

Лекція 3. ТУГОПЛАВКІ МАТЕРІАЛИ

Застосування особливо тугоплавких матеріалів є одним з важливих напрямків розвитку сучасної техніки. Перш за все це зумовлено підвищенням робочих температур енергетичних, транспортних та інших установок. Саме рівень освоєння високих температур багато в чому визначає досягнення й перспективи атомної енергетики, космічної та ракетної техніки, металургії, хімії й багатьох інших галузей.

Тугоплавким матеріалам звичайно властиві й високі механічні якості, хімічна стійкість та інші, що зумовлює доцільність їхнього використання і за порівняно низьких температур. Широкі можливості щодо створення таких матеріалів відкриває застосування безкисневих тугоплавких сполук. Останні можна підрозділити на три основні групи:

1. Металоподібні сполуки, які утворюються переважно перехідними металами з такими елементами, як бор, вуглець, кремній та азот. Ці сполуки мають високі температури плавлення і твердість, хімічну стійкість, низькі показники швидкості випаровування та пружності пари, металевий характер провідності, помірні значення роботи виходу електронів, деякі з них - високі температури переходу до надпровідного стану. У перехідних елементів – незавершені внутрішні електронні оболонки (d-елементи з наповненими 3d-, 4d-, 5d-і 6d-і-оболонками; f-елемент и- з незаповненими 4f-облолонками і т. д.)

2. Неметалеві тугоплавкі сполуки, до яких належать карбіди та нітриди бору, кремнію, алюмінію, силіцид бору. Ці сполуки являться неконгруентно при температурах 3273...3773 К, вони є діелектриками або напівпровідниками з широкою забороненою зоною, їхня твердість коливається від низьких показників (для гексагонального нітриду бору) до показників, що перевищують твердість відомих матеріалів.

3. Металеві тугоплавкі сполуки - взаємні сполучення металів, які й мають в основному властивості металів, - інтерметаліди.

Унікальними властивостями безкисневих тугоплавких сполук визначаються широкі галузі їхнього застосування. Вони використовуються у створенні вогнетривких, твердих та зносостійких матеріалів для хімічної, радіо-, електротехнічної промисловості, ядерної і ракетної техніки тощо.

3.1. Карбіди

Основою високотемпературних матеріалів все частіше стають тугоплавкі карбіди перехідних металів, яким притаманні високі температури плавлення, велика твердість, антикорозійні властивості у сполученні з комплексом важливих електрофізичних характеристик. Температура розм'якшення багатьох карбідів вища за 3 273 К, а температура плавлення сягає найвищих значень. З простих карбідів найбільш тугоплавкими є карбід гафнію - 4 160 К і карбід танталу - ТД11 - 4 150 К.

Перші дослідження карбідів проведені близько 100 років тому французьким хіміком і металургом Анрі Муассоном, потім продовжені вченими інших країн. Та найважливіших результатів досягнуто за останні 40...50 років - часу, коли розроблювались нові методи отримання цих сполук, досліджувались їхня кристалічна та електронна структури, глибоко вивчались фізичні, хімічні й теплофізичні властивості. На початок 70-х років чітко намічається новий період, для якого характерні розробка принципово нових інтенсивних методів їх отримання, використання накопиченої інформації для «конструювання» карбідних фаз із заданими властивостями.

Склад, структура і властивості карбідів змінюються в широких межах. Деякі з них вирізняються виключно високою хімічною міцністю, інші легко розкладаються навіть за порівняно низьких температур. В окислювальній атмосфері за високих температур усі карбіди окислюються, однак їхній опір окисненню звичайно вищий, ніж у тугоплавких металів і графіту. Поведінку карбідів слід розглядати у зв'язку з тією атмосферою, в якій вони знаходяться. Здатність зберігати задовільні механічні властивості при високих температурах дозволяє віднести карбіди до високотемпературних матеріалів.

Хоча бінарні карбіди добре вивчені й застосовуються в промисловості та техніці, все ж вони мають обмежені перспективи щодо отримання широкого спектра властивостей. У зв'язку з цим з'являється все більше досліджень, спрямованих на вивчення потрійних і, взагалі, багатоконпонентних карбідів, систем, в яких вони утворюються, на розвиток методів і підходів до розуміння їхніх властивостей.

Відомі методи отримання карбідів можна розподілити таким чином:

1. Синтез із елементів.
2. Відновлювання оксидів вуглецем.
3. Осаджування з газової фази.
4. Електроліз розплавлених середовищ.
5. Хімічне виділення зі сплавів.

Методи електролізу розплавлених солей і хімічного виділення зі сплавів малопродуктивні, потребують проведення додаткового очищення від домішок. Через низьку ефективність не знаходять широкого промислового застосування.

Існуючі промислові методи отримання тугоплавких карбідів зводяться головним чином до синтезу з простих речовин і відновленню оксидів металів вуглецем у печах опору в контрольованому середовищі водню, іншого відновного газу або у вакуумі. Ці методи є малопродуктивними, внаслідок чого вартість отримуваних продуктів порівняно висока.

До числа нових належить метод плазмохімічного синтезу. Сутність його полягає в тому, що в умовах низькотемпературної плазми (5 000... 10 000 K) усі частинки (або значна кількість їх) переходять у збуджений стан, набувають високої кінетичної енергії та реагують один з одним з підвищеною активністю й високими швидкостями. Тому хімічні реакції в плазмі відбуваються практично миттєво (частки секунди), що відкриває

можливості суттєвого підвищення продуктивності процесу. Вибір певних умов взаємодії активних частинок дозволяє порівняно легко регулювати та оптимізувати плазмохімічні процеси.

В результаті здійснення реакцій у газовій фазі та в безелектродних розрядах отримуються продукти високої чистоти.

Внаслідок присутності в плазмі вільних електронів, з широким енергетичним спектром, мають місце процеси електронного обміну між остовами атомів та електронним газом. Це збільшує можливість локалізації валентних електронів у найбільш енергетично стабільних електронних конфігураціях і забезпечує умови для утворення зовсім нових сполук, які неможливо отримати за звичайних умов. Це стосується не тільки карбідів.

