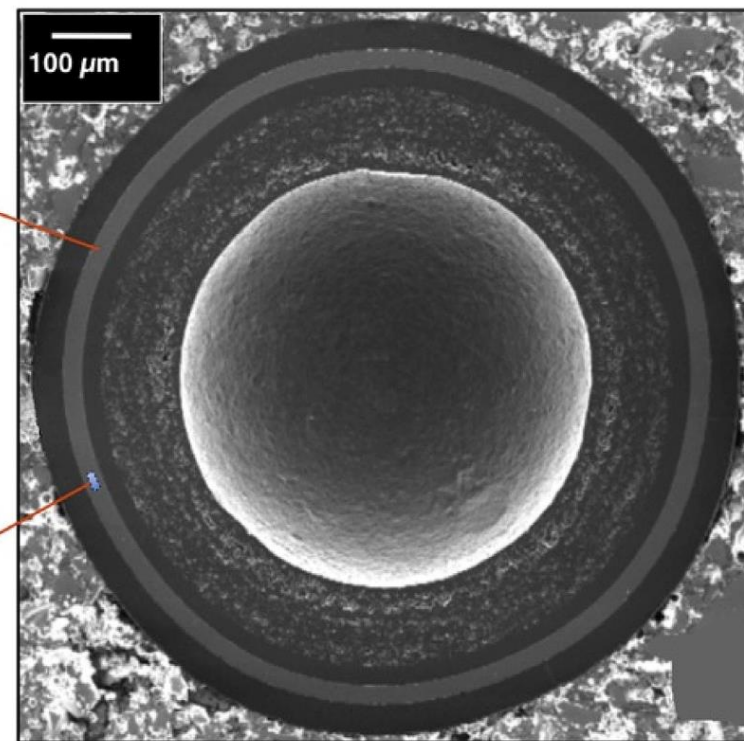
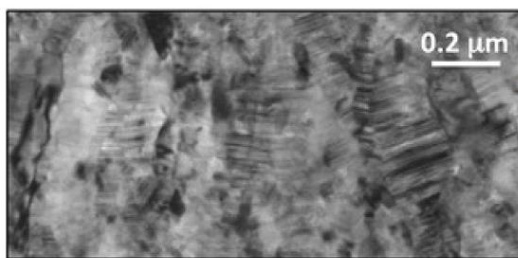
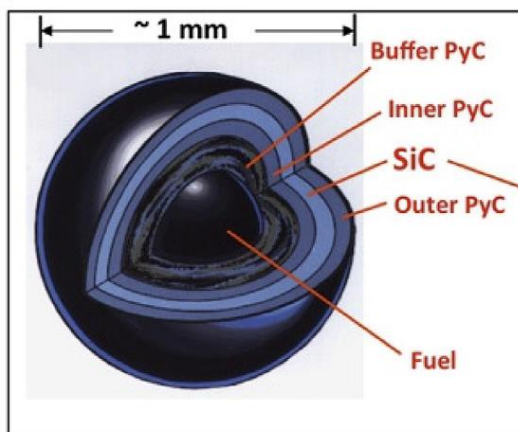
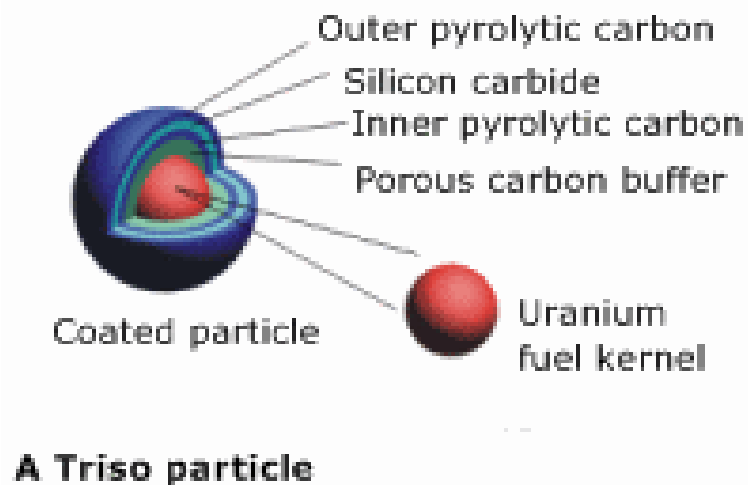


ZASTOSOWANIE SiC - Niebieskie diody (LED). SiC na podłożu z GaN



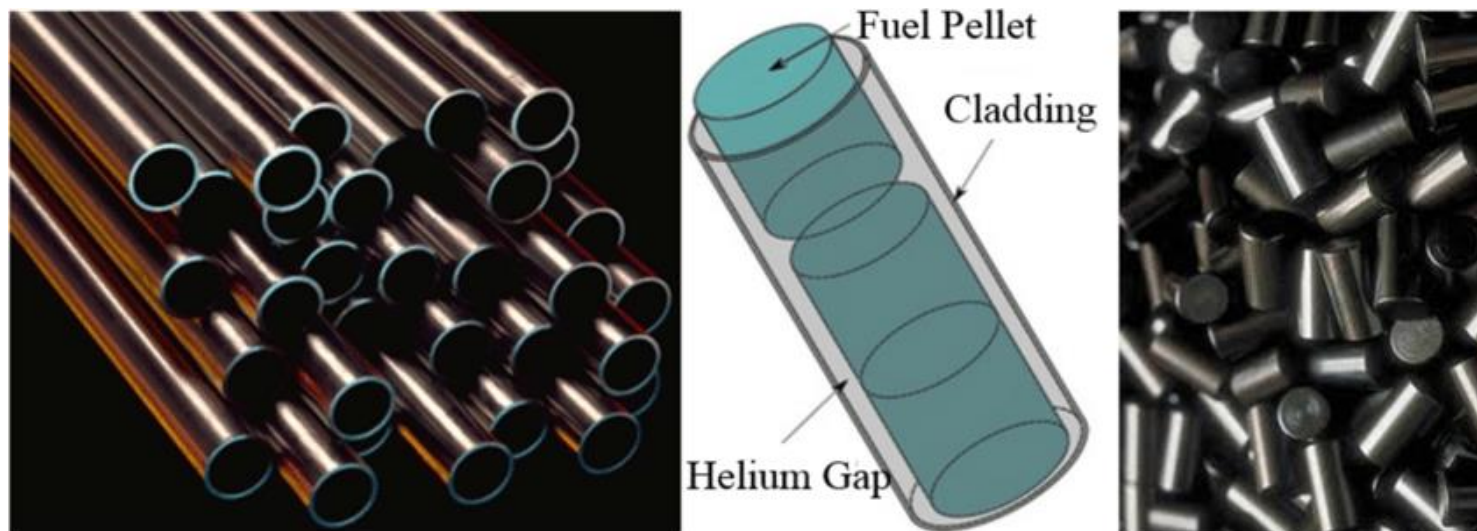
ZASTOSOWANIE SiC - Warstwy w reaktorach do syntez jądrowych TRISO

Węglik krzemu stanowi jedną z warstw w cząstkach paliwa jądrowego TRISO. Jest to typ paliwa występującego w reaktorach chłodzonych gazem o wysokiej temperaturze. Sztywna warstwa węglika krzemu zwiększa wytrzymałość powlekanych cząstek paliwa i jest główną barierą dyfuzyjną dla uwalniania produktów rozszczepienia.



ZASTOSOWANIE SiC - Warstwy w zbiornikach na odpady nuklearne i w reaktorach do syntez jądrowych

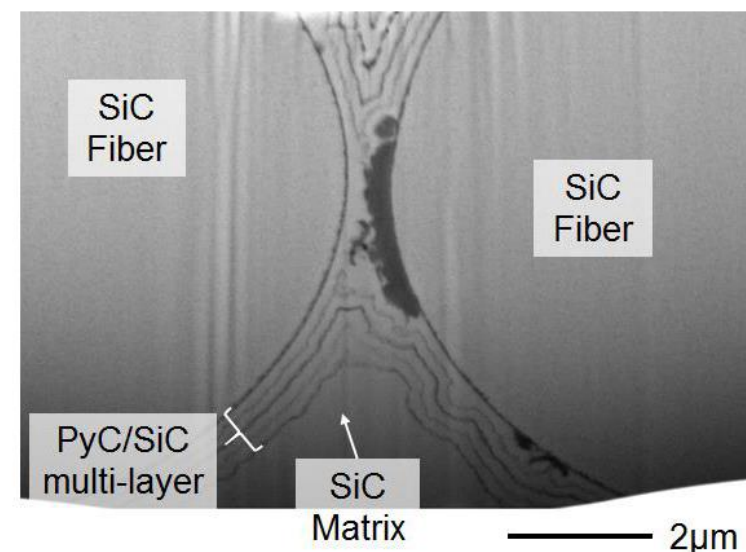
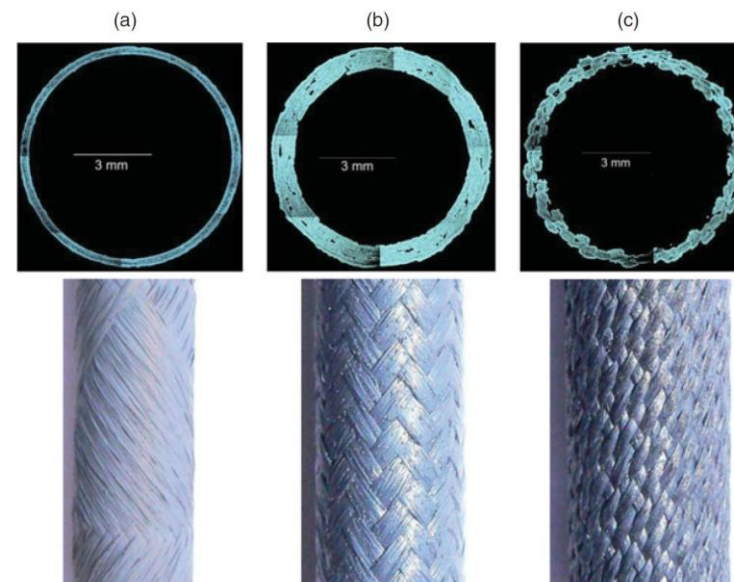
Węgiel krzemu (SiC) może zastąpić Zircaloy (stop Zr (min.95%)-Ni-Cr-Fe) jako materiał okładziny paliwa w środowisku PWR (ciśnieniowego reaktora wodnego) ze względu na odporność na wysoką temperaturę, stabilność chemiczną i niskie powinowactwo neutronów. Stop Zircaloy staje się kruchy pod wpływem korozji wodorowej. Zjawisko to wzrasta drastycznie wraz ze wzrostem temperatury. Okładzina z węglika krzemu nie podlega takiej samej degradacji mechanicznej, ale zamiast tego zachowuje właściwości wytrzymałościowe wraz ze wzrostem temperatury.



ZASTOSOWANIE SiC - Warstwy w zbiornikach na odpady nuklearne i w reaktorach do syntez jądrowych

Badania nad SiC do zastosowań jądrowych prowadzono od lat 60. XX wieku. Największym problem była niestabilność wymiarowa i mikrostrukturalna SiC pod wpływem napromieniowania neutronami. SiC pod wpływem napromieniowania neutronami pęcznieje, głównie z powodu nagromadzenia defektów punktowych wywołanych przez neutrony. Efekt ten można zminimalizować poprzez odpowiedni dobór dawki promieniowania i temperatury pracy.

Do produkcji osłon z SiC stosuje się kompozyty SiC/SiC_w. Kompozyt składa się z włókien SiC owiniętych wokół wewnętrznej warstwy SiC i otoczonych zewnętrzną warstwą SiC. Największy problem stanowi dobre połączenie elementów kompozytu. Ważne jest również żeby włókna składały się z dobrze wykrystalizowanego SiC.

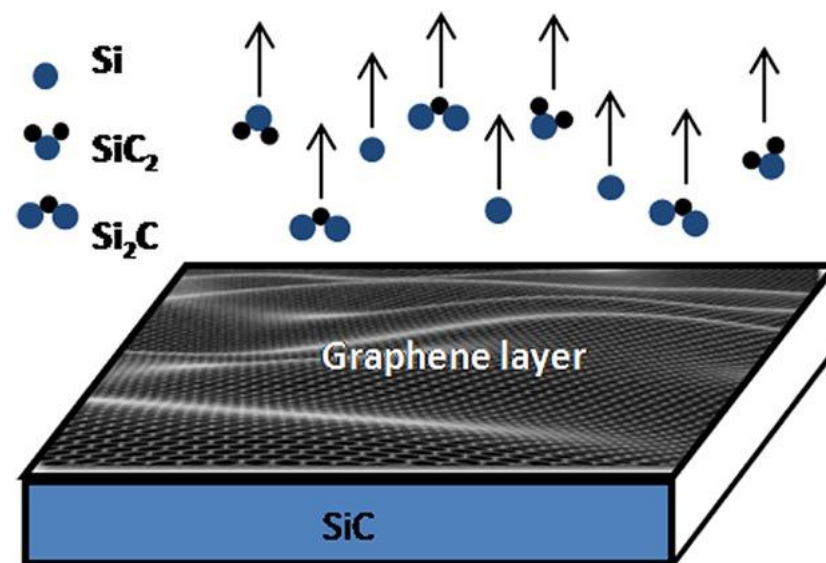
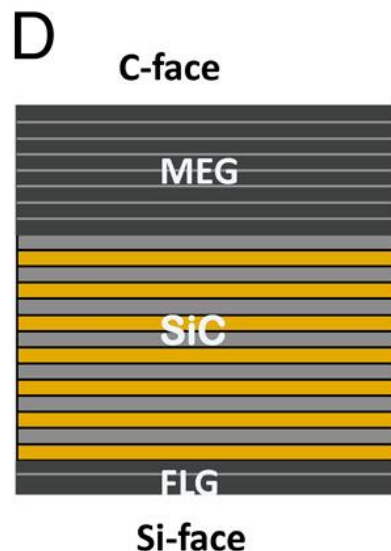
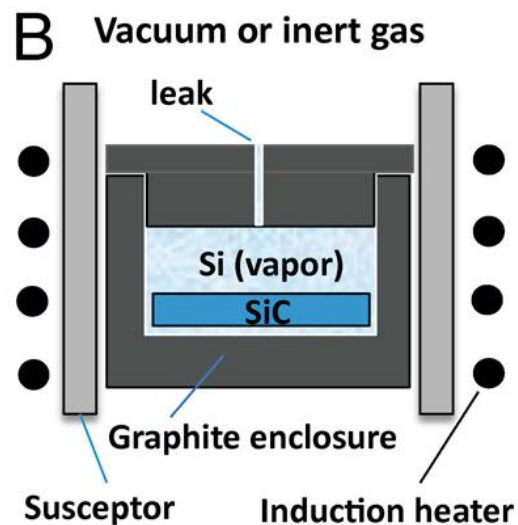
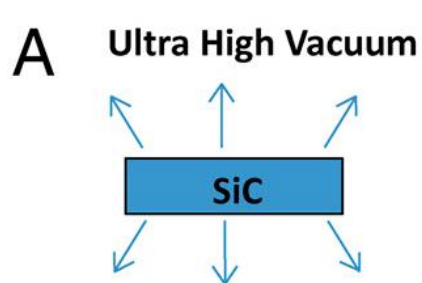


KOMPOZYTY C-SiC

Kompozyt węglowo-węglowy z domieszką krzemu jest stosowany do produkcji wysokowydajnych „ceramicznych” tarcz hamulcowych, ponieważ są one odporne na ekstremalną temperaturę. Te tarcze hamulcowe są używane w niektórych drogowych samochodach sportowych, supersamochodach, a także innych samochodach wyczynowych, w tym Porsche Carrera GT, Bugatti Veyron, Chevrolet Corvette ZR1, McLaren P1, Bentley, Ferrari i Lamborghini.



