



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102485645 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 06

(21) 申请号 201010570236. 0

(22) 申请日 2010. 12. 02

(71) 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条 2
号中国科学院理化技术研究所

(72) 发明人 陈义祥 林志明 李江涛 刘光华
崔猛

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257

代理人 张雪梅

(51) Int. Cl.

C01B 21/068 (2006. 01)

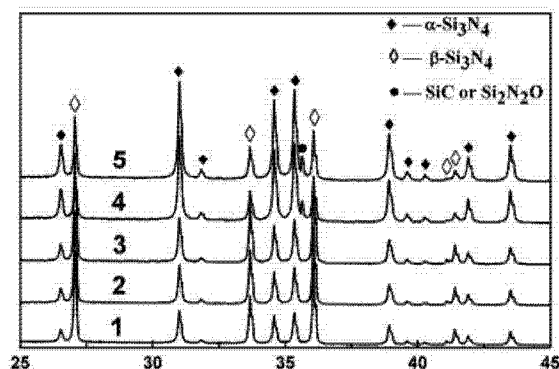
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂
快速燃烧合成氮化硅粉体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:在快速燃烧合成氮化硅粉体过程中,以分解时能产生氮气的发泡剂作为反应过程中的助剂;所述的以分解时能产生氮气的发泡剂,纯度> 99%,包括偶氮化合物、亚硝基化合物,磺酰肼类化合物等。本发明具有如下有益效果:1) 使用的发泡剂无毒、不变色、无臭味、不污染,不溶于一般溶剂的优点;2) 分解时能产生氮气的发泡剂发气量高,粒子小,分散性好;3) 本发明选用的发泡剂作氮源,增加了生产安全性;降低了原料成本;4) 发泡剂在分解时会放出大量热量,可以使燃烧合成反应以更快的反应速率进行,有利于解决燃烧过程的不稳定性问题。



1. 一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于,包括如下步骤:在快速燃烧合成氮化硅粉体过程中,以分解时能产生氮气的发泡剂作为反应过程中的添加剂。

2. 根据权利要求1所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述的分解时能产生氮气的发泡剂包括偶氮化合物、亚硝基化合物、磺酰肼类化合物中的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述的分解时能产生氮气的发泡剂是偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、N,N'-二亚硝基五次甲基四胺、对甲苯磺酰肼、苯磺酰肼、4,4'-氧代双苯磺酰肼中的一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求2或3所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述的分解时能产生氮气的发泡剂的纯度>99%。

5. 根据权利要求1所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 反应剂的配制

按硅粉:氮化硅粉末:分解时能产生氮气的发泡剂的重量份比例为35~90:0~50:1~40称取原料并充分混合,配制反应剂;

2) 反应剂的预处理

将步骤1)混合后的物料置于研磨设备上研磨,研磨后的混合物料过筛,装于容器中;

3) 燃烧合成反应

将步骤2)中的容器放入的高压反应装置中,抽真空;往高压反应装置内充入氮气,再通过局部电点火加热方式引发燃烧合成反应;

4) 后处理

待步骤3)反应结束后,随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全反应的部分;将制备的氮化硅产物进行破碎和分级处理,即得到均质的氮化硅粉体。

6. 根据权利要求5所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述步骤2)中混合物料过筛后的相对密度为25~70%。

7. 根据权利要求5所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述步骤3)中高压反应装置带有冷却水夹套。

8. 根据权利要求5所述的以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,其特征在于:所述步骤3)中充入氮气后的初始压力为0.5~5 MPa。

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃烧合成(也称自蔓延高温合成)氮化硅粉体的方法,特别涉及以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,属氮化硅粉体的制备技术领域。

背景技术

[0002] 氮化硅陶瓷是先进结构陶瓷材料的典型代表,由于其具有优异的高温力学、热学性能及化学稳定性而可广泛地应用于机械、化工、航天航空等领域。氮化硅粉末作为生产氮化硅陶瓷制品的原材料,其居高不下的价格严重限制了氮化硅陶瓷的用量和规模。因此,低成本氮化硅粉末制备工艺的研发显得尤为必要。

