

N84-16336

Siliciumnitrid – ein keramischer Werkstoff mit hervorragender  
Temperaturschock- und Korrosionsbeständigkeit

Übersetzung!

Von Karl Heinz Hübner und Friedrich Saure\*

Aus dem Entwicklungslaboratorium des Geschäftsbereichs Degussit der Degussa in Frankfurt/Main

Es wird ein Überblick der heute bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Siliciumnitrid gegeben. Dieser keramische Werkstoff verdient vor allem wegen seiner ungewöhnlich guten Temperaturwechselbeständigkeit und wegen seiner Korrosionsbeständigkeit gegenüber bestimmten Metallschmelzen Aufmerksamkeit. Die Abhandlung beschränkt sich auf das sogenannte „reaktionsgesinterte“ Material, das heute bereits serienmäßig zu Formkörpern wie Tiegel, Platten, Düsen und Rohren verarbeitet wird.

A summary is given about the known physical, mechanical, and chemical properties of reaction sintered silicon nitride, today. This material deserves, above all, interest because of its unusual excellent thermal shock and corrosion resistance at high temperatures. It will be distinguished, two qualities, the reaction sintered (porous) and hot pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (dense). In the article we consider only the reaction sintered material. Today this will be produced by series in form of crucibles, pipes, nozzles and tiles.

## 1. Einleitung

Siliciumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist als chemische Verbindung seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt [1]. Erst vor etwa 20 Jahren begann man, die technischen Anwendungsmöglichkeiten eingehender zu untersuchen.

Die außergewöhnlichen Werkstoffeigenschaften erfüllten seinerzeit zu hochgespannten Erwartungen, die sich teilweise nicht erfüllten: Man dachte an ungekühlte Statorblätter für Gasturbinen und andere stark beanspruchte Maschinenbauteile [2]. In der Folgezeit wurden dem Siliciumnitrid materialgerechte Anwendungsgebiete erschlossen: Wegen seiner chemischen Beständigkeit und seiner für ein keramisches Material ganz hervorragenden Thermoschockbeständigkeit dient es heute als Material für Formteile, die im Laboratorium und in der Produktion bei der Verarbeitung von bestimmten Metallschmelzen benötigt werden. Als elektrisches Isolationsmaterial kann Siliciumnitrid dort eingesetzt werden, wo konventionelle keramische Werkstoffe infolge ihrer niedrigen Temperaturwechselbeständigkeit versagen.

Formkörper aus Siliciumnitrid werden im Produktionsmaßstab in der Bundesrepublik Deutschland vorerst nur nach dem Reaktionsinterververfahren hergestellt. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf dieses Verfahren. Andere Verarbeitungsmethoden wie das Heißpressen und das Flammstritzen befinden sich noch weitgehend im Forschungs- und Entwicklungsstadium.

## 2. Herstellung von reaktionsgesinterten Formkörpern

Als Ausgangsmaterial dient ein feinkörniges Siliciumpulver, dessen Reinheitsgrad in den meisten

Fällen bei etwa 98 % liegt. Hochreine oder „halbleitende“ Qualitäten sind aus Gründen, die später im Zusammenhang mit dem Sintern noch erläutert werden, schwieriger zu verarbeiten. Die Korngröße wird durch Mahlen den Erfordernissen der Preßtechnik und des Sinterns angepaßt.

Geformt wird das Ausgangsmaterial nach den üblichen keramischen Verfahren durch Schlickergießen, Strangpressen, Stampfen oder Trockenpressen. Bei der Auswahl unter den genannten Verfahren richtet sich der Hersteller nach der Größe und Gestalt des Formteils, nach den geforderten Maßtoleranzen und nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Lange Rohre werden meist durch Strangpressen hergestellt; kompakte Formkörper mit engen Maßtoleranzen werden in Stahlformen gepreßt.

In Zusammenhang mit der Formgebung besitzt Siliciumnitrid für den Keramiker eine bemerkenswerte Eigenschaft: Im Gegensatz zu vielen anderen keramischen Werkstoffen findet beim Sintern nur eine vernachlässigbar kleine Volumenänderung statt. Bei der Produktion von Siliciumnitrid-Formteilen kann man unter günstigen Voraussetzungen Maßtoleranzen von 0,1 % ohne aufwendige mechanische Nachbearbeitung des gesinterten Formteils einhalten.