Достоїнствами методу плазмохімічної синтезу також є можливість використання важкоперероблюваної мінеральної сировини, простота технологічних схем, пов'язана з одностадійністю процесу, мініатюризація обладнання, можливість створення замкнених технологічних циклів. Останнє є вельми важливим, оскільки при синтезі карбідів дозволяє уникнути виділення в оточуюче середовище великих кількостей монооксиду вуглецю.

При плазмохімічному синтезі карбідів в якості вихідних речовин використовують метали, їхні окисли та галогеніди, вуглецевмісною сировиною в основному є різні вуглеводні, хлоровмісні органічні сполуки та, у деяких випадках, вуглець у вигляді графіту.

Найширше в техніці використовують карбід кремнію, карбідтитану і карбід бору.

Карбід кремнію

Карбід кремнію - це матеріал з широким комплексом корисних якостей: електротехнічних, антикорозійних, міцніших. Завдяки цьому він усе ширше впроваджується в техніку. Висока твердість дозволяє використовувати його як абразив, а жаростійкість та хімічна інертність - в якості вогнетривкого конструкційного й захисного матеріалу в металургії, машинобудуванні, хімічному апаратобудуванні.

На теперішній час показано можливість успішного застосування карбіду кремнію в ракетобудуванні - для виготовлення деталей камер згоряння та сопел ракетних двигунів, що працюють при температурах, перевищуючих 2 800 К, але в слабоокиснювальному середовищі. Використовуються також складні карбонітриди кремнію, відомі під назвою «ніафрекс».

Відомо, що карбід кремнію та нітриди при температурах, вищих за 2 500 К, дисоціюють у твердому стані, тому використовуються в ракетній техніці як аблюючі матеріали, у тому числі й для спускних апаратів.

Існують дві основні кристалічні модифікації карбіду кремнію: кубічна β -модифікація та гексагональна α -модифікація.

Механічні та теплофізичні властивості карбіду кремнію

Лінійний коефіцієнт термічного розширення

$$\alpha \text{ (при 298...1 273 K)} = 5,12 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K};$$

$$\alpha \text{ (при 298...2 273 K)} = 5,94 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K};$$

$$\beta \text{ (при 473 K)} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K};$$

$$\beta \text{ (при 1 073 K)} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}.$$

Коефіцієнт теплопровідності

$$\text{при 290 K} = \sim 42 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)};$$

$$\text{при 1 000 K} = \sim 19,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)};$$

$$\text{при 1 500 K} = \sim 13 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}.$$

Таблиця 3.1. Фізичні та електрофізичні властивості карбіду кремнію

Формула	SiC
Молекулярна маса	40,1.
Температура плавлення	3103 ± 40 K при 3,5 МПа, при атмосферному тискові розкладається;
Колір	чистий P- SiC – жовтий;
	чистий a- SiC - безбарвний;
	a- SiC, легований N, P - зелений;
	a- SiC, легований Al - блакитний, чорний;
Густина	a- SiC, легований B - коричневий, чорний.
	при 293 K - 3214 кг/м ³ ;
	при 1 273 K - 3125 кг/м ³ ;
Параметри кристалічної ґратки	при 2 273 K - 3075 кг/м ³ .
	β-фаза, a ₀ = 4,36 Å; a-фаза, a ₀ = 3,08 Å; c ₀ = 5,05 Å.

Межа міцності при розтяганні

$$\text{при 290 K} = 18 \text{ МПа};$$

$$\text{при 1 000 K} = 220 \text{ МПа};$$

$$\text{при 1 500 K} = 230 \text{ МПа}.$$

Межа міцності при стисненні

$$\text{при 290 K} = 800 \text{ МПа};$$

$$\text{при 1 000 K} = 600 \text{ МПа};$$

$$\text{при 1 500 K} = 400 \text{ МПа};$$

$$\text{при 2 000 K} = 160 \text{ МПа}.$$

Модуль пружності

$$\text{при 290 K} = 386 \text{ ГПа};$$

$$\text{при 100 K} = 373 \text{ ГПа};$$

$$\text{при 1 500 K} = 350 \text{ ГПа}.$$

Раніше вважалося, що β -SiC є низькотемпературною модифікацією, яка при 2 400...2 500 К переходить в α -SiC, однак останні праці показали, що α -SiC може утворюватись поряд з β -SiC при температурі, нижчій за 2 400 К. Водночас β -SiC був отриманий при температурі близько 3 000 К. Ці фактори свідчать, що питання стосовно співвідношення α - і β -SiC ще не вичерпане.

Силіційований графіт

Карбід кремнію в природі не зустрічається, тому необхідність у ньому задовольняється за рахунок промислового отримання. Як було зазначено вище, графіт, будучи високотемпературним матеріалом, має дуже низькі твердість та опір окисненню і горить на повітрі вже при температурі близько 700 К. Одним з методів підвищення зазначених характеристик є силіціювання графіту, яке дозволяє підвищити його ерозійну та корозійну стійкість. Силіціювання - це процес утворення карбиду кремнію на поверхні графітових виробів або в об'ємі.

Графіту властива дуже низька твердість, яка дорівнює 1,0 за Моосом; отриманий в процесі силіціювання карбід кремнію має твердість досить високу - 9,2...9,5.

Отримують карбід кремнію при взаємодії кремнію або окису кремнію з вуглецем при температурах 2 500...2 800 К на повітрі та при температурі 1 720 К - у вакуумі.

Існують два методи силіціювання графіту:

1. Об'ємне силіціювання.
2. Поверхнєве силіціювання.

Силіціювання може бути проведене з рідкої або парової фази кремнію. Крім того, існує метод нанесення вже чистого карбиду кремнію на поверхню графіту.

Вибір методу силіціювання обумовлений призначенням силіційованого графіту, його вихідними властивостями: пористістю, реакційною здатністю, міцністю. Якість силіціювання залежить від його методу та якостей вихідного графіту.