[0003] 目前已研究开发的氮化硅粉体的制备方法有很多,其中具有代表性的包括:硅粉直接氮化法、碳热还原法、硅亚胺分解法、等离子体法和燃烧合成法。国际上一些大型生产厂家如德国的 Stark、日本的 Denka 等普遍采用直接氮化法来制备氮化硅粉体。其主要问题是生产周期长达 72 小时,需二次氮化且能耗大。同样,碳热还原法工艺也存在生产周期长、工艺过程复杂、生产成本高等缺点;另外产物中碳、氧等杂质含量也较高。日本 UBE 公司采用硅亚胺分解法生产出商品化程度较好的氮化硅粉体;该法存在的缺点有:工艺复杂、生产成本高、生产过程中容易产生腐蚀问题,并且产物中的氯含量较高。等离子体法生产氮化硅粉体也存在设备复杂、成本高、能耗大等缺点;且在产品价格和产量规模上也不具备形成大规模产业的可能性。相比较而言,由前苏联科学家发明的燃烧合成(Combustion Synthesis, CS)技术具有节能、产品纯度高、合成周期短等优势,是典型的低成本制备技术,以之合成氮化硅粉末,有望大幅度降低成本,从而对氮化硅陶瓷大规模应用起到技术推动作用。

[0004] 20 世纪 80 年代后,国内外材料研究者对采用燃烧合成技术制备氮化硅粉体进行了大量的报道。俄罗斯科学家 Merzhanov 等率先申请了名称为“具有高 α 相含量氮化硅的制备方法”(美国专利号 US5032370)的专利;但是该专利中使用的燃烧合成反应气体压力最高达 30 MPa,导致生产安全性较差;另外,反应原料中添加的铵盐量最高达所加硅粉含量的 60 wt%,使得净产率不高;再者, Si 粉原料还需要经过氢氟酸等特殊方法进行预处理,使用了不同含量的无定形 Si 或硅亚胺,导致了原料成本增加。Holt J. Birch 等发明的名称为“燃烧合成细晶 α 相氮化硅”(美国专利号 US4944930),采用了约占反应物的 50% 的高毒易爆品 NaN_3 等为氮源,不仅会引进杂质,同时也不适合安全生产。中国专利申请号为 01126400.4 公开了“自蔓延高温合成制备 β -氮化硅晶须的方法”,该方法采用氧化物作生长助剂。中国专利申请号为 200410017913.0 公开了名称为“以氮化硅镁作为生长助剂燃烧合成制备 β -氮化硅棒晶”,该方法采用氮化硅镁作助剂。前述两项中国专利申请都不可避免的在产物中引入氧或者金属杂质。总之:以传统的燃烧合成工艺制备氮化硅粉体存在如下缺陷:1)净产率低;2)合成成本高;3)工艺过程不稳定;4)产品中易引入杂质。这

使得当前仍难以采用燃烧合成工艺来大规模制备氮化硅粉体。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法；该方法净产率高、合成成本低、工艺过程稳定且不会引入杂质。

[0006] 为解决上述技术问题，本发明采用如下的技术方案：

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法，包括如下步骤：在快速燃烧合成氮化硅粉体过程中，以分解时能产生氮气的发泡剂作为反应过程中的添加剂。

[0007] 进一步地，所述的分解时能产生氮气的发泡剂包括偶氮化合物、亚硝基化合物或磺酰肼类化合物中的一种或两种以上的混合物。

[0008] 进一步地，所述的分解时能产生氮气的发泡剂是偶氮二甲酰胺（简称：AC 发泡剂）或偶氮二异丁腈（简称：AIBN 发泡剂）或偶氮二异庚腈（简称：ABVN 发泡剂）或 N,N'-二亚硝基五次甲基四胺（简称：DPT 发泡剂）或对甲苯磺酰肼（简称：TSH 发泡剂）或苯磺酰肼（简称：BSH 发泡剂）或 4,4'-氧代双苯磺酰肼（简称：OBSh 发泡剂）等中的一种或两种以上的混合物。

[0009] 进一步地，所述的分解时能产生氮气的发泡剂的纯度 > 99%。

[0010] 进一步地，一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法，包括如下步骤：

1) 反应剂的配制

按硅粉：氮化硅粉末：分解时能产生氮气的发泡剂的重量份比例为 35~90:0~50:1~40 称取原料并充分混合，配制反应剂；

2) 反应剂的预处理

将步骤 1) 混合后的物料置于研磨设备上研磨，研磨后的混合物料过筛，装于容器中；

3) 燃烧合成反应

将步骤 2) 中的容器放入的高压反应装置中，抽真空；往高压反应装置内充入氮气，再通过局部电点火加热方式引发燃烧合成反应；

4) 后处理

待步骤 3) 反应结束后，随炉冷却燃烧合成得到的产物，将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品；清洗表面层，除去未完全反应的部分；将制备的氮化硅产物进行破碎和分级处理，即得到均质的氮化硅粉体。

[0011] 进一步地，所述步骤 2) 中混合物料过筛后的相对密度为 25 ~ 70%；一方面，使粉体颗粒之间距离不至于过远，燃烧反应难以维持；另一方面，使粉体颗粒之间距离不至于过近，氮气难以渗透。

