



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: C 01 B 21/06  
C 04 B 35/58



⑫ PATENTSCHRIFT A5

615 406

|                                  |                                                                                                                                                                                                                                                             |               |                                                                                                           |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ⑳① Gesuchsnummer:                | 10014/77                                                                                                                                                                                                                                                    | ⑦③ Inhaber:   | Lucas Industries Limited, Birmingham B19 2XF (GB)                                                         |
| ⑥② Teilgesuch von:               | 373/73                                                                                                                                                                                                                                                      |               |                                                                                                           |
| ②② Anmeldungsdatum:              | 11.01.1973                                                                                                                                                                                                                                                  |               |                                                                                                           |
| ③⑩ Priorität(en):                | 11.01.1972 GB 1255/72<br>11.01.1972 GB 1256/72<br>11.01.1972 GB 1257/72<br>11.01.1972 GB 1258/72<br>15.01.1972 GB 2014/72<br>04.07.1972 GB 31210/72<br>29.07.1972 GB 35593/72<br>29.07.1972 GB 35594/72<br>29.07.1972 GB 35591/72<br>29.07.1972 GB 35592/72 | ⑦② Erfinder:  | Kenneth Henderson Jack, North Shields/Northumberland (GB)<br>William Ian Wilson, Langley Park/Durham (GB) |
| ②④ Patent erteilt:               | 31.01.1980                                                                                                                                                                                                                                                  |               |                                                                                                           |
| ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: | 31.01.1980                                                                                                                                                                                                                                                  | ⑦④ Vertreter: | E. Blum & Co., Zürich                                                                                     |

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines keramischen Stoffes.

⑤⑦ Es wird die Herstellung von keramischen Silicium-Aluminium-Oxynitriden beschrieben. Bei einer ersten Ausführungsform nitriert man ein Gemisch aus Silicium- und Tonerdepulver mit Teilchengrößen von jeweils unter 20  $\mu$  mit einem Atomverhältnis von Si:Al von mindestens 3:1. Die Temperatur beträgt dabei 1250° C - 1600° C. Bei einer zweiten Ausführungsform nitriert man das genannte Gemisch, das aber ein Atomverhältnis Si:Al von unter 3:1 aufweist, im gleichen Temperaturbereich. Hier ist aber eine Nacherhitzung auf Temperaturen von mehr als 1600° C erforderlich.

Die hergestellten Silicium-Aluminium-Oxynitride eignen sich zur Verwendung als keramische Materialien.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Silicium-Aluminium-Oxynitriden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Silicium- und Tonerdepulver mit Teilchengrößen von jeweils unter 20  $\mu$  und mit einem Atomverhältnis Si:Al von mindestens 1:3 bei einer Temperatur zwischen 1250 und 1600°C nitriert, wobei im Falle von Ausgangsgemischen mit Atomverhältnissen Si:Al von weniger als 3:1 eine nachfolgende Erhitzung des nitrierten Gemisches auf Temperaturen oberhalb 1600°C vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das nitrierte Gemisch in jedem Falle auf eine Temperatur oberhalb 1700°C nacherhitzt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur zwischen 1300 und 1500°C nitriert wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße des Siliciumpulvers unter 5 Mikron liegt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße des Tonerdepulvers unter 1 Mikron liegt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrierung und die nachfolgende Erhitzung in der Nitrieratmosphäre ausgeführt werden.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nachfolgende Erhitzung in einem gesonderten Ofen ausgeführt wird, wobei die Ausgangsmaterialien von einem Schutzmedium umgeben sind.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzmedium in Pulverform vorliegt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzmedium Bornitrid ist.

10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nachfolgende Erhitzung bei einer oberhalb 1700°C liegenden Temperatur bzw. bei einer Temperatur, die 2000°C oder weniger beträgt, durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Stoffes, nämlich Silicium-Aluminium-Oxynitrid. Der nächstliegende Stand der Technik ist im Schweizer Patent Nr. 558 321 zu finden. Dort wird ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid-Formkörpern beschrieben. Das Verfahren wird durchgeführt, indem man ein Gebilde, das Silicium und ferner ein Flussmittel oder Stoffe, die beim Erhitzen auf Heisspresstemperatur ein Flussmittel bilden, enthält, in einer nitrierenden Atmosphäre zur Erzeugung eines Siliciumnitridkörpers erhitzt, der grössere Abmessungen aber eine geringere Dichte als der herzustellende Formkörper aufweist. Der Siliciumnitridkörper wird zur Erzeugung des Formkörpers mit den erforderlichen Abmessungen und der erforderlichen Dichte dem Heisspressen unterworfen.

