

# 9. Neoxidová keramika

## 9.0 Úvod

*Neoxidová keramika* zahrnuje karbidy, nitridy, boridy, silicidy atd. Mají široký rozsah aplikací od vysoce tvrdých abrasiv ( $B_4C$ , BN) a řezných nástrojů (WC), přes raketové trysky ( $TiB_2$ ), elektrody pro tavení kovů ( $ZrB_2$ ) až např. k topným článkům ( $MoSi_2$ ). Nejdůležitějšími konstrukčními neoxidovými keramikami jsou *karbid křemíku* SiC, *nitrid křemíku*  $Si_3N_4$  a tak zvané *sialony*, což je nitridová keramika s proměnlivým obsahem oxidů. Neoxidové keramiky musí být připraveny vysokoteplotními procesy v redukční nebo inertní atmosféře, aby se zabránilo oxidaci. Kromě toho, jejich pevnost a převládající kovalentní vazba zabraňuje migraci atomů (difúzi), takže slinování v pevném stavu je pod teplotou rozkladu (cca 2500 °C pro SiC, cca 1900 °C pro  $Si_3N_4$ ) silně omezeno. Proto je pro zhutnění nezbytné slinování s kapalnou fází (LPS) nebo speciální reakční techniky

## 9.1 Nitrid křemíku a sialony

**Struktura a modifikace  $Si_3N_4$  a sialonů.**: Atomové vazby  $Si_3N_4$  jsou z cca 70 % kovalentní (stavební jednotky: tetraedry  $SiN_4$ ).  $Si_3N_4$  má dvě modifikace,  $\alpha$  (nizkoteplotní) a  $\beta$  (vysokoteplotní), obě jsou hexagonální.  $\alpha$ - $Si_3N_4$  je tvrdší. Rovnovážná teplota  $\alpha$ - $\beta$ -přechodu je pravděpodobně při 1400 °C, ale v praxi se často posune k mnohem vyšší teplotě.

V sialonech jsou v krystalové struktuře  $Si_3N_4$  nahrazována  $Al^{3+}$  některá místa  $Si^{4+}$  a  $O^{2-}$  některá místa  $N^{3-}$ . V případě  $\alpha$ -sialonů nahrazuje Al více Si než O nahrazuje N, a proto musí dojít k vykompenzování náboje (např. Mg, Ca, Y, Ce). U  $\beta$ -sialonů je stejný počet atomů N nahrazen stejným počtem atomů O a současně stejný počet atomů Si nahrazuje stejný počet atomů Al  $\rightarrow$  nejsou potřeba přídavné kationy k docílení elektroneutality; obecný chemický vzorec:  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$  (kde  $0 < z < 4.2$ ). Jelikož rozměry jednotkové buňky  $\beta$ -sialonů jsou funkcemi parametru z, a to podle vzorců  $a = 0.7603 + z \cdot 0.0030$  resp.  $c = 0.2907 + z \cdot 0.0026$  (v nm), mohou být rozměry naměřené např. elektronovou nebo RTG difrakcí použity k určení parametru z (tj. chemického složení) daného sialonu. Změnou složení v systému Si-Al-O-N (včetně kationtu kompenzujícího náboj) lze vytvářet sloučeniny  $\alpha$  a  $\beta$  sialonů a cíleně ovlivňovat tvrdost a lomovou houževnatost, vzhledem k tomu, že  $\alpha$  (typicky izometrický) má vyšší tvrdost, zatímco  $\beta$  (vysoký aspect ratio, jehličky) má vyšší pevnost a lomovou houževnatost.

**Výrobní procesy (žárové lisování / HP-SN, reakční slinování / RB-SN):** Převažující kovalentní charakter atomové vazby v  $Si_3N_4$  zabraňuje migraci atomů. Při teplotách, které jsou vyžadovány pro pohyb atomů, již začíná rozklad, a proto je omezeno slinování v pevném stavu.