[0012] 进一步地，所述步骤 3) 中高压反应装置带有冷却水夹套，其所起的作用是冷却反应装置，使硅粉氮化燃烧反应放出的热量能及时导出，反应装置内的环境温度得到有效地控制。

[0013] 进一步地,所述步骤3)中充入氮气后的初始压力为0.5 ~ 5 MPa,使硅粉氮化燃烧反应能维持。

[0014] 本发明具有如下有益效果:

1) 本发明中采用的以分解时能产生氮气的发泡剂具有无毒、不变色、无臭味、不污染,不溶于一般溶剂的优点;

2) 以分解时能产生氮气的发泡剂发气量高,粒子小,分散性好,且以释放氮气为主,不易从发泡体中逸出;

3) 采用以分解时能产生氮气的发泡剂作氮源,以之为硅粉氮化燃烧合成的添加剂,一方面可以降低燃烧合成反应所需的氮压,从而有利于增加生产安全性;另一方面,可以减少氮气用量,从而有利于降低原料成本;

4) 以分解时能产生氮气的发泡剂在分解时会放出大量热量,可以使燃烧合成反应以更快的反应速率进行,有利于解决燃烧过程的不稳定性问题;

综上所述:本发明提供的方法,有利于降低氮化硅粉体的生产成本、增加燃烧合成工艺的稳定性 and 生产安全性,并且能进一步提高生产效率。

[0015] 附图说明

图1为本发明实施例1~5中燃烧合成产物的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0016] 实施例1

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:

1) 按硅粉:氮化硅粉末:纯度>99%的AC发泡剂的重量份比例为49.5:49.5:1称取原料;

2) 将配制好的原料置于振动研磨机上混合研磨1小时,研磨后粉体经过筛,控制粉坯相对密度为40%,然后装入容器中;

3) 将容器放入带有冷却水夹套的燃烧合成反应装置内,在粉坯的一端安放螺旋状钨丝和钛粉做点火源;抽真空后,往燃烧合成反应装置内充入氮气,直到压力达到2 MPa;对钨丝通电加热引燃钛粉,诱发粉末体系发生燃烧合成反应;

4) 待反应结束后随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全燃烧的部分;将制备的氮化硅产物进行破碎和分级处理,得到均质纯度>99%的氮化硅粉体。

[0017] 产物的X射线衍射图谱如图1中1所示,所得的粉体以 β 相氮化硅为主相,游离硅含量为0.07%。

[0018] 实施例2

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:

1) 按硅粉:纯度>99%的AC发泡剂的重量份比例为90:10称取原料;

2) 将配制好的原料置于振动研磨机上混合研磨1.5小时,研磨后粉体经过筛分处理,控制粉坯相对密度为40%,然后装入容器中;

3) 将容器放入带有冷却水夹套的燃烧合成反应装置内,在粉坯的一端安放螺旋状钨丝和钛粉做点火源;抽真空后,往燃烧合成反应装置内充入氮气,直到压力达到 4.0 MPa;对钨丝通电加热引燃钛粉,诱发粉末体系发生燃烧合成反应;

4) 待反应结束后随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全燃烧的部分;将制备的氮化硅进行破碎和分级处理,得到均质纯度 >99% 的氮化硅粉体。

[0019] 产物的 X 射线衍射图谱如图 1 中 2 所示,所得的氮化硅粉体以 β 相为主相,游离硅含量为 0.15%。

实施例 3

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:

1) 按硅粉:氮化硅粉末:纯度 > 99% 的 AC 发泡剂:纯度 > 99% 的 DPT 发泡剂的重量份比例为 47: 47: 3:3 称取原料;

2) 将配制好的原料置于振动研磨机上混合研磨 1.5 小时,研磨后粉体经过筛分处理,控制粉坯相对密度为 50%,然后装入容器中;

3) 将容器放入带有冷却水夹套的燃烧合成反应装置内,在粉坯的一端安放螺旋状钨丝和钛粉做点火源;抽真空后,往燃烧合成反应装置内充入氮气,直到压力达到 3 MPa;对钨丝通电加热引燃钛粉,诱发粉末体系发生燃烧合成反应;

4) 待反应结束后随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全燃烧的部分;将制备的氮化硅进行破碎和分级处理,得到均质纯度 >99% 的氮化硅粉体。

[0020] 产物的 X 射线衍射图谱如图 1 中 3 所示,所得的氮化硅粉体以 α 相为主相,游离硅含量为 0.05%。

[0021] 实施例 4

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:

1) 按硅粉:氮化硅粉末:纯度 > 99% 的 DPT 发泡剂的重量份比例为 40: 50: 10 称取原料;

