

DK 666.1.031.13:541.124:532.73:546.17:546.284'171.8:539.213.1

Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff in Glasschmelzen

Kinetik der Reaktion von Siliciumnitrid mit oxidischen Glasschmelzen

Von TIBOR KELEN, Budapest, und HANS-OTTO MULFINGER, Mainz

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 28. April 1968)

Es werden der Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff an Hand der kinetischen Verfolgung der Reaktion von Si_3N_4 mit oxidischen Glasschmelzen sowie die Abhängigkeit der Auflösung von Stickstoff von der Glaszusammensetzung untersucht. Die Reaktion von Si_3N_4 , d. h. die Wechselwirkung von Stickstoff mit Silicatglasschmelzen, läuft nach einem Folge-reaktionssystem ab. Der primäre Schritt besteht im Einbau des Stickstoffes als Folge der Reaktion von Si_3N_4 und des von diesem abgegebenen aktiven (atomaren) Stickstoffes mit den „aktiven Siliciumionen“ des Glases und der sekundäre Schritt im Abbau des eingebauten Stickstoffes durch Reaktion desselben mit den Alkaliionen des Glases. Steigende Mengen an Alkali-oxiden vermindern die Geschwindigkeit der Einbaureaktion und erhöhen die Geschwindigkeit der Abbaureaktion des Stickstoffes.

Ebenso wie von natürlichen Gesteinen [1 bis 6] vermag Stickstoff auch von oxidischen Glasschmelzen und Gläsern chemisch gebunden werden. MULFINGER und andere [7 bis 9] haben gezeigt, daß der Stickstoff in oxydierender oder neutraler Schmelz-atmosphäre in relativ kleinen Konzentrationen physikalisch gelöst, in reduzierender Atmosphäre jedoch in größeren Konzentrationen chemisch gebunden wird. Dies ist der Fall, wenn die Schmelze entweder mit molekularem Stickstoff in Gegenwart eines Reduktionsmittels, mit reaktionsfähigem, atomarem Stickstoff oder z. B. mit Ammoniak in Berührung kommt. Beim fünfstündigen Spülen eines Natron-Kalk-Glases mit Ammoniak bei 1500 °C wurde ein Stickstoffgehalt von 0,77 Gew.-% erhalten. KAMY-SCHOW und Mitarbeiter [10 bis 12] haben durch Spülen von geschmolzenen Schlacken des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 1500 bis 1600 °C mit einer $\text{N}_2\text{-CO}$ -Mischung im Graphittiegel Stickstoffgehalte bis zu 0,5 Gew.-% eingeführt. Beim Behandeln poröser Gläser vom Vycor-Typ mit Ammoniak bei Temperaturen zwischen 300 und 1100 °C haben ELMER und NORDBERG [13, 14] Stickstoffgehalte in der Größenordnung von 3 Gew.-% erreicht.

Die Art der Bindung sorbierten Stickstoffes hängt in erster Linie von der Zusammensetzung der Atmosphäre und von der Temperatur ab. Während z. B. bei der Behandlung poröser Gläser mit Ammoniak bei Raumtemperatur [15] eine rein physikalische Adsorption beobachtet wird, ergibt sich bei Temperaturen bis 150 °C [16, 17] bereits ein Übergang zur chemischen Bindung. Bei noch höheren Temperaturen dürfte die physikalische Adsorption im Vergleich zur rein chemischen Bindung vernachlässigbar klein sein. Ein Reaktionsschema für die Reaktion von Stickstoff mit oxidischen Schmelzen haben MULFINGER und andere [7 bis 9] (siehe dort) aufgestellt.

Der Einbau von Stickstoff erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff oder kleinen Mengen H_2O -Dampf in Form von NH_2 - oder NH -Gruppen, die durch eine Absorptionsbande im IR-Spektrum der Gläser erkannt werden können. Bei kleinen Wasserstoff- oder Wasserdampf-partialdrücken bzw. in Abwesenheit dieser Gase wird der Stickstoff vorwiegend bzw. völlig in Form von gelösten Nitriden oder Oxinitriden eingebaut, wobei die Sauerstoffionen der SiO_4 -Tetraeder teilweise durch 1, 2, 3 oder 4 Stickstoffionen ersetzt sind. In B_2O_3 -haltigen Gläsern können außerdem Bor- und Siliciumionen über den dreiwertigen Stickstoff verbunden sein. Während diese Einbauform vor allem von deutschen [7 bis 9]

und amerikanischen [13, 14] Verfassern vertreten wird, folgern russische Wissenschaftler [15 bis 17] aus der Abhängigkeit der Stickstofflöslichkeit vom Stickstoff-partialdruck und vom Kohlenstoffgehalt, daß Stickstoff nur in Form von CN^- -Ionen in den in CO-N_2 -Atmosphäre im Graphittiegel erschmolzenen oxidischen Schmelzen vorliegt. Dem steht entgegen, daß beim Spülen von Gläsern mit Ammoniak, also in Abwesenheit von Kohlenstoff, Stickstoffgehalte bis zu 3 Gew.-% erhalten wurden, wonach die Annahme von Cyanidionen nicht als hinreichende Erklärung für den Einbau von Stickstoff in oxidischen Schmelzen dienen kann.

Neben der Veränderung einiger Glaseigenschaften, wie z. B. der Modifizierung von Oberflächen, Änderung von Viskosität, UV-Durchlässigkeit und elektrischem Widerstand, Vermeidung der alkaliinduzierten Entglasung und Steigerung der B_2O_3 -Extraktion aus porösem Vycor-Glas [13 bis 17], kann chemisch gelöster Stickstoff auch Anlaß für Glasfehler, wie z. B. Blasen, sein [18 bis 23]. Auf Grund der sehr kleinen Diffusionskonstante [24] vermögen sich Stickstoffblasen während der Schmelzdauer im allgemeinen nicht von selbst mehr aufzulösen.

Es ist deshalb für die Praxis der Glasherstellung von beträchtlichem Interesse, die Kenntnisse über die Auflösung von Stickstoff in Glasschmelzen, seine Einbauform, seinen Einfluß auf die Änderung von Glaseigenschaften, seine Löslichkeit in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und den Mechanismus seines chemischen Angriffs auf oxidische Schmelzen zu vertiefen. Da man Erkenntnisse über die Glasstruktur auch über die Untersuchung der Schmelze erhalten kann, bietet sich hierfür als konkrete Möglichkeit die Untersuchung der Gaslöslichkeit in den Schmelzen an.

Ein elektrophiler Angriff auf die Sauerstoffionen der Schmelze wurde am Beispiel der Auflösung von Wasserdampf bereits eingehend untersucht und im Hinblick auf die Struktur gedeutet [25]. Durch die Untersuchung eines nukleophilen Angriffes (des N^{3-} -Ions) auf die Si-Ionen müßte eine Bereicherung der diesbezüglichen Erkenntnisse möglich sein.

Daß über den Einbau von Stickstoff in oxidischen Schmelzen bisher in der Literatur noch unterschiedliche Angaben gemacht werden, liegt nicht zuletzt an den unterschiedlichen Versuchsbedingungen, die in den verschiedenen Arbeiten beim Einbau des Stickstoffes über die Gasphase angewandt wurden.

Eine definierte Gasphase ist experimentell nur schwierig zu erzielen, da ihre Zusammensetzung durch

den fort dauernden Ablauf chemischer Reaktionen mit der Schmelze nicht konstant bleibt. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung des Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff an Hand der kinetischen Verfolgung der Reaktion von Siliciumnitrid und oxidischen Glasschmelzen durchgeführt. In diesem Fall nimmt der Stickstoff mit einer bestimmten Anfangskonzentration an dem Prozeß teil, und seine Menge kann zudem nach Wunsch verändert werden.

1. Experimentelles

1.1. Versuchsgläser

Tabelle 1 enthält die Analysen der Versuchsgläser zusammen mit der jeweiligen Glasbezeichnung und dem Mol-Gewicht. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit dem Natron-Kalk-Glas der Zusammensetzung in Gew.-%: 74 SiO₂, 16 Na₂O, 10 CaO durchgeführt, an dem in früheren Arbeiten bereits die physikalische Löslichkeit des Stickstoffes [7] sowie die chemische Auflösung von Stickstoff über die Gasphase [8, 9] gemessen worden war. Dieses Glas steht in seiner Zusammensetzung vielen wichtigen Industriegläsern nahe, und seine wichtigsten Eigenschaften sind bereits untersucht worden. Zur Untersuchung des Einflusses der Glaszusammensetzung auf die Auflösung von Stickstoff wurden außerdem 13 binäre Alkalisilicatgläser, neun binäre Alkaliboratgläser sowie reines B₂O₃-Glas herangezogen.

1.2. Herstellung von Siliciumnitrid

Zur Herstellung des Si₃N₄ nach dem Verfahren von GLEMSER [26] wurde das viel Eisen enthaltende metallische Si dreimal je 0,25 h mit Salzsäure (1:2) unter Rühren gekocht, mehrmals mit Wasser dekantiert, filtriert, Cl⁻-frei gewaschen, getrocknet und mit 40prozentiger HF abgeraucht. Die Nitrierung wurde bei einer Temperatur von 1400 °C abwechselnd in N₂- bzw.

NH₃-Atmosphäre über eine Zeitdauer von 22 h durchgeführt. Die NH₃-Behandlung wurde dabei mit insgesamt 2,5 h vergleichsweise kurz gehalten, weil das Pt/Pt Rh-Thermoelement in dieser Atmosphäre schnell angegriffen wurde. Das erhaltene Produkt enthielt als Verunreinigungen größere Mengen an Si, SiO₂ und Fe und wurde deshalb zur Reinigung mit 2 n KOH auf dem Wasserbad, nach Filtrieren und Auswaschen zweimal mit Salzsäure (1:1) erwärmt, nach Auswaschen und Filtrieren zweimal mit 30prozentiger HF abgeraucht, schließlich mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute — bezogen auf metallisches Si — betrug etwa 30%, der Stickstoffgehalt (theoretisch 40%) betrug nach Analyse 33,2 Gew.-%. Das so hergestellte Produkt enthielt neben α- und β-Si₃N₄ auch Si₂ON sowie Quarz und Tridymit, wie durch Aufnahme von Röntgenpulverdiagrammen und Vergleich derselben mit der ASTM-Kartei ermittelt wurde.

1.3. Verfahren zur Untersuchung der Schmelzprodukte

Die chemische Zusammensetzung der Gläser wurde mit den üblichen analytischen Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des vom Glas gelösten Stickstoffes wurde folgende Methode angewandt: 250 mg Glaspulver wurden in einer Platinschale mit 5 ml H₂SO₄ (1:1) und 20 ml HF (40prozentig) auf dem Sandbad abgeraucht. Zur Entfernung von H₂SO₄ und von Fluoriden wurde der Rückstand anschließend auf einer elektrischen Heizplatte bei 270 bis 285 °C während einer Zeitdauer von 15 bis 30 min abgeraucht. Der Rest wurde nach Abkühlen mit Wasser unter Erwärmen aufgenommen, in eine Kjeldahl-Apparatur (nach PARNAS) überführt und nach Zugabe von 20 ml NaOH (45prozentig) zweimal mit je 10 ml destilliertem Wasser nachgespült. In die

Tabelle 1. Zusammensetzung der Versuchsgläser

Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-%						Zusammensetzung in Mol-%						Mittleres Mol-Gewicht
	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	
Si/Na 16/Ca 10	73,89	—	15,60	—	9,94	—	74,10	—	15,06	—	10,84	—	60,24
Si/Li 20	88,93	11,07	—	—	—	—	79,88	20,02	—	—	—	—	54,02
Si/Li 25	85,90	14,10	—	—	—	—	75,19	24,81	—	—	—	—	52,57
Si/Li 30	82,35	17,65	—	—	—	—	69,89	30,11	—	—	—	—	50,97
Si/Li 38	76,61	23,39	—	—	—	—	61,97	38,03	—	—	—	—	48,58
Si/Na 17	82,66	—	17,34	—	—	—	83,12	—	16,88	—	—	—	60,34
Si/Na 20	79,75	—	20,25	—	—	—	80,28	—	19,72	—	—	—	60,39
Si/Na 25	74,84	—	25,16	—	—	—	75,45	—	24,55	—	—	—	60,50
Si/Na 34	66,08	—	33,92	—	—	—	66,81	—	33,19	—	—	—	60,66
Si/Na 38	61,85	—	38,15	—	—	—	62,51	—	37,49	—	—	—	60,92
Si/K 17	76,19	—	—	23,81	—	—	83,38	—	—	16,62	—	—	65,73
Si/K 20	75,43	—	—	24,57	—	—	82,20	—	—	17,20	—	—	65,93
Si/K 24	67,51	—	—	32,49	—	—	76,52	—	—	23,48	—	—	68,08
Si/K 38	52,99	—	—	47,01	—	—	63,87	—	—	36,13	—	—	72,39
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	100,00	69,64
B/Li 8	—	3,89	—	—	—	96,11	—	8,52	—	—	—	91,48	66,29
B/Li 16	—	7,74	—	—	—	92,26	—	16,35	—	—	—	83,65	63,14
B/Li 24	—	12,06	—	—	—	87,94	—	24,22	—	—	—	75,78	60,01
B/Li 32	—	17,48	—	—	—	82,52	—	33,05	—	—	—	66,95	56,50
B/Li 40	—	23,18	—	—	—	76,82	—	41,78	—	—	—	58,22	52,68
B/Na 8	—	—	7,19	—	—	92,81	—	—	8,00	—	—	92,00	69,03
B/Na 16	—	—	14,50	—	—	85,50	—	—	16,00	—	—	84,00	68,42
B/Na 24	—	—	21,94	—	—	78,06	—	—	24,00	—	—	76,00	67,81
B/Na 32	—	—	29,25	—	—	70,75	—	—	30,71	—	—	68,29	67,22