Графіт, що його використовують для об'ємного силіціювання, повинен мати високий ступінь пористості; для поверхневого силіціювання застосовують графіти з більшою густиною.

У графіту, призначеного для об'ємного силіціювання, пори мають бути дрібними відкритими, він не повинен мати крупних пор, оскільки в останніх може залишатися вільний кремній, що призводить до зниження термостійкості. Оптимальна пористість $\sim 50\%$.

Об'ємне силіціювання проводиться в електропечах опору в атмосфері азоту. При цьому утворюються SiC, Si₃N₄, SiN, Si₂N₃. Температура силіціювання 2 370...2 470 К. При силіціюванні використовують графіти марок ПЗ-40, ПЗ-25, ПРоГ-2 400, ПБ і Б.

Поверхнєве силіціювання проводять чотирма різними методами:

1. Суспензію «бакеліт + графітовий пил» наносять на поверхню виробу шляхом занурювання, після чого її полімеризують. Таким чином утворюється активований вуглецевий шар. Далі виріб поміщають у графітовий тигель з підстилкою із кремнію. За температури 2275 К в індукційній печі при залишковому атмосферному тискові 2 мм. рт. ст. відбувається насичення графіту парами кремнію та утворення карбіду кремнію. По завершенні процесу проводять механічну доводку виробу.

2. Виріб занурюють у засипку «Si, SiO₂ і SiC + нафтовий кокс» і нагрівають у печі Таммана при температурі 2020...2270 К, після чого проводять механічну обробку виробу.

3. На поверхню виробу наносять суміш SiC + Si на основі поліметилметакрилату і здійснюють нагрівання до 2 275 К в індукційних печах у середовищі аргону; далі - механічна обробка.

4. Поверхнєве силіціювання в глибокому вакуумі. На поверхню виробу наносять дрібний порошок кремнію у вигляді суспензії на спирті й нагрівають до температури розплавлення кремнію (1 720 К) при залишковому атмосферному тискові 10~4...10~5 мм рт. ст. Розміри виробу при цьому не змінюються. Тривалість витримування за максимальної температури - не більше години, тоді як при інших методах вона складає не менше 8... 12 годин.

З метою отримання щільного шару карбіду кремнію у структурі графіту операція силіціювання проводиться 3...5 разів. Слід зазначити, що це стосується всіх методів.

Скорочення часу витримки і значне зниження температури при вакуумному силіціюванні пояснюється утворенням активних поверхонь і вільних водневих зв'язків за рахунок видалення газу з графіту при нагріванні його в глибокому вакуумі.

Механічну обробку при вакуумному силіціюванні проводити не потрібно, тому що утворення карбіду кремнію відбувається в структурі графіту.

Крім силіціювання іноді застосовують боросиліціювання. Додобування вдаються рідко, бо карбід бору є крихким і менш термостійким.

Силіційований графіт - ерозійно- та корозійностійкий матеріал, він поєднує в собі високу жароміцність та стійкість проти багаторазових теплообмін, тому знаходить застосування в ракетній техніці при створенні сопел, газоструменевих керм тощо.

Вироби з силіційованого графіту мають низьку газопроникність. Виготовлені з нього електронагрівачі при роботі в газових середовищах за температури, не вищій ніж 1 773 К, у кілька десятків разів стійкіші за ті, що зроблені із звичайного графіту. Щоправда, у силіційованого графіту, як і в чистого SiC, є температурне «вікно», в якому експлуатація їх небажана, - це температури від 1 175 К до 1 275 К. Силіційований графіт стійкий стосовно впливу агресивних середовищ, що відкриває можливість широкого використання його в хімічному машинобудуванні - для виготовлення ущільнювальних кілець, підп'ятників, радіальних підшипників тощо. Із

силіційованого графіту виготовляють вогнетривкі вироби, призначені для плавки кольорових металів; захисну арматуру заглибних термодар, використовувану при вимірюванні температури розплавлених чавуну, міді, цинку та інших металів; касети для отримання металево-скляних спаїв у радіотехнічній промисловості. Механічна обробка виробів із силіційованого графіту за необхідністю проводиться алмазним інструментом.

Карбід титану

Карбід титану має хороші механічні властивості при помірно високих температурах (до 1 275 К), завдяки чому він є цінним як матеріал для деталей газових турбін. Він має перспективи і в якості вогнетривкого матеріалу до температури 3 000 К.

Поліпшення таких якостей карбіду титану, як термостійкість і жароміцність, досягається за рахунок використання зв'язного матеріалу, його роль можуть виконувати тугоплавкі метали.

Останнім часом карбід титану знайшов застосування в якості бар'єрного матеріалу між вольфрамовим облицюванням і графітовою обоймою у вкладиші критичного перерізу сопла РДТТ.

Основні фізико-механічні властивості карбіду титану

Колір	сірий з металевим блиском
Густина	4,85 10 ³ кг/м ³
Температура плавлення	3 413 К
Температура кипіння	4 793 К
Кристалічна решітка	кубічна гранецентрована
Твердість за Моосом	8...9
Коефіцієнт термічного розширення	7,4-10 ⁻⁶ град. ⁻¹

Хімічні властивості карбіду титану

- слабо реагує з СО; з СО₂ при температурі, вищій за 1 475 К, реагує з утворенням TiO₂;
- розчинний в азотній кислоті;
- нерозчинний у воді та в соляній кислоті;
- стійкий в атмосфері азоту до 2 775 К;
- окиснюється у кисні за високих температур (> 1 273 К).

Карбід бору

Карбід бору має надзвичайно широкий комплекс хімічних, фізичних і механічних властивостей. Завдяки цьому він широко застосовується у техніці, хоч відносно висока вартість його обмежує використання.

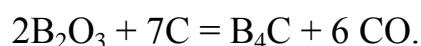
З розвитком атомної енергетики карбід бору почали використовувати в атомних реакторах як матеріал для стержнів, регулюючих перебіг ядерних

реакцій, оскільки в його складі присутні атоми бору ^{10}B , в яких переріз захвату нейтронів дуже великий.