Bei diesem Verfahren arbeitet man vorzugsweise bei Temperaturen von 1150–1750°C.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Silicium- und Tonerdepulver mit Teilchengrößen von jeweils unter 20  $\mu$  und mit einem Atomverhältnis Si:Al von mindestens 1:3 bei einer Temperatur zwischen 1250 und 1600°C nitriert, wobei im Falle von Ausgangsgemischen mit Atomverhältnissen Si:Al von weniger als 3:1 eine nachfolgende Erhitzung des nitrierten Gemisches auf Temperaturen oberhalb 1600°C vorgenommen wird.

Daher umfasst die Erfindung zwei Ausführungsformen. Die erste Ausführungsform besteht darin, dass man Siliciumpulver zusammen mit Tonerdepulver bei Temperaturen zwischen

1250 und 1600°C nitriert, wobei die Pulver Teilchengrößen unterhalb 20  $\mu$  haben und das Atomverhältnis Si:Al gleich oder grösser als 3:1 ist.

Die zweite Ausführungsform besteht darin, dass man Siliciumpulver zusammen mit Tonerdepulver bei Temperaturen zwischen 1250 und 1600°C nitriert, wobei die Pulver Teilchengrößen unterhalb 20 Mikron haben und das Atomverhältnis Si:Al 1:3 oder darüber, aber weniger als 3:1 beträgt, und dass man dann das nitrierte Material auf Temperaturen über 1600°C nacherhitzt.

Arbeitet man nach den oben genannten Vorschriften, so erhält man in der Regel einen keramischen Stoff, der zu mindestens 90 Vol% aus einem einphasigen Silicium-Aluminium-Oxynitrid besteht, d. h. aus einem keramischen Material mit  $\beta$ -Siliciumnitrid-Struktur, worin ein Teil der Siliciumatome in den Tetraedern durch Aluminiumatome und ein Teil der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt ist.

Bevorzugt wird die Nacherhitzung ebenfalls in der Nitrieratmosphäre ausgeführt.

Eine bevorzugte Nitrieratmosphäre ist Formiergas, welches ein Stickstoff-Wasserstoff-Mischung darstellt. Anstelle des genannten Formiergases kann man aber auch reinen Stickstoff oder Ammoniak verwenden.

Man kann aber auch die Nacherhitzung in einem besonderen Ofen vornehmen und ein Schutzmedium verwenden; z. B. kann man das zu erhitzende Material in Bornitridpulver einbetten.

Vorzugsweise wird die Nacherhitzung bei mindestens 1700°C, insbesondere 1900°C und ganz bevorzugt bei 2000°C ausgeführt.

Die Ausgangsstoffe haben vorzugsweise eine Teilchengröße von 5 Mikron, insbesondere unter 1 Mikron.

Zweckmässigerweise presst man die Ausgangsmischung vor dem Nitrieren zu einem Formkörper.