ZASTOSOWANIE SiC – otrzymywanie grafenu metodą CCS

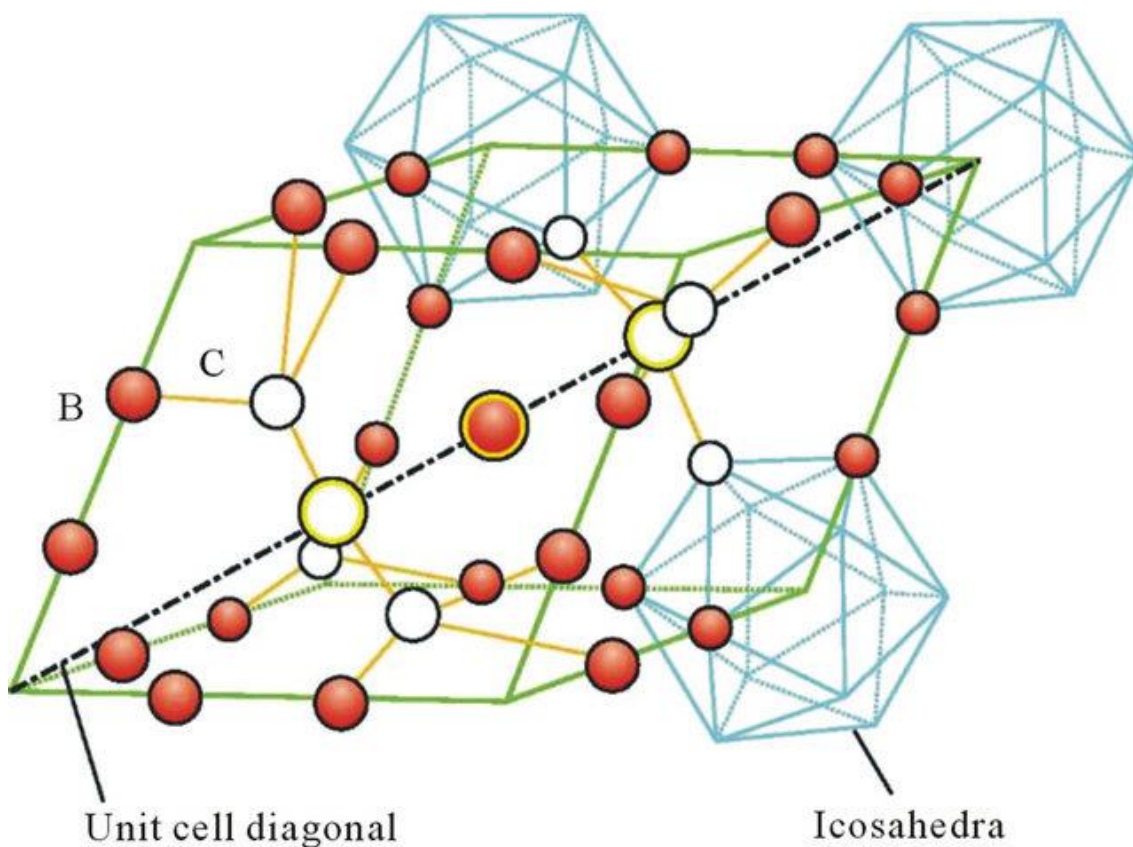


(B) Metoda CCS: sublimowany gaz Si jest zamknięty w grafitowej obudowie, tak że wzrost zachodzi w stanie bliskim równowagi termodynamicznej. Tempo wzrostu jest kontrolowane przez szczelinę w komorze i ciśnienie gazu. (D) grafit FLG, od 1 do 10 warstw, rośnie na powierzchni bogatej w Si, a wielowarstwowy grafen epitaksjalny MEG, od 1 do 100 warstw, rośnie na powierzchni bogatej w C.

WĘGLIK BORU - CHARAKTERYSTYKA

- drugi węgiel diamentopodobny **ale do diamentu podobny tylko pod względem wysokiej twardości (20-40 GPa),**
- wykazuje szeroki zakres homogeniczności fazy **od $B_{11}C$ po B_4C ,**
- najbardziej trwałą węgiel to węgiel o składzie $B_{13}C_2$,
- **topi się kongruentnie ok. temperatury $2450^{\circ}C$,** im więcej jest boru w strukturze tym temperatura topnienia jest niższa,
- posiada niską gęstość 2,48-2,52 g/cm³,
- **bardzo kruchy,** odporność na kruche pękanie polikryształów wynosi 2-3 MPa·m^{0,5},
- wykazuje dobrą wytrzymałość na zginanie 300-400 MPa,
- posiada wysokie wartości modułów: Younga 350-500 MPa i Kirchhoffa 150-200 MPa,
- jest półprzewodnikiem,
- **jest bardzo efektywnym absorberem neutronów,** dzięki wysokiej zawartości izotopu ^{10}B ,

WĘGLIK BORU - struktura



Struktura krystaliczna:

- Związek niestechiometryczny od $B_{11}C$ do B_4C ,
- Struktura romboedryczna (sieć R-3m),
- Upakowanie w dwudziestościanach gęste heksagonalne,
- Przypadkowe rozmieszczenie węgla,

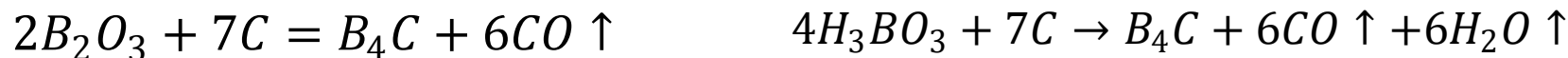
Lokalne struktury:

- Dwudziestościany $(B,C)_{12}$: B_{12} , $B_{11}C$, $B_{10}C_2$...
- Łańcuch (B,C,\square) : CCC, CBC, CBB, $B\square B$...
- Wiązania pomiędzy dwudziestościanami: $(B,C)-(B,C)$

WĘGLIK BORU – otrzymywanie proszków

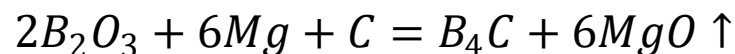
Proszki węglika boru na przemysłową skalę otrzymuje się w następującymi metodami:

a) karbotermicznej redukcji tlenku boru lub kwasu borowego, zgodnie z reakcjami:



Reakcje te są silnie endotermiczne ($\Delta H = 16\,800$ kJ/mol).

b) redukcji tlenku boru w obecności magnezu i węgla, zgodnie z reakcją:



Reakcja ta jest egzotermiczna ($\Delta H = -1812$ kJ/mol).

c) synteza z pierwiastków

Synteza ta jest nieekonomiczna ze względu na wysokie koszty czystych substratów i przeprowadzana wówczas gdy produkt ma mieć specjalne zastosowanie (np. czysty węgiel boru jest bogaty w izotop ^{10}B).

d) chemiczna krystalizacja z fazy gazowej – głównie warstwy

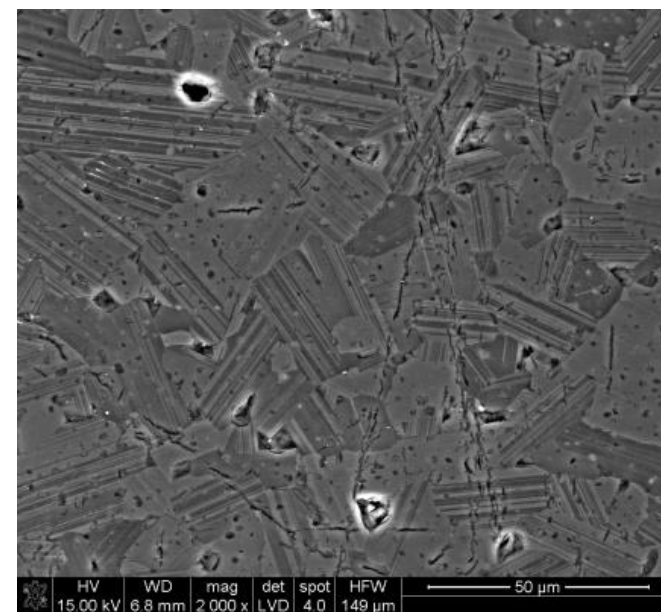
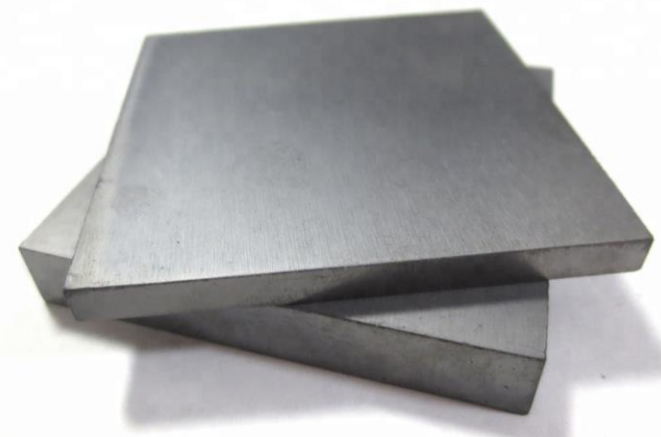


e) inne, np. synteza z prekursorów polimerowych i organicznych

Jako substraty boru stosuje się najczęściej kwas borowy, a jako substraty węgla – alkohol poliwinylowy, glukozę, kwas cytrynowy itp.

WĘGLIK BORU – wytwarzanie polikryształów

- spiekanie bez dodatków, w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia węglika 2300-2400°C. Spieki porowate.
- spiekanie z dodatkami takimi jak: Cr, Co, Ni, szkło i tlenek glinu w temperaturze 1800°C. Można otrzymać spieki o gęstości nie większej od 78 %.
- spiekanie w wyższej temperaturze (2150 – 2250°C) z dodatkami: Si, Al, Mg, TiB₂, CrB₂, SiC, Be₂C. Dodatki te zwiększają gęstość spieków ale powodują rozrost ziaren, pozostają w formie zanieczyszczeń co przekłada się na właściwości fizyko-chemiczne tworzyw.
- **dodatek węgla** pozwala otrzymać drobnoziarniste, lite polikryształy. Najbardziej efektywnym dodatkiem jest węgiel amorficzny powstały z pirolizy żywicy np. typu Nowolak. Najczęściej wymienianą rolą węgla jest redukcja powierzchniowych zanieczyszczeń tlenkowych, przez co wzrasta energia powierzchniowa ziaren i tym samym spiekalność badanego układu.



WĘGLIK BORU – zastosowanie

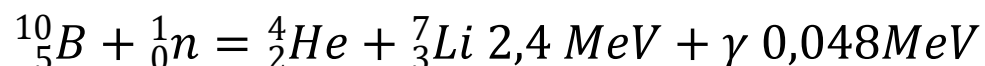
Węgiel boru oprócz klasycznych zastosowań jako **proszki ścierne i polerskie** oraz **odporne na ścieranie elementy** wykonane z gęstych spiekanych materiałów (dysze do piaskowania; obciągacze ściernic; moździerze; uszczelnienia łożysk) znajduje zastosowanie w przemyśle militarnym. Z tego lekkiego, twardego i kruchego materiału wykonywane są **kamizelki kuloodporne i lekkie pancerze**.



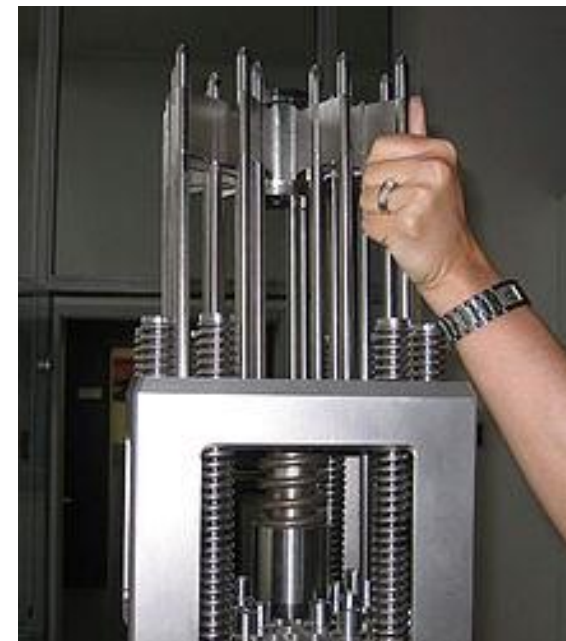
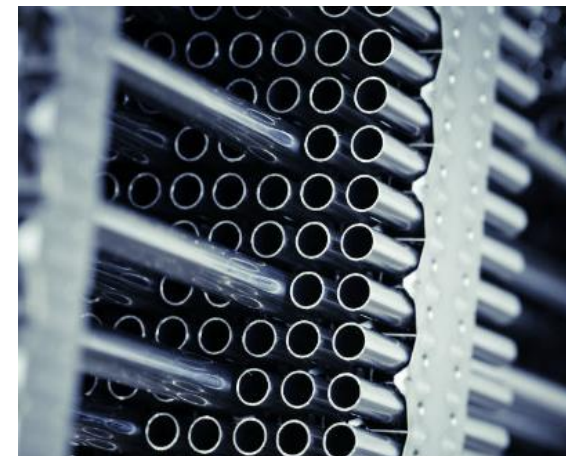
WĘGLIK BORU – zastosowanie

Ponadto węgiel boru jest szeroko **stosowany w przemyśle termojądrowym** w postaci **prętów kontrolnych w reaktorach, wygaszaczy neutronów i materiałów ekranujących neutrony (drzwi, ściany, okna).**

Bor naturalny zawiera 19% izotopu ^{10}B i 81% izotopu ^{11}B . W trakcie bombardowania boru neutronami dochodzi do reakcji jądrowej (reakcji wychwytu neutronów) przedstawionej poniżej. Produkowane są hel i lit, oba pierwiastki nie są radioaktywne. W wyniku reakcji może powstawać też niewielka ilość słabego promieniowania gamma (0,048 MeV).



Węgiel boru do zastosowań termojądrowych to węgiel bogaty w bor o wysokiej zawartości izotopu $^{10}\text{B} \leq 92\%$ mol. Kształtki pracujące w typowym reaktorze, gdzie temperatura nie przekracza 500°C to porowate polikryształy o gęstości ok. 75% T.D. Natomiast absorbery w reaktorze powielającym wykonane są z węgla boru wiązanego: węglem (Tetrabor), korundem (Boral) lub krzemem (ESK-Elastosorb).

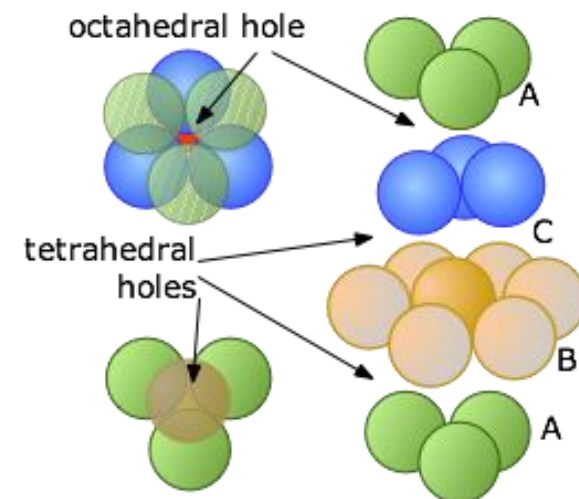
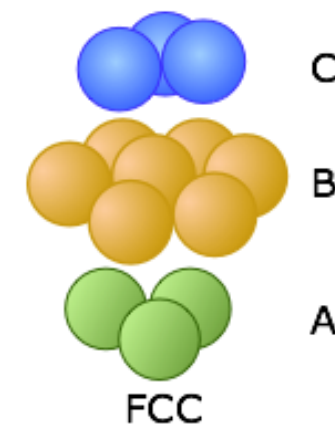


WĘGLIKI, AZOTKI METALOPODOBNE

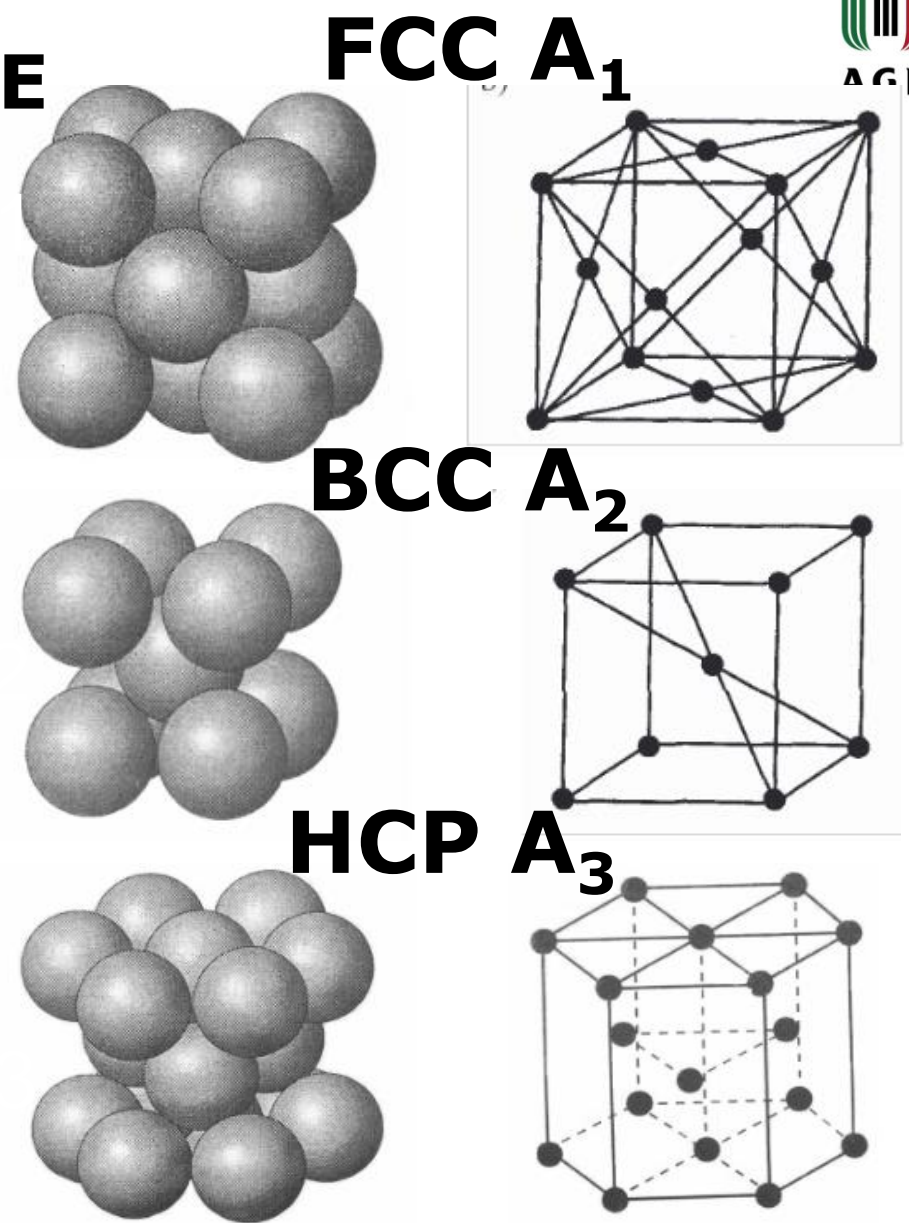
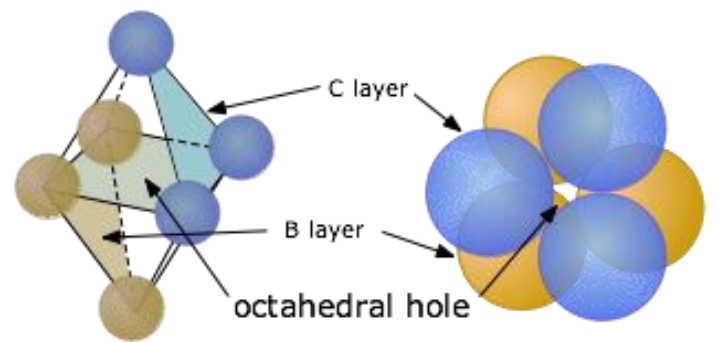
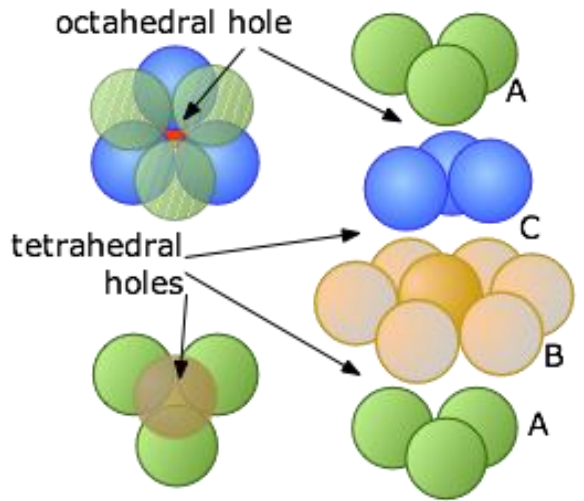
Węgliki metalopodobne tworzone są przez metale grup: 4, 5 i 6 układu okresowego pierwiastków. W strukturze tych związków istnieją wszystkie trzy składowe wiązania, w tym składowa metaliczna. Skutkiem występowania wiązania metalicznego jest elektronowe przewodzenie ciepła i prądu oraz metaliczny połysk.