$Si_3N_4$  (tzv. HP-SN) může být zhutněn žárovým lisováním při 15-30 MPa v grafitové, indukčně vytápěné trubici, v dusíkové atmosféře při teplotě 1550-1800 °C po dobu 1-4 h. Žárové lisování je usnadněno přídavkem 2-3 obj.% oxidů (např.  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ), které tvoří při vysokých teplotách nízkotavitelný silikát nebo Si-O-N kapalinu  $\rightarrow$  zatuhnutím po ochlazení se vytváří sklo, propojující zrna  $Si_3N_4$ , někdy se souběžnou tvorbou  $Si_2N_2O$ . Vyšší obsah kapalné fáze produkuje tělesa s menší pórovitostí, ale zvyšuje se křehkost a omezují se mechanické vlastnosti při vysokých teplotách. Zatímco startovací prášek obsahuje přednostně částice  $\alpha$ - $Si_3N_4$  (izometrické), zrna v žárově lisovaném tělese jsou  $\beta$ - $Si_3N_4$  (protáhlá). Polymorfni přechod probíhá mechanismem rozpouštění a následným vysrážením z roztoku.  $Si_3N_4$  slinovaný bez přídavného tlaku (tzv. S-SN), obsahuje velké množství slinovacích aditiv

(7-15 obj.%) a patří spíše do skupiny sialonů. Izostaticky žárově lisovaný (HIP)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je velmi drahý, jeho výhodou je nepatrný obsah aditiv a možnost vyrábět komplexní tvary.

Při použití reakčního slinování je nejprve vytvářován kompak z prášku Si (např. lisováním, litím nebo injekčním vstřikováním) a následuje reakce s dusíkem (několik dní při 1250–1450 °C). Reakce  $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  je exotermní, musí být pečlivě řízena (při vysoké rychlosti může docházet k tavení Si) → téměř čistý  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ale není docílena kompletní přeměna Si na  $\text{Si}_3\text{N}_4$  → mikrostruktura obsahuje izolované částice Si v matici protáhlých jehličkovitých  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a izometričtějších  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  a zbytkovou pórovitost. Reakce Si na  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je doprovázena zvětšením objemu o 22 %, původní póry v práškovém kompaktu jsou částečně zaplněny fází nitridu → smrštění v průběhu nitridace je velmi malé („net-shape process“ → výrobky s rozměry odpovídajícími požadovaným tolerancím). Pro dosažení vyšších hustot může být použito dodatečné slinování při teplotě 1600-1800 °C (s MgO nebo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), ale aditiva zhoršují vysokoteplotní vlastnosti. Alternativně může být použito žárově izostatické lisování.

Tlak par  $\beta$ -sialon u (pevný roztok) je nižší než čistého  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  („rozpouštědlo“) → více kapalná fáze při nižší teplotě. Navíc, Al snižuje eutektickou teplotu. Možnost řízení obsahu kapalná fáze umožňuje slinování beztlakým reakčním slinováním → nižší teplota → snižuje růst velikosti zrn → malá velikost zrn, vysoká pevnost. Sialony jsou stabilnější než  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (nižší tlak par snižuje těkavost a rozklad).

Na rozdíl od  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se u sialonů vytváří kapalná fáze obohacená o  $\text{SiO}_2$  při 1800 °C (viz. fázový diagram  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ ) bez přídavku aditiv → probíhá slinování s kapalnou fází → cíl: tvorba  $\beta$ -sialonu z práškové směsi a zhutnění vysokoteplotní kapalinou; dodatečné reakce mohou eliminovat tuto kapalinu, takže v poslední fázi vzniká čistě krystalický materiál (→ slinování s přechodně kapalnou fází). Vlivem vysoké viskozity kapalná fáze sialonů probíhají reakce a slinování pomalu → přídavek dalších oxidů k tvorbě méně viskóznější a reaktivnější kapaliny →  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (tvoří kapalinu při 1325 °C) → podporuje tvorbu  $\alpha$ -sialonů a zanechává zbytky skel, omezení vysokoteplotních vlastností. Avšak, skelná fáze na hranicích zrn (10-15 obj.% u reakčně slinovaných sialonů) může následně vykristalizovat např. v YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), což opět zvyšuje vysokoteplotní vlastnosti. Sialony mohou být připraveny reakčním slinováním (1750-1850 °C) nebo žárovým lisováním (1500-1850 °C a 15-20 MPa) z  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Žárové lisování probíhá stejným mechanismem jako u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (rozpouštění – vysrážení), takže se  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  přeměňuje na protáhlá  $\beta$ -sialonová zrna.

