



## Perfection of Ceramic Crystallites Prepared through the Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS)

# DOKONALOST KRYSTALITŮ KERAMIKY PŘIPRAVENÉ VYSOKOTEPLTNÍ SAMOŠÍŘÍCÍ SE SYNTÉZOU (VSS)

Lubomír Sodomka

ADHESIV Liberec, lubomir.sodomka@volny.cz

### Keywords:

ceramics, crystallite perfection, phase analysis

### Abstract

The degree of crystallite perfection has been determined from diffraction lines. The powder probes has been prepared using the self-propagating high temperature synthesis

For the phase analysis of X-ray powder diffraction technique has been used. The degree of crystallite perfection has been determined after the gauging has been made. Four degree perfection scale has been proposed.

### Abstrakt

V článku je pojednáno o dokonalosti krystalitů keramiky připraveného vysokoteplotní samošířící se syntézou (VSS). Z difrakčních čar byla provedena identifikace keramiky a určen stupeň dokonalosti krystalitů. Čtyřstupňová klasifikace stupně dokonalosti byly navržena a podle ní provedena klasifikace dokonalosti krystalitů.

### Úvod

V poslední době byla objevena velmi přitažlivá metoda přípravy vysokoteplotní keramiky nazývaná vysokoteplotní samošířící se syntéza [1 - 5]. Jde o metodu jednoduchou a energeticky nenáročnou a vysoce produktivní. Nejednodušší je příprava prášku vysokoteplotní keramiky touto technologií přímo podle zadané zrnitosti. Tak je vyloučena úprava zrnitosti drcením a mletím. Tato technologie se uplatňuje s výhodou na přípravu vysokoteplotní keramiky a dokonce i pro supravodivou keramiku. Dokonalost připraveného keramického prášku je výhodné hodnotit rentgenovou difraktografií, jak je ukázáno v této práci. K hodnocení byly navrženy čtyři stupně dokonalosti k hodnocení práškové keramiky.

### Metoda VSS

VSS (SHS) patří do spalovacích technik. Při VSS jde o spalování obecné chemické povahy resultující ve vytvoření hodnotného produktu kondenzovaných látek, majících praktické použití. VSS (SHS) medium může být ve všech skupenstvích (fázích) pevném, kapalném i plynném nebo smíšeném. Výsledkem po ochlazení je však pevná látka vhodná pro další zpracování a využití. Je tedy VSS technologickou operací, umožňující přípravu látek zadaných vlastností a objektů zadaných tvarů. VSS byla objevena I. P. Borovinskou, V. M. Shiroem a A. G. Merzhanovem v roce 1967 [1- 3]. Objev byl učiněn při

studiu spalování ve válci vytvořeném ze směsi boru a titanu za experimentálního uspořádání uvedeném na obr. 1. Směs boru a titanu byla slisována do tvaru válce a "zapálena" na vrchním konci ignitorem (např. žhaveným wolframovým drátem, laserovým výbojem apod., obr.1). Tak se vytvoří vysokoteplotní zóna syntézy, která postupuje od vrchu ke spodku a po ochlazení vytváří výsledný produkt. Rychlost vytváření produktu se pohybuje od (1 mm do 200 mm/s), při teplotách spalování od 800 C do 3500 C.

SHS využívá chemické energie uvolněné při exotermní reakci, která se spotřebuje na další vyhřátí sousední zóny syntézy a k jejímu dalšímu postupu (viz obr. 1). Reaktivními materiály jsou směsi kovů s kovy, kovů s nekovy a nekovů s nekovy.

První využití VSS bylo při přípravě práškových materiálů vysokoteplotní keramiky jako jsou karbidy, nitridy, diboridy hliníku, titanu a dalších kovů i nekovů.

Použití takovéto vysokoteplotní keramiky je rozsáhlé. Užívá se jí jako vynikajících abraziv, ale také dalším zpracováním jako je slinování k vytváření konstrukčních prvků a k vytváření tvrdých materiálů s podstatným snížením opotřebení.