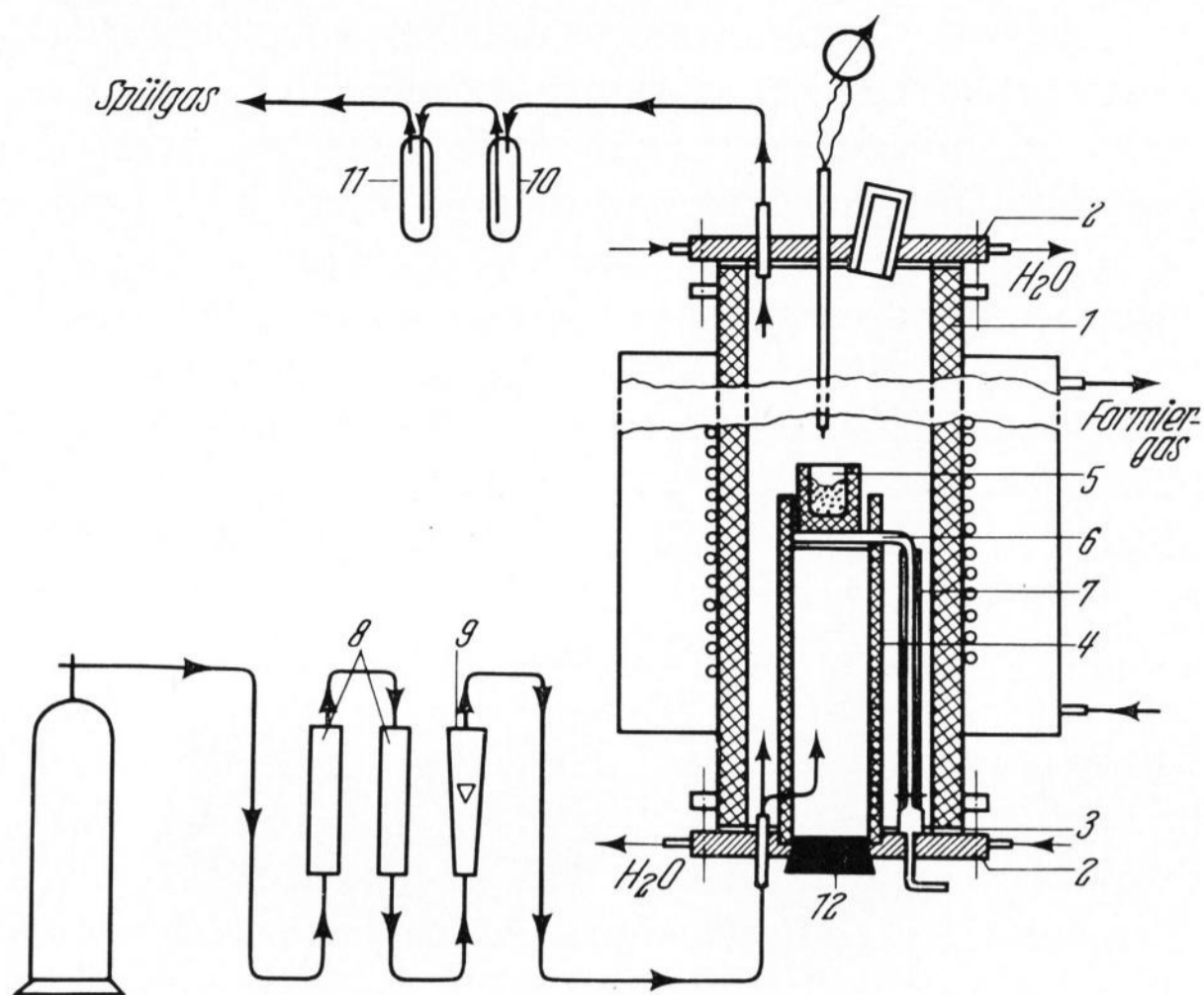


Bild 1. Gasdichter Versuchsofen.

Vorlage wurden 5 ml 2prozentige H_3BO_3 -Lösung gegeben und sodann 100 ml überdestilliert. Nach Zugabe von sieben Tropfen Mischindikator (für Ammoniaktitrationen (Merck)) wurde das Destillat mit 0,025 n H_2SO_4 von blau nach rosa-rot titriert. Da das bei den Schmelzversuchen erhaltene Produkt neben dem im Glas gelösten Stickstoff in Abhängigkeit von der Si_3N_4 -Zugabe und von der Schmelzzeit auch noch unterschiedliche Mengen an ungelöstem Si_3N_4 enthielt, war festzustellen, wie sich dasselbe unter den angewandten Analysenbedingungen verhält. Fünf Analysen, die nach der beschriebenen Methode mit 25 mg reinem Si_3N_4 durchgeführt wurden, ergaben im Mittel einen Stickstoffwert von 0,142 mg, das sind 1,72 Gew.-%, bezogen auf die Einwaage an Si_3N_4 . Dies bedeutet, daß reines Si_2N_4 unter den angewandten Analysenbedingungen in HF praktisch unlöslich ist. Es wird durch die beschriebene Analyse also lediglich der vom Glas gelöste Stickstoff erfaßt. Die Mehrzahl der Schmelzversuche wurde mit 10 Gew.-% Si_3N_4 enthaltenen Gemengen durchgeführt, so daß die zur Analyse gelangenden 250 mg selbst in dem Fall, in dem kein Si_3N_4 aufgelöst, also auch kein Stickstoff ins Glas eingebaut wurde, höchstens 25 mg ungelöstes Si_3N_4 enthalten konnten. Auf Grund seiner minimalen Löslichkeit in HF würden diese 25 mg an ungelöstem Si_3N_4 nur einen Stickstofflöslichkeitswert von 0,172 Gew.-% vortäuschen. Dieser Wert stellt die maximale Verfälschung bei der nach der beschriebenen Methode durchgeführten Analyse des Gehaltes der Gläser an chemisch gelöstem Stickstoff dar und wird nur bei kurzzeitigen Schmelzversuchen (relativ große Mengen an ungelöstem Si_3N_4) erreicht, bei länger dauernden Schmelzversuchen jedoch mit Sicherheit weit unterschritten.

Der Stickstoffgehalt des verwendeten Si_3N_4 wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Als Bezugssubstanz wurde Azobenzol herangezogen. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an geschliffenen, polierten Proben der Versuchsgläser, bzw. an KBr-Preßlingen mit Hilfe eines Beckman-IR-12-Spektrofotometers durchgeführt. Zur Aufnahme der Röntgenbeugungsspektren diente ein Müller-Mikro-111-Gerät einer 57,3-mm-Debye-Scherrer-Kammer und $CuK\alpha$ -Strahlung und Ni-Filter. Die gasanalytischen Mes-

sungen wurden mit einem Gaschromatografen (Micro-Tek Typ GC 2500 R) mit Mikrothermisterdetektor und Helium als Trägergas durchgeführt. Zur Trennung von H_2 , O_2 , N_2 und CO diente eine mit Molekularsieben (Linde 5 Å) gefüllte Trennsäule.

1.4. Durchführung der Versuche

Zur Herstellung der Glas + Si_3N_4 -Gemenge mit 0,5; 5; 6,25; 7,5; 10 und 20 Gew.-% Si_3N_4 wurde bei 110 °C getrocknetes Glaspulver der Korngröße 0,06 bis 0,3 mm sowie Si_3N_4 mit einer Korngröße < 0,15 mm verwendet. Als Schmelztiegel dienten Tiegel aus Degussit-Al-23, die zusammen mit dem Gemenge in einen gasdichten, elektrisch beheizten Ofen (Bild 1) gebracht wurden. Das Heizrohr aus Degussit (1) war oben und unten mit wassergekühlten Messingplatten (2) mittels Silicongummidichtungen (3) gasdicht verschlossen. An der oberen Verschlußplatte war eine Gasdurchführung, eine Beobachtungsöffnung mit SiO_2 -Glas-Fenster sowie eine gasdichte Durchführung für das Thermoelement angebracht. An der unteren befanden sich eine Spülgaszuführung und die Halterung für ein zentrales Degussitrohr (4), in dessen oberes Ende der Schmelztiegel (5) eingesetzt und von einer Al_2O_3 -Fahne (6), die in einen horizontalen Schlitz dieses Rohres hineinragte, gehalten wurde. Die Temperatur wurde mittels eines Reglers mit einer Schwankung von ± 5 grad konstant gehalten. Die für die Silicatglasschmelzen angewandte Versuchstemperatur von 1400 °C wurde nach einer Aufheizzeit von 2 h, die für Boratgläser verwendete Versuchstemperatur von 1000 °C nach 1,5 h erreicht. Zur Herstellung definierter Ofenatmosphären dienten Flaschengase (Stickstoff und Argon, mit Ausnahme der besonders bezeichneten wurden alle Versuche in Stickstoffatmosphäre durchgeführt), die zuvor in zwei Reinigungstürmen (8) (P_2O_5 und BTS-Katalysator) von H_2O und O_2 befreit wurden. Durch ein Rotameter (9) wurde die Durchflußmenge bei allen Versuchen auf 20 bis 30 l/h eingestellt. Zur Vermeidung einer Rückdiffusion von O_2 und als optische Durchflußanzeige wurden im Anschluß an den Ofen zwei mit Paraffinöl gefüllte Waschflaschen (10 und 11) angebracht. Nach Ablauf der vom Erreichen der Versuchstemperatur an gemessenen Reaktionszeit wurde der Silicongummistopfen (12) an der unteren Verschlußplatte herausgenommen. Die Al_2O_3 -Fahne (6) wurde durch die Bewegungseinrichtung (7) herausgeschwenkt, so daß der Tiegel in ein unter dem Ofen stehendes, mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß fallen konnte. Aus diesem wurde er nach etwa 20 s wieder herausgenommen. Die Zeitdauer war ausreichend, um die Schmelze abzukühlen. Sie war auch klein genug, um die Auflösung des Schmelzproduktes durch das Wasser vernachlässigbar klein zu halten.

Tabelle 2. Einfluß der Atmosphäre auf die Färbung des Versuchsglases Si/Na 16/Ca 10

Ver-such Nr.	Atmosphäre	Tiegel-material	Schmelzzeit in h	Chem. Aufl. v. N	Färbung	Tyndall-Effekt
1	N_2	Al_2O_3	15	—	farblos	—
2	$H_2 + Ar$ (4:1)	Al_2O_3	16	—	grünlich	—
3	$CO + N_2$ (4:1)	Al_2O_3	18	—	grünlich	—
4	$CO + N_2$ (4:1)	Graphit	15	+	grau	+
5	$H_2 + N_2$ (1:1)	Al_2O_3	16	+	grau	+
6	NH_3	Al_2O_3	1	+	grau-violett	+

Tabelle 3. Einfluß der Atmosphäre auf den Stickstoffgehalt und auf den Gasgehalt von Blasen des Versuchsglases

Ver-such Nr.	Probe	Atmo-sphäre	N-Gehalt	Gasgehalt der Blasen in Vol.-%		
				H ₂	O ₂ + Ar	N ₂
7	Si/Na 16/Ca 10 + 5% Si ₃ N ₄ 3 h bei 1400 °C geschmolzen	Argon 20 bis 30 l/h	1,73	—	2,5	97,5
8	Si/Na 16/Ca 10 + 5% Si ₃ N ₄ 3 h bei 1400 °C geschmolzen	Stickstoff 20 bis 30 l/h	1,31	—	0,1	99,9

2. Versuchsergebnisse

2.1. Vorversuche

2.1.1. Untersuchungen der in den Glas-Si₃N₄-Schmelzprodukten auftretenden Trübung

Die bei den Silicatglas-Si₃N₄-Schmelzen erhaltenen Produkte zeigten alle eine Trübung, die von einer starken Graufärbung bis zum gerade noch erkennbaren Tyndall-Effekt reichte. Dieser war um so schwächer (stärker), je schneller (langsamer) die Schmelze abgekühlt wurde. Unter dem Mikroskop waren bei starker Vergrößerung schwarze, punktförmige Einschlüsse zu erkennen. Durch Röntgenpulveraufnahmen konnten nach Anreicherung der spezifisch schwereren Phase dieser Proben durch Zentrifugieren des feingemahlten Produktes α-Si₃N₄ und β-Si₃N₄ nachgewiesen werden. Die Annahme, die Trübung sei hiernach durch kleine Mengen an ungelöstem Si₃N₄ verursacht, wäre jedoch falsch, weil man eine Verfärbung des Glases mit Tyndall-Effekt auch in Abwesenheit von Si₃N₄ in reduzierender Atmosphäre in Gegenwart von Stickstoff erhält (Tabelle 2, Versuche 4, 5 und 6). Auch in diesen Fällen wird Stickstoff chemisch gelöst, es konnte jedoch röntgenografisch kein Hinweis für das Vorliegen kristalliner Si₃N₄-Modifikationen gefunden werden.

Bei den Versuchen in reduzierender Atmosphäre (2 und 3), die nicht zu einer Auflösung von Stickstoff führen, wird lediglich eine mit dem Übergang Fe^{III}→Fe^{II} zusammenhängende Grünfärbung beobachtet. Für das Auftreten des Tyndall-Effektes muß also ein weiterer, kolloidal verteilter Stoff verantwortlich sein.

An den kälteren feuerfesten Teilen des Ofens, in dem die Silicatglas-Si₃N₄-Schmelzen durchgeführt wurden, wurde ein dem Siliciummonoxid (SiO) entsprechender

Niederschlag beobachtet. SiO wird nach ZINTL [27] bei der unter erhöhten Temperaturen verlaufenden Reaktion von metallischem Silicium mit SiO₂ nach SiO₂ + Si = 2 SiO nicht nur mit freiem SiO₂, sondern auch mit dem in Silicaten gebundenen SiO₂ gebildet. Schließlich konnten GELD und JESSIN [28] zeigen, daß eine unter stark reduzierenden Bindungen geschmolzene Schlacke eine beträchtliche Menge an SiO enthalten kann, welches beim Abkühlen durch Disproportionierung Si und SiO₂ bildet. Sie konnten auf Grund von Reflexionsspektren und Röntgenuntersuchungen die Anwesenheit von Kügelchen aus metallischem Silicium in den Schlacken-gläsern nachweisen. Aus der Beobachtung von Silicium-monoxid sowie aus den Versuchsergebnissen von GELD und JESSIN kann man nunmehr folgern, daß der die Trübung in den stickstoffhaltigen Gläsern verursachende Stoff mit großer Wahrscheinlichkeit kolloidales, metallisches Silicium ist. Ob letzteres seine Entstehung dem Zerfall des Siliciumnitrides, der Disproportionierung von SiO oder der Reaktion von Stickstoff mit der Silicatglasschmelze verdankt, kann nach den bisherigen Versuchen nicht mit Sicherheit entschieden werden, obwohl die beiden letzteren Möglichkeiten durch das Auftreten eines Tyndall-Effektes in den in Abwesenheit von Si₃N₄ mit NH₃ oder mit N₂ in reduzierender Atmosphäre behandelten Gläsern (Tabelle 2, Versuche 4, 5 und 6) sehr viel wahrscheinlicher sind.