Карбід бору являє собою вдале сполучення двох елементів, яке має більш високу жароміцність і жаротривкість, ніж вихідні матеріали. Висока твердість (третій за цим показником матеріал після алмазу та кубічного нітриду бору) у сполученні з інертністю по відношенню до кислот, лугів і деяких рідких металів дозволили йому зайняти важливе місце серед матеріалів, використовуваних для деталей ракетних двигунів, газових турбін і т. ін.

Карбід бору стійкий проти окиснення на повітрі до $1\ 273\ \text{K}$, але швидко окиснюється за більш високих температур, особливо у середовищі кисню. Йому властива низька пружність дисоціації при високих температурах.

Технічний карбід бору можна отримати кількома методами: прямий синтез із елементів; відновлювання борного ангідриду (B_2O_3) або борної кислоти (H_3BO_3) вуглецем; відновлювання борного ангідриду магнієм у присутності вуглецю; відновлювання галогенидів бору воднем у присутності вуглецю; осаджування з газової фази. Найширшого розповсюдження отримали методи відновлення оксиду бору за реакцією



Вуглецеве відновлювання здійснюють за різних температурних умов у печах різних конструкцій: дугових, графітовотрубчастих печах опору та у вакуумних електропечах. У промисловості карбід бору добувають у трифазових дугових електропечах у періодичний спосіб.

У карбїду бору ромбодрична решітка з параметрами: $a = 0,560\ \text{нм}$, $c = 1,212\ \text{нм}$.

Таблиця 3.2 Фізико-механічні властивості карбїду бору

Твердість за Моосом	9,3
Температура плавлення	$2\ 723\ \text{K}$
Питомий електроопір (при $293\ \text{K}$)	$0,3\dots 0,8\ \text{Ом}\cdot\text{см}$
Коефіцієнт теплопровідності (при $293\dots 698\ \text{K}$)	$29,26\dots 83,6\ \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$
Межа міцності (при $293\ \text{K}$)	$2\ 910\ \text{МПа}$
Межа міцності при вигині (при $293\ \text{K}$)	$309\ \text{МПа}$
Густина	$2,5103\ \text{кг}/\text{м}^3$
Термічна стійкість циклів в інтервалі $1\ 473\dots 298\ \text{K}$	1/2

Наведені властивості карбїду бору свідчать про те, що, незважаючи на високу міцність, він є найменш термостійким матеріалом. Це пояснюється його низькою тепло- та електропровідністю, які, у свою чергу, зумовлюють його незадовільні релаксаційні здатності. У зв'язку з цим карбід бору використовують сумісно з іншими сполуками, наприклад з нітридом бору, нітридом кремнію і карбїдом кремнію.

Деталі з усіх карбідів отримують методами гарячого пресування і гідростатичного пресування з подальшим спіканням; іноді використовують холодне видавлювання з подальшим спіканням.

Карбіди ніобію, гафнію, вольфраму, танталу серед карбідів тугоплавких перехідних металів займають особливе місце, що зумовлюється їхньою будовою, якостями й значенням у техніці. Вищенаведені карбіди, незважаючи на їхню високу температуру плавлення, не знаходять широкого вжитку в якості жароміцних матеріалів через те, що мають низьку термостійкість; до того ж це вельми дефіцитні високовартісні матеріали.

Таблиця 3.3. Деякі фізико-механічні властивості карбідів

Матеріал	Густина, кг/м ³	Температура плавлення, К	Твердість за Моосом
Карбід ніобію (NbC)	7,2 · 10 ³	3773	9...10
Карбід гафнію (HfC)	12,2·10 ³	4173	9
Карбід вольфраму (WC)	17,2·10 ³	3133	9
Карбід танталу (TaC)	14,5 · 10 ³	4153	9

Слід зупинитися на карбідах вольфраму їх існує декілька. Усі вони мають температуру плавлення, нижчу за температуру плавлення металевого вольфраму, яка складає 3 685 К. У вкладишах критичного перерізу сопла твердопаливних двигунів використовується графіт з облицюванням із псевдосплаву W + Си. У процесі роботи двигуна карбіди вольфраму, що утворюються на межі W - графіт, з металевим вольфрамом дають легкоплавкі евтектики, які призводять до прогарів облицювань. Щоб запобігти цьому, між графітом і вольфрамом треба обов'язково створювати тонкий шар (близько 0,5 мм) з карбіду титану або карбіду танталу [31, 49, 50].

3.2. Нітриди

Подальший розвиток багатьох галузей народного господарства тісно пов'язаний з розробкою матеріалів, що мають підвищені експлуатаційні характеристики і спеціальні фізико-хімічні властивості. Серед хімічних сполук, які в ряді випадків дозволяють розв'язати поставлені задачі, важливе місце належить нітридам - сполукам металів або неметалів з азотом.

Нітриди можуть використовуватись для створення матеріалів і виробів, які поряд з високою термічною та хімічною стійкістю мають також електроізоляційні або напівпровідникові властивості, гарну зносостійкість та інші цінні якості.

Перехідні елементи III, IV, V і VI груп періодичної таблиці утворюють нітриди з високою температурою плавлення. Нітриди елементів IV, V і VI груп характеризуються металевим блиском і дуже високою твердістю.

Нітриди елементів VI групи - хрому, молібдену й вольфраму - внаслідок високої пружності парів дисоціації при температурах, перевищуючих 1 775 К, не можна розглядати як вогнетривкі матеріали.

Намагання використовувати тугоплавкі нітриди в якості вогнетривких матеріалів не привели до позитивних результатів через їхню виключно високу крихкість і низьку жаротривкість. Та в якості домішок до інших вогнетривких матеріалів нітриди можуть виявитися досить перспективними. На сьогодні випуск виробів із карбідів з нітридною зв'язкою вже досягнув промислового масштабу.