VSS je mnohadisciplinární a interdisciplinární technologie přípravy keramiky založené na teorii spalování, chemických reakcích, materiálových vědách a technologiích a na strukturální makrokinetice. Počátek VSS je ve spalování, které přešlo v materiálové vědy.

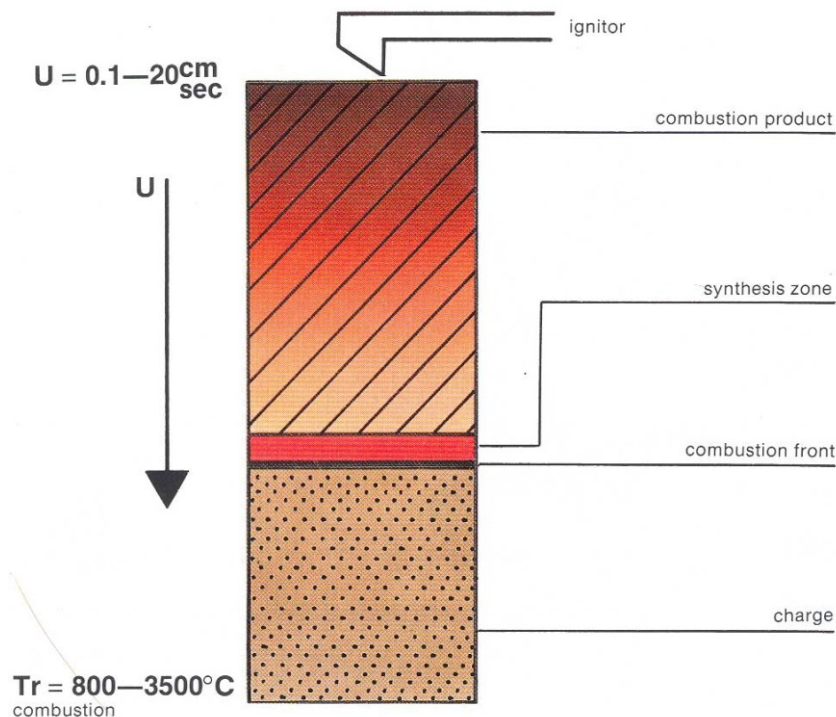
### Keramika připravená VSS

V příštím článku uvedeme některé údaje materiálů připravených VSS, které jsou komerčně dostupné v libovolném množství a tvarech produktů.

### Karbidy

Karbidy se nejčastěji využívají k abrazi neželezných součástí v dieselových motorech, v automobilovém průmyslu, při stavbě lodí a v dalších průmyslech. Jejich vysoký stupeň tvrdosti umožňuje nahradit diamantové abrazivní pasty a prášky. Při úpravě povrchů zvyšuje produktivitu 1,5 až 2krát.

Nejznámější a nejrozšířenější z karbidů je karbid křemíku ( $SiC$ ), který krystaluje ve dvou základních modifikacích krychlového sfaleritu a hexagonálního wurtzitu a v celé řadě polytypů. Metodou SHS byly připraveny různé produkty  $SiC$  s různým obsahem zbytkového grafitu. SHS metodou byly připraveny vzorky s 95 %  $SiC$  a 1% volného uhlíku jako grafitu a dalšími nečistotami (N, O, Fe).



Obr. 1. Princip VSS.

**Karbid titanu (TiC).** V VSS produktu je až 99 % TiC. Nečistoty tvoří volný uhlík, kyslík, hořčík, železo a hliník. Produkt je polydisperzní s rozměry zrn 1 až 200 mikrometrů. **Karbid boru B4C:** Jeho struktura se blíží její ideální podobě.

**Podvojně karbidy:** Titanu a chromu (TiC-CrC). Struktura připravená metodou SHS se blíží ideální struktuře.

### Boridy

Boridy se užívají v práškové metalurgii, ze kterých se tvoří antikorozivní části zvláště povrchy jako ochranné povlaky.