2.1.2. Einfluß der Atmosphäre auf die Reaktion Si₃N₄-Glasschmelze

Die Durchführung von Glas-Si₃N₄-Schmelzen mit jeweils 5 Gew.-% Si₃N₄ in Stickstoff- und Argon-Atmosphäre ergab insofern ein interessantes Ergebnis, als bei gleicher Versuchszeit und gleicher Versuchstemperatur in Argon-Atmosphäre mit 1,73 Gew.-% deutlich mehr Stickstoff ins Glas eingebaut wurde als in Stickstoff-atmosphäre, in der nur ein Stickstoffgehalt von 1,31 Gew.-% erhalten wurde (Versuche 7 und 8, Tabelle 3).

Dieses Ergebnis läßt sich jedoch zwanglos erklären, wenn man berücksichtigt, daß die Bildung aktiven Stickstoffes in Folge einer Dissoziation des Si₃N₄ dann wesentlich stärker sein muß, wenn der Stickstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre kleiner als der Gleichgewichtsdruck des Stickstoffes über dem Si₃N₄ ist. Dies ist in Argon-Atmosphäre der Fall.

Bei der Reaktion Glasschmelze-Si₃N₄ muß man somit ebenso wie beim Einbau von Stickstoff über die Gasphase (z. B. Reaktion mit NH₃) mit dem inter-

Tabelle 4. Zusammensetzung eines Natron-Kalk-Glases nach dem Schmelzen mit Si₃N₄ bei 1400 °C

Ver-such Nr.	Probe	Schmelz-zeit in h	Analyse in Gew.-%							Alkali-verlust in %
			SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	N	O für N	Ges.-%	
19	Si/Na 16/Ca 10 Ausgangsglas	0	73,89	0,18	9,94	15,60	—	—	99,61	—
10	Si/Na 16/Ca 10	4	70,78	2,58	9,72	15,11	—	—	99,81	0,77
11	Si/Na 16/Ca 10 + 5% Si ₃ N ₄	4		11,04	8,71	10,08	1,13	— 1,93		27,60
12	Si/Na 16/Ca 10	15	66,39	9,10	9,07	14,09	—	—	99,64	0,83
13	Si/Na 16/Ca 10 + 5% Si ₃ N ₄	15		17,75	8,09	7,90	0,69	— 1,18		38,50

mediären Auftreten von aktivem Stickstoff rechnen. Wenn auch sein Auftreten nicht als Voraussetzung für die Reaktion von Si_3N_4 mit der Schmelze und damit für die Auflösung von Stickstoff angesehen wird (siehe Mechanismus in Absatz 2.2.), so ist er jedoch immer dann von entscheidendem Einfluß auf die Auflösung des Stickstoffes, wenn die Dissoziation des Si_3N_4 in Folge geringen Stickstoffpartialdruckes in der Ofenatmosphäre groß ist. Für die Abgabe von Stickstoff aus Si_3N_4 in Folge Dissoziation spricht auch die Analyse des Gasgehaltes von Blasen in dem in Argon-Atmosphäre zu-

sammen mit Si_3N_4 erschmolzenen Glas, die einen Stickstoffgehalt von 97,5% ergab.

Das Auftreten von Blasen mit einem Stickstoffgehalt von 99,9% in dem zusammen mit Si_3N_4 in Stickstoff-Atmosphäre erschmolzenen Glas (Versuch 8) hat seine Ursache sicher nicht in der Dissoziation von Si_3N_4 , die bei dem gegebenen hohen Stickstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre sehr klein ist (siehe Absatz 2.2.). Abgesehen davon, daß Blasen in einem in Stickstoff-Atmosphäre erschmolzenen Glas Stickstoff enthalten können, wird letzterer auch durch eine Folgereaktion zwischen

Tabelle 5. Stickstoffgehalte von Silicatgläsern in Abhängigkeit von der Si_3N_4 -Konzentration und der Reaktionszeit

Ausgangsglas + Si_3N_4 in Gew.-%	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges in Mol-%				Mitt- leres Mol- Gew.	Reak- tions- zeit in h	Stickstoffgehalt des Schmelz- produktes		Gemengekomponenten in g-Atom/Mol Gemenge			
	SiO_2	R_2O	CaO	Si_3N_4			in Gew.-%	C in g-Atom/ Mol Ge- menge	A_o	B_o^x	D_o	F_o
Si/Na 16/Ca 10 + 0,5	73,56	15,02	11,20	0,22	60,02	16,3	0,04	0,0017	0,0071	0,7356	0,3005	0,1120
Si/Na 16/Ca 10 + 5	72,10	14,73	10,97	2,20	61,20	0,55 1,30 2,30 3,30 4,30 7,30 10,30 15,30 19,30	1,17 1,28 1,46 1,31 1,13 0,95 0,84 0,69 0,61	0,0515 0,0563 0,0643 0,0577 0,0497 0,0418 0,0370 0,0304 0,0269	0,0730	0,7210	0,2946	0,1097
Si/Na 16/Ca 10 + 6,25	71,67	14,64	10,91	2,77	62,08	19,30	1,26	0,0559	0,0919	0,7167	0,2929	0,1091
Si/Na 16/Ca 10 + 7,5	71,25	14,55	10,84	3,35	62,54	20,30	1,60	0,0720	0,1113	0,7125	0,2911	0,1084
Si/Na 16/Ca 10 + 10	70,37	14,38	10,72	4,53	63,48	0,55 2,30 4,30 7,30 16,30 19,30 25,30	2,14 2,69 2,56 2,33 2,18 1,73 1,79	0,0970 0,1220 0,1161 0,1057 0,0989 0,0785 0,0812	0,1505	0,7037	0,2876	0,1072
Si/Na 16/Ca 10 + 20	66,60	13,61	10,14	9,66	67,59	1,30 2,30	2,79 2,98	0,1347 0,1439	0,3206	0,6660	0,2722	0,1014
Si/Li 20 + 10	76,71	19,18	—	4,11	57,56	2,30	2,60	0,1069	0,1365	0,7671	0,3837	
Si/Li 25 + 10	72,18	23,82	—	4,00	56,08	2,30	2,48	0,0993	0,1329	0,7218	0,4763	
Si/Li 30 + 10	67,17	28,94	—	3,89	54,43	2,30	2,42	0,0941	0,1290	0,6717	0,5789	
Si/Li 38 + 10	59,67	36,62	—	3,71	51,98	2,30	2,06	0,0765	0,1232	0,5967	0,7324	
Si/Na 17 + 10	79,33	16,10	—	4,57	63,98	2,30	2,15	0,0983	0,1516	0,7933	0,3221	
Si/Na 20 + 10	76,60	18,83	—	4,57	64,03	2,30	2,45	0,1162	0,1518	0,7660	0,3765	
Si/Na 25 + 10	72,00	23,42	—	4,58	64,14	1,30 2,30 7,30 17,30	2,20 2,68 1,77 1,05	0,1008 0,1228 0,0810 0,0481	0,1521	0,7200	0,4684	
Si/Na 34 + 10	63,64	31,67	—	4,59	64,31	1,30 2,30 7,30 15,30	2,10 2,21 1,41 0,23	0,0965 0,1015 0,0650 0,0106	0,1525	0,6374	0,6334	
Si/Na 38 + 10	59,74	35,66	—	4,60	64,39	2,30	1,75	0,0805	0,1526	0,5974	0,7132	
Si/K 17 + 10	79,25	15,79	—	4,96	69,42	2,30	1,83	0,0907	0,1645	0,7925	0,3158	
Si/K 20 + 10	78,69	16,34	—	4,97	69,61	2,30	1,90	0,0945	0,1650	0,7869	0,3268	
Si/K 24 + 10	72,60	22,27	—	5,12	71,76	2,30	1,18	0,0605	0,1702	0,7260	0,4455	
Si/K 38 + 10	60,40	34,17	—	5,43	76,07	2,30	0,22	0,0120	0,1803	0,6040	0,6834	

dem vom Glas gelösten Stickstoff und anderen Glasbestandteilen in Freiheit gesetzt, wie es in Absatz 2.2. im einzelnen beschrieben ist. Hierdurch kann die beobachtete Bildung von Stickstoffblasen (Versuch 8) verursacht sein.

2.1.3. Durch Auflösung von Si_3N_4 bewirkte Änderung am Grundglas

Die Zusammensetzung der Schmelzen ändert sich während des Schmelzens wesentlich. Das feuerfeste Tiegelmateriale wird intensiv korrodiert, und der Alkaliverlust überschreitet die normale Verdampfung weit. Über die Änderung in der Glaszusammensetzung in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen gibt Tabelle 4 Aufschluß.

Bei der Analyse der stickstoffhaltigen Gläser (Versuch 11 und 13) wurde berücksichtigt, daß die Hydrolyse des chemisch gebundenen Stickstoffes bei der Analyse ein Überschuß an O gefunden wird (3 O für 2 N), der von der Summe der Einzelkomponenten wieder abgezogen werden muß. Die Ergebnisse zeigen, daß der Gehalt an R_2O_3 (überwiegend Al_2O_3) infolge der Korrosion des Schmelztiegels mit steigender Schmelzzeit zunimmt, daß jedoch die Tiegelkorrosion in Gegenwart von Si_3N_4 bedeutend größer ist als bei den in Abwesenheit von Si_3N_4 durchgeführten Versuchen. Die Abnahme des Na_2O infolge Verdampfung ist beim normalen Schmelzen bedeutend geringer als der Na_2O -Verlust, der bei denselben Schmelzzeiten in Anwesenheit von Si_3N_4 erhalten wurde. In der letzten Spalte von Tabelle 4 sind die Alkaliverluste des Glases Si/Na 16/Ca 10 ohne und mit Si_3N_4 -Zusatz eingetragen. Um die Verzerrung der Werte infolge der Auflösung von Al_2O_3 aus dem Schmelztiegel zu eliminieren, wurde die Abweichung vom Alkaligehalt des Ausgangsglases unter der Voraussetzung, daß sich der CaO-Gehalt durch Verdampfung nicht ändert, auf der Basis 0% R_2O_3 berechnet. Die in Anwesenheit von Si_3N_4 auftretende, ungewöhnlich große Tiegelkorrosion wurde der Wirkung des bei der Reaktion entstandenen aktiven Stickstoffes, der beträchtliche Alkaliverlust aber der Verdampfung von Na_3N zugeschrieben. Wurde nämlich bei einem Versuch ein wassergekühltes Rohr, ein sogenannter Kühlfinger, über dem Schmelztiegel angebracht, so entstand ein graues, sehr hygroskopisches Kondensat, welches bei der Auflösung in Wasser beträchtliche Mengen an NH_3 entwickelte. In der wäßrigen Lösung war nur NaOH nachzuweisen. Hieraus ergibt sich, daß das Verdampfungsprodukt neben Na_2O auch Na_3N enthalten hat, welches bei der Hydrolyse zu NH_3 und NaOH umgesetzt wurde.

Die Reaktion von Si_3N_4 mit Glasschmelzen führt nicht nur zu einem Verlust an Alkalioxid, sondern auch, wie von einem der Autoren in einer früheren Arbeit [9] gezeigt wurde, zur völligen Entfernung des im Glas gelösten Wasserdampfes. Um zu zeigen, daß dies nicht durch die bei den Versuchen gegebene, reduzierende Atmosphäre, sondern durch den Einbau des Stickstoffes bewirkt wird, wurde das Versuchsglas mit einer H_2 +Ar-Mischung (4:1) 16 h bei 1400 °C geschmolzen. Die Aufnahme von IR-Spektren an Proben dieser Gläser ergab, daß bei der reduzierenden Behandlung nur ein Teil des gelösten Wassers entfernt wird, während beim Schmelzen mit Si_3N_4 die Entfernung des Wassers vollkommen ist. Es ist im IR-Spektrum lediglich noch eine

sehr kleine Bande bei 3 μm zu beobachten, die in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [8, 9] einer NH-Schwingung zuzuordnen ist. Die die NH-Schwingung verursachende NH-Bindung dürfte durch Hydrolyse einer Si-N-Bindung durch Wasserdampf entstanden sein. Eine solche Hydrolyse der Si-N-Bindung ist bei Temperaturen von 1400 °C durch Wasserdampf ohne weiteres möglich, wie in einer früheren Arbeit [9] nachgewiesen wurde.

Bei Zimmertemperatur dagegen läßt sich zwar die Si-N-Bindung des im Glase chemisch gebundenen Stickstoffes durch HF hydrolysieren, nicht aber die Si-N-Bindung des reinen Si_3N_4 . Deshalb muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Bindung des im Glase gelösten Stickstoffes zum Si gegenüber der Si-N-Bindung im Si_3N_4 gewisse Unterschiede aufweist. Diese könnten darin liegen, daß die Si-N-Bindung durch die am Siliciumion verbliebenen restlichen Sauerstoffionen beeinflusst wird. Man muß jedoch auch die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß ein Stickstoffion nicht ausschließlich mit drei Si-Ionen, wie z. B. im Si_3N_4 , sondern z. B. mit zwei Si-Ionen und einem Alkaliion verbunden ist. Für diese letztere Möglichkeit spricht die vorher beschriebene Verdampfung von Na_3N aus der Schmelze.