З числа міцних тугоплавких нітридів заслуговують на увагу нітриди берилію, бору, алюмінію та кремнію.

Отримання нітридів

Використання того чи іншого методу для отримання нітридів залежить від належного ступеня чистоти кінцевого продукту.

У результаті взаємодії азоту чи аміаку із сумішшю вуглецю й оксиду металу отримуються нітриди, забруднені вуглецем і киснем. Нерідко вдаються до прямого синтезу елементів: отримання нітридів стехіометричного складу цим методом потребує тривалого витримування порошкоподібного металу в атмосфері азоту при температурах, перевищуючих 1 275 К. Для проведення синтезу краще застосовувати замість молекулярного азоту аміак, тому що під час дисоціації останнього виділяється азот з більш високою хімічною активністю.

Метод взаємодії азоту або аміаку з галоїдними сполуками металів має місце у виробництві нітридів високого ступеня чистоти. Іноді галоїдна сполука може існувати у вигляді кондиційованої фази, у цьому випадку розділення продуктів реакції і виділення нітриду здійснюється шляхом випаровування галоїдної сполуки або вилуговування, якщо нітрид не розкладається під дією води. Для здійснення цього процесу пари галоїдної сполуки металу в суміші з азотом або аміаком, а також воднем - у випадку застосування важковідновних галоїдних сполук - приводять до зіткнення з розпеченою поверхнею, на якій висаджується нітрид при температурі, звичайно перевищуючій 1 275 К.

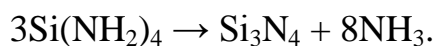
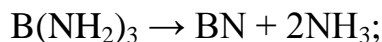
Незважаючи на виключно високу температуру, нітриди легше дисоціюють, ніж оксиди та сульфіді. З цієї причини суттєво обмежується їхнє застосування в умовах глибокого вакууму.

Крім високої леткості, нітриди мають ще один недолік, який полягає в труднощах їхнього отримання. Тому при вишукуванні для атомної промисловості вогнетривких матеріалів, які не містять кисню, головної уваги було надано сульфідам, а не нітридам.

Оскільки температура плавлення нітридів відносно висока, сфера застосування їх як вогнетривких матеріалів в основному обмежується не температурою плавлення, а тією, при якій посилюється процес дисоціації.

Нітриди бору та кремнію

Бор і кремній часто розглядають як неметали, однак нітриди бору і кремнію багато в чому подібні до нітридів інших металів. Нітриди цих елементів утворюються при їхній взаємодії з аміаком або азотом, а також при розкладанні сполук елементів з аміногрупою за реакціями



Останній метод застосовують у промисловості для виробництва нітридів лужних металів.

Нітрид BN можна отримати, пропускаючи через трубу, нагріту до 775... 1 275 К, суміш пароподібних BCl_2 , NH_3 та водню. З метою підвищення повноти перебігу реакції через трубу пропускають потім азот протягом години при температурі 1 275 К. В результаті отримують продукт, який містить 99,4 % BN. У подібний спосіб, використовуючи SiCl_4 , можна здобути Si_3N_4 .

Si_3N_4 знайшов застосування у промисловості в якості зв'язного у вогнетривких матеріалах на основі карбіду кремнію. Використання нітриду кремнію як зв'язного у виробках з карбіду кремнію дає ряд переваг у порівнянні з широко розповсюдженого зв'язкою - окисом алюмінію. Ці переваги полягають у більш високій теплопровідності, а також у тому, що з карбіду кремнію із зв'язним з нітриду кремнію можна виготовити вироби складної конфігурації з більш точними розмірами.

Кристалічна структура нітриду BN аналогічна структурі графіту, тобто вона належить до гексагональної типу B12. Параметри кристалічної решітки BN такі: $a = (2,51 \pm 0,02) \text{ \AA}$, $c = (6,70 \pm 0,04) \text{ \AA}$. Внаслідок близькості за кристалічною структурою BN, так само як і графіт, має масну на дотик поверхню.

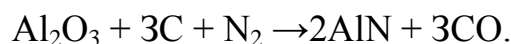
Завдяки дуже високому питомому опоріві при підвищених температурах (1 900 Ом·см при 2 275 К) BN з успіхом використовують для теплової ізоляції в індукційних печах. Його застосовують також для фарбування форм у виробництві електроізоляторів високої напруги, які повинні мати дуже розвинену ($20\ 000 \dots 40\ 000 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) і одночасно гладку поверхню, для покривання вогнетривких ізоляторів у апаратах автоматичного зварювання, для створення підкладок, на яких має проводитись спікання виробів з борних порошків.

Звичайно BN входить до складу наконечників електродів в ігнітронах, його можна використовувати як теплостійке мастило завдяки лускатій (графітовій) структурі.

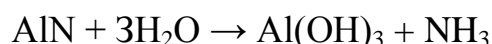
Нітриди берилію та алюмінію

У нітридів берилію та алюмінію дуже схожі хімічні властивості. Обидва можна отримувати шляхом прожарювання чистих металів в атмосфері азоту або аміаку.

Про нітриди алюмінію відомостей значно більше, ніж про нітрид бору. Нітрид алюмінію утворюється при нагріванні на повітрі до температури 1 725... 1 835 К суміші вуглецю й тонко подрібненого окису алюмінію або бокситу:



Під час наступної обробки продукту реакції водою виділяється аміак:



Подібно до нітриду алюмінію, нітрид берилію Be_3N_2 стійкий на повітрі й дуже повільно розкладається у киплячій воді. Обидва нітриди легко окиснюються при температурі 1 275 К.

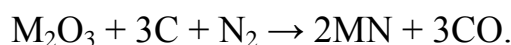
За температури плавлення (2 475 К) Be_3N_2 починає розкладатися, при цьому пружність дисоціації досягає 1 атм. за температури близько 2 673 К. Через розкладання Be_3N_2 його температуру плавлення було виміряно лише в атмосфері азоту.

Плавиться AlN при температурі близько 2 473 К. Пружність дисоціації його досягає 14 мм. рт. ст. при температурі 2 123...2 173 К.