Z boridů připravených SHS je třeba zmínit polydisperzní diborid titanu. Jeho rentgenový difrakční diagram je na obr. 28.11. Z něho s z diagramů pod difraktogramy je vidět, že SHS vytvářelo směs  $TiB_2$  a  $TiO_2$ .

### Silicidy

Silicidy jsou sloučeniny křemíku s kovem, které mají silný antioxidační účinek. Jsou užívány jako topné prvky na vysoké teploty a jako ochranné povlaky povrchů.

Ze silicidů připravených VSS lze uvést disilicid molybdenu a tantalu.

### Nitridy

Jsou sloučeniny dusíku s kovy i nekovy. Všechny vykazují jedinečné vlastnosti jako jsou vysoká tvrdost, nízké opotřebení, odolnost proti korozi a vysokým teplotám a různé elektrofyzikální vlastnosti jako dielektrické a vodivé vlastnosti.

Skupinu nitridu s podobnými vlastnostmi tvoří nitrid titanu, hafnia a tantalu. Nitrid titanu se užívá k produkci tvrdokovů a slitin, cermetů a elektricky vodivých povlaků

nerozpustných ani při elektrolýze solí, dále se jich užívá jako ozdobných zlatových povlaků.

Dalšími významnými nitridy jsou nitrid hliníku, křemíku a nitrid boru, které se snadno připravují metodou VSS.

### Hydridy

Metodou VSS je možné také připravit sloučeniny typů hydridů kovů jako jsou  $TiH_2$ ,  $CdH_2$  a mnoho dalších, které najdeme např. v [4].

Hydridy slouží jako tuhé akumulátory vodíku a jako katalyzátory organických syntéz v kombinacích s přijímači v radioelektronice.

Hydridy titanu a tantalu se užívají k získávání čistého vodíku jako pájícího prostředku mezi kovy a keramikou.

### Chalkogenidy

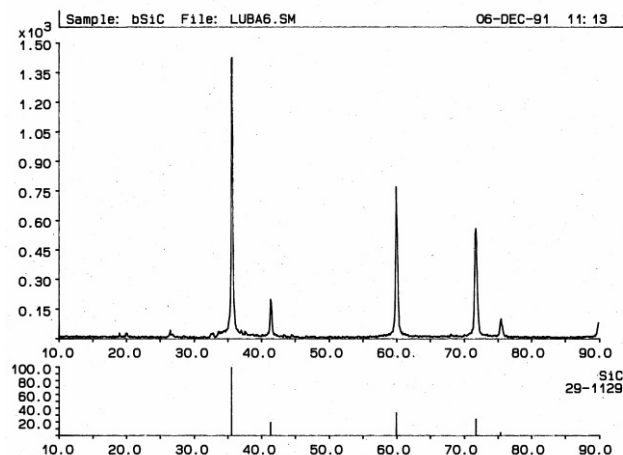
Sloučeniny síry, selénu a teluru s kovy jsou široce užívány v mikroelektronice, metalurgii a optice.

SHS Byly připraveny disulfid wolframu, čistý a s přísadkou niobu, diselenid molybdenu, disulfid molybdenu a další.

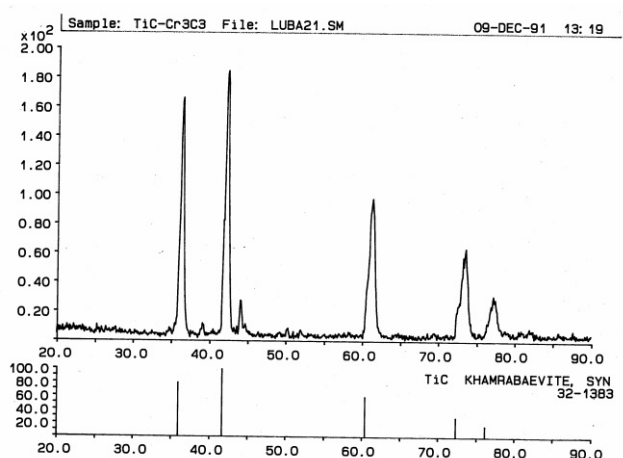
### Intermetalidy

Intermetalické sloučeniny kovů, mající vysokou elektrickou vodivost, magnetické a polovodivé vlastnosti, vykazující i tvarovou paměť, čehož se využívá zvláště v medicíně.