**Mikrostruktura, vlastnosti a chování:** Protáhlá  $\beta$  zrna, vytvořená v průběhu žárového lisování („in-situ toughened  $\text{Si}_3\text{N}_4$ “) zajišťují odklon trhlin, přemostění, vytažení vlákna, a větvení trhliny, a tím je docíleno zvýšení odolnosti proti růstu trhlin (lomové houževnatosti) materiálu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  keramika je známa svým chováním (R-křivkou), tzn. zvýšením odolnosti proti růstu trhlin se zvětšením velikosti trhliny). Ideální HP-SN má mít malá zrna (pro vysoké pevnosti) s vysokým poměrem os  $\beta$  zrn se slabými vazbami (pro snadnější odklon trhliny). Skelná fáze na hranicích zrn má kritický vliv na vysokoteplotní vlastnosti a většinou začíná měknout okolo 1000 °C. Snahou je zvýšit bod měknutí nebo podnitit krystalizaci žárovzdornějších fází jako např.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (1775 °C). U sialonů má podobnou funkci YAG (yttrium aluminium garnet, 2110 °C). Mg-Si-O-N skla jsou obecně méně viskózní a mají nižší teplotu měknutí než Y-Si-O-N skla. Výrobky připravené žárovým lisováním mají < 2 % pórovitosti, a proto vysokou pevnost při pokojové teplotě (400-1000 MPa), avšak pouze do 1000 °C.

U RB-SN, skládajícího se převážně z čistého  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (se zbytky Si a pórovitosti) bez slinovacích aditiv, jsou pevnost a odolnost v creepu udrženy při vysokých teplotách, rovněž

chemická odolnost je vysoká (způsobená nepřítomností skelné fáze na hranicích zrn). Všechny formy RB-SN obsahují jak  $\alpha$  (60-90 hm.%), tak  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, přičemž  $\alpha$  se tvoří nitridací pod teplotou měknutí Si (1410 °C),  $\beta$  nad touto teplotou.

*Typické vlastnosti* Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: hustota 3.2 g/cm<sup>3</sup>, tvrdost 14-18 GPa, lomová houževnatost 2-8 MPa·m<sup>1/2</sup>, Youngův modul 320 GPa, pevnost v ohybu 400-1000 MPa, koeficient teplotní roztažnosti 2-3·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, tepelná vodivost řádově 50 W/mK; kombinace nízké teplotní roztažnosti a vysoké tepelné vodivosti → vynikající odolnost proti teplotním rázům.

$\beta$ -sialony mají podobné fyzikální vlastnosti jako Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ale některé chemické charakteristiky se blíží korundu (zvýšená chemická stabilita). *Typické vlastnosti* sialonů jsou: hustota 3.25 g/cm<sup>3</sup>, tvrdost 15-24 GPa, lomová houževnatost 4-8 MPa·m<sup>1/2</sup>, pevnost v ohybu až do 1000 MPa, koeficient teplotní roztažnosti 3·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, tepelná vodivost 10-50 W/mK. Pevnost sialonů obsahujících skelnou fázi je vysoká při pokojové teplotě, ale klesá vlivem jejího měknutí nad teplotou 1000 °C. YAG-propojené sialony mají vynikající oxidační odolnost do 1300 °C a dobrou odolnost v creepu a pevnost až do 1400 °C.  $\beta$ -sialon je pevný a houževnatý do 1350 °C, zatímco  $\alpha$ -sialon má dobrou tvrdost ale poněkud horší pevnost, houževnatost a odolnost proti oxidaci. S klesající hodnotou parametru  $z$  se mechanické parametry  $\beta$ -sialonů přibližují  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ale tvrdost, lomová houževnatost a elastické moduly se s poklesem  $z$  zhoršují. Sialony s oběma fázemi ( $\alpha$ -fáze (typicky izometrické krystaly) a  $\beta$ -fáze (typicky protáhlé) mohou být považovány za kompozity a poměrem  $\alpha/\beta$  mohou být ovlivňovány vlastnosti. Se zvyšujícím se obsahem  $\alpha$  narůstá tvrdost, zatímco lomová houževnatost klesá.

**Aplikace:** Vzhledem k vysoké tvrdosti a odolnosti proti otěru je Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> používán jako abrazivo, na mlecí tělesa, řezné a brusné kotouče, na výstupy a ústí, vzhledem k vysokoteplotní a chemické odolnosti na hořáky, svářecí trysky, tepelné výměníky a pálící pomůcky. Spojení nízké hustoty a elektrických vlastností dává aplikace např. v automobilovém průmyslu: části motorů (ventily, plynové turbíny, nosiče katalyzátorů, zapalovací svíčky). Konečně, vzhledem k dobré odolnosti proti teplotním rázům je používán na kelímky, kryty termočlánků atd. Sialony mají ve srovnání s Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vyšší houževnatost, chemickou stabilitu a slinovatelnost. Aplikace nalézají hlavně tam, kde je požadována vysoká otěruvzdornost.