Залежно від температури Be_3N_2 , і AlN можна отримати в аморфній або кристалічній формі. Зважаючи на високу пружність дисоціації, ці нітриди можуть бути використані для транспіраційного охолодження.

Нітриди скандію, ітрію, лантану та рідкісноземельних елементів

Чисті нітриди скандію, лантану, празеодиму, неодиму, самарію, тербію та ербію можна отримати, піддаючи нагріванню суміш вуглецю й окису відповідного металу в атмосфері азоту:



В якості відновника замість вуглецю застосовують алюміній, магній чи їхні сплави. Нітриди металів, що розглядаються, отримують також прямим синтезом елементів і відновленням хлористих сполук металів натрієм в атмосфері азоту.

Нітрид селену має кубічну кристалічну решітку. Помітної леткості нітриду не спостерігається аж до температури плавлення.

Нітрид лантану повільно розкладається у вологому повітрі, виділяючи аміак. Припускається, що інші нітриди рідкісноземельних металів взаємодіють з водою аналогічним чином. Відмінності можуть спостерігатися лише у швидкості реакції: так, нітрид селену більш енергійно взаємодіє з водою, ніж нітрид лантану.

Нітриди скандію, ітрію, лантану й усіх без винятку рідкісноземельних металів мають гранецентровану кубічну кристалічну решітку типу NaCl. Слід очікувати, що зазначені нітриди будуть складовими компонентами високотемпературних надпровідників.

Відомі також нітриди актиноїдів, серед яких найбільш цікавими є нітриди урану й торію.

Нітриди титану, цирконію та гафнію

Нітриди титану й цирконію можна отримати всіма способами, описаними раніше. Нітрид титану в чистому вигляді (98 %) отримують при азотуванні суміші двоокису титану з вуглецем; нітрид цирконію, отриманий у такий самий спосіб, виходить дуже забруднений оксидами (10... 15 %). Нітрид гафнію можна отримати за допомогою цих самих методів.

Значно ускладнюється отримання нітридів ще й через те, що нітриди, карбіди цих металів, а у випадку з титаном і закис, ізоморфні, тобто всі вони мають гранецентровану решітку типу NaCl. Тому вуглець і кисень можуть проникати в кристалічну решітку нітридів та утворювати з ними складні тверді розчини, які не піддаються розділенню. Таким чином, у процесі отримання нітридів максимально високого ступеня чистоти не слід допускати їхнього зіткнення з киснем і вуглецем.

Нітриди титану, цирконію і гафнію характеризуються дуже високою твердістю і під значним тиском плавляться за досить високої температури без випаровування та розкладання. Вони дуже стійкі щодо дії кислот, але розкладаються в розплавлених лугах і киплячих розчинах лугів з виділенням аміаку. Нітриди усіх металів, що ми їх розглядаємо, мають жовто-коричневий колір; після спікання вони набувають золотистого металевого блиску.

Нітриди ванадію, ніобію і танталу займають немовби проміжне положення між високоміцними нітридами металів III і IV груп періодичної таблиці Менделєєва і нітридами хрому, молібдену та вольфраму, які нестійкі за високих температур. Застосування в техніці вони поки що не знайшли.

Фізико-механічні та хімічні властивості нітридів

Теплофізичні властивості. У кристалах неметалевих нітридів перенесення тепла здійснюється переважно фононами, тобто за рахунок коливань кристалічної решітки. Рівень фононової теплопровідності визначається також ангармонійністю коливань решітки, зумовленою різницею атомних мас елементів. Так, нітриди бору, алюмінію, кремнію, атомні маси котрих близькі до атомних мас вуглецю й азоту, мають теплопровідність вищу, ніж у нітридів важких перехідних металів.

З підвищенням концентрації домішок теплопровідність кристалів неметалевих нітридів знижується. Найбільше впливає на рівень теплопровідності та її температурну залежність зміна пористості й фазового

складу, а також розчинні домішки в разі утворення твердих розчинів з широкою зоною гомогенності.

Електрофізичні властивості. Електрична або напівпровідникова природа неметалевих тугоплавких нітридів зумовлює надзвичайно сильний вплив домішок і дефектів кристалічної решітки, а також наявність пористості, зв'язок та інших фазових складових.

Різні за змістом домішок та інших дефектів, зразки без кисневої кераміки здатні на кілька порядків змінити свої електрофізичні властивості, а також характер залежності цих властивостей від температури й частоти електромагнітного поля. Електропровідність і її температурна залежність визначаються природою і концентрацією електричноактивних (донорових або акцепторних) домішок, розчинених у решітці, наявністю інших фазових складових, їхнім вмістом і характером розподілу (мікροструктурою).

Температурна залежність провідності всіх неметалевих тугоплавких сполук має характер, типовий для діелектриків або напівпровідників, тобто спостерігається зростання значень цих характеристик з підвищенням температури в зоні власної провідності. Для різних видів кераміки на основі гексагонального нітриду бору температурна залежність електроопору типова для напівпровідників з більш широкою забороненою зоною. За низьких температур провідність BN має електронний характер, а за високих - іонний. Величина електроопору залежить також від чистоти й пористості матеріалу. Найрізкіше впливає на зменшення опору домішка кисню. Так, підвищення вмісту V_2O_3 в BN до 10 % знижує величину електроопору на 4 порядки.

Для кераміки на основі нітриду бору характерно зберігання високих значень електроопору аж до температур 1 373... 1 473 K.

Нітрид алюмінію, як і нітрид бору, відноситься до діелектричних матеріалів. З підвищенням температури діелектрична проникність AlN збільшується; оскільки кераміка на його основі має підвищену теплопровідність, її можна розглядати як перспективний діелектричний та електроізоляційний матеріал, здатний до експлуатації в умовах підвищених температур і за необхідності інтенсивного тепловідведення через кераміку.