2.2. Kinetik und Mechanismus der Reaktion Silicatglasschmelze— Si_3N_4

Die bei der Reaktion der Versuchsglas Si_3N_4 -Gemenge (Versuchsbedingungen siehe Absatz 1.4.) in Abhängigkeit von der Si_3N_4 -Konzentration, der Glaszusammensetzung und der Reaktionszeit erhaltenen Stickstoffgehalte vermitteln die Tabellen 5 und 6. Auf die Größen A_0 , B_0 , D_0 und F_0 wird später eingegangen. Die in die Tabellen eingetragenen Reaktionszeiten sind jeweils um 0,3 h erhöht worden, weil sich sowohl durch grafische Extrapolation der Versuchsdaten, als auch durch die experimentelle Bestimmung der Stickstoffgehalte, die sich beim Aufheizen der Gemenge von Zimmertemperatur bis auf Versuchstemperatur (1400 °C) einstellen, ergeben hat, daß die während der Aufheizperiode aufgelöste Stickstoffmenge einer Reaktionszeit von 0,3 h bei 1400 °C entspricht. Der analytisch nachweisbare Beginn der Stickstoffauflösung beim Aufheizen lag beim Versuchsglas Si/Na 16/Ca 10 mit 10% Si_3N_4 bei 1200 °C. In Bild 2 sind die Stickstoffgehalte für die Reaktionsprodukte des Glases Si/Na 16/Ca 10 mit 5%, 10% und 20% Si_3N_4 und in Bild 3 diejenigen für die Reaktionsprodukte der Gläser Si/Na 25 und Si/Na 34 mit 10% Si_3N_4 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Bei den Kreuzen, Kreisen und Dreiecken handelt es sich um die experimentell bestimmten Werte, bei den ausgezogenen Kurven um die bei der später folgenden Berechnung erhaltenen. Es ist in allen Fällen deutlich zu erkennen, daß die Stickstoffgehalte der Proben in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ein Maximum aufweisen. Diese Kurvenform ist typisch für konsekutive Reaktionen und führt deshalb zu der Annahme, daß der eingebaute Stickstoff ein Zwischenprodukt solcher konsekutiver Reaktionen ist. Es wurde deshalb versucht, Bedingungen herzustellen, unter denen der zweite Schritt des Folgereaktionssystems allein untersucht werden kann.

Eine größere Menge des 2 h lang bei 1400 °C geschmolzenen und dann rasch abgekühlten Si/Na 16/Ca 10 + 10% Si_3N_4 -Gemenges wurde hierzu sehr fein gemah-

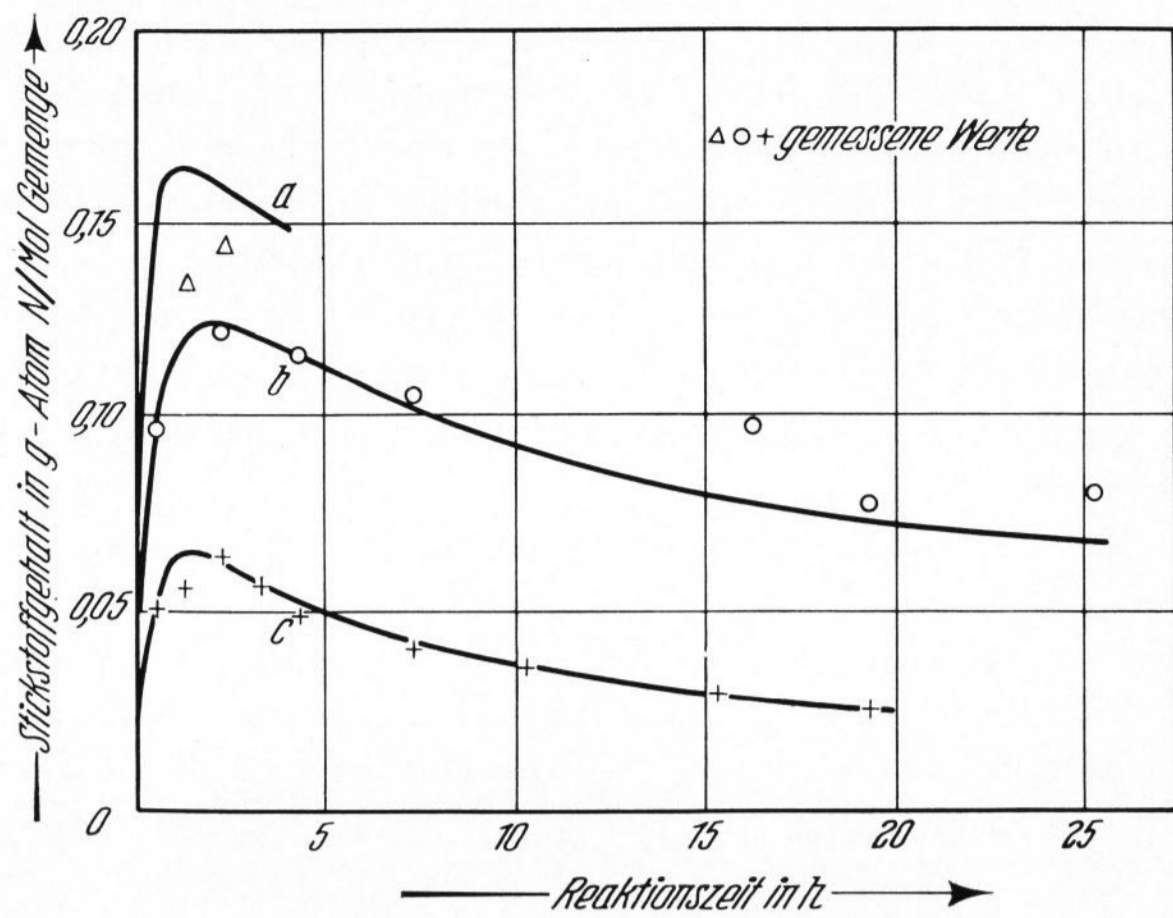


Bild 2. Stickstoffgehalte von mit 20, 10 und 5 Gew.-% Si_3N_4 erschmolzenen Versuchsglases Si/Na 16/Ca 10 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Kurve a: 20 Gew.-% Si_3N_4 , Kurve b: 10 Gew.-% Si_3N_4 , Kurve c: 5 Gew.-% Si_3N_4 .

Ausgezogene Kurve: theoretisch berechnete Werte.

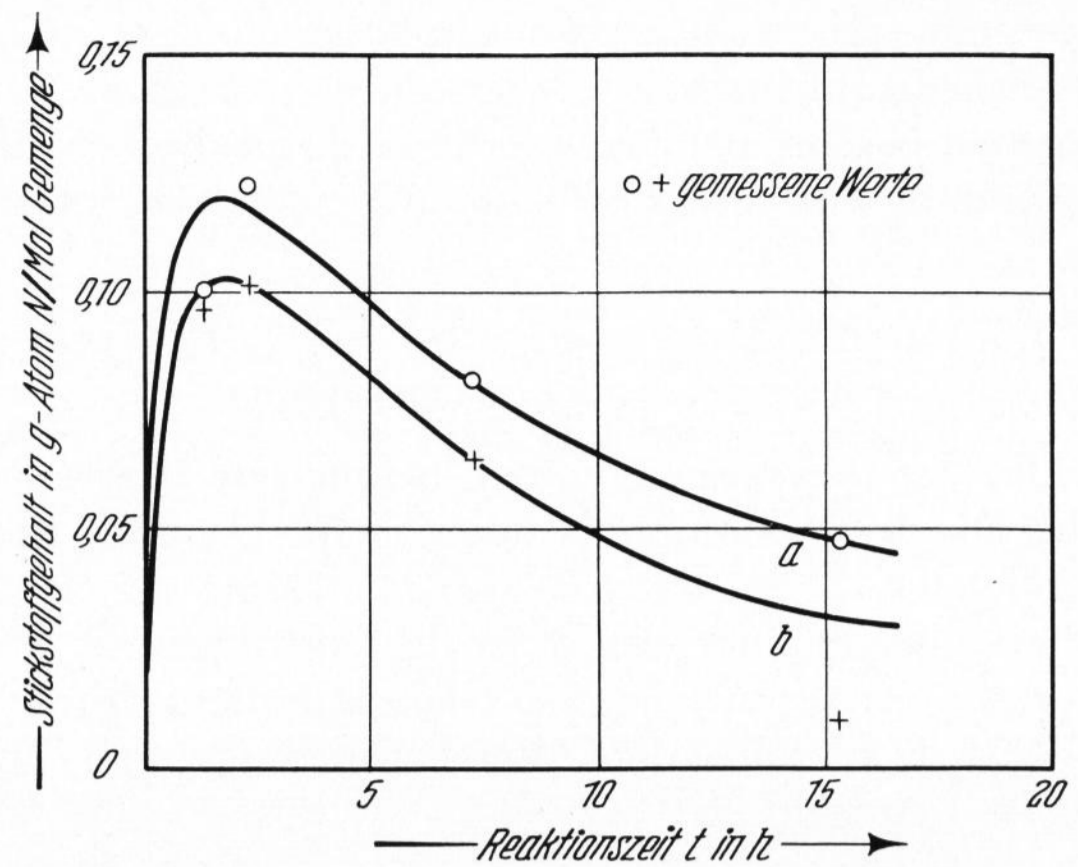


Bild 3. Stickstoffgehalte von mit 10 Gew.-% Si_3N_4 erschmolzenen Versuchsgläsern Si/Na 25 und Si/Na 34 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Kurve a: Glas Si/Na 25, Kurve b: Glas Si/Na 34.
Ausgezogene Kurve: theoretisch berechnete Werte.

len und das noch ungelöste Si_3N_4 (spezifisches Gewicht $\approx 3,2$) durch Zentrifugieren in einer Mischung von α -Brom-Naphtalin und Tetrachloräthan (spezifisches Gewicht $\approx 2,69$) von der Glasmatrix (spezifisches Gewicht $\approx 2,5$ bis $2,6$) abgetrennt. Der Vorgang des Mahlens und Zentrifugierens wurde mehrmals wiederholt. Proben des vom ungelösten Si_3N_4 befreiten Produktes wurden erneut in Al_2O_3 -Tiegeln auf Versuchstemperatur gebracht und verschieden lang auf dieser Temperatur gehalten. Die hiernach analysierten Stickstoffgehalte sind in Tabelle 7 eingetragen und in Bild 4 grafisch dargestellt.

Bei den eingezeichneten Kreuzen handelt es sich um die experimentellen Versuchsdaten, bei der ausgezogenen Kurve um die durch Berechnung erhaltenen. An dem schwachen Maximum, welches die Kurve in Bild 4 aufweist, ist zu erkennen, daß die für den isolierten zweiten Schritt des Folgereaktionssystems erwartete, exponentielle Abnahme (ohne Maximum) des Stickstoffgehaltes noch nicht völlig erreicht, daß also die Entfernung des ungelösten Si_3N_4 aus dem Schmelzprodukt noch nicht vollständig ist. An den Werten in Tabelle 7 kann man jedoch ablesen, daß das ungelöste Si_3N_4 nach etwa 8 h völlig verbraucht ist, wonach für die Änderung des

Stickstoffgehaltes nur noch die Abbaureaktion (der zweite Schritt) bestimmend ist. Der in Bild 4 ausgezogen gezeichnete Teil der Kurve und die experimentellen Meßwerte (Kreuze) für Reaktionszeiten > 8 h zeigen somit die Änderung des Stickstoffgehaltes eines Si_3N_4 -freien Glases in Abhängigkeit von der Schmelzzeit. Da die Menge des in Form von gelösten Nitriden im Glas vorliegenden Stickstoffes beim Schmelzen in Stickstoffatmosphäre (Gleichgewichtsdruck des Stickstoffes über Si_3N_4 bei 1415°C ist $5 \cdot 10^{-2}$ Torr [30]) in Folge Zersetzung nicht abnehmen kann, muß es sich bei der beobachteten Abbaureaktion um eine chemische Reaktion des gelösten Stickstoffes mit einem oder mehreren Glasbestandteilen handeln. In Teil 2.1.3. wurde nachgewiesen, daß die Auflösung und die nachfolgende Entfernung des Stickstoffes in den Glasmelzen von einer gravierenden Verminderung des Gehaltes an Alkalioxid begleitet wird, welches als Alkalinitrid verdampft. Es liegt somit nahe, die Abbaureaktion, d. h. den Austritt des Stickstoffes mit einer Reaktion des chemisch gelösten Stickstoffes, mit dem Alkali des Glases in Verbindung zu bringen. Für den ersten Teil des Folgereaktionssystems, die Auflösung des Stickstoffes, ist jedoch nicht der Alkaligehalt, sondern ein anderer Glasbestandteil verantwortlich. Wie man in Tabelle 5 am Beispiel des Glases Si/Na 16/Ca 10 sieht,

Tabelle 6. Stickstoffgehalte von Boratgläsern in Abhängigkeit von der Si_3N_4 -Konzentration

