



# KONSTRUKCIJSKA PRIMJENA SILICIJEVOG NITRIDA CONSTRUCTION APPLICATION OF SILICON NITRIDE

S. Kladarić<sup>1,\*</sup>, I. Kladarić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Slavanskom Brodu, Tehnički odjel, Croatia

<sup>2</sup>Sveučilište u Slavanskom Brodu, Strojarski fakultet u Slavanskom Brodu, Croatia

\* Corresponding Author. E-mail: skladaric@unisb.hr

## Sažetak

Keramički materijali su anorganski materijali kristalne građe sastavljeni od metalnih i nemetalnih kemijskih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Inženjersku keramiku na osnovi kemijskog sastava dijelimo na oksidnu i neoksidnu. U neoksidnu keramiku ubrajamo karbide, nitride i oksinitride. Silicijev nitrid ima najvažniju ulogu u području nitridne keramike zbog izrazito povoljne kombinacije fizikalnih, kemijskih, mehaničkih i triboloških svojstava. U radu su opisani postupci proizvodnje, struktura, svojstva i primjena silicijevog nitrida kao suvremenog tehničkog materijala za izradu strojnih dijelova i alata.

**Ključne riječi:** neoksidna keramika, silicijev nitrid, svojstva, primjena

## Abstract

Ceramic materials are inorganic materials with a crystalline structure composed of metallic and non-metallic chemical elements bonded together by ionic and/or covalent bonds. Engineering ceramics are divided into oxides and non-oxides based on their chemical composition. Non-oxide ceramics include carbides, nitrides and oxynitrides. Silicon nitride plays the most important role in the field of nitride ceramics due to its extremely favourable combination of physical, chemical, mechanical and tribological properties. The article describes the manufacturing processes, structure, properties and application of silicon nitride as a modern technical material for the production of machine parts and tools.

**Keywords:** non-oxide ceramics, silicon nitride, properties, application



## 1. Uvod

Keramički materijali su anorganski materijali kristalne građe sastavljeni od metalnih i nemetalnih kemijskih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Primarne (međuatomske, kemijske) veze u ionskim i kovalentnim kristalima nisu jednoznačne, nego miješane; kovalentna s ionskim karakterom ili ionska s kovalentnim karakterom.

Udio ionskog odnosno kovalentnog karaktera veze određuje se na osnovi elektronegativnosti povezanih elemenata prema izrazu:

$$\text{udio ionskog karaktera veze, \%} = (1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}) \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je  $X_A$  = elektronegativnost elementa A, a  $X_B$  = elektronegativnost elementa B.

Elektronegativnost je svojstvo (snaga) atoma nekog elementa da privuče na svoju stranu elektrone koji sudjeluju u stvaranju kemijske veze. Brojčana vrijednost elektronegativnosti se kreće od 0,7 (cezij, Cs) do 4,0 (fluor, F) i može se očitati u tzv. Paulingovoj skali koju je utvrdio američki kemičar Carl Linus Pauling (1901. – 1994.). U tablici 1. naveden je postotak ionskog karaktera veze nekih keramičkih materijala.

**Tablica 1.** Udio ionskog karaktera veze (u. i. k. v.) nekih keramičkih materijala

Materijal	CaF <sub>2</sub>	MgO	NaCl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnS	SiC
u. i. k. v., %	89	73	67	63	51	30	18	12

Ionski kristali nastaju tako da manji kationi popunjavaju praznine između većih aniona. Koordinacijski broj i vrsta praznine koju kationi popunjavaju ovisi o omjeru polumjera kationa i aniona. Primjeri ionskih kristala su: NaCl, LiCl, MgO, CaO, MnO, FeO, CoO, NiO itd.

Kod kovalentnih kristala struktura je određena brojem kovalentnih veza svakog pojedinog atoma i usmjerenošću tih veza. Strukturu u kojoj su atomi povezani kovalentnom vezom imaju SiC, ZnS, dijamant, Si, Ge itd. [1]

## 2. Općenito o tehničkoj keramici

Tehničku keramiku možemo podijeliti prema nekoliko kriterija; veličini zrna (gruba i fina), namjeni (konstrukcijska ili industrijska ili inženjerska, funkcionalna, elektrokeramika, biokeramika itd.) i kemijskom sastavu (silikatna, oksidna i neoksidna).