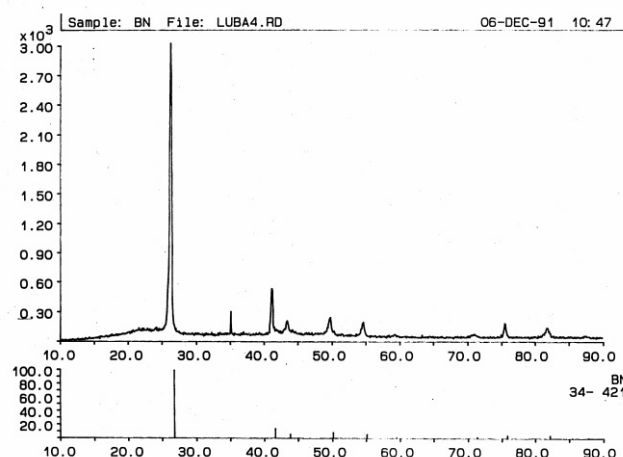
Jako příklady intermetalidů připravených SHS lze uvést aluminid niklu (NiAl), aluminid titanu (TiAl) a další.



Obr. 2. Difraktogram karbidu křemíku bSiC.



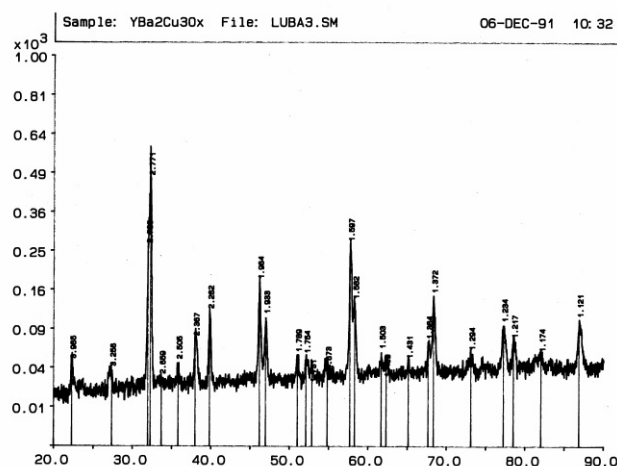
Obr.32. Difraktogram karbidu titanu TiC.



Obr. 4. Difraktogram nitridu boru, BN.

### Oxidy

VSS oxidy mají vysokou tepelnou vodivost a výhodné polovodivé, magnetické a supravodivé vlastnosti. Užívají se jako výhřevná vysokoteplotní tělesa nad 2200 °C, jako

Obr. 5. Difraktogram oxidové supravodivé keramiky,  $YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$ .

ochranné povlaky a jako materiály v elektronice, v radio- a elektroinženýrství.

Jako významní představitelé jsou uvedeny korund ( $Al_2O_3$ ) a chromem dopovaný rubín, využívaný ve šperkařství a k výrobě laserových tyčí, niobát lithia, jako piezoelektrický materiál a vysokoteplotní supravodivá keramika ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $x = 6, 8-7$ ).

### Komplexní sloučeniny

Mezi komplexní sloučeniny připravované VSS je možné zařadit karbonitrid titanu. Látka se přidává jako zpevňující přísada do tvrdokovových slitin ke zvýšení pevnosti a tvrdosti materiálů pro obrábění a vrtání na obráběcí nástroje.