Zur Erleichterung des Preßvorgangs wird das Siliciumpulver mit einem Bindemittel angepasst oder granuliert [3, 4]. Nach dem Pressen entfernt man das Bindemittel durch Aufheizen auf Temperaturen zwischen 200 und 400 °C. Diese Bindemittel werden so gewählt, daß sie dabei ohne Rückstand verbrennen.

\* Dr. Karl-Heinz Hübner und Dr. Friedrich Saure, Degussa, 6 Frankfurt/Main, Postfach 3993.

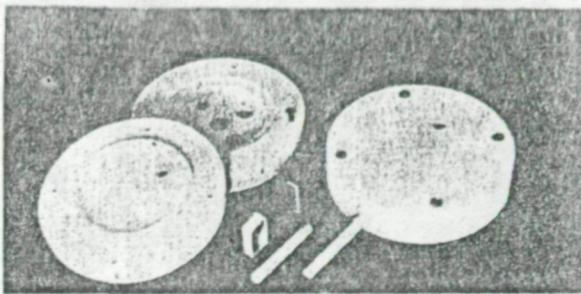


Abb. 1. Spülkammer aus Degussit SN 34, bearbeitet im vornitrierten Zustand

Das Nitridieren des Formkörpers erfolgt durch eine *Reaktionsinterprozeß*, der in einer *Stickstoffatmosphäre* nach der Reaktionsgleichung



abläuft.

Die *Reaktion des Siliciums mit Stickstoff* beginnt beim Aufheizen etwa bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$ . Unterhalb des bei  $1420^\circ\text{C}$  liegenden Schmelzpunkts des Siliciums entstehen auf den Kornoberflächen *Whisker* aus Siliciumnitrid, die sich untereinander verbinden und dem Körper eine zunehmende mechanische Festigkeit verleihen. *Beim Aufheizen darf die Schmelztemperatur des Siliciums ( $1420^\circ\text{C}$ ) erst überschritten werden, wenn sich ein mechanisch hinreichend stabiles Gerüst aus Siliciumnitrid gebildet hat* [2].

Der Sintervorgang wird bei komplizierten Formteilen manchmal *mechanische Schleifarbeiten* durchzuführen. Man vermeidet auf diese Weise einen Teil der aufwendigen Schleifarbeiten am harten ausgesinterten Teil. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Beispiele.

Das Sintern wird danach fortgesetzt, bis ein *Umwandlungsgrad von über 99,9% erreicht* ist.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* hängt stark vom *Reinheitsgrad* ab [7]. Halbleiterreines Material wird nur langsam nitridiert. *Verunreinigungen* und *Zusätze von Eisen, Aluminium und Calcium sowie Sauerstoffspuren* in der Stickstoffatmosphäre beschleunigen als *Katalysatoren* den Vorgang [8].

Die *Korngröße* des Ausgangsmaterials besitzt ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf die *Reaktionsgeschwindigkeit*, weil der Durchmesser und die *Gestalt der Porenkanäle* damit verknüpft sind. Durch diese Porenkanäle hindurch diffundiert der Stickstoff



Abb. 2. Formteile aus Degussit SN 34.

Tabelle 1. Werkstoffeigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [7,12,14,15]

	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Kristallstruktur	hexagonal	
Gitterkonstante [Å]	$a_0 = 7,48$ $c_0 = 5,17$	$a_0 = 7,508$ $c_0 = 2,916$
theoretische Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	3,184	3,187
spezifische Wärme [cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	20 °C 0,17 250 °C 0,23 650 °C 0,27	
Wärmeleitfähigkeit [cal cm sec <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	0,02 - 0,04	
thermischer Ausdehnungskoeffizient [°C <sup>-1</sup> ]	20 - 200 °C $1,6 \cdot 10^{-6}$ 20 - 500 °C $2,1 \cdot 10^{-6}$ 20 - 1000 °C $2,5 \cdot 10^{-6}$ 20 - 1500 °C $3,1 \cdot 10^{-6}$	
Temperaturwechselbeständigkeit	ausgezeichnet (keine Zahlenangaben möglich)	
Zersetzungstemperatur	1900 °C bei 1 at Stickstoff	

während des Sinterns an die Umwandlungsstellen. Bei dickwandigen Formkörpern ist der Zeitbedarf dieses *Diffusionsvorgangs* maßgebend für die *Reaktionsgeschwindigkeit* [6].