## 9.2 Karbid křemíku

SiC je nejrozšířenější typ neoxidové keramiky. Poprvé byl syntetizován Achesonem v roce 1894 tavením směsi jílu a uhlíku při teplotě > 1600 °C v elektrickém oblouku ("carborundum", tento název ještě dnes používán na abraziva a žárovzdorná zrna SiC). Většina SiC ( $\alpha$ -SiC) je stále připravována upraveným Achesonovým procesem (karbotermická redukce křemene). Pouze pro destičkový ( $\beta$ -SiC) nebo whiskery jsou používány další procesy, např. pyrolýza rýžových slupek, zvláknění z organosilikonových prekurzorů (např. "Nicalon" nebo "Tyranno" vlákna), syntézou plynných složek metodou CVD a tzv. "vapor-liquid-solid" (VLS) procesem, používajícím kapalně katalyzátory.

**Struktura (modifikace a polytypy):** Vzhledem k malému rozdílu elektronegativity mezi C a Si → převládající kovalentní vazba (88 %) → silné, orientované vazby, vzhledem k tomu se SiC rozkládá při vysokých teplotách a je velmi tvrdý. SiC se vyskytuje ve dvou krystalografických modifikacích: kubická  $\beta$ -SiC (nízkoteplotní) a  $\alpha$ -SiC (vysokoteplotní). Vysokoteplotní forma se vyznačuje speciálním typem polymorfie, tzv. polytypismu (např. kubická a hexagonální seskupení SiC). Obvykle se  $\alpha$ -SiC získává karbotermickou redukcí

křemene (Achesonův proces), zatímco  $\beta$ -SiC forma se tvoří přímou reakcí Si a C („self-sustaining reaction“), reakcemi v plynné fázi a za použití plazmatu nebo laseru. SiC prášky mají vždy na povrchu oxidační vrstvu (povrchová vrstva  $\text{SiO}_2$ )  $\rightarrow$  řízení velikosti částic je důležité (ultrajemné prášky mají vysoký obsah oxidačních nečistot, podobně jako u  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Grafitický uhlík a nečistoty z Si  $\rightarrow$  ovlivňují procesy a vysokoteplotní chování. Dostatečné množství C (ale ne příliš velké) musí být přítomno, aby proběhla reakce  $\rightarrow$  odstranění oxidů a dobrá slinovatelnost.

**Způsoby přípravy (reakční slinování / RB-SiC, beztlaké slinování / S-SiC):** Reakčně slinovaný SiC (RB-SiC) je vytvářen spojením SiC a C prášků v další SiC, který vzniká in situ chemickou reakcí mezi kapalným nebo plynným Si a C (např. saze a polymerní pojivo). Kompakt z práškového  $\alpha$ -SiC může být vytvářen např. plastickým vytvářením (extruze nebo injekční vstříkávání), zahřátím dojde k odstranění pojiva a k pyrolýze polymeru. Výsledný porézní kompakt je infiltrován Si v RF (radiofrekvenčních) pecích při teplotě  $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$  ve vakuu nebo inertní atmosféře. Kapalným Si vniká do porézního tělesa vlivem kapilárního sání. Řízeným procesem může vzniknout relativně čistý, ale porézní SiC nebo hutná mikrostruktura s 10-40 obj.% volného Si v SiC matici. V druhém případě mohou slabé SiC-Si vazby ovlivnit mechanickou pevnost, která je při pokojové teplotě 350-550 MPa a projevit se jejím snížením při 1400  $^\circ\text{C}$  (bod měknutí Si).

Do roku 1970 se předpokládalo, že vzhledem k silné kovalentní vazbě ( $\rightarrow$  vysoká aktivační energie pro difúzi) nelze SiC slinout bez přídavného tlaku (žárově slinovaný SiC / HP-SiC byl vyráběn způsobem slinování s kapalnou fází při 30-40 MPa a 1900-2000  $^\circ\text{C}$  s přídavkem MgO nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dnes 0.5-3 % of B, C, Al, AlN,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , WC, BN nebo  $\text{B}_4\text{C}$ ). Avšak, S. Procházka dokázal v roce 1973, že submikronový SiC prášek ( $\beta$ -SiC připraven z plynné fáze) může slinout v inertní atmosféře nebo ve vakuu při teplotách 1950–2100  $^\circ\text{C}$  s malým přídavkem B a C bez přídavného tlaku. Později byl stejným způsobem slinut i Achesonův  $\alpha$ -SiC prášek. To znamená podstatně levnější způsob přípravy SiC, vykazujícího vysoké pevnosti při vysokých teplotách (nepřítomnost slabých vazeb na hranicích zrn). Tato keramika má vynikající korozní odolnost jak proti kyselinám, tak zásadám a neobsahuje žádný volný uhlík nebo grafit. B a C se podílejí na slinování v pevném stavu, B urychluje hraniční a objemovou difúzi, C odstraňuje vrstvy  $\text{SiO}_2$  z povrchu SiC