*Beispiel 1*

Man vermischt auf nassem Weg in Isopropylalkohol feines Siliciumpulver, das von der Firma Murex Limited unter dem Handelsnamen «Superfine» verkauft wird und eine mittlere Teilchengröße von 3 Mikron besitzt, mit Tonerdepulver grosser Reinheit, welches eine mittlere Teilchengröße von weniger als 1 Mikron sowie eine grosse Oberfläche und Reaktionsfähigkeit aufwies. Man stellte eine Mischung her, in der das atomare Verhältnis von Silicium zu Aluminium 3:1 betrug. Nach beendeter Vermischung entfernte man den Isopropylalkohol und siebte die erhaltene pulverige Mischung durch ein Sieb von 60 mesh (Maschenweite 0,25 mm) ab. Dann wurden 20 g der gesiebten Mischung in ein rechteckiges, aus Siliciumnitrid bestehendes Schiffchen gegeben, das eine Länge von 7,6 cm und eine Breite von 5,1 cm hatte, und das Pulver wurde durch Rütteln leicht verdichtet. Anschliessend gab man das Schiffchen in eine aus Tonerde bestehende Reaktionsröhre, die man dann evakuierte und mit Formiergas als Reaktionsgas füllte, bis der Gasdruck innerhalb der Röhre etwa dem umgebenden atmosphärischen Druck entsprach. Im Verlaufe von 8 Stunden wurde die Temperatur in der Reaktionsröhre bis zur gewünschten Nitrierungstemperatur erhöht, welche in diesem Beispiel 1400°C betrug. Dann hielt man diese Temperatur noch 6 Stunden lang aufrecht, während man durch die Reaktionsröhre Formiergas mit einer Geschwindigkeit von  $\frac{1}{2}$  Liter pro Minute hindurchleitete. Dann liess man die Reaktionsröhre im Verlaufe von 8 Stunden abkühlen und entfernte aus der Röhre das erhaltene Reaktionsprodukt. Durch Analyse mit Röntgenstrahlen konnte festgestellt werden, dass das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus einphasigem Silicium-Aluminium-Oxynitrid besteht, das noch eine kleine Menge nicht identifizierbares Material enthält.

Das Verfahren dieses Beispiels wurde wiederholt, wobei

man die Sinterungstemperaturen im Bereich von 1300 und 1600°C veränderte, während alle anderen Bedingungen die gleichen waren. In jedem Fall konnte man durch Analyse mit Röntgenstrahlen feststellen, dass das erhaltene Produkt hauptsächlich aus dem genannten einphasigen keramischen Material bestand. In all diesen Produkten konnten abermals geringe Mengen einer nicht identifizierten Phase festgestellt werden.

#### Beispiel 1a

In einer ersten Modifikation des Beispiels 1 wiederholte man das gleiche Verfahren, arbeitete aber mit einer Nitrierungstemperatur, die gerade etwas unter 1300°C gehalten wurde. Obgleich das Produkt der Sinterungsreaktion das weiter oben definierte Silicium-Aluminium-Oxynitrid zusammen mit einem geringen Prozentsatz einer nicht identifizierten Phase enthält, konnte man in diesem Falle feststellen, dass das Produkt aber noch freies Siliciumnitrid sowie auch freie Tonerde aufwies.

#### Beispiel 1b

In einer zweiten Modifikation des Beispiels 1 erhitzte man die Produkte von Beispiel 1 sowie auch diejenigen des Beispiels 1a in Graphitformen auf eine Temperatur von 2000°C und liess dann abkühlen. Man unterwarf die erhaltenen Materialien einer Analyse durch Röntgenstrahlen, und es konnte festgestellt werden, dass das Material vollständig aus Silicium-Aluminium-Oxynitrid bestand, wie es weiter oben definiert wurde, dass keine Spuren einer nicht identifizierten Phase vorhanden waren, und dass ausserdem weder freie Tonerde noch Siliciumnitrid in demjenigen Material anwesend waren, welches nach Beispiel 1a hergestellt worden war.

#### Beispiel 1c

In einer dritten Modifikation des Beispiels 1, die als Vergleichsbeispiel dienen soll, wurde das Verfahren von Beispiel 1 wiederholt, aber man arbeitete mit einer Nitrierungstemperatur oberhalb 1600°C. Man konnte feststellen, dass man als Produkt der Sinterungsreaktion das gleiche einphasige keramische Material, wie es weiter oben definiert wurde, erhielt, aber man fand, dass dieses Produkt etwas unerwünschtes Aluminiumsilikat sowie auch Aluminiumnitrid enthielt, was auf die erhöhte Temperatur zurückzuführen ist.

#### Beispiel 1d

In einer weiteren Modifikation des Beispiels 1 vermischte man die Silicium-Tonerdemischung mit einer wässrigen Acryldispersion, um eine extrudierbare Mischung herzustellen. Ein aus der Mischung hergestellter Rohling wurde zum Entfernen des Wassers und zum Ausbrennen der Acryldispersion erhitzt. Während des Erhitzens in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1400°C wandelte sich das poröse Produkt in ein einphasiges Silicium-Aluminium-Oxynitrid mit aufgeweiteter Elementarzelle des  $\beta$ -Siliciumnitrids um.