Ausgangsglas + Si_3N_4 in Gew.-%	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges in Mol-%			Mitt- leres Mol- Gew.	Reak- tions- zeit in h	Stickstoffgehalt des Schmelz- produktes		Gemengekomponenten in g-Atom/Mol Gemenge		
	B_2O_3	R_2O	Si_3N_4			in Gew.-%	C in g-Atom/ Mol Ge- menge	A_0	B_0^x	D_0
B_2O_3+10	94,76	—	5,24	73,32	2,30	2,36	0,1232	0,1738	1,8953	—
B_2O_3+20	88,94	—	11,06	77,42	2,30	3,78	0,2087	0,3660	1,7787	—
B/Li 8+10	86,85	8,17	4,98	69,74	2,30	3,00	0,1493	0,1653	1,7371	0,1633
B/Li 16+10	79,05	15,58	4,77	66,80	2,30	3,10	0,1480	0,1583	1,5929	0,3117
B/Li 24+10	73,34	23,11	4,54	63,35	2,30	3,16	0,1435	0,1509	1,4469	0,4622
B/Li 32+10	64,08	31,63	4,29	60,09	2,30	3,20	0,1383	0,1424	1,2816	0,6326
B/Li 40+10	55,88	40,09	4,03	56,29	2,30	2,50	0,1013	0,1334	1,1176	0,8018
B/Na 8+10	87,22	7,59	5,19	72,71	2,30	2,89	0,1500	0,1724	1,7443	0,1518
B/Na 16+10	79,67	15,18	5,15	71,92	2,30	2,56	0,1314	0,1709	1,5935	0,3036
B/Na 24+10	72,12	22,77	5,11	71,49	2,30	2,63	0,1345	0,1659	1,4424	0,4554
B/Na 32+10	64,83	30,11	5,06	70,90	2,30	3,13	0,1583	0,1681	1,2966	0,6022

steigt der Stickstoffgehalt des Schmelzproduktes mit steigender Zugabe an Si₃N₄ an. Seine Zunahme ist jedoch nicht proportional der zugegebenen Si₃N₄-Menge, sondern kleiner. Bei Zugabe von 10 und 20% Si₃N₄ reicht offenbar die Konzentration des mit diesem reagierenden Glasbestandteils nicht aus, um eine vollständige Umsetzung zu bewirken. Da, wie Tabelle 4 zeigt, der CaO-Gehalt im Verlauf der Reaktion nicht wesentlich verändert wird, das Alkalioxid jedoch für die Abbaureaktion verantwortlich ist, kommt für die Einbaureaktion nur noch das SiO₂ in Frage. Da jedoch die Zunahme des Stickstoffgehaltes mit steigender Si₃N₄-Zugabe kleiner als erwartet ist, bedeutet dies, daß nicht die gesamte Menge des SiO₂, sondern nur ein Teil desselben an der Reaktion teilnimmt. Die Frage ist nun, wievielen Stickstoffatomen ein Siliciumatom des Glasnetzwerkes bzw. wievielen Siliciumatomen ein Stickstoffatom zugeordnet ist. Aus der Literatur [30 bis 33] sind mehrere Oxynitride verschiedener Zusammensetzung, wie z. B. Si₂O_{1,2}N_{1,2}Cl_{0,06}, Si₂ON₂ und Si₂NO bekannt; das Si₂ON₂ wurde durch Erhitzen von Si und SiO₂ in einer N₂-Ar-Atmosphäre erhalten [32, 33]. Da ihre Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängig ist, darf man bei den von uns angewandten Bedingungen (viel SiO₂, wenig Si₃N₄) erwarten, daß Oxynitride mit relativ viel Sauerstoff und wenig Stickstoff entstehen. Dies bedeutet, daß möglicherweise nur einer der vier zu einem [SiO₄]-Tetraeder gehörenden Sauerstoffe durch Stickstoff ersetzt wird, wodurch sich an der Stelle des Stickstoffeinbaues beispielsweise [SiO₃N]⁵⁻-Tetraeder ausbilden würden. Auf Grund des bisher Gesagten, wird der in Bild 5 dargestellte Mechanismus für die Reaktion von Si₃N₄ mit oxidischen Silicatglasschmelzen und damit für den Einbau des Stickstoffes vorgeschlagen.

Die Reaktion verläuft in einer Reihe von Teilschritten. Vorgang I ist die thermische Dissoziation des Glases, d. h. das Aufspalten einer Glas ≡ Si-O-Glas-Brücke, die durch die Temperatur und die Zusammensetzung des Glases bestimmt ist. Demnach sind zu jedem Zeitpunkt eine gewisse Anzahl von Glas ≡ Si⁺- und -O-Glas-Bruchstücken vorhanden, die mit dem Si₃N₄ reagieren können. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei diesem Dissoziationsprozeß

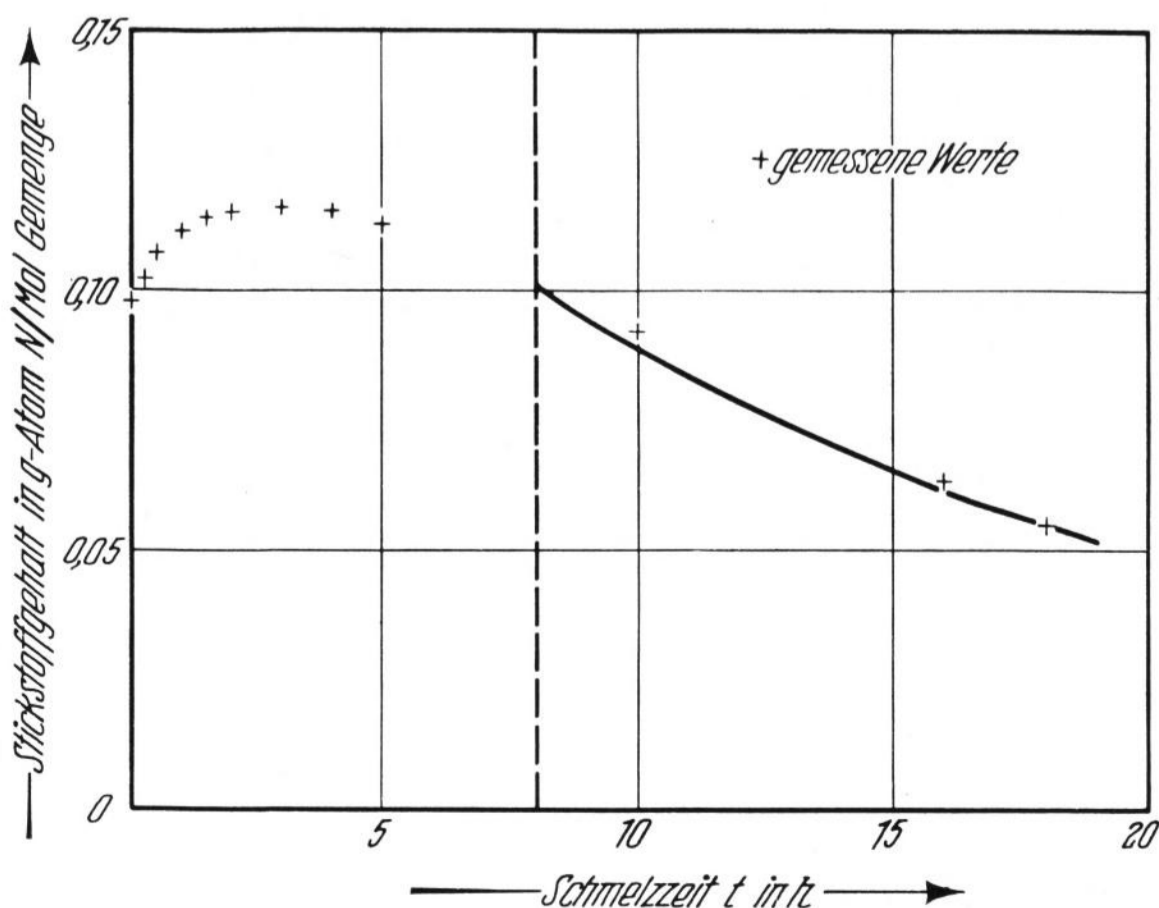


Bild 4. Änderung des Stickstoffgehaltes des von Si₃N₄ befreiten Glases Si/Na 16/Ca 10 in Abhängigkeit von der Schmelzzeit (Anfangsgehalt 2,15 Gew.-% N).

Ausgezogene Kurve: theoretisch berechnete Werte.

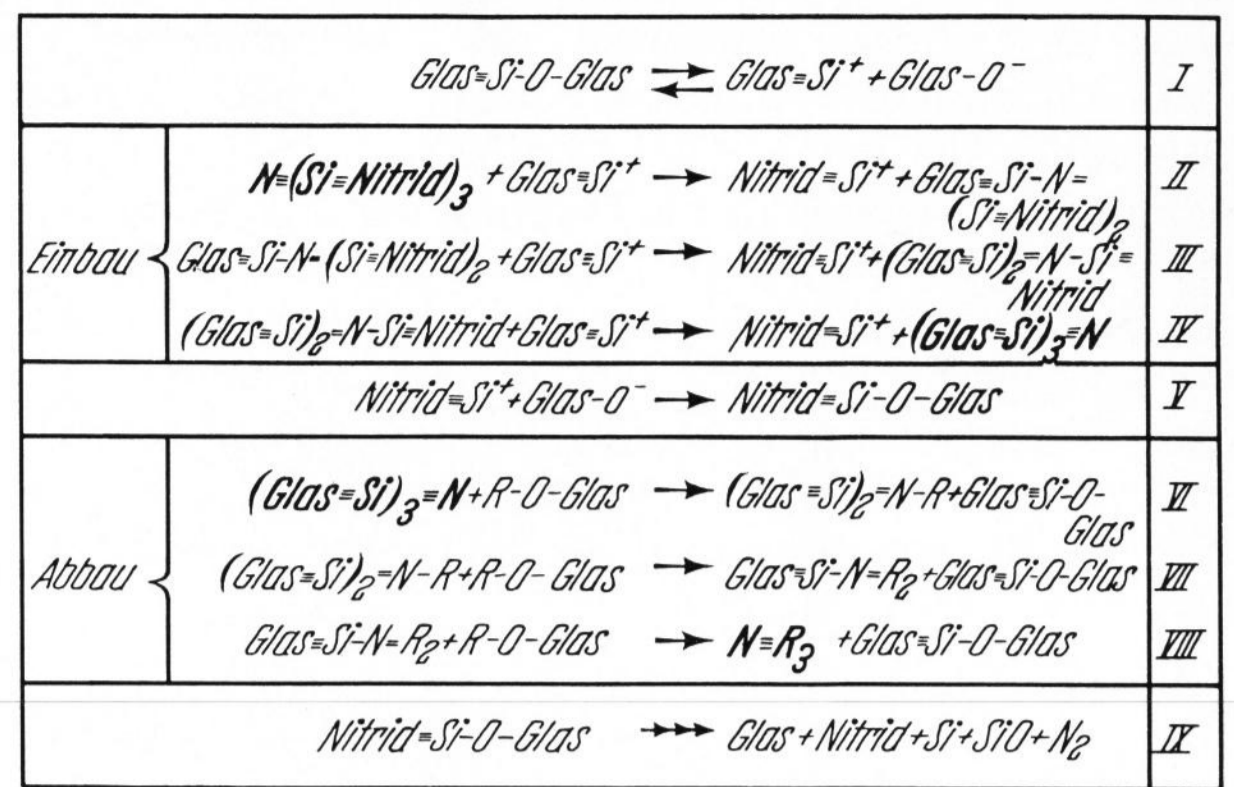


Bild 5. Mechanismus der Reaktion Si₃N₄-Silicatglas.

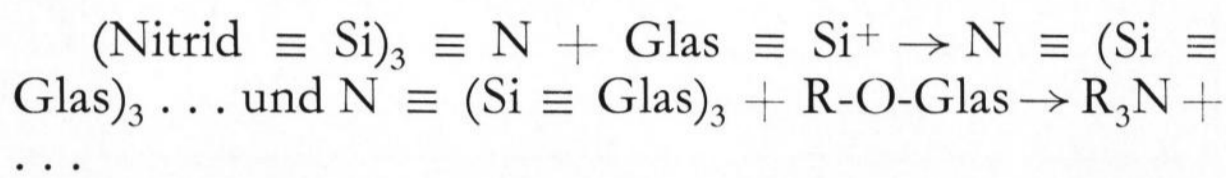
R = Li⁺, Na⁺ oder K⁺.

dürfte groß genug sein, um den Ablauf der folgenden Teilschritte nicht zu beeinflussen. Das in Teilschritt II in Bild 5 dargestellte Symbol für das Siliciumnitrid [N ≡ (Si ≡ Nitrid)₃] stellt einen Ausschnitt aus dem Netzwerk des Siliciumnitrids dar, wobei nur ein mit drei Siliciumionen koordinierter Stickstoff ausgeschrieben ist, während das sich an die Siliciumionen anschließende Siliciumnitridnetzwerk jeweils mit Nitrid bezeichnet ist. Die Einbaureaktion des Stickstoffes läuft nach den Schritten II, III, IV, in drei bimolekularen Teilprozessen ab, von denen der langsamste geschwindigkeitsbestimmend ist. Hierbei entsteht je ein Nitridbruchstück (Nitrid ≡ Si⁺), das man sich als Siliciumnitrid mit einer aufgespaltenen Si-N-Bindung vorzustellen hat. Diese Nitrid-Bruchstücke reagieren mit den nach I gebildeten Glas-Sauerstoff-Bruchstücken (Glas-O⁻) unter Ausbildung einer Bindung zwischen Glas und Nitrid (V). Die Geschwindigkeit letzterer Reaktion ist für den Stickstoffeinbau ohne Bedeutung. Die bimolekularen Teilschritte VI, VII, VIII stellen die Abbaureaktion dar, wobei Alkalinitride (N ≡ R₃) entstehen, die unter den Versuchsbedingungen flüchtig sind. Auch die Geschwindigkeit der Abbaureaktion wird durch diejenigen des langsamsten Teilschrittes bestimmt. Zum Entfernen eines eingebauten Stickstoffatoms werden drei Alkaliionen verbraucht. Der Vorgang IX stellt den Abbau der Glas-Nitrid-Bindung dar. Dieser Zerfall ist für die Kinetik des Stickstoffeinbaues und -abbaues

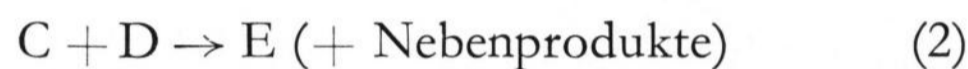
Tabelle 7. Änderung des Stickstoffgehaltes des „Si₃N₄-freien“ Glases Si/Na 16/Ca 10 (Anfangsgehalt 2,15 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Schmelzzeit

Schmelzzeit in h	Stickstoffgehalt des Schmelzproduktes	
	in Gew.-%	in g-Atom N/Mol Gemenge
0	2,15	0,0976
0,25	2,25	0,1021
0,50	2,36	0,1072
1,00	2,45	0,1112
1,50	2,51	0,1139
2,00	2,54	0,1150
3,00	2,56	0,1160
4,00	2,54	0,1150
5,00	2,48	0,1125
8,00	2,20	0,0999
10,00	2,02	0,0917
16,00	1,39	0,0631
18,00	1,21	0,0547

ohne Bedeutung. Er spielt sich wahrscheinlich in mehreren Stufen ab, wobei SiO und N freigesetzt werden, von denen das SiO nach $2 \text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$ die in Abschnitt 2.1.1. beschriebene Trübung der Versuchsgläser verursacht, bei deren Untersuchung sich starke Hinweise auf das Vorhandensein von SiO und Si ergeben haben. Da es unerheblich ist, welcher der angenommenen sechs Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend für den Einbau und den Abbau des Stickstoffes ist, kann das Folgereaktionssystem auch als aus zwei Teilschritten bestehend formuliert werden:



Diese Teilschritte enthalten jeweils die wichtigen Anfangs- bzw. Endprodukte der beiden Folgereaktionen, während alle Nebenprodukte als für die kinetische Überlegung uninteressant außer acht gelassen wurden. Bezeichnet man das Nitrid $[(\text{Nitrid} \equiv \text{Si})_3 \equiv \text{N}]$ mit A, die „aktiven Siliciumionen“ $[\text{Glas} \equiv \text{Si}^+]$ mit B, den als Zwischenprodukt ins Glas eingebauten Stickstoff $\text{N} \equiv (\text{Si} \equiv \text{Glas})_3$ mit C und die im Glas vorhandenen Alkaliionen mit D, so kann man die obige Gleichung auch durch die Form



ausdrücken. Es gibt in der Literatur keine Hinweise für eine exakte kinetische Behandlung einer Folgereaktion dieses Typs. Für die Rechnung wurden die Anfangskonzentration der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe auf die aus Glaspulver und Si_3N_4 hergestellten Gemenge bezogen und folgendermaßen bezeichnet:

- A_0 = g-Atom N aus Si_3N_4 /Mol Gemenge,
 B_0^x = g-Atom Si bzw. g-Atom B/Mol Gemenge,
 B_0 = g-Atom aktives Si/Mol Gemenge,
 D_0 = g-Atom R/Mol Gemenge R = Li, Na, K,
 F_0 = g-Atom Ca/Mol Gemenge,

Die Zeichen A, B, C und D bedeuten:

- A = g-Atom N aus Si_3N_4 /Mol-Gemenge zum Zeitpunkt t,
 B = g-Atom aktives Si/Mol Gemenge zum Zeitpunkt t,
 C = g-Atom N (im Glase gelöst)/Mol Gemenge zum Zeitpunkt t.
 D = g-Atom R/Mol Gemenge zum Zeitpunkt t.