Węgliki metali grup 4, 5 i 6 układu okresowego pierwiastków nazywane są **węglkami interstycyjnymi (wewnątrzsielowymi)**. Związek interstycyjny to taki, w którym jony lub atomy niemetalu zajmują wolne położenia (luki) oktaedryczne w gęstej sieci metalu. Zwykle atomami, które wypełniają wolne luki są: węgiel, azot, wodór, bor i krzem.

Fakt, iż w większości przypadków zostaje zachowana struktura macierzystego metalu oraz, że te węgliki posiadają właściwości charakterystyczne dla metali skutkuje przypisaniem tej grupie związków nazwy **metalopodobne**.



WĘGLIKI METALOPODOBNE STRUKTURA



WĘGLIKI METALOPODOBNE FAZY HÄGGA

Na każdy atom metalu w strukturach A1 i A2 przypada jedna luka oktaedryczna. Całkowite wypełnienie luk prowadzi do powstania związków typu:



W związkach wykazujących odstępstwo od stechiometrii MeC_{1-x} możliwe jest wypełnienie tylko połowy luk.



Istnieją zatem dwie możliwości wypełnienia luk:

- luki są wypełnione statystycznie (MeC_{1-x}),
- luki oktaedryczne są wypełnione w sposób uporządkowany (Me_2C).

WĘGLIKI METALOPODOBNE WIĄZANIA a WŁAŚCIWOŚCI

Wiązanie metaliczne:

- wysokie przewodnictwo cieplne,
- bardzo dobre metaliczne przewodnictwo elektryczne,
- stała Halla bliska macierzystym metalom,
- nieprzeźroczystość i połysk,
- trudny do określenia skład (podobnie do stopów),

Wiązanie kowalencyjne:

- wysoka twardość,
- wysoka siła wiązania i kruchość,
- bardzo wysokie lub wysokie temperatury topnienia,

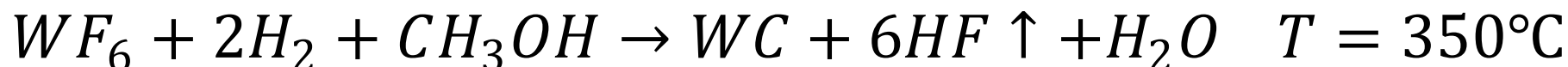
Wiązanie jonowe:

- wysoki poziom energetyczny elektronowy,
- elektrodyfuzja,
- chemiczne właściwości podobne krysztalom jonowym,

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW I WARSTW

Węglik metalopodobne

1. Bezpośrednie nawęglanie porowatych warstw metali: Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, W, Cr.
2. Karbotermiczna (za pomocą węgla) redukcja tlenków tych metali w przepływie H_2 . Temperatura syntezy od 600 do 2000°C.
3. Synteza SHS. Większość metali tworzących węglik wykazuje wysokie temperatury topnienia, dlatego techniką SHS można syntezować węglik interstycjalne takie jak: **TiC**, **ZrC** i **VC**.
4. Warstwy otrzymuje się w wyniku reakcji halogenków i innych związków lotnych metali z lotnymi substratami węglonośnymi, zwykle w atmosferze wodoru np.:



WĘGLIKI SPIEKANE

Węgliki metalopodobne (WC, TiC, ZrC czy NbC) znane są powszechnie pod nazwą węgliki spiekane, cermetale lub *WIDIA* (WC-Co) z jęz. niemieckiego *WIE DIAMant = jak diament*.

Należą do grupy materiałów uzyskanych przez połączenie proszków ceramicznych (węglików, azotków, tlenków) z metalami za pomocą metod stosowanych w metalurgii i ceramice np. spiekania.

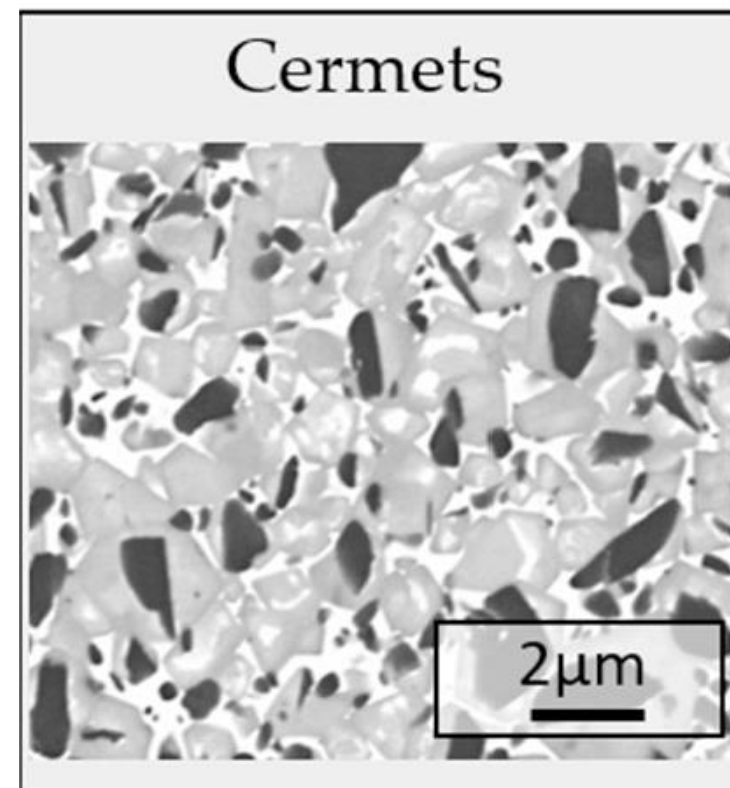
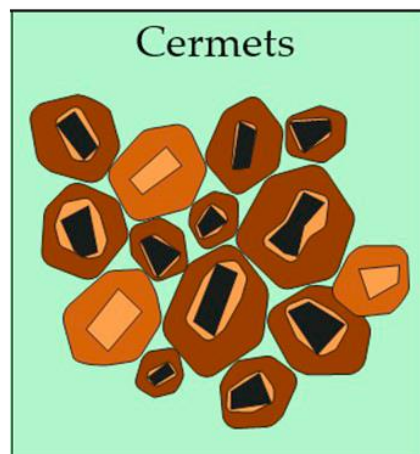
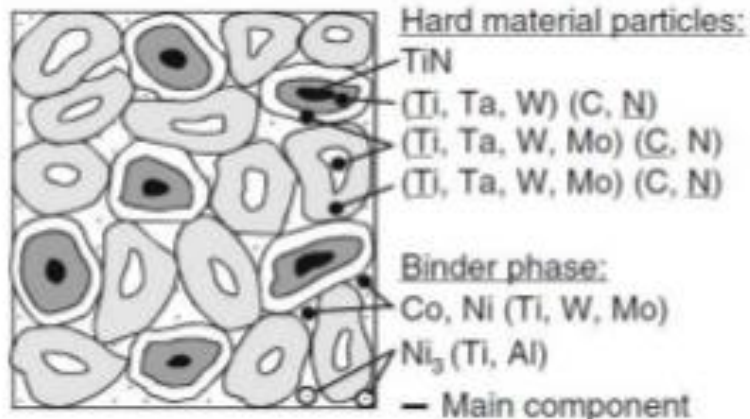
WĘGLIKI SPIEKANE – są to materiały uzyskane drogą spiekania o składzie: ponad 70 % węglików, reszta to metale grupy żelaza (Co, Ni, Fe, Mn i Cr).

WĘGLIKI GŁÓWNE – wolframu (WC; W_2C) i tytanu (TiC)

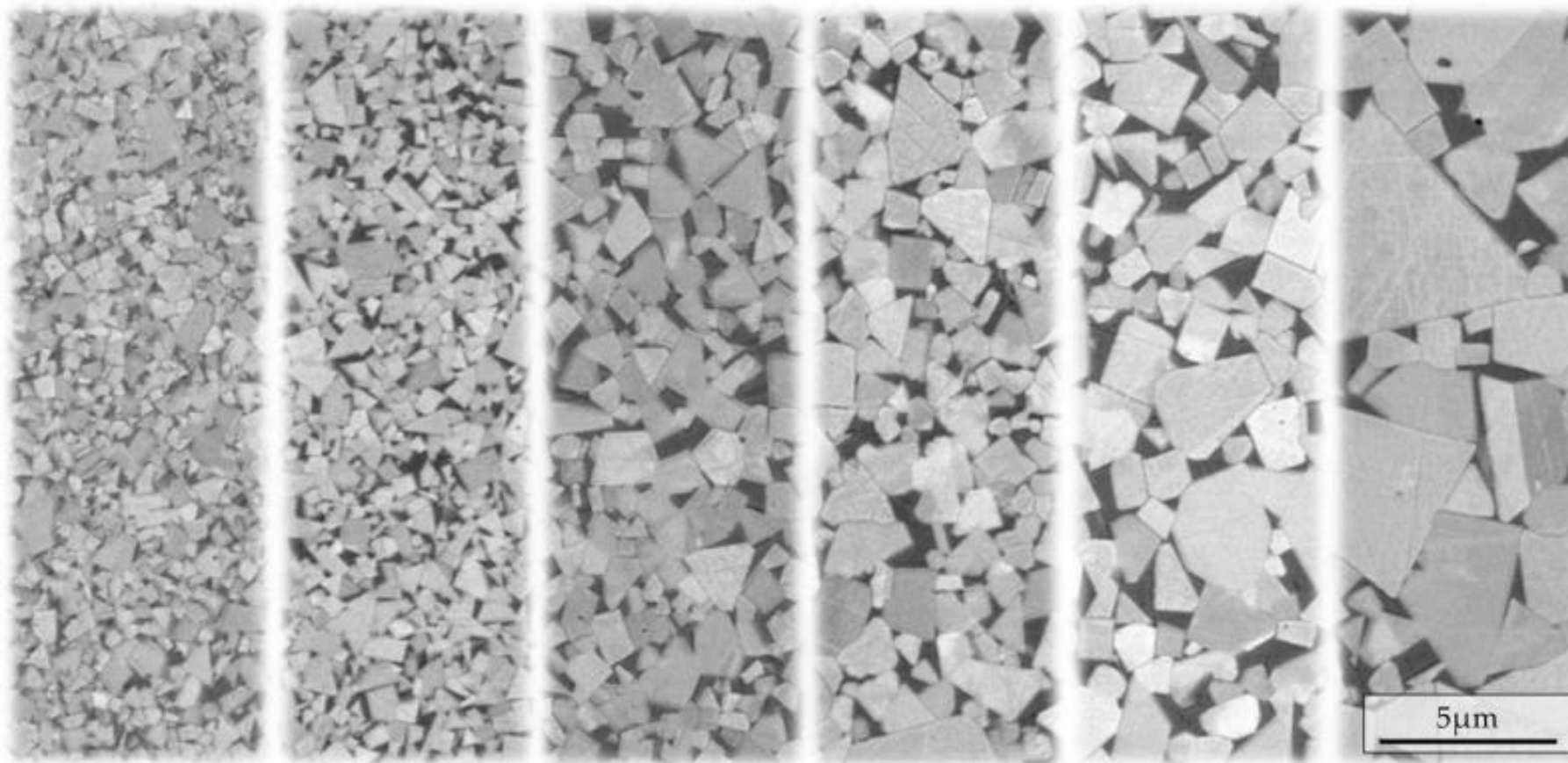
WĘGLIKI UZUPEŁNIAJĄCE – tantalu, niobu, chromu i molibdenu

CERMETALE

Cermetale to węgliki spiekane na bazie TiC. Zatem główną twardą fazą w cermetach jest węgiel, azotek lub węgliko-azotek tytanu. W tych węglikach często występuje mikrostruktura z rdzeniem. Obręcz, tworzy roztwór stały (Ti,Me)(C,N) gdzie: (Me = Mo, W, Ta, Nb), powstały w wyniku mechanizmu rozpuszczania i wytrącania. W cermetach nie ma odrębnej fazy WC w mikrostrukturze, ale W może tworzyć roztwór stały.



WĘGLIKI SPIEKANE - MIKROSTRUKTURA



Ultrafine
0.2-0.5 µm

Submicron
0.5-0.9 µm

Fine
1.0-1.3 µm

Medium
1.4-3.4 µm

Coarse
2.5-5.0 µm

Extra coarse
>5.0 µm

WŁAŚCIWOŚCI (Krupp-Widia; Essen)



| Skład % mas. | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| WC | 94,0 | 85,3 | 75,0 | 78,5 | 60,0 |
| inne węgliki (TiC, TaC. NbC) | - | 2,7 | - | 10,0 | 31,0 |
| Co | 6,0 | 12,0 | 25,0 | 11,5 | 9,0 |
| Właściwości | | | | | |
| Gęstość [g/cm ³] | 14,9 | 14,2 | 12,9 | 13,0 | 10,6 |
| Twardość HV ₃₀ | 1580 | 1290 | 780 | 1380 | 1560 |
| Wytrzymałość [MPa] | 2000 | 2450 | 2900 | 2250 | 1700 |
| Moduł Younga [GPa] | 630 | 580 | 470 | 560 | 520 |
| Odporność na kruche pękanie, MPa·m ^{0,5} | 9,6 | 12,7 | 14,5 | 10,9 | 8,1 |
| Przewodnictwo cieplne [W/m·K] | 80 | 65 | 50 | 60 | 25 |

Węgliki spiekane posiadają użyteczne właściwości takie jak: wysoka twardość, odporność na kruche pękanie i wytrzymałość w temperaturze pokojowej. Wzrost temperatury a z nim mięknięcie metalicznej fazy spajającej ziarna węglików powoduje istotne pogorszenie tych właściwości.