#### Beispiel 1e

Es wurde festgestellt, dass die ursprüngliche Mischung des obigen Beispiels zusammen mit einer geringen Menge am einem Alginat-Entflockungsmittel und zusätzlichem Wasser ausgezeichnete Gleitguss-Eigenschaften aufweist. Man stellte einen Guss nach üblichen Gleitguss-Techniken in einer aus gebranntem Gips bestehenden Form her, um einen kleinen Tiegel zu bilden. Dieser durch Gleitguss hergestellte Tiegel wurde dann aus der Form entfernt und in eine Stickstoffatmosphäre gegeben. Man erhöhte die Temperatur von Zimmertemperatur auf eine Temperatur von 1400°C innerhalb von 6 Stunden und liess 6 Stunden lang bei dieser Temperatur. Dabei erhielt man einen Tiegel, der hauptsächlich aus der einphasigen Verbindung bestand, welche Al, Si, N und O enthielt und eine Elementarzelle mit aufgeweiteter  $\beta$ -Phase

aufwies. Es können selbstverständlich auch andere Methoden angewendet werden, um Silicium und Tonerde miteinander zu vermischen. Beispielsweise kann man diese beiden Materialien durch Flamspritzen auf ein Trennmittel, das sich auf einem Former befindet, aufbringen, und dann können die auf diese Weise gebildeten Gegenstände abgelöst und nitriert werden.

#### Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden die Silicium- und Tonerdepulver des Beispiels 1 nass in Isopropylalkohol in solchen Anteilen vermischt, dass man Atomverhältnisse von Silicium zu Aluminium von 1:1 erhielt. Anschliessend wurde die hergestellte Mischung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet, und nach einer Nitrierung bei einer Temperatur von 1400°C konnte man feststellen, dass das erhaltene Produkt hauptsächlich aus dem einphasigen keramischen Silicium-Aluminium-Oxynitrid bestand. Das Produkt enthielt jedoch einen geringen Prozentsatz einer nicht identifizierten Phase, zusammen mit einer geringen Menge an freiem Siliciumnitrid und einer grossen Menge an freier Tonerde, so dass der Silicium-Aluminium-Oxynitrid-Gehalt der keramischen Phase weniger als 90% betrug.

Man bette das Produkt der Sinterungsreaktion in Bornitridpulver ein, welches sich in einer Graphitform befand, und erhitzte es auf eine Temperatur von 1700°C. Anschliessend untersuchte man das erhaltene Material durch Analyse mit Röntgenstrahlen. Diese Analyse zeigte, dass das Material einen geringen Prozentsatz einer nicht identifizierten Phase enthielt, aber zu mindestens 90 Vol. % aus dem gewünschten einphasigen Silicium-Aluminium-Oxynitrid bestand. Man wiederholte diese zweite Sinterung mit einem weiteren Produkt, das nach dem Verfahren von Beispiel 2 hergestellt war, aber in diesem Fall führte man die Erhitzung des mit Bornitrid umhüllten Produktes in der Graphitform bei einer Temperatur von 2000°C aus. Das erhaltene Produkt wurde abermals einer Analyse mit Röntgenstrahlen unterworfen, und in diesem Fall konnte man feststellen, dass das erhaltene Material vollständig aus einem einphasigen keramischen Silicium-Aluminium-Oxynitrid bestand und dass in dem erhaltenen Produkt keine nicht identifizierbare Phase enthalten war.

#### Beispiel 2a

In einer Modifikation des Beispiels 2 arbeitete man bei einer Sinterungstemperatur von 1300°C, und in diesem Fall konnte festgestellt werden, dass das erhaltene keramische Produkt freie Tonerde und freies Siliciumnitrid zusätzlich zum gebildeten Silicium-Aluminium-Oxynitrid enthielt. Dann erhitzte man zwei Proben dieses Produktes, eingebettet in Bornitrid, in einer Graphitform auf eine Temperatur von 1700°C bzw. 200°C. Die Wirkungen dieser Nacherhitzung wurden durch Analyse mit Röntgenstrahlen untersucht. Die Probe, die man auf eine Temperatur von 1700°C nacherhitzt hatte, bestand fast vollständig aus dem einphasigen keramischen Silicium-Aluminium-Oxynitrid und einer sehr geringen Menge einer nicht identifizierbaren Phase. Die Probe, die auf eine Temperatur von 2000°C erhitzt worden war, bestand vollständig aus dem genannten einphasigen keramischen Material.