Die Werte für A_0 , B_0^x , D_0 und F_0 sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben. Wie der in Bild 5 skizzierte Mechanismus zeigt, wurde angenommen, daß die Ca^{2+} -Ionen am Einbau- und Abbauprozess nicht teilnehmen, was auf Grund der Tatsache, daß sich die CaO-Gehalte nur scheinbar infolge der Al_2O_3 -Auflösung ändern (siehe Tabelle 4) sicher berechtigt ist. Die Natron-Kalk-Gläser wurden deshalb als mit einem indifferenten Stoff verdünnte

Tabelle 8. Anfangskonzentrationen an Si (B_0^x) und „aktiven Si-Ionen“ (B_0) in den Glas- Si_3N_4 -Gemengen

Gemenge	B_0 in g-Atom/Mol Gemenge	B_0^x
Si/Na 25 + 10% Si_3N_4	0,6029	0,7200
Si/Na 34 + 10% Si_3N_4	0,4791	0,6374
Si/Na 16/Ca 10 + 5% Si_3N_4	0,5925	0,7210
Si/Na 16/Ca 10 + 10% Si_3N_4	0,5783	0,7037
Si/Na 16/Ca 10 + 20% Si_3N_4	0,5473	0,6660

Natriumsilicatgläser betrachtet. Zur Bezeichnung der Konzentration des bis zum Zeitpunkt t eingebauten Stickstoffes diene die Funktion $x = x(t)$ und zur Bezeichnung der Menge des bis zum Zeitpunkt t abgebauten Stickstoffes die Funktion $y = y(t)$. Definitionsgemäß ist also die Konzentration des Stickstoffes gleich der eingebauten weniger der abgebauten Menge

$$C = x - y.$$

Für das durch die Gleichungen (1) und (2) beschriebene Folgereaktionssystem kann damit das folgende Differentialgleichungssystem aufgestellt werden:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_0 - ax) (B_0 - bx), \quad (3)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (x - y) (D_0 - dy). \quad (4)$$

Hierbei sind k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) und (2) und a, b, und d die zur Entstehung von je einem Mol C verbrauchten molaren Mengen der Substanzen A, B und D. Sie sind in diesem Falle (siehe Mechanismus Bild 5) $a = 1$, $b = 3$, $d = 3$. Eine exakte Lösung dieses Differentialgleichungssystems, sowie eine handlichere, konvergente Näherungslösung wurde von einem der Autoren durchgeführt und an anderer Stelle veröffentlicht [35]. Zur Berechnung der Konzentration an im Glas gelöstem Stickstoff (C) in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe der dort mitgeteilten Lösungen sind neben den bekannten Anfangskonzentrationen A_0 und D_0 die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sowie die Anfangskonzentration an „aktiven Si-Ionen“ B_0 erforderlich. Die drei letzteren sind unbekannt. Die Werte k_1 , k_2 und B_0 wurden deshalb im Laufe der Rechnungen so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht wurde. Für diejenigen Natrium-Kalk-Silicatgläser und Natriumsilicatgläser, deren Stickstoffgehalte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen waren (siehe Bilder 2 und 3), ergaben sich für 1400°C die folgenden Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 5,16 \frac{\text{g-Atom}}{\text{Mol Gemenge} \times \text{h}},$$

$$k_2 = 0,28 \frac{\text{g-Atom}}{\text{Mol Gemenge} \times \text{h}}.$$

Für die Anfangskonzentrationen der „aktiven Si-Ionen“ in den verschiedenen Gemengen ergaben sich die nachfolgenden Werte, die zusammen mit den Gesamtkonzentrationen an Si in die Tabelle 8 eingetragen wurden. Die mit obigem Geschwindigkeitskonstanten und den hier aufgeführten B_0 -Werten berechneten C-Werte (ausgezogene Kurven) sind zusammen mit den experimentellen C-Werten (Kreuze, Kreise, Dreiecke) in die Bilder 2 und 3 eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht gut.

Die in Tabelle 7 aufgeführten Werte für die Änderung des Stickstoffgehaltes des Si_3N_4 -freien Glases (isolierte Abbaureaktion) ermöglichen eine Kontrolle der Geschwindigkeitskonstanten der Abbaureaktion (k_2). Für die Abbaureaktion, beginnend bei Reaktionszeiten $> 8 \text{ h}$ (kein ungelöstes Si_3N_4), läßt sich die folgende Differentialgleichung formulieren:

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \cdot (C_0 - y) \cdot (D_0 - 3y), \quad (5)$$

die nach Integration in die Form

$$C = C_0 - y = C_0 \left[1 - D_0 \frac{1 - \varepsilon}{D_0 - 3 C_0 \cdot \varepsilon} \right] \quad (6)$$

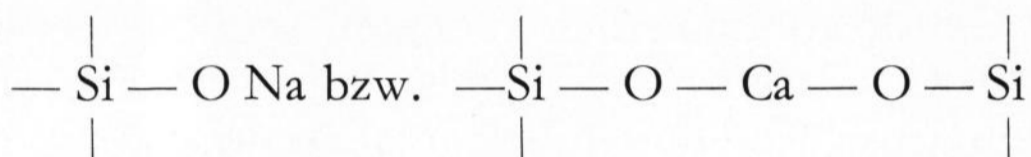
übergeht.

Hierbei ist

$$\varepsilon = \exp. [-k_2 \cdot (D_0 - 3 C_0) \cdot t']$$

In diesen Gleichungen bedeuten C_0 die Konzentration des Stickstoffes nach 8 h ($C_0 = 0,0999$ g-Atom/Mol Gemenge), D_0 ($D_0 = 0,2876$ g-Atom/Mol Gemenge) den Na-Gehalt des Gemenges und t' die um 8 h verminderte Reaktionszeit ($t' = t - 8$). Wenn man den k_2 -Wert (0,28) zusammen mit den genannten Werten in die Gleichung (6) einsetzt, erhält man die in Bild 4 ausgezogene Kurve, die mit den ebenfalls eingetragenen experimentellen Meßpunkten (Kreuze) recht gut übereinstimmt.

Der Zahlenwert der Konzentration an „aktiven Si-Ionen“ B_0 läßt sich auch aus strukturellen Überlegungen ableiten. Wenn man für den strukturellen Einbau der Alkali- bzw. Erdalkalitionen von den Vorstellungen



ausgeht, so kann man dieser Darstellung entnehmen, daß von den vier Valenzen der betroffenen Siliciumionen eines durch das Natriumion und zwei durch das Calciumion beansprucht werden. Der Einbau von Elektronendonatoren, wie z. B. Na und Ca, erhöht die negative Formalladung am benachbarten Brückensauerstoff und vermindert die positive Formalladung des Siliciums. Diese Schwächung wirkt dem nukleophilen Angriff (Bildung von „aktiven Si-Ionen“) entgegen. Zur Berechnung von B_0 müssen also von der Gesamtkonzentration an Si-Ionen B_0 formell $1/4$ Si-Ion für jedes Na- und $1/2$ Si-Ion für jedes Ca-Ion abgezogen werden.

Man erhält:

$$\text{für Alkalisilicatgläser } B_0 = B_0^x - 1/4 D_0 \quad (7)$$

und

$$\text{für Alkali-Kalk-Silicatgläser } B_0 = B_0^x - 1/4 D_0 - 1/2 F_0 \quad (8)$$

Die nach Gleichung (7) und (8) berechneten Konzentrationen der „aktiven Si-Ionen“ stimmen mit den in Tabelle 8 angegebenen überein. Nachdem die B_0 -Werte hiermit auch durch strukturelle Überlegungen ermittelt sind, müssen nur noch k_1 und k_2 bei der Berechnung des Stickstoffgehaltes (C-Werte) als variierte Parameter betrachtet werden.

Bei kritischer Betrachtung des vorgeschlagenen Mechanismus muß gesagt werden, daß trotz der guten Übereinstimmung der nach diesen berechneten Werte, derselbe nicht als absolut eindeutig angesehen werden sollte, weil wegen der zwei variierten Parameter auch im Falle eines etwas abweichenden Mechanismus eine gewisse Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen wäre. Eine weitere Unsicherheit liegt darin, daß bei der Berechnung einige experimentelle Beobachtungen, wie z. B. die Verzerrung der Zusammensetzung wegen der Auflösung feuerfesten Materials und die damit und mit dem Einbau des Stickstoffes zusammenhängende Viskositätsänderung, der Einfachheit halber nicht berücksichtigt wurde. Eine Berücksichtigung der Viskositätsände-

rung hätte z. B. zur Folge, daß man nicht mit einer unveränderlichen, sondern mit einer veränderlichen Geschwindigkeitskonstante rechnen müßte. Schließlich entspricht auch die Auffassung des CaO-haltigen Glases als verdünntes Natriumsilicatglas der Wirklichkeit nur in erster Näherung. Trotzdem kann festgestellt werden, daß der angenommene Mechanismus den Stickstoffeinbau- und -abbauprozess qualitativ gut beschreibt. Die Versuchsergebnisse weisen eindeutig darauf hin, daß es sich um ein Folgereaktionssystem handelt, in dessen Verlauf als primärer Schritt der Stickstoff (als Folge der Reaktion des Stickstoffs im Si_3N_4 mit den „aktiven Si-Ionen“) im Glas eingebaut und als sekundärer Schritt (in einem relativ langsamen Prozeß) der eingebaute Stickstoff durch Reaktion mit den Alkaliionen des Glases wieder entfernt wird. Zur detaillierten und eindeutigen Darstellung des Mechanismus wäre es notwendig, auch seine Temperaturabhängigkeit und die Entstehungs-umstände des metallischen kolloidal verteilten Siliciums zu untersuchen.

2.3. Abhängigkeit des Stickstoffeinbaues von der Glaszusammensetzung

2.3.1. Silicatgläser

In Bild 6 ist die Abhängigkeit der Stickstoffgehalte (C) binärer Alkalisilicatgläser vom Alkaligehalt bzw. SiO_2 -Gehalt grafisch dargestellt. Wegen der molar unterschiedlichen Si_3N_4 -Zugaben (sie betragen einheitlich 10 Gew.-%) wurden die C/A_0 -Werte, d. h. die auf die molar gleichen Si_3N_4 -Zugaben bezogenen Werte, abgebildet. Die eingetragenen Werte entsprechen einer einheitlichen Reaktionszeit von 2,3 h, die deshalb gewählt wurde, weil die mit dem Natron-Kalk-Glas Si/Na 16/Ca 10 mit 10 Gew.-% Si_3N_4 durchgeführten Vorversuche für diese Zeitdauer ein Maximum im Stickstoffgehalt (C) angezeigt hatten. Die später mit anderen Glaszusammensetzungen genauer durchgeführten Versuche (Tabelle 5, Bilder 2 und 3) weisen jedoch darauf hin, daß die Annahme eines einheitlichen Maximums bei 2,3 h nicht erfüllt wurde und die Abhängigkeit der dem maximalen Stickstoffgehalt entsprechenden Zeitwerte von der Zusammensetzung der Versuchsgläser recht beträchtlich ist. So ergaben sich die zeitlichen Lagen des Maximums bei den Versuchsgläsern