Inženjerska keramika se koristi za izradu strojnih dijelova i alata, a prema kemijskom sastavu može biti oksidna i neoksidna. Najčešće korištena oksidna keramika je: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO i Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. U neoksidnu keramiku ubrajamo karbide, nitrade i oksinitrade; SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C, SIALON, kubni BN, WC, TiN, TiC, AlN te umjetni dijamant. [2]



Oksidne kristalne strukture imaju visok udio ionskih veza, dok neoksidne karbidne i nitridne kristalne strukture imaju visok udio kovalentnih veza i zahvaljujući tome izvanredne kombinacije različitih svojstava.

U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika posjeduje sljedeće prednosti:

- visoka tvrdoća (posebno na povišenim temperaturama)
- visok modul elastičnosti, odnosno krutost (stabilnost oblika)
- dobra savojna i visoka tlačna čvrstoća (pet do deset puta veća od vlačne, posebno na povišenim temperaturama)
- dobru otpornost puzanju
- visoke dopuštene temperature primjene
- visoko talište
- relativno niska gustoća (20...70 % gustoće čelika)
- mala toplinska rastezljivost
- niska toplinska i električna provodnost (dobra izolacijska svojstva)
- visoka otpornost na trošenje
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima (zbog stabilnosti jakih ionskih i/ili kovalentnih veza)
- visoka otpornost na oksidaciju u različitim plinskim atmosferama
- dugoročnija i sigurnija opskrba sirovinama.

Nedostaci tehničke keramike općenito jesu:

- niska vlačna čvrstoća (do 20 % manja od savojne)
- niska žilavost, odnosno visoka krhkost
- osjetljivost na zarezno djelovanje i širenje napukline
- mala otpornost na toplinski umor
- veliko rasipanje vrijednosti mehaničkih svojstava
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja. [2, 3]

Jedna od glavnih prednosti keramika i keramičkih kompozita u odnosu na ostale tehničke materijale je prikladnost za rad na povišenim i visokim temperaturama, čak do 1650 °C.

Maksimalna radna temperatura ( $T_{max}$ ) je najviša temperatura do koje se materijal može primjenjivati u uvjetima mehaničkog opterećenja, oksidacije, kemijskih promjena na površini, izrazitog puzanja i sl. Maksimalna radna temperatura ovisi o temperaturi tališta te za metale iznosi oko  $T_t/3$ , a za keramike oko  $T_t/2$ . [4]

Mehanička, toplinska, električna, tribološka i druga svojstva pojedine keramike odraz su mikrostrukture koja se opisuje preko oblika i veličine kristalnih zrna, granica zrna, sekundarnih faza, pora i mikropukotina.

Na mehanička svojstva keramičkih materijala velik utjecaj imaju sitne pore koje predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja. Čvrstoća polikristalaste keramike je određena nizom faktora od kojih su najznačajniji kemijski sastav, mikrostruktura i stanje površine nakon završne obrade. Ostali utjecajni faktori su temperatura i okolina, kao i vrsta naprezanja i način njegovog djelovanja.



Kod keramičkih kompozita povišenje vlačne čvrstoće i žilavosti postiže se ojačavanjem keramičke matrice s vlaknima ili viskerima. [3]

### 3. Proizvodnja dijelova od silicijevog nitrida

U cjelokupnom vrlo složenom procesu proizvodnje keramičkih izradaka, vrsta praha, način oblikovanja i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje mikrostrukture i postizanje željenih svojstava proizvoda.

Kod proizvodnje konstrukcijske keramike polazna (osnovna) sirovina je prah koji se dobiva različitim postupcima; atomizacijom, mehaničkim drobljenjem, kemijskom redukcijom ili elektrolitičkim taloženjem. Dobiveni prah prerađuje se u gotovi keramički dio kroz nekoliko faza:

1. Priprema mase: utvrđivanje sastava, miješanje i granuliranje
2. Oblikovanje sirovca: najčešće prešanjem (suho, hladno izostatičko ili injekcijsko) i lijevanjem
3. Obrada sirovca: glodanjem, tokarenjem, bušenjem, piljenjem itd.
4. Sinteriranje: u različitim atmosferama, reakcijsko, uz vruće prešanje ili uz vruće izostatičko prešanje
5. Završna obrada: brušenjem, poliranjem, elektroerozijom itd.