Die *Kinetik des Nitridierens* wurde von K. J. Hüttinger mit *thermogravimetrischen* Methoden untersucht [8]. Unterhalb des Siliciumschmelzpunkts liegt eine *Fest-Gas-Reaktion*, oberhalb eine *Flüssig-Gas-Reaktion* vor. Das gefundene Zeitgesetz deutet darauf hin, daß es sich in *beiden Fällen um eine Phasengrenzreaktion* handelt.

### 3. Eigenschaften

#### 3.1. Kristallstruktur

Beim Siliciumnitrid sind zwei *Phasen* bekannt, die mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet werden. Lange Zeit nahm man an, daß es sich um eine *Tieftemperatur- und Hochtemperaturmodifikation* handelt. Beide Phasen sind von der Struktur her sehr ähnlich. Die *Siliciumatome* sind *tetraedrisch mit Stickstoffatomen koordiniert*; dabei gehört jedes *Stickstoffatom gleichzeitig zu drei Tetraedern*. Die Unterschiede zwischen den beiden Phasen liegen in der *räumlichen Anordnung der Tetraeder*. Die große Ähnlichkeit zeigt sich unter anderem bei den fast gleichen Werten der *Raumdichte* [9].

Nach neueren Untersuchungen handelt es sich beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> um Phasen mit einem *hohen* und einem *niedrigen „Sauerstoffpotential“* [10]. Nach diesen Untersuchungen, die sich auf *Sauerstoffanalysen* und *Dichtebestimmungen* stützen, besitzt das  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> annähernd die chemische Zusammensetzung Si<sub>11,5</sub>N<sub>15</sub>O<sub>0,5</sub>; bei der  $\beta$ -Phase handelt es sich *stochiometrisch um Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Die *Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* hängt von den *Sauerstoff- und Stickstoffpartialdrücken der Sinteratmosphäre* ab. Die *Annahme der Hochtemperaturmodifikation gilt als widerlegt*.

#### 3.2. Temperaturschockbeständigkeit

Siliciumnitrid zeichnet sich durch eine *hervorragende Temperaturschockbeständigkeit* aus, die auf den *sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten* zurückzuführen ist. Der *Ausdehnungskoeffizient* liegt um den Faktor 3 unter den Werten, die man bei *oxidkeramischen Werkstoffen* und bei *Gläsern* findet. *Zahlenwerte* sind in *Tabelle 1* dargestellt.

	SN 34 (99 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	Al 23 (99,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Raumdicke [g/cm <sup>3</sup> ]	2,2-2,5	3,80-3,95
offene Porosität [%]	20-30	0
Mohshärte	9	9
Druckfestigkeit bei 20 °C [kp/mm <sup>2</sup> ]	80	250
Biegefestigkeit bei 20 °C [kp/mm <sup>2</sup> ]	15	35
Dehnungsmodul bei 20 °C [kp/mm <sup>2</sup> ]	0,9 · 10 <sup>4</sup>	3,5 · 10 <sup>4</sup>
spezifische Wärme bei 20 °C [cal/g °C]	0,17	0,20
Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C [cal/cm sec °C]	0,025	0,070
thermischer Ausdehnungs- koeffizient 0-1000 °C [°C <sup>-1</sup> ]	2,8 · 10 <sup>-6</sup>	8 · 10 <sup>-6</sup>
Temperaturwechsel- beständigkeit nach DIN [°C <sup>-1</sup> ]	ausgezeichnet	150
maximale Arbeitstemperatur [°C]	1600	1900
elektrischer Widerstand [Ohm cm]	20 °C: 10 <sup>14</sup> 1000 °C: 10 <sup>7</sup>	10 <sup>14</sup> 10 <sup>6</sup>
Dielektrizitätskonstante (20 °C, 1 MHz)	6	9
Verlustfaktor tan δ (20 °C, 1 MHz)	10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>

Exakte Zahlenwerte der *Thermoschockbeständigkeit* liegen nicht vor. Man kann auf Rotglut erhitzte Formteile in kaltem Wasser abschrecken, ohne daß Risse im Material auftreten.

### 3.3. Chemisches Verhalten

Siliciumnitrid besitzt bereits bei 800 °C einen meßbaren *Partialdruck des Stickstoffs* (vgl. Abb. 3). Für *temperaturbeanspruchte Hochvakuumbauteile* ist der Werkstoff daher nicht geeignet.

Die *Zersetzungstemperatur* in reiner Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 1 at beträgt 1900 °C.