WĘGLIKI SPIEKANE - WŁAŚCIWOŚCI

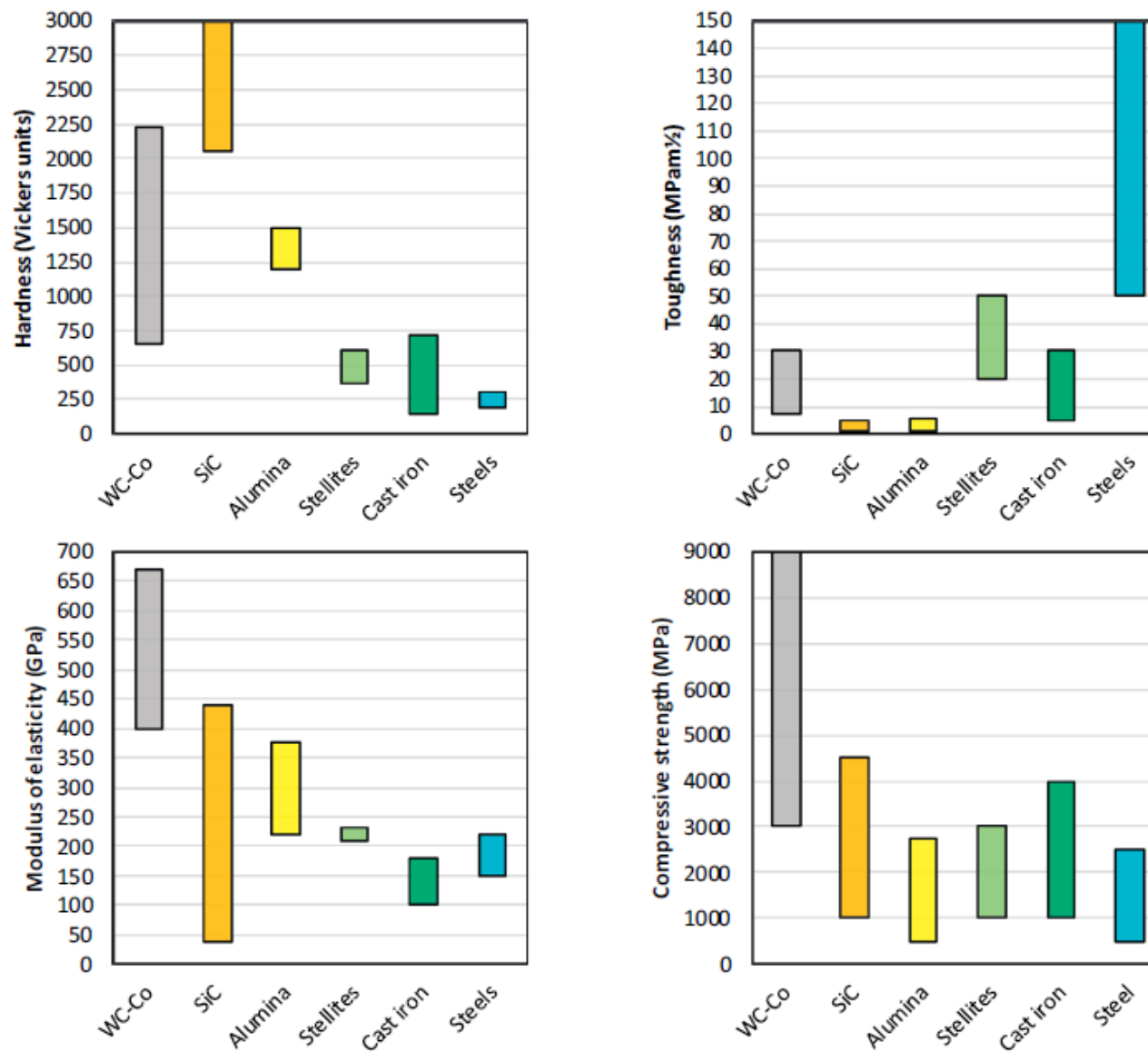


Fig. 2. Typical property ranges of different materials in relation to cemented carbide. Data from AB Sandvik.

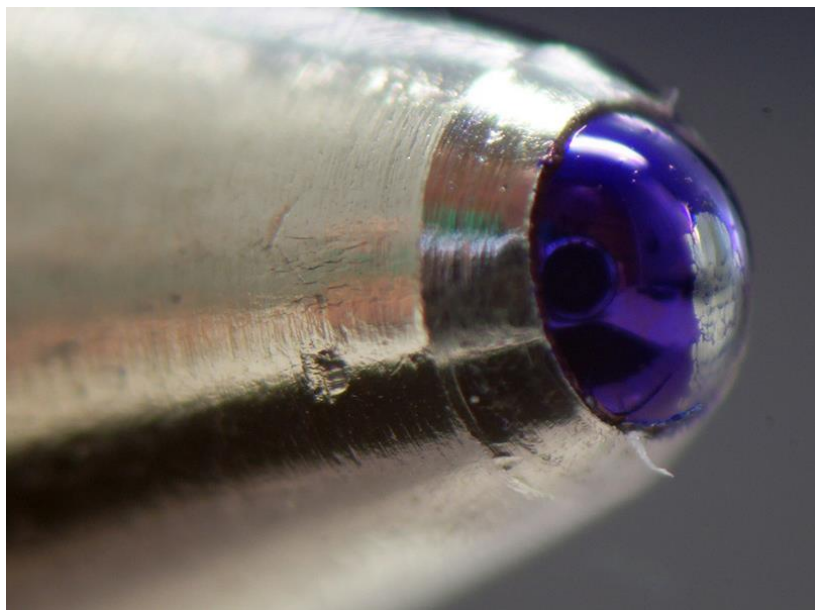
WĘGLIKI SPIEKANE – ZASTOSOWANIE

Narzędzia skrawające w górnictwie i przemyśle mineralnym oraz wydobywczym (ropa naftowa).



WĘGLIKI SPIEKANE – ZASTOSOWANIE

Materiały odporne na ścieranie. Bardzo szeroki obszar zastosowania od bardzo małych części np. kulka w piórze kulkowym, po wielkogabarytowe produkty takie jak: stemple, matryce, matryce do prasowania na gorąco, podajniki i elementy urządzeń walcowniczych w hutnictwie stali, elementy młynów kulowych – wykładziny, kule.



WĘGLIKI SPIEKANE – ZASTOSOWANIE

Drobnoziarniste węgliki spiekane stosowane są jako narzędzia skrawające, części odporne na ścieranie, narzędzia do obróbki bezwiórowej w odlewnictwie żelaza i stopów nieżelaznych. Części odporne na ścieranie - Narzędzia skrawające pozwalające zwiększyć prędkość skrawania 2-3 razy w porównaniu z metalami (do 200 m/min.).

S – do stali, staliwa (WC+TiC)

H – do żeliwa (WC+TiC)

G – do miedzi, aluminium (WC)

U – uniwersalne



WĘGLIKI SPIEKANE – ZASTOSOWANIE

Inne zastosowania węglików spiekanych to:

warstwy na wiertłach, pociski i pociski przeciwpancerne, **końcówki kijków np. trekkingowych**, kolce w oponach zimowych, narzędzia chirurgiczne, chirurgia laparoskopowa a także **jubilerstwo**.



AZOTKI DIAMENTOPODOBNE

Azotki kowalencyjne - diamentopodobne

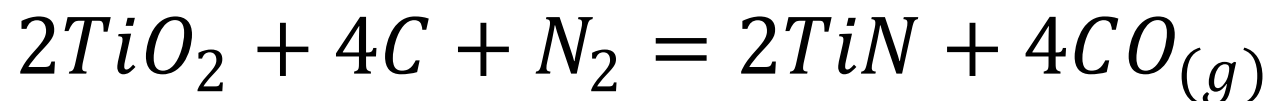
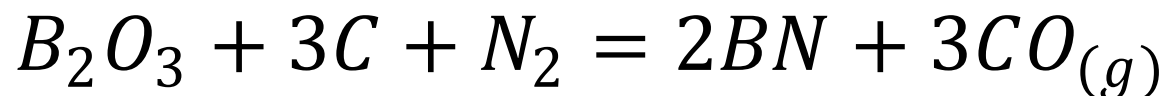
tworzone są przez pierwiastki takie **jak krzem, glin i bor**. Różnica elektroujemności pomiędzy azotem a tymi pierwiastkami jest mała i wiązanie jest głównie kowalencyjne.

Podstawowe właściwości:

- posiadają wysokie temperatury topnienia lub rozkładu, dobrą stabilność chemiczną i termiczną,
- wszystkie tworzą podobne struktury regularne i heksagonalne (BN tworzy heksagonalną strukturę podobną do grafitu),
- większością składową wiązania jest składowa kowalencyjna,
- posiadają niską gęstość,
- pierwiastki je tworzące mają niski ciężar atomowy,
- nie przewodzą prądu elektrycznego,
- są typowymi materiałami ceramicznymi, są twarde, kruche i wytrzymałe,
- wszystkie są produkowane na skalę przemysłową i mają ważne zastosowania,

AZOTKI - OTRZYMYWANIE

Proszki otrzymywane są w wyniku azotowania metali, w wyniku reakcji amoniaku z metalami w temperaturze 1200°C, metodą karbotermicznej redukcji tlenków metali w obecności azotu a także **metodą SHS** (azotki diamentopodobne – Si₃N₄, AlN).



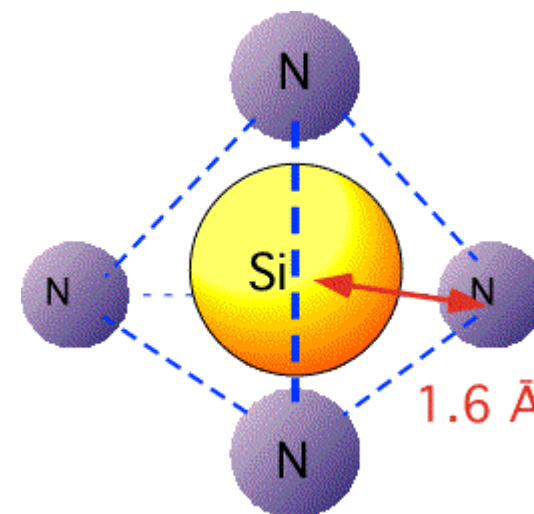
Warstwy osadzone są metodami: CVD; parowania reakcyjnego; reaktywnego rozpylania jonowego; osadzania wspomaganego plazmą.



AZOTEK KRZEMU – tworzywo łączące korzystne właściwości tlenków i węglików

Podstawowe właściwości **azotku krzemu Si_3N_4** :

- **gęstość 3,18-3,19 g/cm³**
- temperatura rozkładu termicznego ok. 2000°C
- wsp. rozszerzalności termicznej α ok. $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- wsp. przewodzenia ciepła 25 W/m·K
- moduł Younga E 250-350 GPa
- twardość Vickersa 18-22 GPa
- **wytrzymałość na zginanie 600-900 MPa**
- **odporność na kruche pękanie 6-10 MPa·m^{0,5}**
- odporność na wstrząs cieplny $\Delta T = 1000^\circ\text{C}$
- odporny na utlenianie (spasywowany SiO_2 ; utlenianie podobne jak SiC)
- izolator elektryczny



AZOTEK KRZEMU – otrzymywanie polikryształów

Polikryształy **azotku krzemu** Si_3N_4 otrzymuje się następującymi technikami:

- **Spiekanie swobodne SSN, prasowanie na gorąco HPSN, izostatyczne prasowanie na gorąco HIPSN** prowadzi się z dodatkami tlenkowymi: Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , CaO . Dodatki w wyniku reakcji z warstwą pasywacyjną SiO_2 tworzą fazy ciekłe aktywujące spiekanie. Temperatura spiekania $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$, atmosfera: zwiększone ciśnienie azotu,
- **Reakcyjnie wiązany azotek krzemu RBSN**. Ziarna azotku mieszane są z krzemem i spiekanie w atmosferze azotu, w wyniku reakcji krzemu z azotem powstaje wtórny azotek krzemu, spajający ziarna pierwotnego azotku. Wypalanie dwuetapowe, wpierw poniżej temperatury topnienia krzemu (poniżej 1420°C) następnie powyżej temperatury topnienia krzemu.

AZOTEK KRZEMU – zastosowanie

- warstwy ochronne,
- **narzędzia do obróbki skrawaniem z wysokimi prędkościami skrawania do 650 m/min,**
- elementy młynów ceramicznych,
- elementy pieców,
- aparatura chemiczna pracująca w agresywnych środowiskach,
- ustniki i walce do formowania metali,
- **łożyska kulowe i ślizgowe,**
- elementy konstrukcyjne maszyn i silników: komory spalania, tłoki, tuleje, gniazda zaworów
- **„silnik ceramiczny” – silnik Wankla** (zalety: zwiększenie mocy dzięki lekkim elementom i możliwości pracy w trudnych warunkach, zwiększenie żywotności),

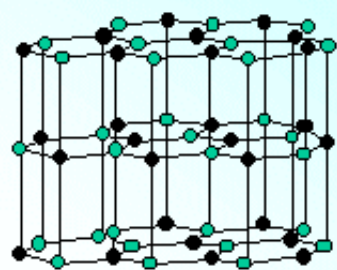


AZOTEK BORU – WŁAŚCIWOŚCI

Po raz pierwszy został zsyntezowany w 1842 roku.

Wyróżnia się następujące odmiany krystaliczne azotku boru:

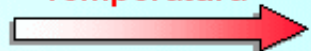
- heksagonalna hBN – przyjmująca strukturę grafitu (hBN_g) lub wurcytu (hBN_w),
- regularna cBN – przyjmująca strukturę sfalerytu (cBN_{sf}),



h-BN

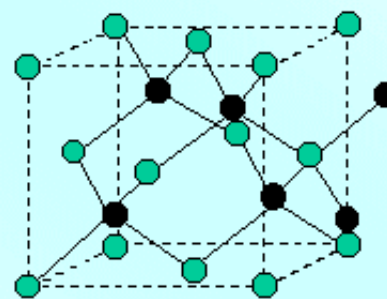
1200-2000°C

Temperatura



Ciśnienie

5-15 GPa



c-BN



AZOTEK BORU – WŁAŚCIWOŚCI

Od 1950 roku podjęto próby wytworzenia kształtek z **hBN-u** (azotku o strukturze heksagonalnej, podobnej do grafitu), dzięki opracowaniu nowej techniki spiekania (HP) czyli spiekania pod ciśnieniem.

Kształtki z **hBN** wykonywane są techniką spiekania pod ciśnieniem **HP, HIP** (dodatek aktywujące spiekanie - B_2O_3 , Y_2O_3), natomiast warstwy pirolitycznego BN osadzane są metodą CVD.





AZOTEK BORU – WŁAŚCIWOŚCI

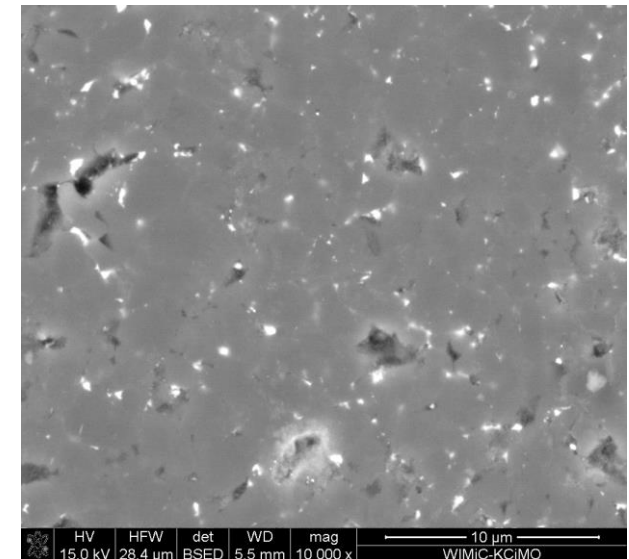
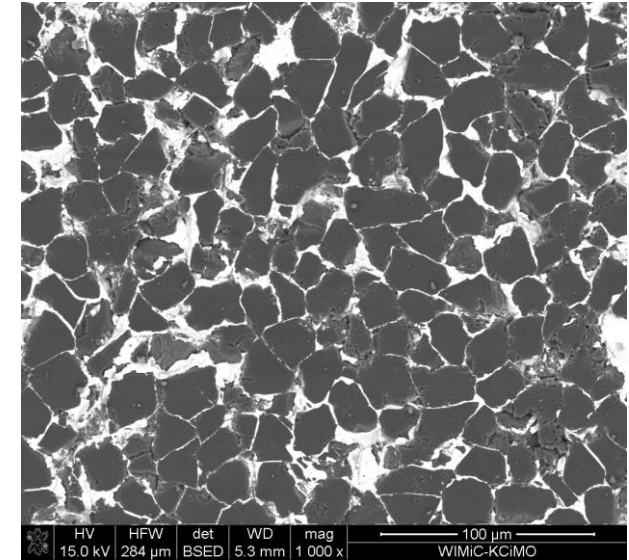


Regularny azotek boru (**cBN**) został odkryty w 1957 r., a badania nad nim prowadzone są ciągle od lat 70-tych XX wieku.

Spieki z regularnym azotkiem boru można podzielić na:

- jednofazowe (zawierające w swoim składzie wyłącznie cBN), otrzymywane na drodze bezpośredniego przejścia odmiany heksagonalnej azotku boru w jej postać regularną),
- kompozytowe, w których ziarna cBN rozmieszczone są w osnowie metalicznej lub ceramicznej.

Do otrzymywania spieków i kompozytów stosuje się techniki wysokociśnieniowe i wysokotemperaturowe – **HPHT**.