Cilj oblikovanja (kompaktiranja) sirovca je proizvodnja keramičkih izradaka sa što točnijim mjerama i oblicima, kako bi se izbjegla kasnija obrada koja je vrlo skupa zbog izrazito visoke tvrdoće.

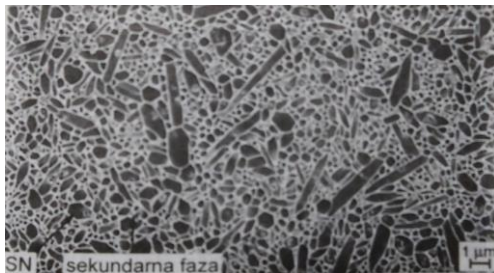
Sinteriranje (sraščivanje) je postupak zagrijavanja kompaktiranog praha na temperaturu nižu od temperature taljenja glavnog konstituenta u svrhu povezivanja čestica praha i povećanja čvrstoće i tvrdoće kompaktiranog obratka. Pri visokoj temperaturi sinteriranja povećava se gustoća, odnosno smanjuje poroznost i volumen obratka.

Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi prahovi i visoke temperature sinteriranja koje je najvažnija faza u proizvodnji dijelova od konstrukcijske keramike. [2, 5]

Silicijev nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) razvijen je 60-ih i 70-ih godina prošlog stoljeća kao keramički materijal visoke tvrdoće, čvrstoće i žilavosti. Glavni pokretač njegovog razvoja bila je zamjena metala keramikom u turbinama i klipnim motorima kako bi se postigle više radne temperature i veća učinkovitost.

Silicijev nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) je sivo-bijeli kristalni prah postojan do 1900 °C. Otporan je na razrijeđene kiseline (osim fluorovodične), lužine i taline metala.

S ciljem proizvodnje neporoznih izradaka visoke gustoće mješavina submikrometarskog visokokvalitetnog praha silicijeva nitrida ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) i sinter-aditiva ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  itd.) oblikuje se i sinterira pri temperaturama između 1750 °C i 1950 °C. Tijekom sinteriranja nužno je povisiti tlak dušika kako bi se spriječio proces raspada silicijevog nitrida na silicij i dušik koji se dešava pri normalnom tlaku i temperaturi od 1700 °C.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  koji je sinteriran pri malim tlakovima (slika 1.) relativno je povoljan te ima osrednju savojnu čvrstoću i označava se sa SSN.



Slika 1. Mikrostruktura silicijeva nitrida sinteriranog pod tlakom plina [5]

$\text{Si}_3\text{N}_4$  koji se sinterira u posebnim pećima pri pretlaku dušika od 100 MPa ima oznaku GPSSN i koristi se za izradu visoko mehanički opterećenih dijelova.

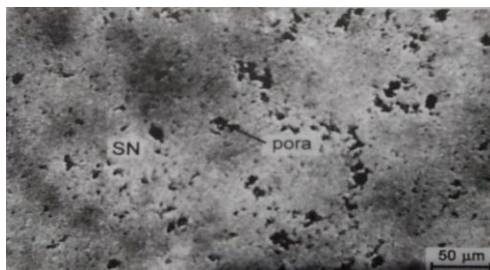
Vruće prešan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (HPSN) i vruće izostatički prešan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (HIPSAN) sinteriraju se pri tlakovima od oko 200 MPa. Veliki tlakovi sinteriranja bitno smanjuju poroznost i povisuju mehaničku otpornost izradaka, kao i svojstva pri visokim temperaturama.

Reakcijski povezan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RBSN) proizvodi se od Si praha koji je znatno jeftiniji od  $\text{Si}_3\text{N}_4$  praha. Silicijski prah se obrađuje u željeni oblik prešanjem, lijevanjem ili drugim prikladnim postupkom, a zatim se stavlja u peć u atmosferi dušika i zagrijava na približno 1400 °C. Nitriranjem nastaje  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prema reakciji:  $3 \text{Si} + 2 \text{N}_2 \rightarrow 6 \text{Si}_3\text{N}_4$ .

Uobičajene gustoće za RBSN su u rasponu od 2300...2700  $\text{kg/m}^3$  u usporedbi s 3200  $\text{kg/m}^3$  za vruće prešani i sinterirani silicijev nitrid. Veća gustoća daje HPSN i SSN materijalima bolja svojstva te se koriste za zahtjevnije primjene. [6]

RBSN ima dobra mehanička svojstva, ali je osjetljiv na visokotemperaturnu oksidaciju zbog fine i otvorene poroznosti (slika 2.). Kod RBSN promjena dimenzija je manja od 0,1 %, a postiže se 70...80 % teorijske gustoće. [7]

Nitrirani  $\text{Si}_3\text{N}_4$  može se gusto sinterirati ako se silicijevom prahu dodaju sinter-aditivi. Oznaka sinteriranog RBSN je SRBSN.