### Empirický stupeň dokonalosti

Výše uvedené materiály byly strukturně identifikovány rentgenovou diffrakcí z polohy difrakčních linií a dokonalost jejich krystalové struktury z vybraných nízkoindexových difrakčních čar. Identifikace látek byla určena porovnáním z Hanawaltových difrakčních záznamů a stupeň dokonalosti krystalitů  $S_K$  z definice na zvolené difrakční čáře. Stupeň dokonalosti  $S_K$  je definovaný poměrem výšky difrakčního maxima  $H_m$  k jeho pološířce  $L_{1/2}$ , tj. šířky difrakční linie v poloviční výšce, takže  $S_K = H_m / L_{1/2}$  v relativních jednotkách.

Pro praktické hodnocení dokonalosti určíme stupnici dokonalosti. První stupeň bude pro hodnotu  $S_K$  v intervalu  $\langle 0;5 \rangle$ , druhý stupeň v intervalu  $\langle 5;10 \rangle$ , třetí stupeň  $\langle 10;20 \rangle$  a čtvrtý stupeň nad  $\langle 20;100 \rangle$ . Je možné vytvořit stupnici dokonalosti i víceúrovňovou, nebo jde o empirické stanovení stupnice. Stupnici dokonalosti je možné oceňovat ještě fyzikálně za využití elektronového mikroskopu s vysokou rozlišovací schopností nebo skanovacího tunelového mikroskopu.

### Dokonalost keramiky difrakční technikou

K hodnocení dokonalosti keramiky připravené VSS byly vybrány vzorky uvedené v Tab. 1.

Na práškových vzorcích byla provedena rentgenová difrakce na difraktometru Siemens s měděnou anodou pracující na vlnové délce 0.154 nm. Příklady difrakčních záznamů karbidu křemíku sfaleritické fáze, karbidu titaničitého, nitridu boritého a oxidu supravodivé keramiky jsou uvedeny v tomto pořadí na obr.1, 2, 3, 4. Z difrakčních křivek byly stupně dokonalosti uvedené v Tab.1 a ty zařazeny do empirické třídy dokonalosti (sloupec čtvrtý), která je pro všechny typy keramiky 4. Ze sloupce tři pak vidíme ještě velké rozdíly ve stupni dokonalosti, z nichž největší má nitrid boru a karbid křemíku. Stupněm dokonalosti jsou určeny i brusné a abrazivní schopnosti vysokoteplotní keramiky.

### Zhodnocení a závěr

Uvedená rentgenová difraktografická analýza prokázala, že nová technologie VSS přípravy vysokoteplotní intenzity poskytuje vysokoteplotní keramiky s vysokým stupněm dokonalosti, což ovlivňuje její mechanické, brusné a leštící vlastnosti.

*Autor je povinován díky za provedení difrakčních záznamů Dr. B. Knobovi z VÚANChU Ústí nad Labem.*

### Literatura

1. Merzhanov, A. G., et al. : Synthesis of refractory Inorganic Compounds. Certif. 255221 SSSR 1967.
2. Merzhanov, A. G., Borovinskaja, I.P.: Self-propagating High-temperature Synthesis of Inorganic Compounds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204** (1972) No.2, p.366.
3. Merzhanov, A. G.: Self-propagating high-temperature synthesis, twenty years of search and findings. USSR Academy of Science. Institute of structural macrokinetics Chernogolovka 1989.
4. Self-propagating high-temperature synthesis of pulverous inorganic compounds and materials. Licensintorg, Moskva Russia.
5. Sodomka, L.: Vysokoteplotní samošířící se technologie. JMO v redakci
6. Sodomka, L., Fiala, J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi 1,2. Adhesiv Liberec 2003, 2004 kap.28.

**Tab. 1.** Vzorky vysokoteplotní keramiky připravené VSS spolu se stupni dokonalosti.

Vzorek keramiky	difrakční úhel	stupeň dokonalosti	zařazení do třídy stupně
bSiC	35,5	1450	4
SiC	35,5	1000	4
TiC	41,5	240	4
TiC-Cr	41,5	90	4
B <sub>4</sub> C-Ti	44	290	4
TiB <sub>2</sub>	44	366	4
BN	26,5	3000	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> korund	57	400	4
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>(7-x)</sub>	32	400	zařazení do třídy stupně 4