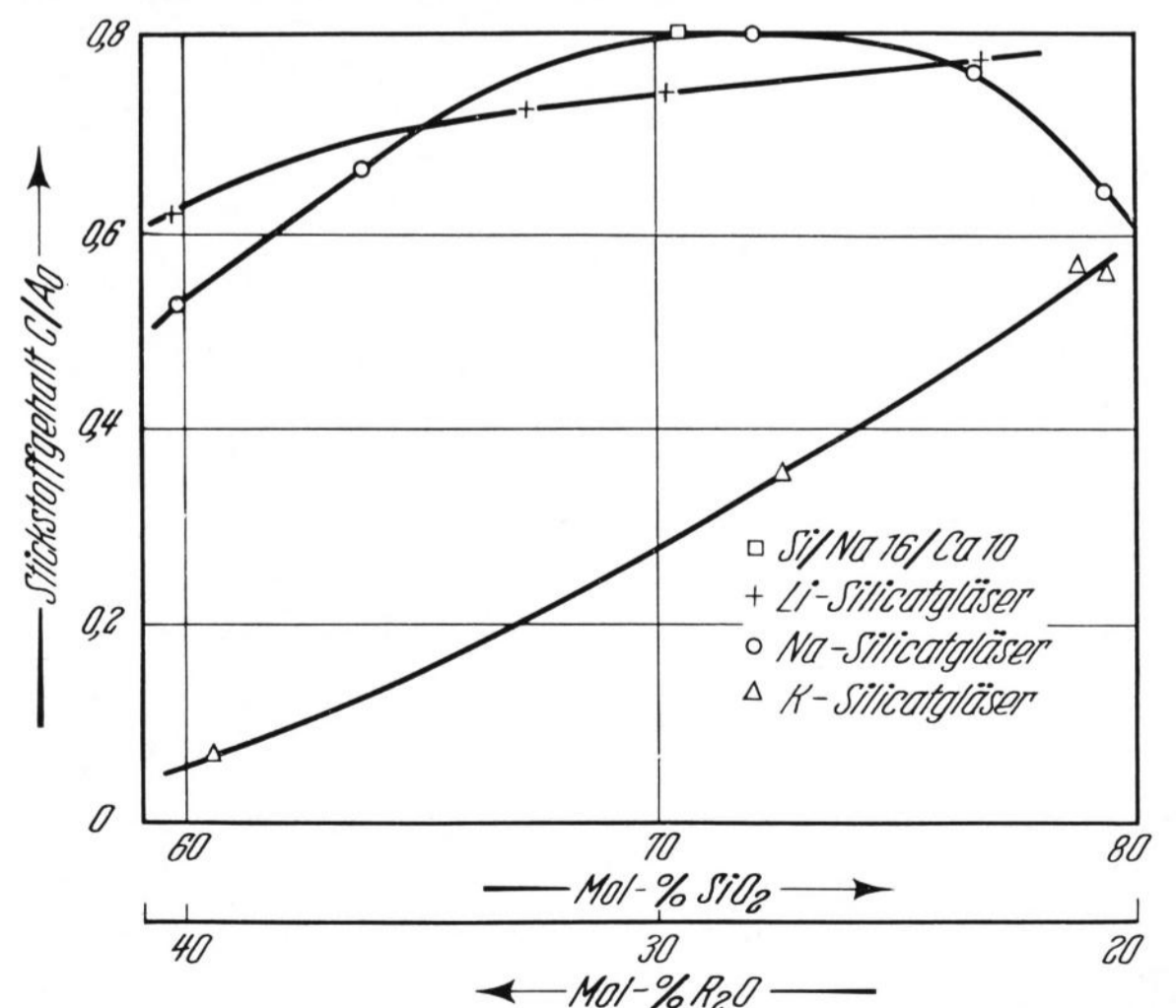


Bild 6. Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes (C/A_0) binärer Alkalisilicatgläser vom Alkali- bzw. SiO_2 -Gehalt.

Si/Na 34, Si/Na 25, Si/Na 16/Ca 10 mit jeweils 10 Gew.-% Si_3N_4 zu 1,5 h bzw. 1,7 h und 2,1 h. Es ist also zu erwarten, daß die Menge des ins Glas eingebauten Stickstoffes bei Versuchen gleicher Dauer außer von anderen Faktoren auch davon abhängt, ob dieser Zeitpunkt vor oder nach dem Maximum der dieser Zusammensetzung entsprechenden kinetischen Kurve liegt. Wie Bild 6 zeigt, werden im Falle der Lithium- und Kaliumsilicatgläser annähernd lineare Zusammenhänge zwischen dem Stickstoffgehalt und den Alkaligehalten erhalten, während bei den Natriumsilicatgläsern ein deutliches Maximum zu beobachten ist. Dies kann damit erklärt werden, daß bei den Li- und K-Silicatgläsern das Maximum in der kinetischen Kurve bereits überschritten ist, während bei den Natriumsilicatgläsern nur bei höheren Alkaligehalten das Maximum innerhalb der genannten Reaktionszeit von 2,3 h überschritten wird. Vergleicht man demnach den Einfluß der Art des Alkalis auf die Auflösung von Stickstoff bei hohen Alkaligehalten, wobei man mit Sicherheit in dem Gebiet nach dem Maximum liegt, so erkennt man, daß die Geschwindigkeit der Abbaureaktion in der Reihenfolge der Li-, Na-, und K-Ionen zunimmt. Im Falle des Kaliums ist diese Reaktion so heftig, daß z. B. die Gemenge Si/K 38 + 10% Si_3N_4 beim Schmelzen intensiv schäumten. Ein Aufschäumen war auch bei dem Gemenge Si/K 24 + 10% Si_3N_4 und in geringem Maße bei dem Gemenge Si/Na 38 + 10% Si_3N_4 bemerkbar. In Bild 6 ist auch der Stickstoffgehalt des 2,3 h lang geschmolzenen Glases Si/Na 16/Ca 10 + 10% Si_3N_4 (Rechteck) eingetragen. Er liegt auf der Kurve der Natriumsilicatgläser und bestätigt damit die vorher gemachte Annahme, daß der CaO-Gehalt dieses ternären Glases im Hinblick auf den Stickstoff-Einbauprozess keine Rolle spielt und sich dieses Glas wie ein verdünntes binäres Natriumsilicatglas verhält. Die Übereinstimmung ist jedoch nur deshalb so gut, weil der letztgenannte Meßwert aus dem Anfangsteil der kinetischen Kurve, also aus der Umgebung des Maximums, stammt, in der die Einbaureaktion vorwiegt. Bei längeren Versuchszeiten müßte schon eine beträchtliche Abweichung bemerkbar sein, weil der die Abbaureaktion bestimmende Alkaligehalt des ternären Glases wesentlich niedriger ist als der Alkaligehalt in den binären Natriumsilicatgläsern mit gleichem SiO_2 -Gehalt. Eine solche Abweichung zeigt der Vergleich der kinetischen Kurven für die Gläser Si/Na 25 + 10% Si_3N_4 in Bild 3 und Si/Na 16/Ca 10 + 10% Si_3N_4 in Bild 2, wo im Falle

des Glases mit 25% Na_2O eine wesentlich stärkere Abnahme des Stickstoffgehaltes festgestellt werden kann.

2.3.2. Boratgläser

Die Versuche mit Boratgläsern sollten zeigen, ob Stickstoff auch in diesen Gläsern in größeren Mengen gelöst werden kann. In einer früheren Arbeit hat einer der Autoren [8] das Verhalten von Borsäure- und Natriumboratschmelzen beim Spülen mit Ammoniak untersucht und eine chemische Auflösung von Stickstoff festgestellt. Es wurden jedoch keine quantitativen Daten mitgeteilt. Wie die Werte in Tabelle 6 zeigen, ergeben sich bei den Boratgläsern nach einer Reaktionszeit von 2,3 h relativ hohe Stickstoffgehalte. Ein exakter Vergleich mit den Ergebnissen, die an den Silicatgläsern gewonnen wurden, ist jedoch wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Schmelztemperatur, Wassergehalt der Ausgangsgläser usw.) nicht möglich. In Bild 7 sind die C/A_0 -Werte der Lithiumborat- und Natriumboratgläser gegen den B_2O_3 -Gehalt aufgetragen. Man erkennt, daß die Menge des eingebauten Stickstoffes bei den $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläsern mit abnehmendem B_2O_3 -Gehalt kontinuierlich zunimmt, während bei den $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläsern eine S-förmige Kurve erhalten wird. Nahezu denselben Kurvenverlauf erhält man, wenn man aus den von SHARTSIS, CAPPS und SPINNER [35] bei 900 °C gemessenen Viskositätsdaten der $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ - und $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser den Logarithmus der Fluidität ($\log \Phi = -\log \eta$) berechnet und diesen gegen den B_2O_3 -Gehalt (siehe Tabelle 1) aufträgt. Durch die Übereinstimmung beider Kurvenverläufe wird deutlich, daß die Reaktionsfähigkeit bei den Boratgläsern und, analog dazu auch bei den Silicatgläsern, von der Viskosität der Schmelze abhängt. Im Gegensatz zu den Boratgläsern ergibt sich aber bei den Silicatgläsern keine Ähnlichkeit des Viskositäts/Zusammensetzungs-Auftrags mit der Kurve, die den Zusammenhang des gelösten Stickstoffes von der Zusammensetzung angibt. Dies ist damit zu erklären, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) der beiden Folgereaktionen, die den Einbau des Stickstoffes bestimmen, sich mit der Änderung der Viskosität nicht in gleicher Weise verändern wie bei den Boratgläsern. Über den Mechanismus der Reaktion von Boratgläsern mit Si_3N_4 können im Augenblick aus Mangel an kinetischen Daten keine Aussagen gemacht werden.

2.4. Folgerungen hinsichtlich der Glasstruktur

Die Untersuchung der Reaktion von Silicatglas-schmelzen mit Siliciumnitrid hat gezeigt, daß beträchtliche Mengen (bis 3 Gew.-%) Stickstoff ins Glas eingebaut werden können. Der eingebaute Stickstoff wird durch eine langsamer verlaufende Abbaureaktion wieder entfernt, und als Folge dieser konsekutiven Reaktionen verläuft die Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes von der Zeit durch ein Maximum. Für die Einbaureaktion spielt die Aktivität der Siliciumionen des Netzwerkes eine entscheidende Rolle. Die vorhandene Aktivität wird durch den Einfluß der Elektronen-Donator-Wirkung der benachbarten Alkaliionen vermindert, da die positive Formalladung des Siliciums abnimmt. Während beispielsweise beim Einbau von Wasserdampf der Protonenangriff an den den Alkaliionen benachbarten Brückensauerstoffen infolge Erhöhung der negativen Formalladung begünstigt wird, ist beim Einbau von Stickstoff

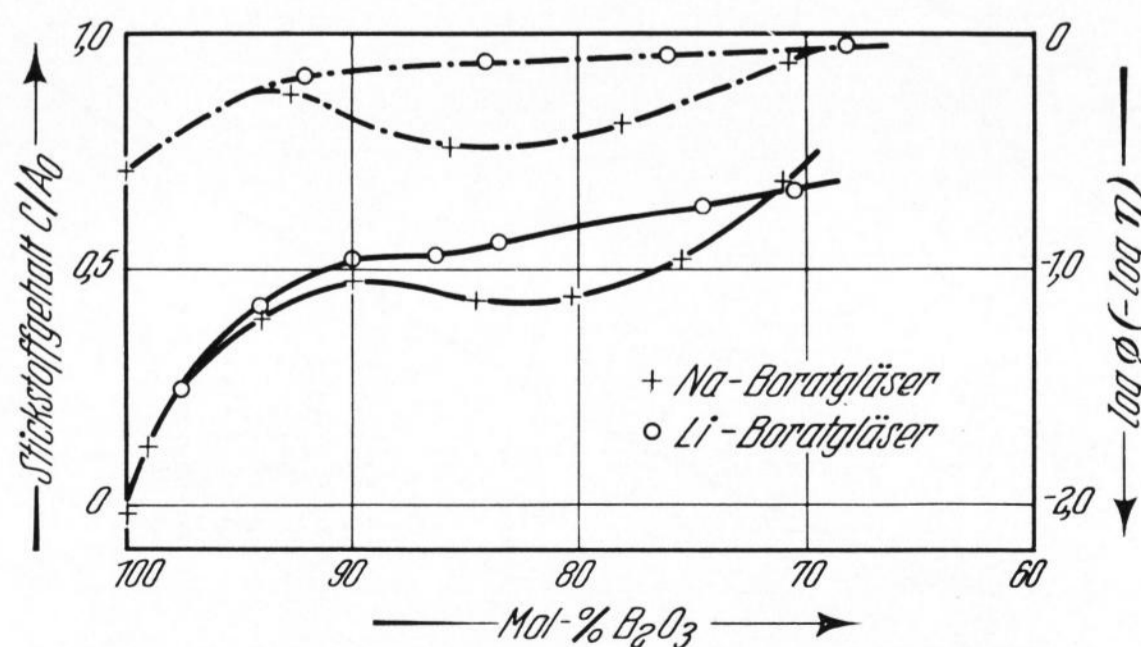


Bild 7. Messungen an B_2O_3 - bzw. Alkaliboratgläsern.

Gestrichelte Kurven: Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes (C/A_0) vom Alkali- bzw. SiO_2 -Gehalt,

Ausgezogene Kurven: Zusammenhang zwischen der Fluidität ($-\log \eta$) und dem Alkali- bzw. B_2O_3 -Gehalt nach Messungen von SHARTSIS, CAPPS und SPINNER.

die Wirkung der Alkaliionen umgekehrt. Der Grund für den Angriff des Stickstoffes am Silicium liegt daran, daß das vorhandene Kation mit dem stärksten Polarisationsvermögen (Si^{4+}) sich mit dem verfügbaren Anion mit der höchsten Polarisierbarkeit umgibt (N^{3-}). Der Angriff des Stickstoffes am Silicium ist deshalb an denjenigen Stellen begünstigt, wo die Siliciumionen durch Nachbarschaft von Alkaliionen nicht eine Verminderung ihrer positiven Formalladung erfahren haben. Diese Gegensätzlichkeit zum Wassereinbau zeigt sich auch beim Einfluß der verschiedenen Alkaliionen, die umgekehrt wie im Falle des Wasserdampfes eine Zunahme der Stickstofflöslichkeit in der Reihe K, Na, Li bewirken. Die Alkaliionen spielen bei der Reaktion von Glasschmelzen mit Siliciumnitrid eine doppelte Rolle. Betrachtet man den Einbauprozess, so wird die Aktivität des Siliciums durch das in der Reihe Li-Na-K die kleinste Feldstärke besitzende Kaliumion am stärksten vermindert, d. h. es wird nur wenig Stickstoff eingebaut. Gleichzeitig nimmt jedoch das Kaliumion am Abbauprozess des Stickstoffes wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit am aktivsten teil. Das Umgekehrte gilt für das Lithiumion, welches infolge seiner größeren Feldstärke die Aktivität der Siliciumionen weniger vermindert und dadurch den Einbau größerer Stickstoffmengen erlaubt und das auf Grund seiner geringeren Reaktionsfähigkeit hinsichtlich der Abbaureaktion des Stickstoffes weniger wirksam ist als das Kaliumion.