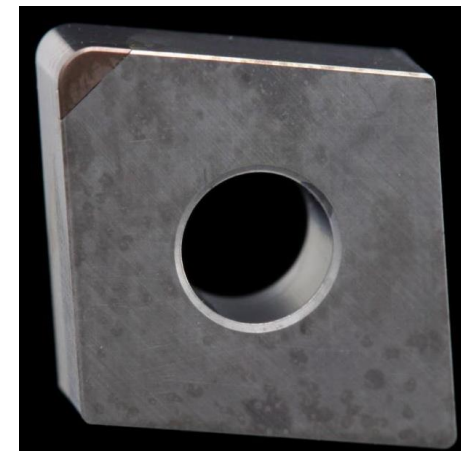
AZOTEK BORU – WŁAŚCIWOŚCI



| właściwości | hBN (HP) | Pirolityczny BN (CVD) | cBN |
|---|--|--|---------------------------------|
| Gęstość [g/cm ³] | 1,92-2,91 | 2,1 | 3,45-3,49 |
| Temperatura topnienia lub rozkładu [°C] | 3000 | - | 1400 (przejście w hBN) |
| Wsp. przewodzenia ciepła λ [W/m·K] | 28-33 | 63 (ab); 1,7 (c) | 200 – 900 1300 (wart.teoret) |
| Wsp. rozszerzalności cieplnej α [$\cdot 10^{-6}$ 1/deg] | 0,0 - 7,2 | 0,0 (ab); 24 (c) 20-250 °C | 1,15 (25 °C) 6,45 (900 °C) |
| Twardość Vickersa [GPa] | 0,082 - 0,094 | miękki smar stały | 60-75 |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 143 - 186 | 234 (c) | 3000-5500 |
| Wytrzymałość na zginanie [MPa] | 77 - 103 | - | - |
| Moduł Younga [GPa] | 47 - 74 | 22 (ab) | 650-900 |
| Właściwości chemiczne | Inertny w temp. pokojowej; utlenia się powyżej 850°C | Inertny w temp. pokojowej; utlenia się powyżej 1300 °C | Inertny w temp. pokojowej |

AZOTEK BORU – ZASTOSOWANIE

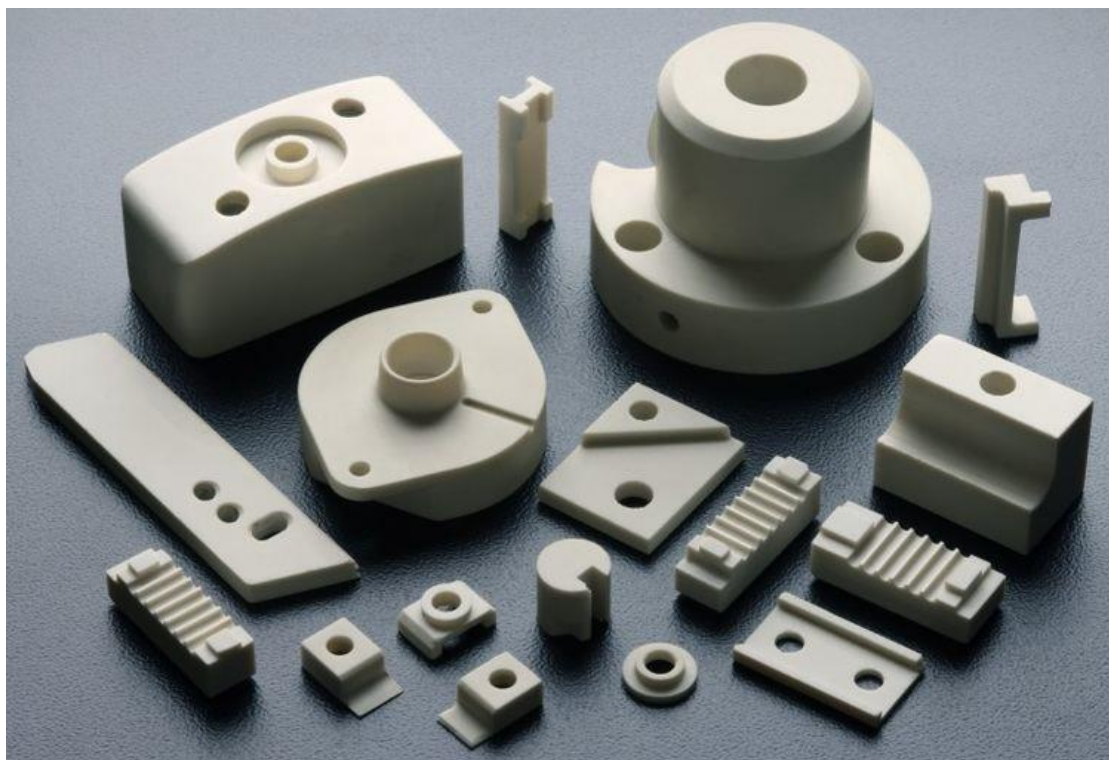
- izolujące prąd elektryczny smary stałe, wypełniacze i środki zapobiegające sklejeniu (antyadhezyjne) – można go stosować w próżni,
- pierścienie przerywające w odlewnictwie stali,
- izolatory elektryczne,
- bloki do litografii rentgenowskiej,
- części pieców wysokotemperaturowych i łódki do stopionych metali, szkła i ceramiki,
- okienka radarów, anteny,
- **tygle do parowania aluminium**,
- naczynia stosowane w metodzie Czochralskiego do otrzymywania związków 3-5 i 2-6 grupy układu okresowego pierwiastków,
- **osłony termopar**,
- **c-BN**: proszek ścierny i polerski, ściernice, narzędzia skrawające do stali i stopów o wysokiej twardości,



AZOTEK GLINU – WŁAŚCIWOŚCI

Po raz pierwszy został odkryty w 1907 roku. Dopiero w latach 80-tych XX wieku zyskał zastosowanie.

Kształtki z AlN wykonywane są techniką spiekania swobodnego, spiekania pod ciśnieniem, aktywatorami spiekania są: głównie Y_2O_3 , CaO a także CaC_2 (karbid).

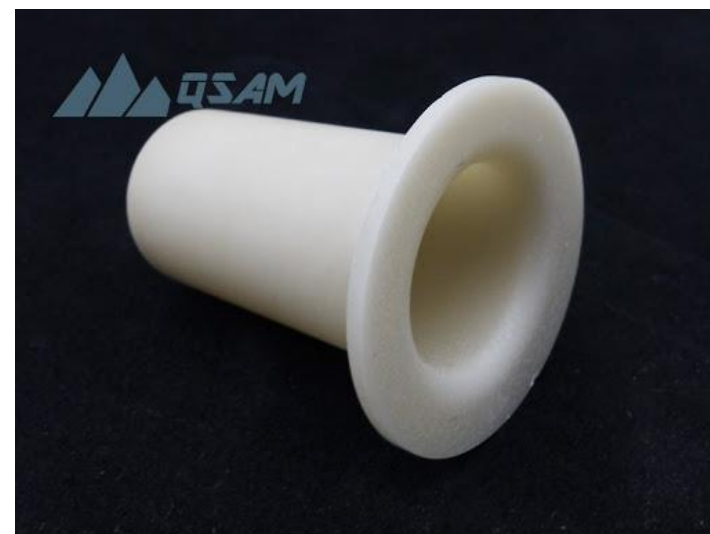


AZOTEK GLINU – WŁAŚCIWOŚCI

- gęstość 3,16 g/cm³
- temperatura rozkładu termicznego ok. 2000°C
- wsp. rozszerzalności cieplnej ok. 3·10⁻⁶ K⁻¹
- **wsp. przewodzenia ciepła:**
monokryształy do 320 W/m·K; polikryształy 120-200 W/m·K
- szerokość strefy energii wzbronionych 6,28 eV
- **przezroczysty w świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni**
- moduł Younga E 315 GPa
- twardość Vickersa 12 GPa
- wytrzymałość na zginanie 500-1000 MPa
- izolator elektryczny
- inertny w temperaturze pokojowej;
utlenia się powyżej 1350°C; **proszki silnie hydrolizują**

AZOTEK GLINU – ZASTOSOWANIE

- odprowadzające ciepło materiały w zastosowaniach w elektronice,
- pasywacyjne i dielektryczne warstwy,
- urządzenia do pracy w wysokiej częstotliwości,
- elementy pochłaniające mikrofałę,
- eksperymentalny wysokoenergetyczny i wysokotemperaturowy materiał w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych (specjalnie dla pasma UV),



AZOTKI METALOPODOBNE (INTERSTYCJALNE; WEWNĄTRZSIECIOWE)

Podstawowa charakterystyka:

- wiązanie posiada trzy składowe: kowalencyjną, jonową i metaliczną,
- wykazują szeroki zakres homogeniczności faz MeN_{1-x} – MeN_{1+x} ,
- cechy typowe dla ceramiki to wysoka twardość i wytrzymałość,
- cechy typowe dla metali to wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne,

Podobnie do węglików w azotkach wewnątrzsieciovych występują w sieci niemetalu wakancje azotowe i dlatego mogą tworzyć struktury typu MeN_{1-x} . Często również ilość wakancji metalicznych jest większa od ilości wakancji azotowych, wówczas stosunek $\text{N/Me} > 1$ (struktury MeN_{1+x}). Występują także azotki, w których wypełniona jest połowa luk oktaedrycznych, są to struktury Me_2N .

O tworzeniu struktur azotków wewnątrzsieciovych decyduje **reguła Hägga**. W tabeli podano stosunki N/Me.

| Group IV | | Group V | | Group VI | |
|----------|-------|---------|-------|----------|-------|
| Ti-N | 0.504 | V-N | 0.553 | Cr-N | 0.584 |
| Zr-N | 0.463 | Nb-N | 0.508 | Mo-N | 0.534 |
| Hf-N | 0.467 | Ta-N | 0.508 | W-N | 0.531 |

Limit for interstitial formation: 0.59

AZOTKI METALOPODOBNE (INTERSTYCJALNE)



| | |
|----------------|---|
| Grupa 4 | <ul style="list-style-type: none">• najmniejsza wartość stosunku N/Me,• występują głównie monoazotki MeN, z azotem umiejscowionym w lukach oktaedrycznych,• w przypadku monoazotków występuje tylko struktura fcc typu NaCl,• struktura rodzimych metali to hcp lub bcc,• temperatura topnienia lub rozkładu wynosi 2950-3387°C |
| Grupa 5 | <ul style="list-style-type: none">• średnia wartość stosunku N/Me,• główne fazy azotki typu Me₂N (atomy azotu zajmują połowę luk oktaedrycznych) i MeN,• występuje struktura fcc typu NaCl lub hcp typu CdI₂,• struktura rodzimych metali to bcc,• temperatura topnienia lub rozkładu wynosi 2177-3093°C |
| Grupa 6 | <ul style="list-style-type: none">• największa wartość stosunku N/Me,• występują różnorodne fazy,• występują struktury fcc typu NaCl, hcp typu CdI₂ i hex typu NiAs,• struktura rodzimych metali to bcc,• nie mają znaczenia jako materiały ogniotrwałe, |

AZOTKI METALOPODOBNE - ZASTOSOWANIE

TiN ma zastosowanie jako warstwy na węglkach spiekanych, stali i np. wiertłach oraz jako bariery dyfuzyjne w półprzewodnikach pomiędzy Si i Al; Ti i Pt oraz Ag i Si.

Azotki TiN i ZrN ze względu na metaliczny połysk i piękną barwę złota lub tzw. *starego złota*, azotki znajdują coraz szersze zastosowanie **w zdobnictwie naczyń, płytek ceramicznych** i drobnych elementów wyposażenia domów. Warstwy azotków osadzane są technikami: CVD i PVD (chemiczne i fizyczne osadzanie z fazy gazowej).

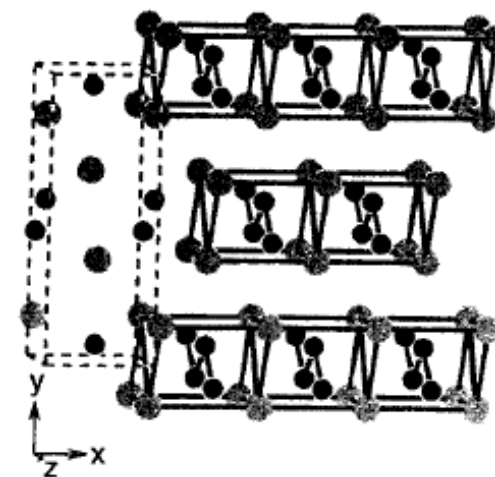
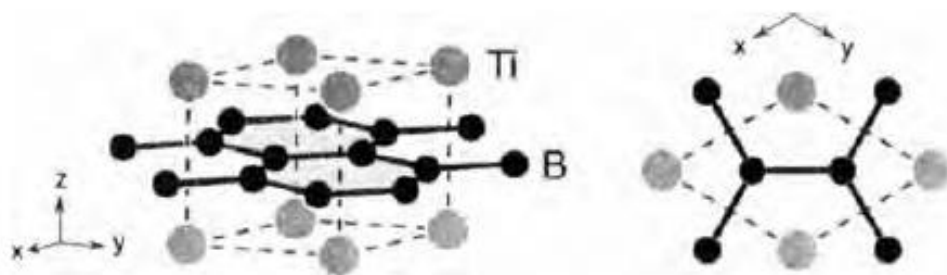


PODZIAŁ BORKÓW

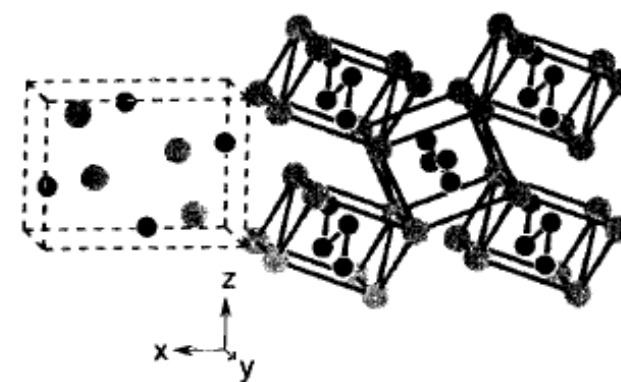
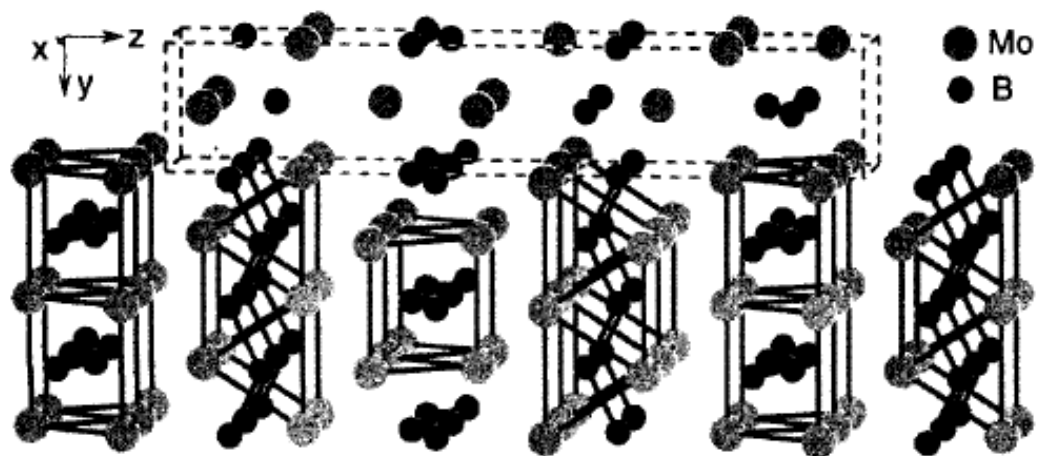
Znane są borki o stosunku Me:B od 5:1 do 1:66.
Występują zatem:

- borki pojedyncze MeB,
- **podwójne MeB₂,**
- poczwórne MeB₄,
- sześcioborki MeB₆,
- dwunastoborki MeB₁₂
- hektoborki MeB₆₆.

STRUKTURY BORKÓW



CrB



FeB

STRUKTURY BORKÓW

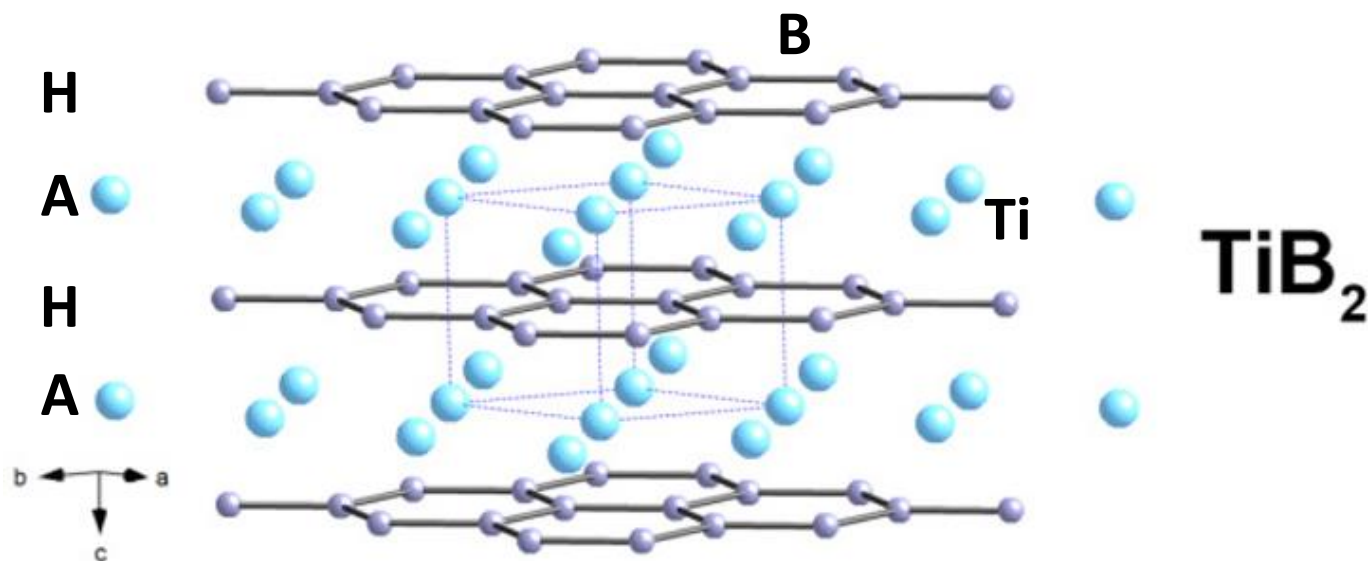
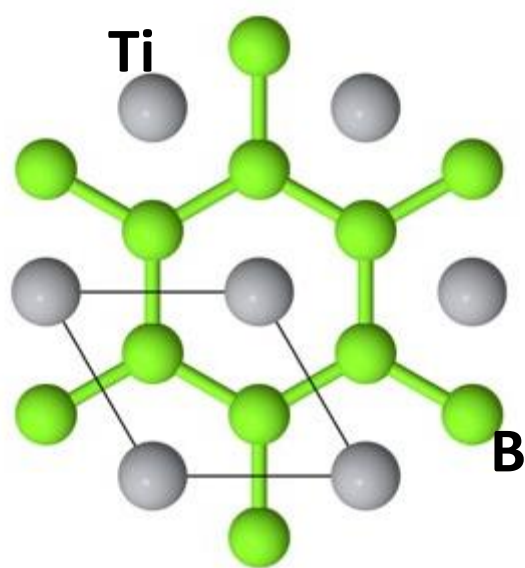
Borki należą do związków interstycjalnych. Tworzenie tych struktur jest limitowane przez stosunek promienia niemetalu, w omawianym przypadku boru, do metalu r_B/r_{Me} . Kiedy stosunek r_B/r_{Me} jest mniejszy od granicznej wartości 0,59 bor może wypełniać luki oktaedryczne w strukturze metalu (**REGUŁA HÄGGA**).