Slika 2. Površina reakcijski povezanog silicijeva nitrida [5]

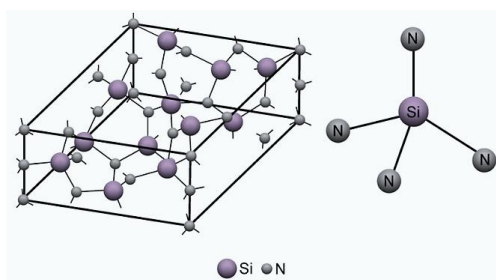
#### 4. Svojstva i primjena silicijevog nitrida

Osnovna svojstva neoksidne u odnosu na oksidnu keramiku općenito jesu:

- visoko talište

- niska gustoća
- visoka tvrdoća i čvrstoća na visokim temperaturama
- dobra otpornost toplinskom umoru (zbog visoke toplinske provodnosti, niske toplinske rastezljivosti i visoke čvrstoće)
- loša sinterabilnost
- slaba ponovljivost kvalitete...

Između atoma silicija i dušika u kristalnoj strukturi silicijevog nitrida (slika 3.) udio kovalentnog karaktera veze iznosi 70 %. Kovalentne veze su vrlo jake i zbog toga su kovalentni kristali (dijamant, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN...) visoke tvrdoće i čvrstoće te visokog tališta što omogućuje njihovu primjenu pri najvišim radnim temperaturama. Istodobno su visoke i temperature procesa kojima se proizvode dijelovi od ovih materijala što poskupljuje proizvodnju. Zbog usmjerenosti kovalentnih veza imaju malu rastezljivost. [7]



Slika 3. Rasporid atoma u kristalnoj rešetci  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8]

Silicijev nitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ima najvažniju ulogu u području nitridne keramike zbog izrazito dobre kombinacije sljedećih svojstava:

- niska gustoća
- ekstremno visoka čvrstoća (i pri visokim temperaturama)
- dobra lomna žilavost
- mala toplinska rastezljivost
- srednja toplinska vodljivost
- odlična otpornost na promjene temperature
- izvanredna otpornost na trošenje i
- vrlo dobra kemijska postojanost. [5, 6]

Zbog spomenutih svojstava silicijev nitrid je predviđen za izradu dijelova od kojih se traži velika pouzdanost i otpornost na dinamička opterećenja.

Pojedine vrste silicijevog nitrada zbog načina proizvodnje imaju različita svojstva (tablica 2.), a time i različite specifične namjene:

- SSN - u metalurgiji  
GPSSN - za velika mehanička opterećenja



- HPSN i HIPSN
- visokopterećeni strojni elementi
  - kuglasti i valjkasti ležaji, valjci i prsteni
  - dijelovi ventila izloženih eroziji
  - dijelovi motora s unutarnjim izgaranjem
  - izmjenjive rezne ploče za obradu metala odvajanjem čestica
  - alati za oblikovanje deformiranjem
- RBSN
- pomoćni sklopovi u tehnici izgaranja
  - lonci u metalurgiji za taljenje Al i Cu legura
  - pri proizvodnji dijelova od silicija za solarnu tehniku.

**Tablica 2.** Svojstva silicijevog nitrida proizvedenog različitim postupcima [5]

Svojstvo	Jedinica	SSN	RBSN	HPSN	SRBSN
		Sinterirani $\text{Si}_3\text{N}_4$	Reakcijski vezan $\text{Si}_3\text{N}_4$	Vruće prešan $\text{Si}_3\text{N}_4$	Sinterirani reakcijski vezan $\text{Si}_3\text{N}_4$
Gustoća, min., $\rho$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3-3,3	1,9-2,5	3,2-3,4	3,2-3,3
Tlačna čvrstoća, $R_{\text{mt}}$	MPa	-	670	3430	-
Svojna čvrstoća, $R_{\text{ms}}$	MPa	700-1000	200-330	600-800	700-1200
Modul elastičnosti, $E$	GPa	250-330	80-180	600-800	150-240
Tvrdoća, HV		400-1800	800-1000	1500-1600	-
Lomna žilavost, $K_{\text{IC}}$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	5-8,5	1,8-4,0	6,0-8,5	3-6
Srednja topl. rastezljivost, $\alpha_{30-600}$	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	2,5-3,5	2,1-3	3,1-3,3	3,0-3,4
Topl. vodljivost, $\lambda_{30-100}$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	15-45	4-15	15-40	14-15
Otpornost na promjene temperature		vrlo dobra	vrlo dobra	vrlo dobra	vrlo dobra
Tipična maks. radna temperatura	$^{\circ}\text{C}$	1250	1100	1400	1250