Нітрид кремнію як діелектрик та ізолятор вивчений більш детально порівняно з нітридами бору й алюмінію. Це пояснюється підвищеним зацікавленням стосовно дослідження структури і властивостей окремих фазових складових та матеріалів у системах SiMe - O - N, а також детальними технологічними розробками керамічних спечених, гарячепресованих газофазових матеріалів на основі нітриду кремнію. Для матеріалів цієї групи електрофізичні властивості є провідними при оцінюванні їх щодо застосовності в різних електро- і радіотехнічних пристроях. Нітрид кремнію є діелектриком, в якому за допомогою різних методів порошкової та газофазової технологій можна формувати задані структурні стани за участю діелектричних напівпровідникових або металевих фаз.

Механічні властивості. Нітриди з ковалентним зв'язком є основою для утворення конструкційних та інструментальних безкисневих керамічних матеріалів, для яких механічні властивості є провідними. Для цього класу

матеріалів специфічною особливістю є висока твердість та межа текучості в широких інтервалах температур, суттєво перевищуючих відповідні властивості металевих сплавів. У той же час безкиснева кераміка належить до крихких матеріалів, які не виявляють макроскопічної пластичності при навантажуванні та руйнуванні аж до температур дисоціації сполук, які служать їхньою основою. Для кристалів ковалентних нітридів характерна низька рухомість дислокацій. Усі ці особливості визначають можливості стосовно створення унікального класу конструкційних матеріалів, які вирізняються найбільшою серед відомих матеріалів твердістю, стійкістю до деформування і стабільністю механічних властивостей у широкому інтервалі температур.

Нітрид кремнію і фази високого тиску нітриду бору є високотвердими речовинами. Висока міцність спрямованих sp-зв'язків у ковалентних кристалах визначає і високий модуль пружності.

Наведені дані щодо механічних властивостей безкисневої кераміки за кімнатної температури (табл. 3.4) дозволяють зробити висновок про те, що цей клас матеріалів вирізняється високою твердістю та жорсткістю. Рівень міцності й тріщиностійкості може змінюватись в широких межах залежно від фазового складу й пористості.

Для оцінки застосовності безкисневих керамічних матеріалів в умовах роботи під навантаженням за високих температур необхідно розглянути їхні жаростійкість, повзучість і термостійкість. Вплив температури на міцність для безкисневих керамічних матеріалів виражений значно слабкіше, ніж для металів та оксидної кераміки, оскільки рухливість дислокацій у ковалентних кристалах суттєво не змінюється в широкому інтервалі температур і крихкий характер руйнування зберігається аж до температур їхньої дисоціації. Підвищення температур у певному інтервалі може приводити навіть до деякого зростання міцності за рахунок релаксаційних явищ у міжзернинних та домішкових фазах

Таблиця 3.4. Значення мікротвердості н модуля пружності ковалентних карбідів і нітридів

Сполука	НВ, ГПа	ГПа	Примітка
B4C	49,5	200...400	Гарячепресований
α-SiC	28,9...33	384...486	Монокристалічний
ρ-SiC	25,6...27,6		Монокристалічний
BN ₂		3,12...7,8	Радіаційно спечений
BN ₂		80	Гарячепресований
BN ₃	57,8		Гарячепресований
AlN	12,3		Гарячепресований
α-Si ₃ N ₄	45,3		Монокристалічний
(β-Si ₃ N ₄	34,8...35,8		Монокристалічний
(α + ρ)Si ₃ N ₄ + 1 % MgO	37,0	300...320	Полікристалічний

Примітка. НВ- мікротвердість; E - модуль пружності.

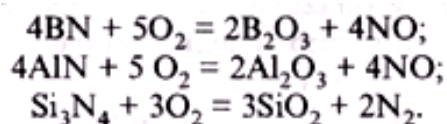
Опір повзучості є структурно-чутливою якістю, залежною від розміру зернини, фазового складу, пористості й інших структурно-технологічних факторів. Найбільшу крипостійкість виявляють чисті однофазові полікристалічні матеріали на основі ковалентних нітридів.

У всіх випадках термічного навантаження матеріали з високою теплопровідністю й малим коефіцієнтом термічного розширення мають високу термостійкість. Найбільша термостійкість властива нітридо-кремнієвій кераміці, що має оптимальне сполучення низького коефіцієнта термічного розширення із задовільною теплопровідністю й міцністю.

Хімічні властивості. Хімічні властивості безкисневої кераміки характеризують її здатність до взаємодії з елементарними речовинами та хімічними сполуками, що перебувають в конденсованому або газоподібному стані, а також визначають корозійну стійкість її по відношенню до рідких і газоподібних середовищ. Особливо важливе дослідження взаємодії з киснем повітря у широкому діапазоні температур, оскільки воно характеризує жаростійкість безкисневої кераміки й можливість її використання в якості вогнетривів у високотемпературних конструкціях.

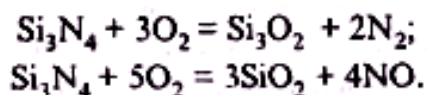
Хімічна стійкість визначається як термодинамічною ймовірністю перебігу реакції взаємодії, так і кінетичними факторами. Кінетика лімітується швидкостями дифузії взаємодіючих атомів крізь утворений шар продуктів реакції.

Неметалеві сполуки, що ми їх тут розглядаємо, реагують з кисневмісними газовими середовищами з утворенням відповідних "оксидів":

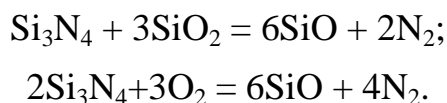


Кінетика процесів утворення твердих оксидних захисних плівок при окисненні неметалевих нітридів звичайно підкорюється параболічному закону, тому що лімітуючою стадією є дифузія елементів, що беруть участь у взаємодії, крізь шар оксиду, який знаходиться у конденсованому стані. Цю стадію прийнято називати «пасивним» окисненням. За певних температур відбувається руйнування захисних плівок, і тоді швидкість окиснення різко зростає, підкоряючись лінійному закону. Дана стадія відповідає режиму «активного» окиснення. Для нітриду бору перехід від «пасивного» до «активного» окиснення відбувається при 1 375...1 475 К, оскільки при цьому починає випаровуватись захисна плівка B_2O_3 . Для нітриду алюмінію при температурі, вищій за 1 673 К, відбувається розтріскування плівки Al_2O_3 , що також приводить до зростання швидкості окиснення.