Promień atomowy boru wynosi 0,87 Å, w przypadku cyrkonu r_B/r_{Me} jest równe 0,54 a w przypadku tytanu 0,59. Zatem oba borki spełniają Regułę Hägga.

W tym przypadku bor wypełnia głównie pryzmy trygonalne w sieci metalu.

STRUKTURY typu AlB_2

Najważniejsza struktura to struktura typu AlB_2 (MeB_2). Strukturę tę można opisać jako sekwencję metalicznych i borowych warstw w heksagonalnej symetrii. Warstwy metalu są gęsto upakowane i układają się w sekwencję A-A-A, w głównej komórce elementarnej. Atomy boru są w koordynacji oktaedrycznej i usytuowane w pryzmach trygonalnych sieci metalu (pozycja H). To prowadzi do powstania prymitywnej heksagonalnej sieci, dwukierunkowej, podobnej grafitowi. Każdy atom boru ma trzech sąsiadów w płaskim układzie trójkątnym, tworząc dwuwymiarową sieć komórkową podobną do plastra pszczelego.

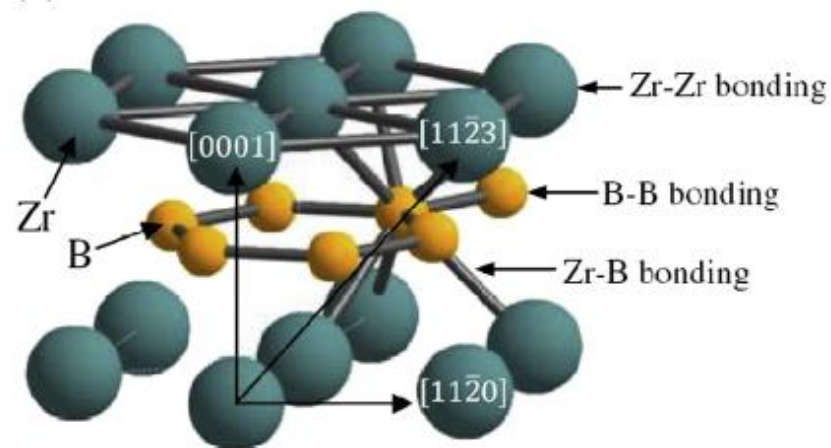


STRUKTURY typu AlB_2

Metale tworzące tego typu borki to metale grupy: 4, 5 i 6 układu okresowego pierwiastków chemicznych. Najbardziej znane tego typu borki to: TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 .

W borkach tworzonych przez metale grup głównych (np. SiB_6) występują słabe wiązania Me-Me, mocne wiązania Me-B i bardzo silne wiązania B-B.

Z kolei w borkach metali przejściowych wiązanie Me-Me wewnątrz warstw jest silniejsze i typowo metaliczne. **Wraz ze wzrostem numeru grupy** obserwuje się wzrost siły wiązań Me-Me i Me-B a zmniejszenie siły wiązań o charakterze kowalencyjnym B-B.



PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA

Borki metali charakteryzują się:

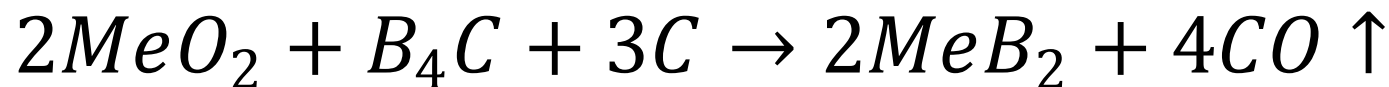
1. Wysokimi temperaturami topnienia,
2. Wysokim przewodnictwem cieplnym i elektrycznym,
3. Słabą odpornością na korozję,
4. Dobrą odpornością na ścieranie,
5. Dobrą odpornością na wstrząs cieplny,
6. Odpornością na utlenianie do 1000°C,
7. Odpornością na kwasy: solny i fluorowodorowy,

OTRZYMYWANIE - PROSZKI

1. **Karbotermiczna redukcja tlenków metali** za pomocą grafitu lub sadzy. W ten sposób otrzymuje się borki tytanu, cyrkonu i wapnia. Proszki zawierają pozostałości węgla w ilości < 3% mas..

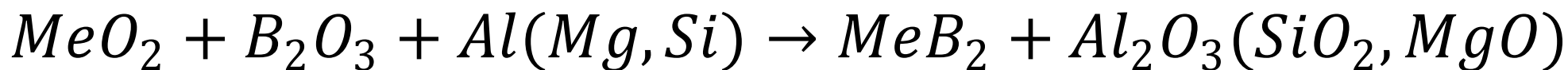


2. **Redukcja tlenków metali za pomocą węgla i/lub węglika boru.**



Jest to synteza najczęściej stosowana w przemyśle, prowadzona w temperaturach 1600 – 2000°C, w piecu tunelowym, w przepływie wodoru lub w próżni.

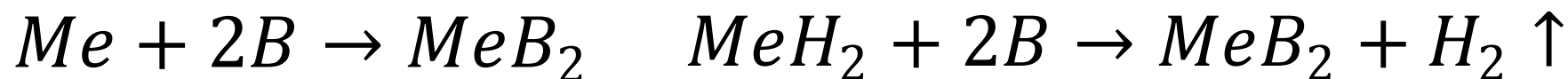
3. **Aluminiotermiczna, krzemotermiczna i magnezotermiczna redukcja** mieszanin tlenków metali i tlenku boru.



OTRZYMYWANIE

PROSZKI, SPIEKI (skala laboratoryjna)

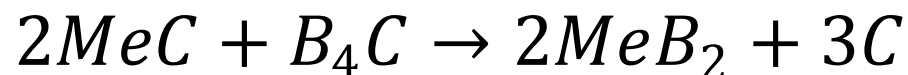
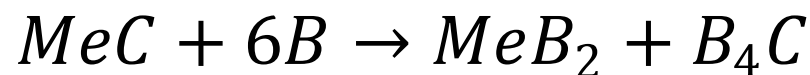
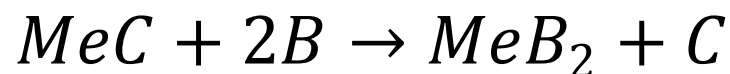
4. Synteza z pierwiastków lub wodorków metali w piecu oporowym przez łączenie się; spiekanie dyfuzyjne lub prasowanie na gorąco,



5. Borotermiczna redukcja tlenków metali

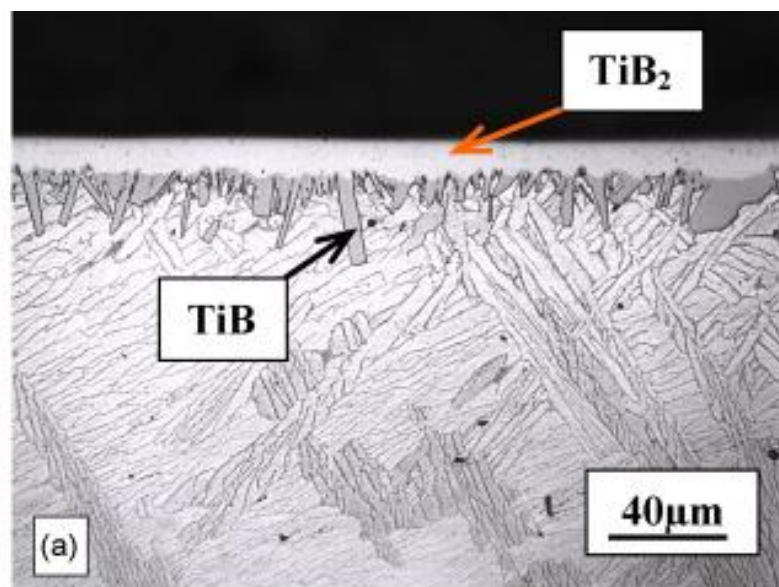


6. Reakcje węglików metali z borem i/lub węglikiem boru prowadzące do otrzymywania kompozytów na drodze spiekania lub prasowania na gorąco.



OTRZYMYWANIE PROSZKI, WARSTWY

6. Warstwy otrzymuje się metodą CVD w wyniku reakcji halogenków metali i halogenków boru w atmosferze wodoru w warunkach plazmy.



| Związek | T _m [°C] | Gęstość [g/cm ³] | CTE α·10 ⁻⁶ [K ⁻¹] | λ [W/m·K] | E [GPa] | Twardość [GPa] | K _{IC} [MPa·m ^{0,5}] | σ _{zg} [MPa] | Odporność na utlenianie [°C] |
|----------------------------|---------------------|------------------------------|---|------------|----------------|----------------|---|-----------------------|------------------------------|
| <i>borki</i> | | | | | | | | | |
| TiB₂ HCP | 3225 | 4,5 | 8,6 | 60-120 | 500-560 | 25-35 | 4-5 | 700-1000 | <1200 |
| ZrB₂ HCP | 3200 | 6,1 | 6,8 | 60 | 340-500 | 20-25 | 4 | 300-400 | 1200-1400 |
| HfB₂ HCP | 3380 | 11.2 | 6,3 | 104 | 480 | 21-28 | - | 350-450 | 1200-1400 |
| TaB₂ HCP | 3040 | 12,5 | 8,2 | - | 250-550 | 20-25 | 4,5 | 550 | 1200-1400 |
| NbB₂ HCP | 3036 | 6,9 | - | - | 630 | 21 | 4 | 420 | - |
| <i>węgliki</i> | | | | | | | | | |
| HfC FCC | 3900 | 12,8 | 6,6 | 20 | 300-340 | 26 | - | 250-350 | <800 |
| ZrC FCC | 3530 | 6,6 | 6,7 | 20 | 480 | 27 | 2 | 400 | <800 |
| TaC FCC | 3800 | 14,5 | 6,3 | 15-50 | 470-540 | 14-19 | 3-4 | 600-700 | <1400 |
| NbC FCC | 3500 | 7,6 | 6,7 | 10-50 | 340 | 20 | 3-4 | 300-350 | <800 |
| TiC FCC | 3100 | 4,9 | 7,7 | 15-20 | 450 | 15-20 | 4-6 | 300-350 | 1200-1400 |
| <i>azotki</i> | | | | | | | | | |
| TiN FCC | 2950 | 5,4 | 9,3 | 20 | - | - | - | - | - |
| ZrN FCC | 2950 | 7,3 | 7,2 | 20 | 380 | - | - | 320 | <800 |
| HfN FCC | 3385 | 13,9 | 6,9 | 23 | 420 | - | - | 290-350 | <800 |

ZASTOSOWANIE - BORKI

TiB₂ stosowany jest w lotnictwie, do cięcia i polerowania, jako warstwy ochronne w wysokich temperaturach, jako tygle do topienia metali nieżelaznych takich jak: Al., Cu, Mg, Zn, Sn i Pb, kształtki są stosowane do elektrolitycznej produkcji aluminium z ogniwnem Hall-Heroult, wraz z

ZrB₂ stosowany jest jako elektrody, przewodnice i osłony termopar w hutnictwie aluminium.

TiB₂, ZrB₂ i HfB₂ stosowane są w postaci powłok i kształtek jako materiały **UHTC (Ultra-High-Temperature-Ceramics)**.

ZrB₂ jest stosowany jako elementy paliwowe reaktora z wrzącą wodą ze względu na jego ogniotrwały charakter, odporność na korozję, wysoki przekrój absorpcji neutronów 759 barnów i wysoką zawartość boru.

CrB i CrB₂ stosowane są przy produkcji stopów zwanych „colmonoy” składających się z Ni-Cr-B-Si,

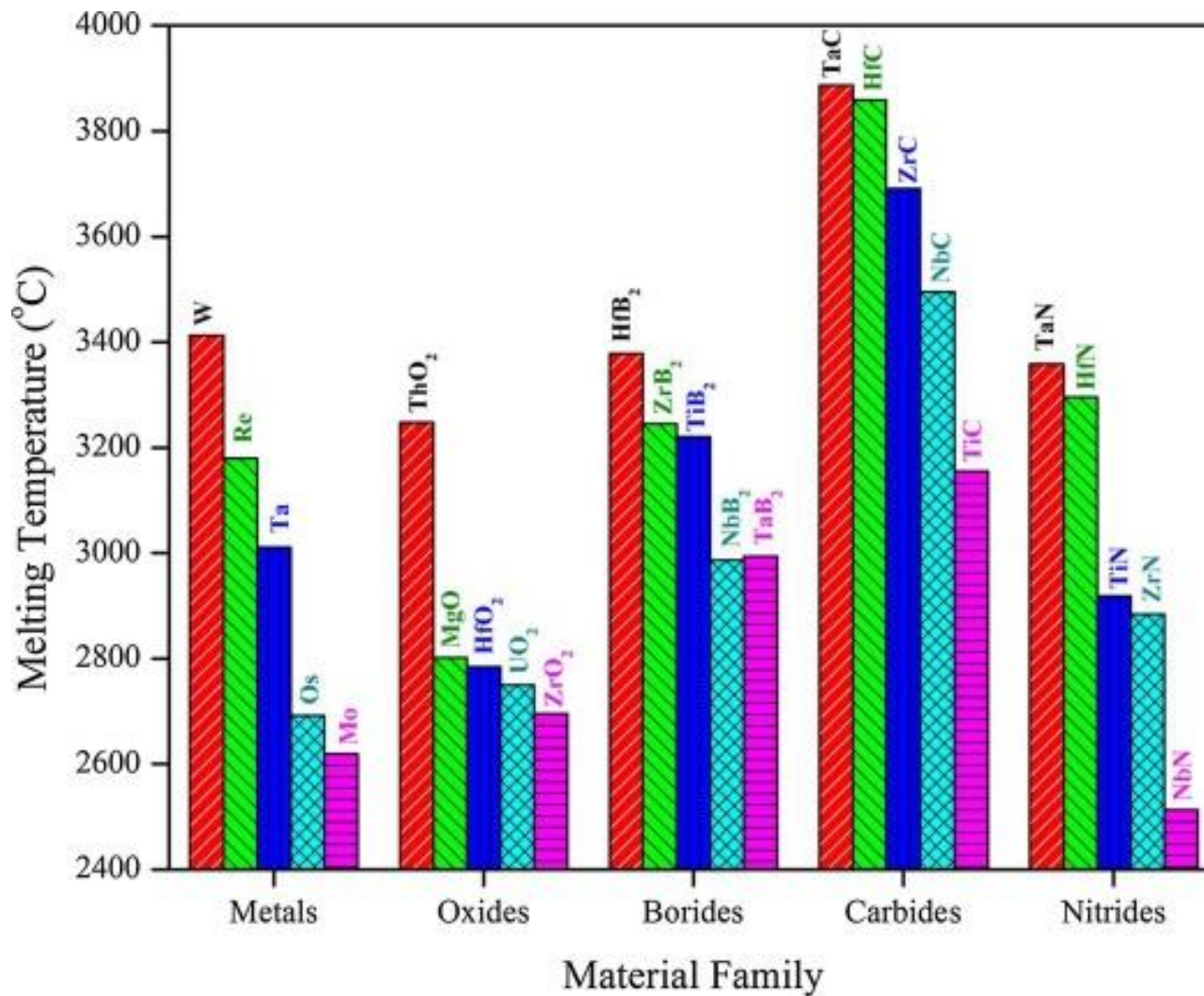
Twardość i wysoka odporność na ścieranie wykorzystywane są w warstwach ochronnych na metalach,

LaB₆ stosowany jest to wytwarzania elektrod wysokoprądowych np. w mikroskopach elektronowych,

EuB₆ jest natomiast stosowany do wytwarzania absorberów neutronów do kontroli mocy w reaktorach powielających.