Das Verhalten bei höheren Temperaturen gegenüber dem *Luftsauerstoff* wird durch eine *Schutzschicht aus Siliciumdioxid* stark beeinflusst. In Abb. 4 sind *thermogravimetrische Messungen* dargestellt, die zeigen, daß der Körper nach dem *Anoxydieren* auch bei Temperaturen von 1400 °C noch beständig ist.

Eine Reihe von *Metallschmelzen (Aluminium, Zinn, Zink, Blei, Silber und Cadmium)* reagiert nicht mit Siliciumnitrid; die Schmelzen benetzen das Material nicht. Bei *Kupfer- und Magnesiumschmelzen* erfolgt nur eine *langsame Reaktion*, wenn kein

*Sauerstoff* zugegen ist. Nicht beständig ist Siliciumnitrid gegen Schmelzen der Metalle *Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Vanadium*. Dabei bilden sich die entsprechenden *Silicide*.

Mit *Mineralsäuren* - selbst in hoher Konzentration - findet *keine Reaktion* statt. *Flußsäure* bewirkt eine geringfügige *Korrosion*. *Alkalihydroxide* greifen in *wäßrigen Lösungen langsam*, in der Schmelze dagegen *rasch an*. Die *Korrosionsgeschwindigkeit* hängt in Grenzen von der *Raumdicke*, der *Korngröße* und dem *Stickstoffgehalt* ab [14].

Gegen *Salzschmelzen aus Alkalinitraten, Alkalinitriten und Alkalichloriden* ist Siliciumnitrid bis zu Temperaturen von 1000 °C beständig.

In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Eigenschaften von *reaktionsgesintertem Siliciumnitrid* in Zahlen zusammengefaßt dargestellt. Zum Vergleich wurde *Aluminiumoxid* in der Modifikation von dicht gesintertem *α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* mit herangezogen.

### 4. Anwendung von reaktionsgesintertem Siliciumnitrid

Als Material für *Laborgeräte* kommt Siliciumnitrid in Betracht, wenn unter bestimmten *Korrosionsbedingungen* eine *hohe Temperaturbeständigkeit* in Verbindung mit einer guten *Temperaturwechselbeständigkeit* verlangt wird. Beispielsweise kann eine *Aluminiumschmelze* in einen kalten Siliciumnitrid-Tiegel gefüllt werden, ohne daß der Tiegel springt. In Abb. 5 sind einige *Formteile* dargestellt, die heute *serienmäßig* gefertigt werden.

Unter *Produktionsbedingungen* wird Siliciumnitrid in der *Aluminiumindustrie* eingesetzt. *Gießtrichter, Rohre und Platten*, die mit der Schmelze in Berührung kommen, haben *Standzeiten* von mehreren Monaten erreicht. Es wurden sogar schon *Pumpen für flüssiges Aluminium* aus Siliciumnitrid hergestellt [16].

Ein weiteres Einsatzgebiet sind *elektrisch isolierende Führungsteile von Induktionshärte- und Lötanlagen*, die auf *Verschleiß* und *Temperaturwechsel* beansprucht werden.

Die offene *Porosität* des reaktionsgesinterten Materials stört nicht bei den genannten Anwendungen für *Metallschmelzen*, die in die engen Poren mit einem Durchmesser unter 1 µm nicht eindringen. Nicht geeignet ist reaktionsgesintertes Siliciumnitrid für *Rohre*, die *gasdicht* sein müssen.

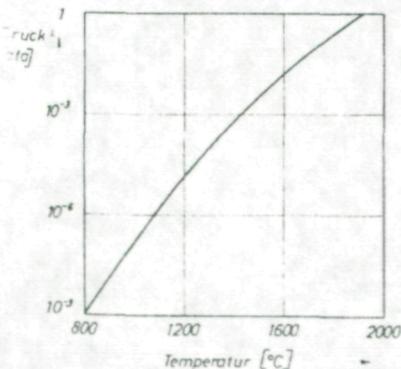


Abb. 3 Stickstoffpartialdruck über Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