Većina proizvoda od  $\text{Si}_3\text{N}_4$  za automobilsku industriju izrađuju se u Japanu i SAD-u. Procjenjuje se da se godišnje proizvede oko 300 000 turbopunjača od sinteriranog silicijevog nitrida. U SAD-u je smanjenje emisije plinova potaklo razvoj keramičkih komponenti te se one pretežno koriste u motorima srednjeg i teškog opterećenja. U Japanu su poboljšane performanse glavni pokretač, a komponente se koriste u lakim motorima. Daljnji razvoj je usmjeren na uvođenje komponenti male mase ili povećane otpornosti na trošenje, kao npr. ispušni ventili i opruge ventila.

Visoka otpornost na trošenje, nizak faktor trenja i velika krutost sinteriranog silicijevog nitrida visoke gustoće poboljšavaju performanse visokotemperaturnih, nepodmazivih valjkastih i kugličnih ležajeva. Ležajevi izrađeni od HPSN imaju produljeni vijek trajanja, bolju sposobnost brzine i veću otpornost na koroziju u usporedbi s konvencionalnim ležajevima od čelika i tvrdih metala. Većina ležajeva od silicijevog nitrida koristi se u hibridnim kugličnim ležajevima (ležajevi s keramičkim kuglicama i čeličnim prstenovima). Takvi ležajevi koriste se kod vretena alatnih strojeva, vakuumskih pumpi i zubarskih svrdla koja se mogu sterilizirati i koja se ne podmazuju.

Alati za rezanje na bazi silicijevog nitrida koriste se u znatnoj mjeri za strojnu obradu željeznih ljevova u automobilskoj industriji i superlegura nikla u zrakoplovnoj industriji. Budući da silicijev nitrid nije prikladan za obradu aluminijskih legura s visokim sadržajem silicija, njegova buduća primjena će se usporiti jer automobilska industrija sve više koristi aluminijske blokove umjesto blokova od željeznih ljevova.

Osim navedenoga, u različitim industrijama postoji niz primjera primjene silicijevog nitrida; različiti izljevi u metalurgiji, omotači termoparova, posude za taljenje za rukovanje rastaljenim legurama aluminijske, kositra i olova, mlaznice za elektrolučno zavarivanje, dijelovi peći itd. [6]

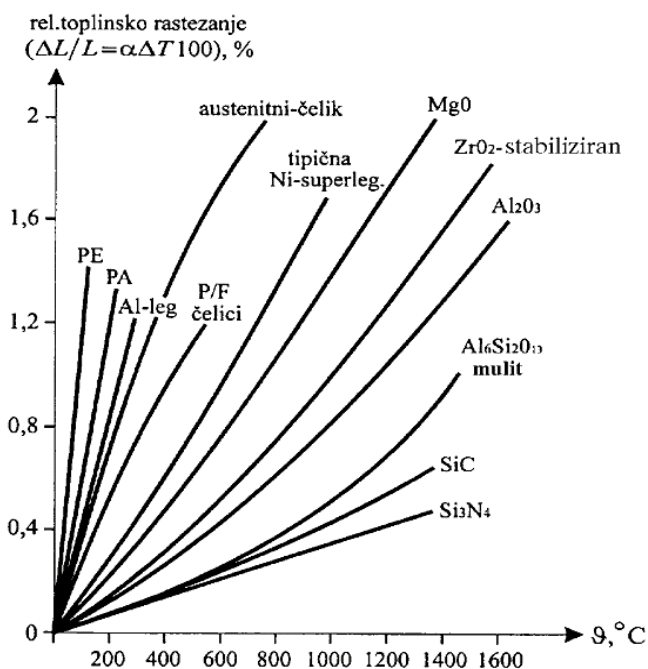
Na slici 4. prikazani su različiti proizvodi izrađeni od silicijevog nitrida.