MATERIAŁY UHTC (Ultra High Temperature Ceramics)



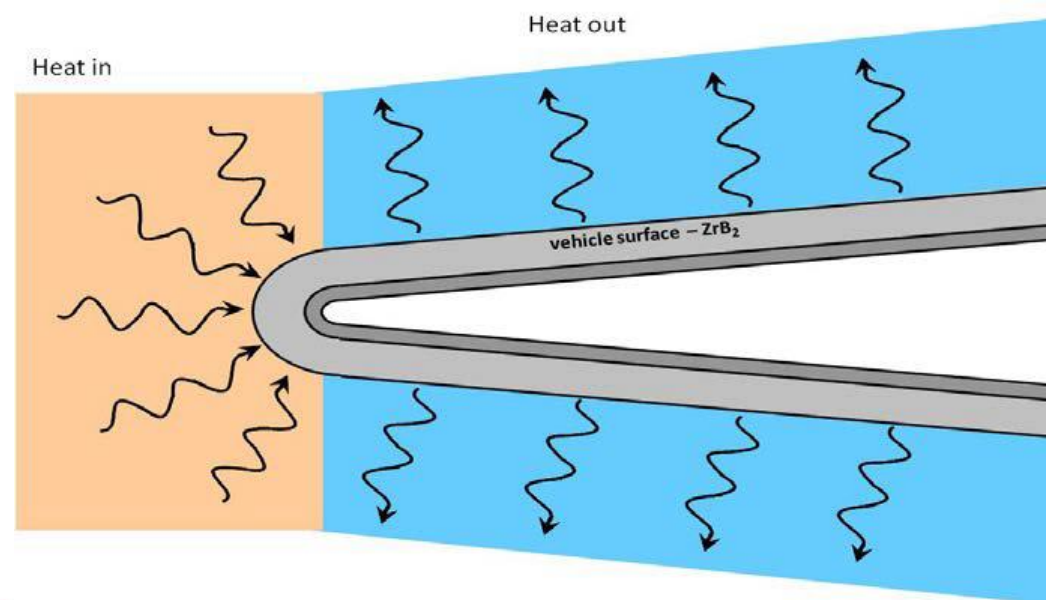
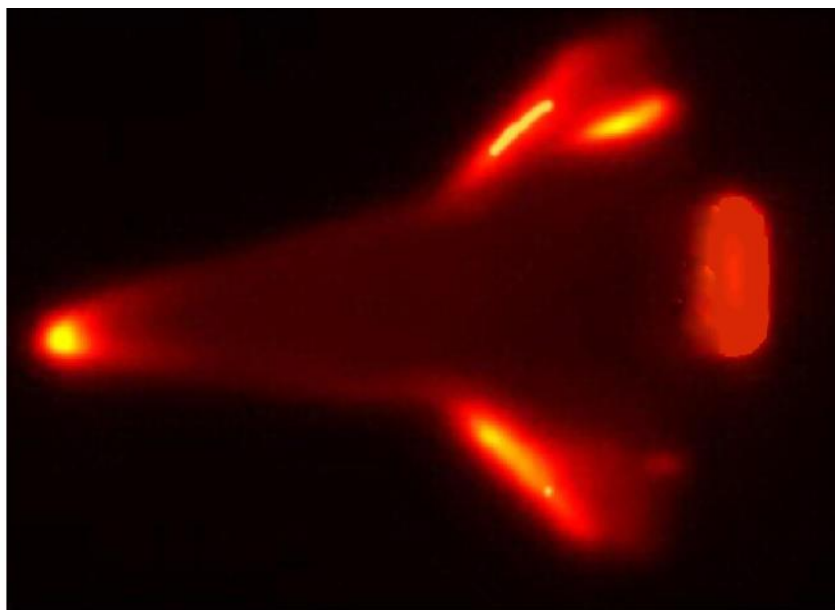
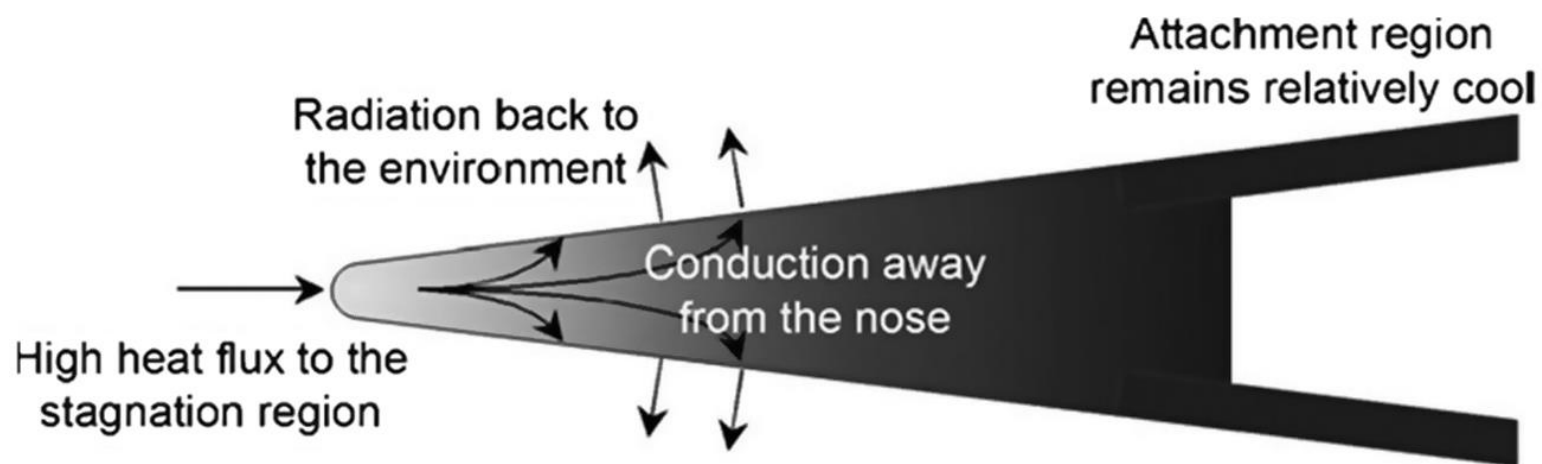
MATERIAŁY UHTC (Ultra High Temperature Ceramics)

Pod koniec lat 60 XX wieku rozpoczęto badania nad kompozytami **(Hf,Zr)B₂-SiC**, które spełniają wymagania długotrwałej pracy w podwyższonych temperaturach w środowisku utleniającym. Kształtki otrzymywano klasycznymi technikami: spiekania swobodnego i prasowania na gorąco.

Dopiero od początku XXI wieku wzrosło istotne zainteresowanie **borkami i węglkami metali: Zr, Hf, Ta**, ze względu na ich dobrą stabilność termiczną i chemiczną. Stwarza to możliwość stosowania ich w ekstremalnych środowiskach związanych z lotami ponaddźwiękowymi (>1400°C w powietrzu), promami kosmicznymi (>2000°C w jednoatomowych O i N) oraz napędami raketowymi (3000°C w reaktywnych oparach chemicznych). Materiały te mają temperatury topnienia większe od 3000°C, zachowują swoją wytrzymałość w temperaturach powyżej 1200°C i wykazują dobrą odporność na wstrząs cieplny. Borki i węgliki wykazują również doskonałą odporność na erozję w warunkach ekstremalnego strumienia ciepła i prędkości gazu napotykanym podczas eksploatacji pojazdów ponaddźwiękowych i raket kosmicznych.

Odporność na utlenianie tych materiałów można znacznie zwiększyć poprzez dodatek SiC i MoSi₂.

MATERIAŁY UHTC (Ultra High Temperature Ceramics)



MATERIAŁY UHTC (borki)

Spiekanie swobodne

Trudności w otrzymaniu gęstych spieków z borków wynikają z: 1) niskich wartości współczynników dyfuzji objętościowej i po granicach ziaren, 2) obecności pasywacyjnych warstw tlenkowych a także 3) z faktu, że są to struktury heksagonalne, co wywołuje w wysokich temperaturach nieciągły rozrost ziaren (wtórna porowatość).

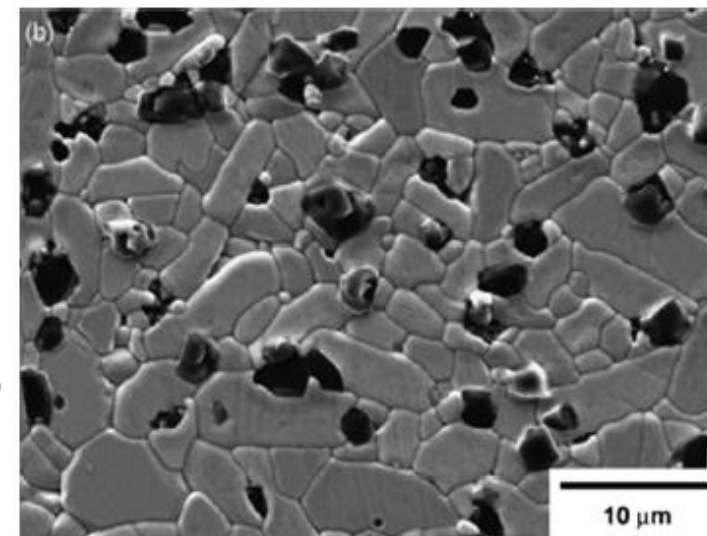
Badania nad otrzymaniem gęstych spieków prowadzone są od ponad 40 lat.

Stosuje się dodatki:

- 1) metale: Cr, Ni i Ti,
- 2) krzemki: MoSi_2 , HfSi_2 i TiSi_2 ,
- 3) inne: WC, SiC, Si_3N_4 , AlN, B_4C .

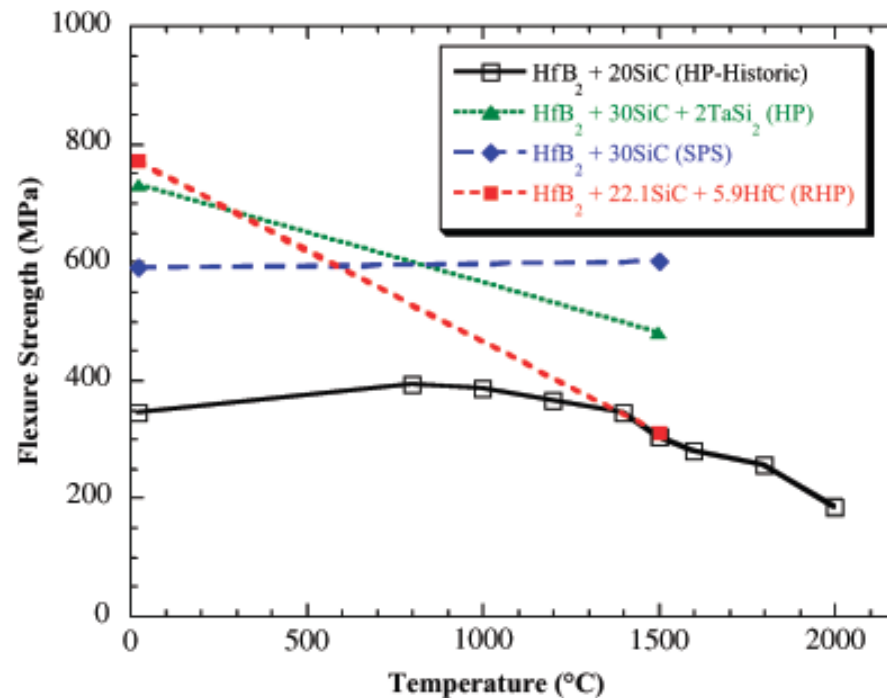
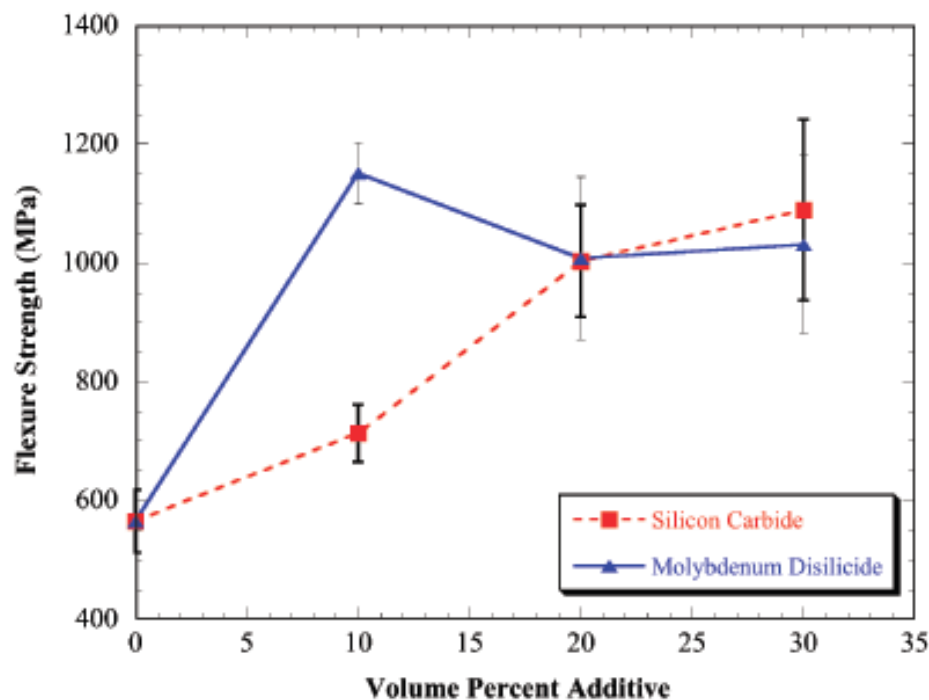
Spiekanie prowadzi się w temperaturze 1700-2100°C, w atmosferze ochronnej.

Bardzo dobrymi dodatkami są: SiC, MoSi_2 , $\text{B}_4\text{C}+\text{C}$ i WC. Usuwiają warstwy tlenkowe przed rozpoczęciem spiekania (początek spiekania - 1600°C), a w wyniku reakcji powstają nie pogarszające właściwości fazy wtórne.



MATERIAŁY UHTC

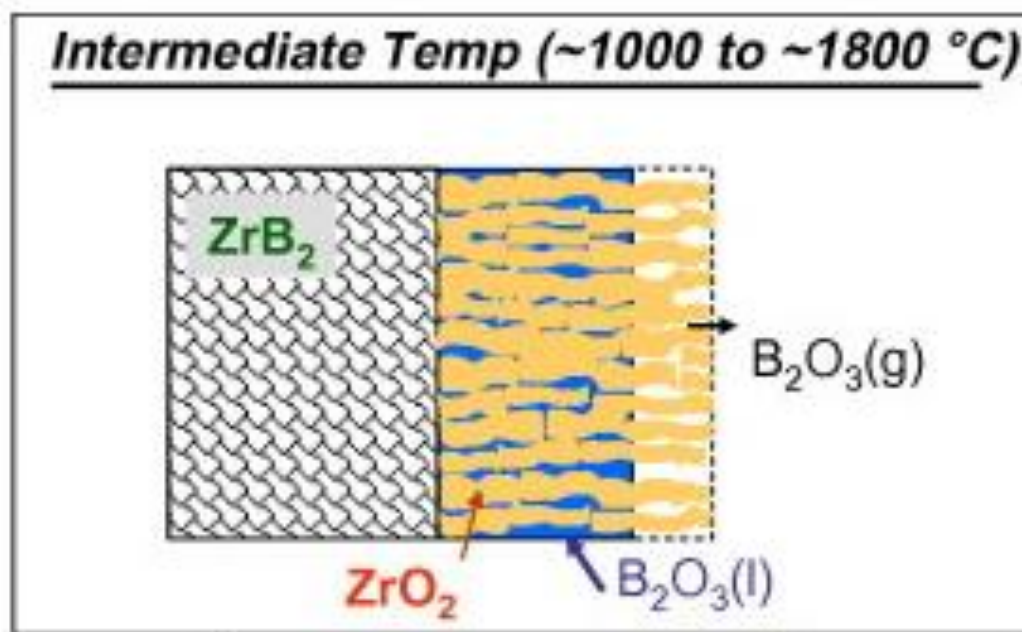
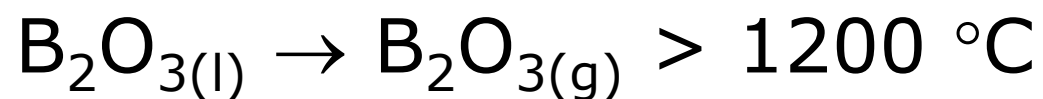
Wytrzymałość na zginanie



Wytrzymałość na zginanie polikryształów MeB₂ zależy przede wszystkim od ich mikrostruktury czyli od ilości, wielkości i kształtu defektów koncentrujących naprężenia (porowatości), wielkości ziaren a także stanu naprężeń resztkowych. Jednofazowe polikryształy borków wykazują wytrzymałość na zginanie od 400 do 600 MPa. W przypadku kompozytów z dodatkiem SiC (20-30% obj.) obserwuje się istotną poprawę wytrzymałości, która wynosi od 700 do 1000 MPa.