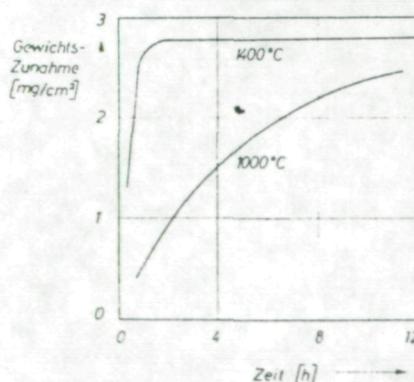


Abb. 4 Oxydation von Degussit SN 34 an Luft

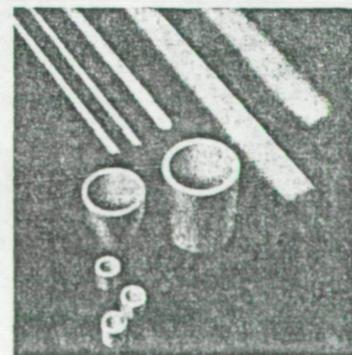


Abb. 5 Tiegel und Rohre aus Degussit SN 34.

Versuche, das Material als *hochtemperaturbeständige Füllgr für Gase bei Kernreaktoren* zu verwenden, werden zur Zeit angestellt.

Die hier aufgezählten Anwendungsfälle sind nur Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten, die dieser neue Werkstoff bietet. Es ist zu erwarten, daß die technische Bedeutung auch weiterhin stetig wachsen wird.

**Schrifttum**

1. O. Glemser, K. Beltz u. P. Naumann, *Z. anorg. Chem.* **291** (1957) 51.  
 2. N. L. Parr, G. F. Martin u. E. R. W. May, *Special Ceramics 2*, ed. P. Popper, London 1960, S. 102.

3. Brit. Patent 951 681 (TTC Group Services Ltd.)  
 4. Brit. Patent 779 474 (Union Carbide)  
 5. F. Popper u. S. N. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **69** (1960) 261.  
 6. R. M. Gibb u. G. Spence, *Refractories J.* 1962, 50.  
 7. A. Rabenau, *Ber. dtsch. keram. Ges.* **40** (1963) 6.  
 8. E. J. Halfinger, *High Temperatures - High Pressure*, 1 (1969) 227.  
 9. D. Hardie u. K. H. Jack, *Nature* **180** (1957) 332.  
 10. P. Grievson, K. H. Jack u. S. Wild, *Special Ceramics 4*, ed. F. Popper, London 1967, S. 237.  
 11. E. Glennly u. T. A. Taylor, *Powder Met.* **8** (1961) 164.  
 12. L. Parr, *Research* **13** (1960) 261.  
 13. T. F. Frangos, *Mater. Design. Engrg.* **1** (1958) 115.  
 14. M. Billy, *Ann. Chim.* **4** (1962) 795.  
 15. D. E. Stoddart u. R. P. Graham, *Materials towards the 70's*, S. 21.  
 16. A. M. Sage u. H. J. Histed, *Powder Met.* **8** (1961) 196.

# Hochtemperaturbeständige Tantalverbindungen

Von Kurt Swars\*

Anhand der neueren Literatur wird eine Übersicht der wichtigsten hochtemperaturbeständigen Tantalverbindungen gegeben. Für die Systeme Ta-N, Ta-B, Ta-C und Ta-Si werden Angaben über Zustandsdiagramme, physikalische und chemische Eigenschaften zusammengestellt. Wichtige Mehrstoffsysteme sind berücksichtigt.

*Recent literature concerning the most important refractory tantalum compounds is surveyed. For the systems Ta-N, Ta-B, Ta-C, and Ta-Si information is given about phase diagrams, physical, and chemical properties. Important multicomponent systems are summarized.*

NOTICE: This material may be protected by copyright law (Title 17, U.S. Code).

Zu gründlichem Studium dieses interessanten Gebietes muß jedoch auf die in den entsprechenden Gmelin-Kapiteln angegebene Literatur verwiesen werden.

## 2. Tantalnitride

### 2.1. Übersicht

Oberhalb 2400 C existiert ein Mischkristall ( $\epsilon$ -Phase, kubisch-raumzentriertes Ta-Gitter) mit etwa

### 2.2. Chemisches Verhalten

Der großen Härte und Festigkeit stehen *weniger gute chemische Eigenschaften* gegenüber. In unbewegtem Wasserstoff setzt sich TaN innerhalb einer Stunde bei 2200 bis 2500 C zu etwa 4 bis 10<sup>-6</sup> cm. Beim Glühen an der Luft gehen Tantalnitride allmählich vollständig in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über. Mit Kohlenstoff

\* Dr. phil. nat. Kurt Swars, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete, 6 Frankfurt/Main, Varrentrappstraße 40/42.