Slika 4. Različiti proizvodi izrađeni od silicijevog nitrida [9]

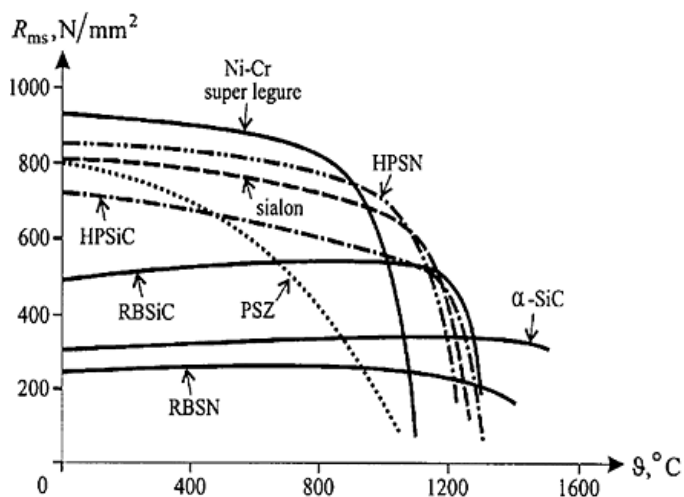


Keramike na bazi silicija ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiC}$ ) imaju veću otpornost na toplinski šok od drugih vrsta keramike zbog manje toplinske rastezljivosti (slika 5.).



Slika 5. Linearno toplinsko rastezanje nekih metala, polimera i keramika [4]

Pokazatelj mehaničke otpornosti pri visokim temperaturama je visoka savojna čvrstoća koja se kod keramičkih materijala neznatno mijenja s porastom temperature (slika 6.). Ispituje se gotovo isključivo kod krhkih materijala.



$\alpha$ -SiC - silicijev karbid  
HPSiC - vruće prešan silicijev karbid  
HPSN - vruće prešan silicijev nitrid  
RBSiC - reakcijski povezan silicijev karbid  
RBSN - reak. pov. silicijev nitrid  
SIALON - silicij-aluminij-oksinitrid)

Slika 6. Utjecaj temperature na savojnu čvrstoću nekih vrsta keramike i Ni-Cr superlegure [3]



## 5. Zaključak

Primjena znanstvenih pristupa u okviru temeljnih i primijenjenih znanosti, odnosno rezultata znanstvenih istraživanja omogućili su razvoj suvremenih tehničkih materijala. Tehnička keramika i keramički kompoziti, kao i keramičke prevlake sve su više zastupljeni u proizvodnji različitih proizvoda koji su u eksploataciji izloženi vrlo zahtjevnim radnim uvjetima. Silicijev nitrid je suvremeni tehnički keramički materijal koji će zbog povoljne kombinacije svojih svojstava i u budućnosti biti široko zastupljen u proizvodnji strojnih dijelova i alata za različite namjene.

## 6. Literatura

- [1] Ivušić, Vinko; Franz, Mladen; Španiček, Đurđica; Ćurković, Lidija. (2014). Materijali 1. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje. (ISBN 978-953-7738-28-0)
- [2] Filetin, Tomislav; Kovačiček, Franjo; Indof, Janez. (2002). Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje. (ISBN 953-6313-77-4)
- [3] Filetin, Tomislav. (2013). Izbor materijala pri razvoju proizvoda. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje. (ISBN 978-953-6313-84-6)
- [4] Filetin, Tomislav; Franz, Mladen; Španiček, Đurđica; Ivušić, Vinko. (2012). Svojstva i karakteristike materijala, katalog opisa. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje. (ISBN 978-953-7738-14-3)
- [5] Filetin, Tomislav; Kramer, Ivan. (2005). Tehnička keramika. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje. (ISBN 953-6313-74-X). prijevod – Verband der Keramischen Industrie e.V., Brevier, Technische Keramik
- [6] Sorell, Chris. (2001). Silicon Nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Properties and Applications. AZO Materials. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=53>
- [7] Martin, John. (2006). Materials for engineering. Cambridge: Woodhead publishing in materials. (ISBN-13: 978-1-84569-160-8)
- [8] [https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-a-Si3N4\\_fig6\\_318404638](https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-a-Si3N4_fig6_318404638)
- [9] <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/silicon-nitride>