2) 将配制好的原料置于振动研磨机上混合研磨 1.5 小时,研磨后粉体经过筛分处理,控制粉坯相对密度为 35%,然后装入容器中;

3) 将容器放入带有冷却水夹套的燃烧合成反应装置内,在粉坯的一端安放螺旋状钨丝和钛粉做点火源;抽真空后,往燃烧合成反应装置内充入氮气,直到压力达到 3.5 MPa;对钨丝通电加热引燃钛粉,诱发粉末体系发生燃烧合成反应;

4) 待反应结束后随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全燃烧的部分;将制备的氮化硅进行破碎和分级处理,得到均质纯度 >98% 的氮化硅粉体。

[0022] 产物的 X 射线衍射图谱如图 1 中 4 所示,所得的氮化硅粉体以 α 相为主相,粉体中有少量的碳化硅或氮氧化硅相存在。

实施例 5

一种以分解时能产生氮气的发泡剂为添加剂快速燃烧合成氮化硅粉体的方法,包括如下步骤:

1) 按硅粉:纯度>99%的AC发泡剂:纯度>99%的DPT发泡剂:纯度>99%的对甲苯磺酰肼发泡剂的重量份比例为60:20:10:10称取原料;

2) 将配制好的原料置于振动研磨机上混合研磨1.5小时,研磨后粉体经过筛分处理,控制粉坯相对密度为40%,然后装入容器中;

3) 将容器放入带有冷却水夹套的燃烧合成反应装置内,在粉坯的一端安放螺旋状钨丝和钛粉做点火源;抽真空后,往燃烧合成反应装置内充入氮气,直到压力达到0.5 MPa;对钨丝通电加热引燃钛粉,诱发粉末体系发生燃烧合成反应;

4) 待反应结束后随炉冷却燃烧合成得到的产物,将反应器中的压力降到大气压并卸下合成产品;清洗表面层,除去未完全燃烧的部分;将制备的氮化硅进行破碎和分级处理,得到均质纯度>99%的氮化硅粉体。

[0023] 产物的X射线衍射图谱如图1中5所示,所得的氮化硅粉体以 α 相为主相,粉体中有少量的碳化硅或氮氧化硅相存在。

[0024] 实施例6

重复实施例5,其不同之处仅在于:步骤1)中,按硅粉:纯度>99%的AIBN发泡剂:纯度>99%的ABVN发泡剂:纯度>99%的BSH发泡剂:纯度>99%的OBSh发泡剂的重量份比例为60:10:10:10:10称取原料。

[0025] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

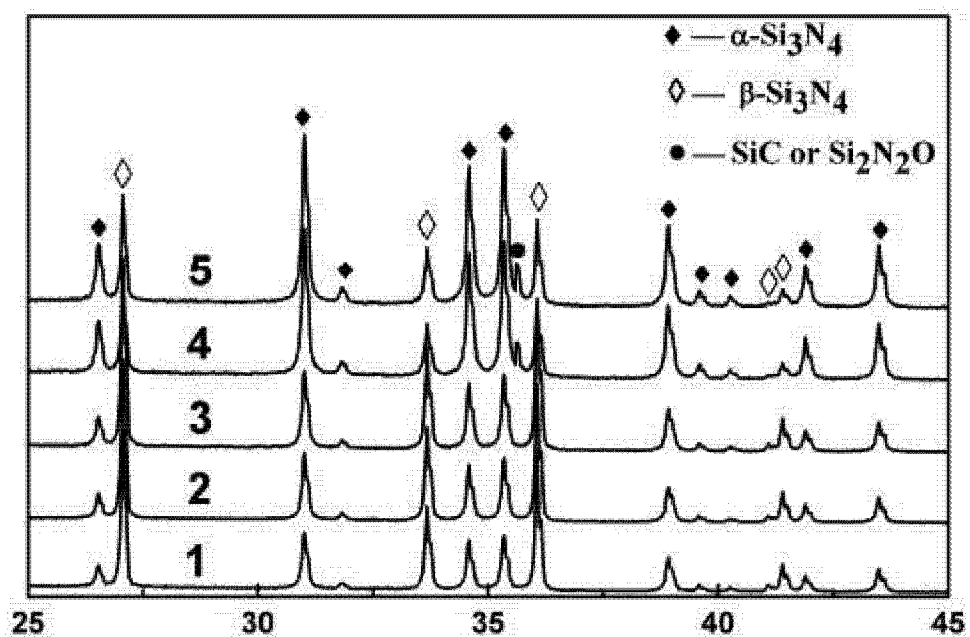


图 1