Для нітриду кремнію перехід від стадії «пасивного» окиснення до «активного» пов'язаний зі зміною парціального тиску кисню. При високих парціальних тисках O_2 окиснення Si_3N_4 відбувається згідно з реакціями



При знижених парціальних тисках утворюється леткий монооксид кремнію:



Окиснення супроводжується втратою маси за рахунок звільнення азоту.

Нітриди бору, алюмінію та кремнію стійкі по відношенню до металів I В і II В підгруп періодичної системи Менделєєва, а також у контакті з оловом і свинцем. Лужні та лужноземельні метали з нітридом кремнію утворюють відповідні силіконітриди або в при сутності кисню - складні оксинітридні тверді розчини. Нітрид бору, взаємодіючи з лужними металами, утворює шаруваті монохімічні сполуки, а нітрид алюмінію розчинює елементи III В підгрупи з утворенням твердих розчинів типу $\text{Al}_x\text{B}_y\text{N}$. Серед неметалевих тугоплавких сполук AlN і Si_3N_4 вирізняються найбільш високою стійкістю по відношенню до розплавлених сталей та деяких оксидних розплавів.

Безкиснева кераміка має велику хімічну стійкість по відношенню до кислот (за виключенням фосфорної та плавикової) і меншу до лугів.

Галузі застосування безкисневої кераміки

Розвиток сучасної техніки і технології визначається технічним рівнем ключових галузей промисловості, таких як енергетика, металургія, металообробка, електротехніка, електроніка, хімічна технологія. Великі досягнення в зазначених галузях техніки стали можливими завдяки використанню нових матеріалів.

Широке застосування нових керамічних матеріалів сприяє впровадженню принципово нових технологічних процесів, суттєвому підвищенню експлуатаційних параметрів машин, агрегатів, пристроїв порівняно з показниками, досягнутими при використанні традиційних матеріалів; економії кошовної й дефіцитної сировини, що входила до складу матеріалів, які використовувались раніше; економії паливних ресурсів за рахунок упровадження нового покоління двигунів та енергетичних агрегатів з підвищенням коефіцієнту корисної дії.

Поєднання високої міцності, зносостійкості, твердості з низькою густиною та стабільністю механічних властивостей у широкому діапазоні температур відкриває перед безкисневою керамікою перспективи щодо її використання в конструкціях, які піддаються інтенсивному впливу стаціонарних та динамічних навантажень за кімнатних та високих температур у сполученні з корозійною та ерозійною дією газових потоків, твердих частинок та інших агресивних середовищ. Запаси вихідної сировини

для виробництва без кисневої кераміки практично необмежені, а вартість керамічних виробів в умовах серійного виробництва невелика. Тому в теперішній час існують підстави для заміни різних зносостійких і жароміцних металевих сплавів, що містять у собі такі гостродефіцитні елементи, як вольфрам, молібден, кобальт, нікель та ін. Використання керамічних конструкційних матеріалів у двигунах замість названих металевих сплавів дозволить не тільки забезпечити суттєву економію коштовної та дефіцитної сировини, але й підвищити такі важливі експлуатаційні характеристики, як питома потужність, к. к. д., робоча температура, а також поліпшити економічні показники за рахунок зниження токсичності продуктів згоряння палива.

Успіхи в галузі безкисневої кераміки на основі SiC, Si₃N₄ і AlN, пов'язані з можливостями виробництва таких складних виробів, як лопатка, роторні та стопорні кільця газових турбін, поршні теплообмінних двигунів внутрішнього згоряння, ротори агрегатів турбонадування, підшипники тощо, дозволяють отримувати матеріал з міцністю при вигині, більшою за 1 000 МПа, за кімнатної температури, що незначно зменшується до температур 1 573... 1 623 К, при низькій густині.

У той же час жароміцні сплави мають верхню температурну межу використання, не вищу за 1 423...1 473 К, при суттєво вищій густині. Для керамічних конструкційних матеріалів характерні високий опір повзучості та розмірна стабільність деталей у робочому інтервалі температур. Слід відзначити, що кераміка відрізняється від металевих матеріалів більш високою крихкістю. Тому при конструюванні керамічних деталей та виборі умов їхньої експлуатації необхідно виключити або довести до мінімуму джерела концентрації напружень у матеріалі й забезпечити умови теплового та механічного навантаження, близькі до стаціонарних.

Для отримання керамічних виробів конструкційного призначення застосовується як технологія ротаційного або активованого спікання порошкових заготовок, так і техніка гарячого або гарячого ізостатичного пресування. Гарячепресовані матеріали мають більш високий рівень механічних властивостей у порівнянні з керамікою, отриманою методами ротаційного або активованого спікання.

Для нітридної кераміки характерні більш висока міцність і термостійкість, а для карбідної - високі показники теплопровідності та модуля пружності. Такі властивості зумовлюють основні шляхи застосування цих двох найбільш перспективних типів конструкційної кераміки. Так, для камер згоряння газотурбінних двигунів внутрішнього згоряння потрібна низька теплопровідність у сполученні з підвищеною термостійкістю. Даним вимогам відповідають матеріали на основі Si₃N₄ та сіалонів. Для різних теплообмінних пристроїв необхідні висока теплопровідність та хімічна стабільність. Елементи силової оптики лазерів потребують високої теплопровідності, низького коефіцієнта теплового розширення, високого модуля пружності.

Серед неорганічних матеріалів карбід і нітрид кремнію є одними з найбільш універсальних. Змінюючи як хімічний, так і фазовий склад безкисневої кераміки, можна в широких межах керувати провідними її властивостями [23, 31, 49].