Die hinsichtlich des Stickstoffeinbaues aus der festen Phase bei diesen Versuchen gewonnenen Ergebnisse stehen im Einklang mit jenen, die sich aus den Versuchen über den Einbau des Stickstoffes aus der Gasphase ergeben haben. Sowohl über die Gasphase (Reaktion mit NH_3 oder mit N_2 + Reduktionsmittel) als auch über die feste Phase (Reaktion mit Si_3N_4) verläuft der Stickstoffeinbau unter reduzierenden Bedingungen. In beiden Fällen wird das Auftreten von atomarem Stickstoff beobachtet. Der Unterschied zwischen dem Einbau über die Gasphase und über die feste Phase besteht darin, daß im ersten Falle das Vorhandensein von atomarem Stickstoff Voraussetzung ist, während in letzterem der Stickstoff als Folge der Reaktion des Stickstoffes im Siliciumnitrid mit den „aktiven Si-Ionen“ des Glases in dasselbe eingebaut wird. Eine verstärkte Auflösung von Stickstoff als Folge einer zusätzlichen Reaktion von atomarem Stickstoff mit dem Glas wird nur dann beobachtet, wenn in Folge Zersetzung des Si_3N_4 bei sehr geringem Stickstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre (z. B. in Argonatmosphäre) atomarer Stickstoff gebildet wird. Bei den Boratgläsern stehen keine ausreichenden Versuchsdaten zur Verfügung, um Folgerungen für die Glasstruktur zu ziehen. Es zeichnet sich jedoch ab, daß Boratgläser wesentlich mehr Stickstoff aufnehmen können als Silicatgläser. Vergleicht man die Auflösung des Stickstoffes in den Boratgläsern mit der Wasserdampflöslichkeit, wie es auch bei den Silicatgläsern geschehen ist, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß sich bei höheren Alkaligehalten die Wasserdampflöslichkeit in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und dem Molvolumen ändert, während die Menge des eingebauten Stickstoffes offensichtlich einen Zusammenhang mit dem Logarithmus der Fluidität dieser Schmelzen aufweist. Eine Analyse dieses Zusammenhangs hinsichtlich der strukturellen Folgen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

3. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff an Hand der kinetischen Verfolgung der Reaktion von Si_3N_4 mit oxidischen Glasschmelzen sowie die Abhängigkeit der Auflösung von Stickstoff von der Glaszusammensetzung untersucht. Hierzu wurden Mischungen aus pulverisiertem Glas + Si_3N_4 (0,5, 5, 6,25, 7,5, 10 bzw. 20 Gew.-% Si_3N_4) im Al_2O_3 -Tiegel bei 1400 °C (Silicatgläser) bzw. 1000 °C (Boratgläser) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeiten lagen im Bereich 0,55 h bis 25,3 h. Die Versuche wurden in Abwesenheit von Sauerstoff in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Als Versuchsgläser dienten ein ternäres Natron-Kalk-Glas, reines B_2O_3 -Glas, 13 binäre Alkalisilicat- und neun binäre Alkaliboratgläser.

Bei den Silicatgläsern wurde gefunden, daß die eingebauten Stickstoffmengen in Abhängigkeit von der Zeit ein Maximum aufweisen, dessen zeitliche Lage sich in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung bzw. der Menge des Si_3N_4 verschiebt. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktion von Si_3N_4 , d. h. die Wechselwirkung von Stickstoff mit den Silicatglasschmelzen, nach einem Folgereaktionssystem abläuft. Der primäre Schritt besteht im Einbau des Stickstoffes als Folge der Reaktion des Si_3N_4 bzw. (bei sehr kleinem N_2 -Partialdruck in der Ofenatmosphäre, z. B. in Argonatmosphäre) des von diesem abgegebenen atomaren Stickstoffes mit den „aktiven Si-Ionen“ des Glases. Der sekundäre Schritt besteht im Abbau des eingebauten Stickstoffes durch Reaktion mit den Alkaliionen des Glases. Einbau- und Abbaureaktion überlagern sich, d. h. die Abbaureaktion beginnt sofort, wenn chemisch gelöster Stickstoff im Glase vorhanden ist. Bei der Abbaureaktion werden flüchtige Alkalinitride gebildet, wodurch ein die normale Verdampfung weit übersteigender Alkaliverlust der Gläser bewirkt wird. Die mathematische Behandlung des vorgeschlagenen Mechanismus führt zu einem Differentialgleichungssystem und gestattet die theoretische Berechnung der Menge des eingebauten Stickstoffes in Abhängigkeit von der Zeit. Die gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Zeitabhängigkeitskurven beweist, daß der vorgeschlagene Mechanismus den Einbau und Abbauprozess qualitativ gut beschreibt. Für die Abbaureaktion wurde im Falle der Li_2O - und $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser eine annähernd lineare Abnahme der Stickstoffgehalte mit steigendem Alkaligehalt nachgewiesen. Auch die Geschwindigkeit der Einbaureaktion des Stickstoffes und damit seine Konzentration nimmt mit steigendem Alkaligehalt der Versuchsgläser ab. Dies konnte wegen der Überlagerung beider Folgereaktionen nicht experimentell nachgewiesen werden, es ergibt sich jedoch aus dem dargestellten Mechanismus als Folge der Schwächung der positiven Formalladung der benachbarten Siliciumionen und damit der Verminderung der Konzentration an „aktiven Si-Ionen“ durch die Elektronen-Donator-Wirkung der Alkaliatome in den Versuchsgläsern. Bei Gläsern mit gleichen Alkaligehalten ist die Schwächung der positiven Formalladung an den Siliciumionen am stärksten im Falle des Kaliums und am schwächsten bei Lithium, welches von den Alkaliionen die höchste Feldstärke besitzt. Deshalb nimmt die Konzentration des eingebauten Stickstoffes bei Gläsern mit gleichem Alkaligehalt in der Reihenfolge $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser ab. Die in den Silicatglas- Si_3N_4 -Schmelzprodukten beobachtete Trübung wird kolloidalem, metallischem

Silicium zugeschrieben, welches seine Entstehung entweder dem Zerfall des Si_3N_4 oder der Disproportionierung des bei der Reaktion entstehenden SiO verdankt. Bei den in Al_2O_3 -Tiegeln durchgeführten Silicatglas- Si_3N_4 -Schmelzen wurde eine ungewöhnlich starke Tiegelkorrosion beobachtet, die der Wirkung des bei der Reaktion entstandenen aktiven Stickstoffes zugeordnet wird. Die mit Si_3N_4 und B_2O_3 -Glas bzw. zehn binären Alkaliboratgläsern bei 1000°C und einer Reaktionszeit von 2,3 h durchgeführten Schmelzen ergaben, daß

Boratgläser mehr Stickstoff aufnehmen können als Silicatgläser. Die Stickstofflöslichkeit in binären Li_2O - und $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen weist einen deutlichen Zusammenhang mit der Fluidität ($1/\eta$) dieser Schmelzen auf.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für anregende Diskussionen. Ihr Dank gilt ferner Herrn R. SAUER für die Durchführung der chemischen Analysen sowie Herrn HOFER und Fr. B. HAAS für die Durchführung einer Reihe von Schmelzversuchen.

4. Literatur

- [1] RAYLEIGH, LORD: Nitrogen, argon and neon in the earth's crust with applications to cosmology. *Proc. Roy. Soc. London A* **170** (1939) S. 451—464.
- [2] VINOGRADOV, A. P., FLORENSKII, K. P. und VOLYNETS, V. F.: Ammonia in meteorites and igneous rocks. *Geochemistry* **10** (1963) S. 905—916.
- [3] ADAMS, R. S. und STEVENSON, F. J.: Ammonium sorption and release from rocks and minerals. *Proc. Soil Sci. Amer.* **28** (1964) S. 345—351.
- [4] STEVENSON, F. J.: Über die Gegenwart von gebundenem Ammonium in Gesteinen. (Orig. engl.) *Science* **130** (1959) S. 221—222.
- [5] STEVENSON, F. J.: Chemical state of nitrogen in rocks. *Geochim. cosmochim. Acta* **26** (1962) S. 797—809.
- [6] MEYER, H.: Über den Einfluß von stickstoffhaltigen Verbindungen in Feldspaten auf die Blasenbildung. *Ber. Dt. keram. Ges.* **42** (1963) S. 248—250.
- [7] MULFINGER, H. O. und MEYER, H.: Über die physikalische und chemische Löslichkeit von Stickstoff in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 481—483.
- [8] MULFINGER, H. O. und FRANZ, H.: Über den Einbau von chemisch gelöstem Stickstoff in oxidischen Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 235—242.
- [9] MULFINGER, H. O.: Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) S. 462—467. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 312.]
- [10] KAMYSCHOW, W. M., ESIN, O. A. und TSCHUTMAREV, S. K.: Löslichkeit von Stickstoff in eisenfreien Schlacken. (Orig. russ.) *Hochschulnachr. Eisenmetallurg.* **7** (1964) Nr. 7, S. 24—28.
- [11] KAMYSCHOW, W. M., ESIN, O. A., TSCHUTMAREV, S. K. und DOBRYDEN, A. A.: Einfluß des elektrischen Stromes auf die Auflösungs geschwindigkeit von Stickstoff in Oxidschmelzen. (Orig. russ.) *Elektrochim.* **1** (1965) S. 227—230.
- [12] TSCHUTMAREV, S. K., ESIN, O. A., KAMYSCHOW, W. M. und DOBRYDEN, A. A.: Kinetik der Stickstoffauflösung in geschmolzenen eisenfreien Schlacken. (Orig. russ.) *Hochschulnachr. Eisenmetallurg.* **7** (1964) Nr. 9, S. 11 bis 15.
- [13] ELMER, T. H. und NORDBERG, M. E.: Nitrided glasses. In: VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles 28 juin—3 juillet 1965. *Comptes rendus. Charleroi: Institut National du Verre.* S. 30.1—30.11. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 209.]
- [14] ELMER, T. H. und NORDBERG, M. E.: Effect of nitriding on electrolysis and devitrification of high silica glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **50** (1967) S. 275—279.
- [15] CHAPMAN, J. D. und HAIR, M. L.: Adsorption von Ammoniak an Fluorid enthaltendem, porösen Glas. (Orig. engl.) *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) S. 157—160.
- [16] FOLMAN, M.: IR-Untersuchungen über die Adsorption von NH_3 an chloriertem porösem Vycor-Glas. (Orig. engl.) *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) S. 2000—2006.
- [17] CANT, N. W. und LITTLE, L. H.: An infrared-study of the adsorption of ammonia on porous vycor glass. *Canad. J. Chem.* **42** (1964) S. 802—809. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 61.]
- [18] NEERMAN, J. C. und BRYAN, F. R.: Sampling and analysis of bubbles in glass by mass spectrometry. *Anal. Chem.* **31** (1959) S. 532—535. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 82.]
- [19] WASHBURN, W. W., FOOTITT, F. F. und BUNTING, E. N.: Dissolved gases in glass. *Univ. Illinois, Eng. Expt. Stat. Bull.* **118** (1921) S. 39. [Ref. *Glastechn. Ber.* **3** (1924/25) S. 59.]
- [20] KRASIKOV, S. E.: Gase im Glas. (Orig. russ.) *Steklo i Keram.* **14** (1938) Nr. 7, S. 21—26.
- [21] TODD, B. J.: Mass spectrometer analysis of gases in blisters in glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **40** (1956) Nr. 192, S. 32T—38T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 241.]
- [22] SCHIER, K. H., BAUER, W. und BREITFELDER, S.: Einige Untersuchungen über die Ursache der Blasenbildung in Glasschmelzen. *Silikattechn.* **15** (1964) S. 276—280. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 266.]
- [23] SLAVYANSKII, V. T. und KRESTNIKOVA, E. N.: Methode zur Analyse der Glaszusammensetzung in Blasen unter 0,2 mm Durchmesser. (Orig. russ.) *Steklo i Keram.* **10** (1953) Nr. 11, S. 11—15. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 106.]
- [24] FRISCHAT, G. H.: Diffusion von N_2 in Glasschmelzen. (Fachausschlußvortrag.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 78.]
- [25] FRANZ, H. und KELEN, T.: Erkenntnisse über die Struktur von Alkalisilicatgläsern und -schmelzen aus dem Einbau von OH-Gruppen. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 141—148.
- [26] GLEMSE, O., BELTZ, K. und NAUMANN, P.: Zur Kenntnis des Systems Silicium-Stickstoff. *Z. anorg. allg. Chem.* **291** (1957) S. 51—66.
- [27] ZINTL, E.: Siliciummonoxid. *Z. anorg. allg. Chem.* **245** (1940) S. 1—7. [Ref. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 98.]
- [28] GELD, P. V. und ESIN, O. A.: Siliciummonoxid in Schlacken aus Eisenlegierungsöfen. (Orig. russ.) *J. appl. Chem. UdSSR.* **23** (1950) S. 1277—1283.
- [29] KAISER, W. und THURMOND, C. D.: Stickstoff in Silicium. (Orig. engl.) *J. appl. Phys.* **30** (1959) S. 427—431.
- [30] FORGENG, W. D. und DECKER, B. F.: Siliciumnitride. (Orig. engl.) *Trans. metallurg. Soc. Amer. J. Met. Engrs.* **212** (1958) S. 343—348.
- [31] SCHRUMB, W. C. und LEVEFER, R. A.: The ammonolysis of hexachlorodisiloxane. *J. Amer. chem. Soc.* **76** (1954) S. 5882—5884.
- [32] BROSSET, C. und IDRESTEDT, I.: Crystal structure of silicon oxynitride, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. *Nature* **201** (1964), Nr. 4925, S. 1211.
- [33] IDRESTEDT, I. und BROSSET, C.: Die Struktur von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. *Acta chemica scand.* **18** (1964) S. 1879—1886.
- [34] KELEN, T.: Kinetische Analyse einiger Folgereaktionen. *Z. phys. Chem. (Im Druck.)*
- [35] SHARTSIS, L., CAPPS, W. und SPINNER, S.: Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 319—326. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 115.] (47780)