$\alpha$ -SiC prášky dopované Al nebo B  $\rightarrow$  nadměrný růst zrn  $\rightarrow$  nízká pevnost (velká anizometrická zrna působí jako vady), avšak současné užití těchto aditiv (Al a B) vede k homogenní, jemnozrnné mikrostruktuře. Při použití  $\beta$ -SiC jako výchozího prášku je zhrubnutí (a nadměrný růst zrn) spojeno s přechodem  $\beta$ - na  $\alpha$ -SiC (malá zrnba jsou většinou  $\beta$ , velká  $\alpha$ ). Nadměrnému růstu zrn a transformaci může být zabráněno vystavením teplotě (1650-1850  $^\circ\text{C}$ , 1 h). S-SiC nemá sklon ke korozi (náchylný je pouze RB-SiC vzhledem k přítomnosti Si jako sekundární fáze).

**Mikrostruktura, vlastnosti a chování:** žádoucí je jemnozrnná mikrostruktura s izometrickými zrny  $\rightarrow$  nejlepší mechanické vlastnosti. *Typické vlastnosti* SiC: hustota 3.2  $\text{g/cm}^3$ , tvrdost 21-25 GPa, lomová houževnatost 3-6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , Youngův modul 420 GPa, pevnost v ohybu 450-650 MPa, koeficient teplotní roztažnosti  $4\text{-}5\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ , koeficient tepelné vodivosti řádově 50 W/mK. Odolnost proti creepu SiC je vyšší než u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (v posloupnosti S-SiC  $>$  RB-SiC  $>$  RB-SN  $>$  sialony  $>$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ -HP-SN  $>$  MgO-HP-SN), způsobeno rozdílným mechanismem creepu. SiC má obecně lepší oxidační odolnost než  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\rightarrow$  nižší pokles pevnosti). Mezi běžnou keramikou je SiC nejlepší absorbér mikrovlnné energie, a proto může být aplikován mikrovlnný ohřev a mikrovlnné slinování u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC kompozitů.

**Aplikace:** Vysoká tvrdost → rozsáhlé použití (méně čistého) SiC na abraziva a řezné a brusné kotouče. SiC je také používán jako žáromateriál (vysoká tepelná vodivost, vysoká teplota rozkladu, chemicky inertní, málo smáčitelný kovy a struskami), topné elementy (vhodné elektrické vlastnosti) a vysokoteplotní polovodič (pouze ultračistý, dopovaný SiC), stejně dobře jako konstrukční materiál na kontaktu s korodujícími kapalinami jako je např. koncentrovaná HF a NaOH (vzhledem k vynikající korozní odolnosti) a součástí motorů (vzhledem k vynikající otěruvzdornosti, jeho nízký koeficient tření snižuje otěr na kontaktu se sebou samým nebo jinými materiály).

*Table 1. Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých karbidů a nitridů.*

Karbid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Nitrid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
HfC	3887 – 3890	12.2	HfN	3310	14.0
TaC	3875 – 3880	14.5	TaN	3100	14.1
ZrC	3530	6.7	ZrN	2980	7.3
TiC	3250	4.7	TiN	2950	4.0
ThC	2625	10.7	ThN	2630	11.5
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2800	3.0	AlN	2400	3.1
B <sub>4</sub> C	2450 – 2720 (v redukční atmosféře)	2.5	BN	3000 (v redukční atmosféře)	2.25 (hex.) 3.45 (kub.)
MoC	2692	8.4	VN	2030	6.0
WC	2630 – 2870	15.6			
SiC	2300 – 2700 (rozklad v otevřeném nebo uzavřeném systému)	3.2 (nízkoteplotní β-fáze kubická → při 2100 °C → vysokoteplotní α-fáze)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900 (rozklad v redukční atmosféře)	3.2 (nízkoteplotní α-fáze hex. → při 1400–1550 °C → vysokoteplotní β-fáze hex.)

*Table 2. Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých Boridů a silicidů.*

Borid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Silicid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
HfB <sub>2</sub>	3250		HfSi	2100	
ZrB <sub>2</sub>	3200	6.1	ZrSi <sub>2</sub>	2100	4.9
TaB <sub>2</sub>	3050	11.2	TaSi <sub>2</sub>	2100	
TiB <sub>2</sub>	2950	4.5	MoSi <sub>2</sub>	2047	6.3