#### Beispiel 3

In diesem Beispiel wiederholte man das Verfahren von Beispiel 2 mit Mischungen, in denen das Atomverhältnis von Silicium zu Aluminium 1:3 betrug. Wie in Beispiel 1 wurde das Erhitzen zweistufig ausgeführt, aber in diesem Beispiel führte man die zweite Erhitzung bei einer Temperatur von 1700°C mit einem Produkt der ersten Stufe aus, das in Bornitridpulver eingebettet war. Es konnte festgestellt werden, dass das erhaltene Produkt etwa 90% Silicium-Aluminium-Oxynitrid enthält, sowie etwa 10% Tonerde.

*Beispiel 4*

In diesem Beispiel wiederholte man das Verfahren von Beispiel 3, und man stellte eine Mischung her, worin das Atomverhältnis von Silicium zu Aluminium 7:1 betrug. Das erhaltene Produkt enthielt mehr als 90% Silicium-Aluminium-Oxynitrid.

In den Beispielen 1 bis 4 konnte man feststellen, dass Materialien, die auf Temperaturen in der Grössenordnung von 1900 bis 2000°C erhitzt wurden, eine gewisse Zersetzung auf ihrer Oberfläche aufweisen, falls diese bei diesen Temperaturen nicht geschützt war. Es bestand die Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem man die Proben in Bornitridpulver einbettete. Die Proben können auch auf andere Weise geschützt werden, wie z. B. mit Siliciumcarbidpulver oder auch mit gasförmigen Medien, wie Stickstoff unter geregelter Teil-

Bei der Anwendung der Verfahren von Beispiel 1 bis 4 zur Herstellung eines im wesentlichen aus einer einzigen Phase bestehenden Silicium-Aluminium-Oxynitrids ist es wichtig, dass die Nitrierung bei Temperaturen ausgeführt wird, die höchstens 1600°C betragen, aber oberhalb von 1250°C liegen, bevorzugt bei Temperaturen, die im Bereich von 1300 bis 1500°C liegen. Eine besonders bevorzugte Nitrierungstemperatur beträgt etwa 1400°C. Ebenfalls ist es für Mischungen, in

welchen das atomare Verhältnis von Silicium zu Aluminium weniger als 3:1 beträgt, erforderlich, die Temperatur des nitrierten Produktes auf oberhalb 1600°C zu erhöhen, insbesondere auf eine Temperatur von mehr als 1700°C.

5 Während man in den Beispielen 2 bis 4 das Produkt nach der Nitrierung aus dem Nitrierungssofen entfernte und in einem anderen Ofen auf die höhere Temperatur erhitzte, kann der gesamte Erhitzungszyklus auch innerhalb des Nitrierofens ausgeführt werden, wobei man dann die Temperatur direkt bis  
10 zur endgültigen Sinterungstemperatur erhöht. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung derart eingestellt wird, dass sich das gebildete Siliciumnitrid nicht schneller zersetzt als sich das Siliciumnitrid mit der Tonerde umsetzt. Die Temperatursteigerungsrate ist  
15 von vielen Parametern abhängig, wie die Endtemperatur, die Teilchengrösse, der Bau der Vorrichtung, die Dichte des Bettes, die Anordnung der Heizelemente sowie auch das Stickstoffpotential.

20 Wenn ein Produkt gewünscht wird, das vollständig aus dem einphasigen Silicium-Aluminium-Oxynitrid besteht, sollte der Nitrierung in jedem Fall eine Behandlung folgen, während welcher man die Temperatur auf mehr als 1700°C erhöht, vorzugsweise eine Temperatur von mehr als 1900°C und insbesondere auf eine Temperatur, die etwa bei 2000°C liegt.