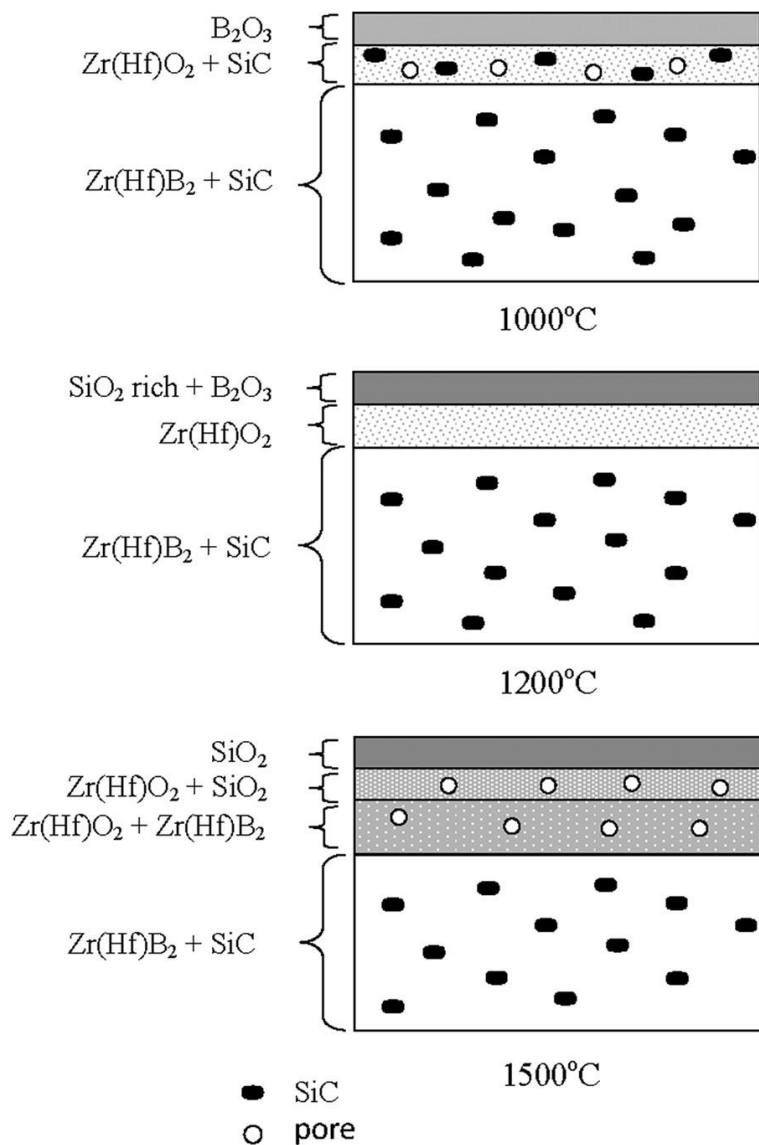
MATERIAŁY UHTC

Utlenianie czystych borków



MATERIAŁY UHTC

Utlenianie kompozytów z dodatkami SiC, MoSi₂

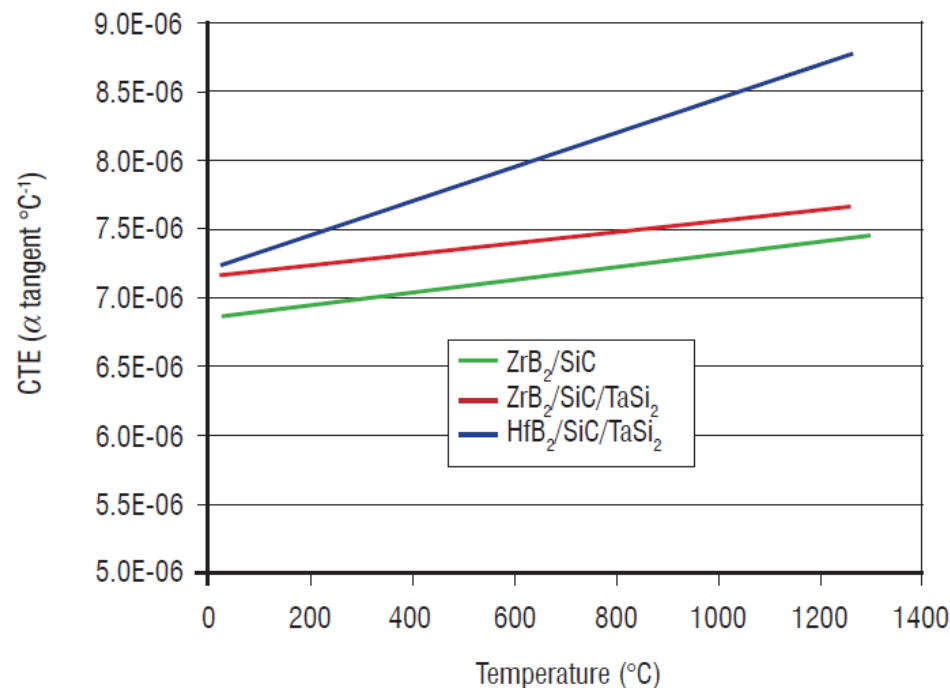


Stopiona warstwa B_2O_3 zaczyna ulatniać się powyżej **1200°C**, umożliwia to szybkie utlenianie SiC, tworząc ciekłą warstwę bogatą w SiO_2 (może również zawierać trochę B_2O_3 z powodu niepełnego odparowania lub ciągłego utleniania $(Zr,Hf)B_2$).

Powyżej **1400°C** grubość zewnętrznej warstwy SiO_2 rośnie, podczas gdy zawartość B_2O_3 istotnie zmniejsza się. W tej temperaturze mikrostruktura i skład utlenionej warstwy powierzchniowej znacznie się różnią od tych w niższych temperaturach. Po zewnętrznej warstwie SiO_2 znajduje się porowata warstwa $(Zr,Hf)O_2-SiO_2$, a następnie warstwa $(Zr,Hf)O_2-(Zr,Hf)B_2$ i na końcu nieprzereagowany $(Zr,Hf)B_2-SiC$.

MATERIAŁY UHTC

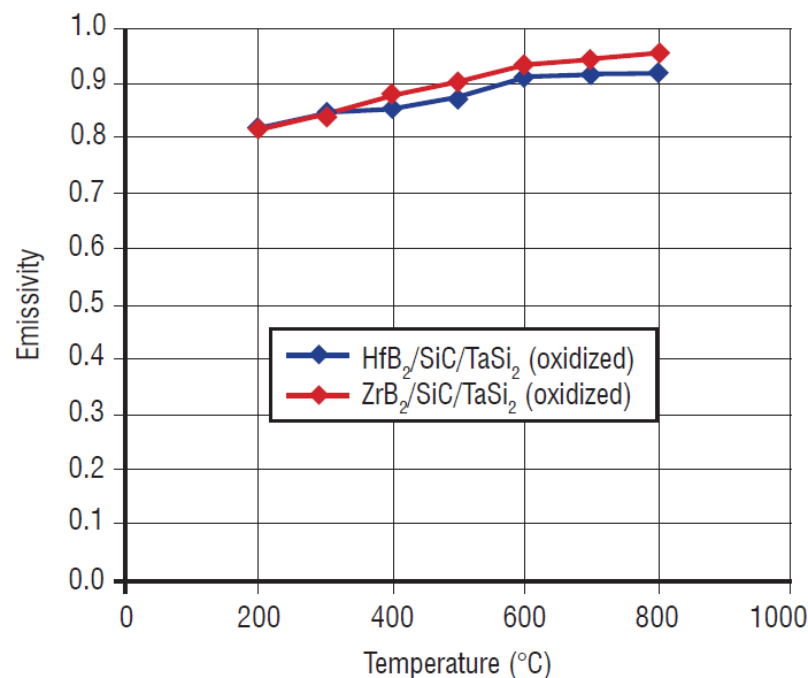
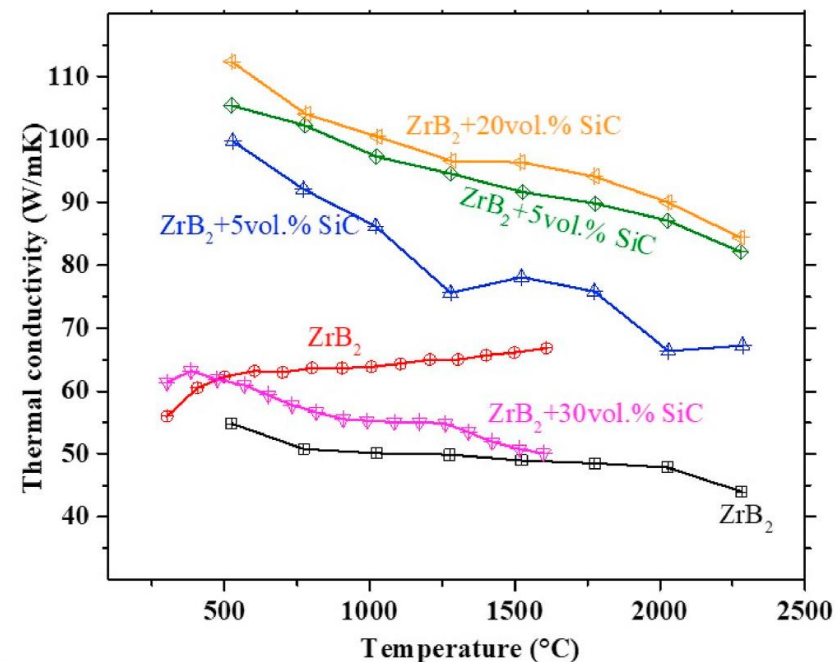
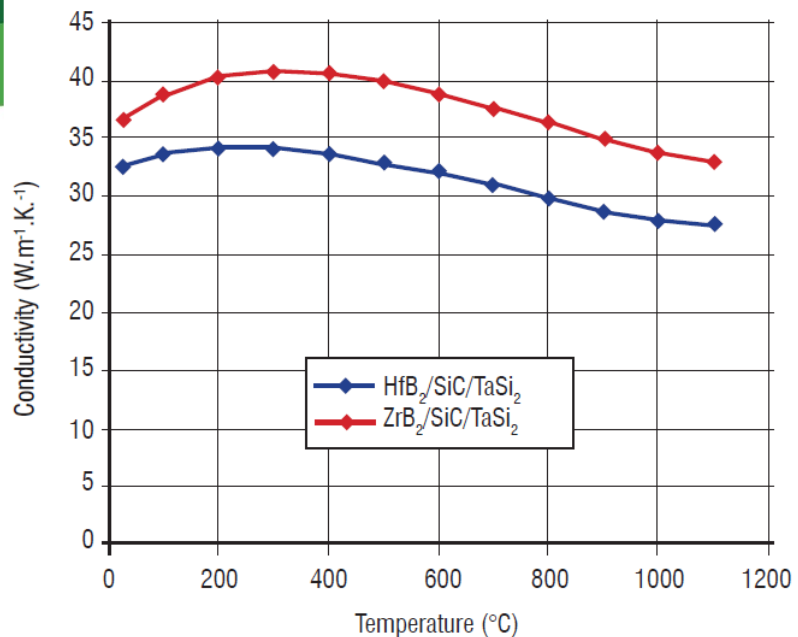
Rozszerzalność cieplna



W porównaniu do zaawansowanych kompozytów CMC, współczynniki CTE ceramiki MeB₂ są wysokie i bliższe innym materiałom ceramicznym, takim jak tlenek glinu (α 0-1000°C = $8 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹). Są one jednak dwukrotnie niższe niż w przypadku materiałów metalicznych, takich jak stopy niklu (np. α 25-1000°C = $16,3 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ - Inconel 617).

MATERIAŁY UHTC

Wymiana ciepła – przewodzenie i promieniowanie



Borki i ich kompozyty dobrze wymieniają ciepło na drodze przewodzenia i promieniowania, co jest ich zaletą.

Wysokie przewodnictwo cieplne sugeruje, że są materiałami odpornymi na wstrząs cieplny.

KRZEMKI

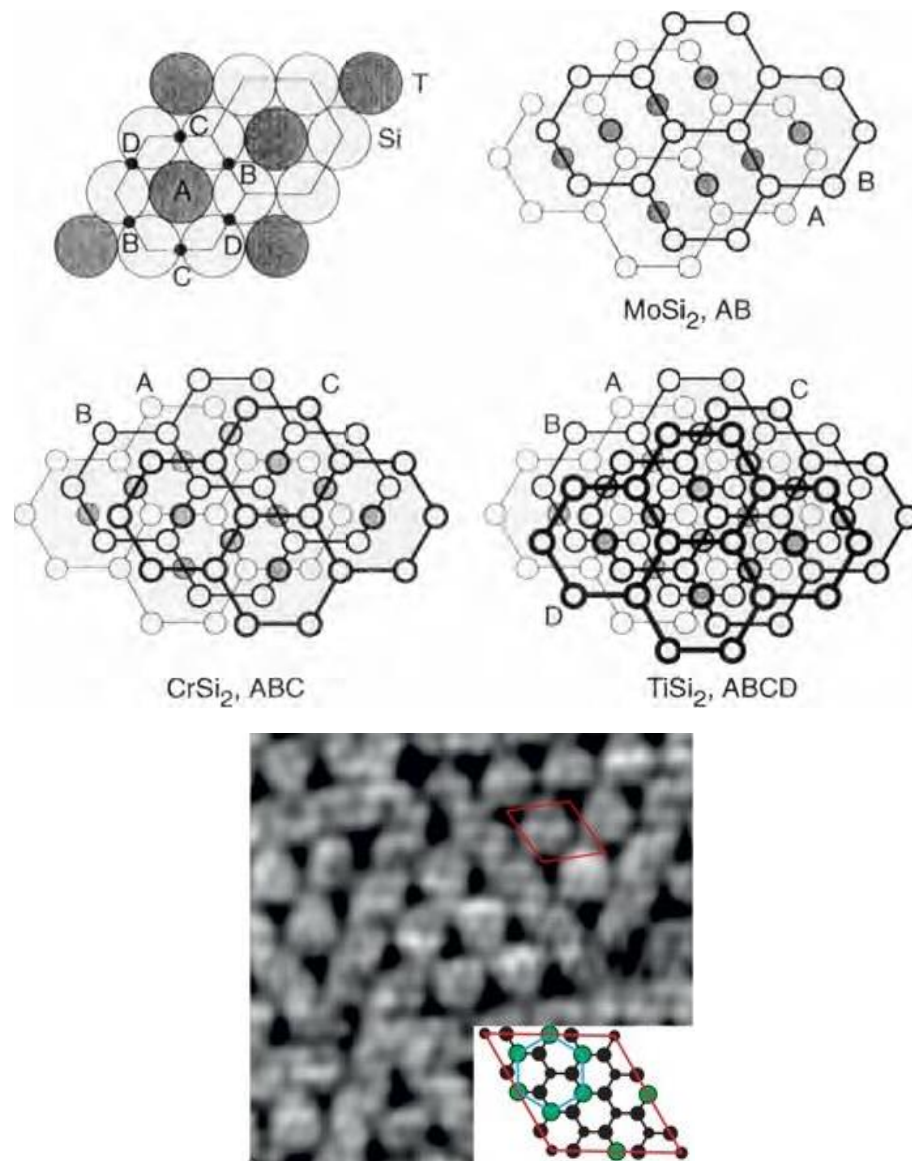
Krzemki – są to związki krzemu z innymi bardziej elektoujemnymi pierwiastkami najczęściej metalami należą do tzw. związków międzymetalicznych (intermetalików). W zależności od różnicy elektroujemności w krzemkach dominuje wiązanie kowalencyjne lub jonowe.

Krzemki mają podobne własności fizyczne i chemiczne jak węgliki, azotki, borki i jako spieki polikrystaliczne posiadają obiecujące możliwości zastosowań, jako wysokotemperaturowe tworzywa konstrukcyjne i materiały rezystywne.



STRUKTURA KRZEMKÓW

Istnieją trzy powiązane typy struktur dla dwukrzemków metali przejściowych: TiSi_2 , CrSi_2 i MoSi_2 . Wspólnym elementem strukturalnym tych trzech struktur jest dwuwymiarowa gęsto upakowana warstwa o składzie MeSi_2 . W tych warstwach każdy atom metalu przejściowego sąsiaduje z sześcioma atomami krzemu. Struktury TiSi_2 , CrSi_2 i MoSi_2 zbudowane są z różnych ułożeń warstw MeSi_2 . Warstwy są ułożone w taki sposób, że atomy metalu przejściowego jednej warstwy są umieszczone między dwoma atomami krzemu w sąsiedniej warstwie. W ten sposób każdy atom metalu przejściowego sąsiaduje z dziesięcioma atomami krzemu i czterema atomami metali przejściowych a każdy atom krzemu sąsiaduje z pięcioma atomami metali przejściowych i pięcioma atomami krzemu. W przypadku dwukrzemków powstają struktury tetragonalne i heksagonalne.



PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA

Charakteryzują się one użytecznymi właściwościami, takimi jak:

- wysoką temperaturą topnienia,
- wysoką twardością,
- dobrą odpornością chemiczną (przede wszystkim wysoką odpornością na utlenianie),
- dobrymi właściwościami mechanicznymi (nawet do temperatury 1400°C),
- dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym (z możliwością przejścia w stan nadprzewodzący),
- odpornością na wstrząsy cieplne.

ZASTOSOWANIE

ceramika konstrukcyjna i funkcjonalna

MoSi₂ dobrze przewodzi prąd elektryczny, jednocześnie ma znakomitą odporność na utlenianie (utlenianie pasywne, warstwa SiO₂) i wysoki modułu Younga w temperaturze powyżej 1000°C. Dwukrzemek molibdenu jest kruchy w temperaturach niższych. Ponadto, w temperaturze powyżej 1200°C traci odporność na pełzanie. Właściwości te ograniczają zastosowanie MoSi₂ jako materiału *stricte* konstrukcyjnego. Jego główne zastosowanie to elementy grzejne, może pracować w powietrzu do temperatury 1800°C.

WSi₂, TiSi₂, Ni₂Si₂ i CoSi₂ stosowane są w mikroelektronice jako warstwy ze względu na niską oporność, dobrą kompatybilność z krzemem, niską elektrodyfuzję i dobre właściwości adhezyjne. Są integralną częścią obwodów scalonych urządzeń półprzewodnikowych i mikroelektronicznych.

