



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101983947 A

(43) 申请公布日 2011. 03. 09

(21) 申请号 201010556455. 3

(22) 申请日 2010. 11. 24

(71) 申请人 云南大学

地址 650091 云南省昆明市翠湖北路 2 号

(72) 发明人 杨宇 熊飞 于方民 潘红星

李亮 靳映霞 王莞

(74) 专利代理机构 昆明今威专利代理有限公司

53115

代理人 杨宏珍

(51) Int. Cl.

C04B 35/626 (2006. 01)

C04B 35/584 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

催化氮化合成高 α 相氮化硅粉体的新方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化氮化合成高 α 相氮化硅粉体的新方法,属于高 α 相氮化硅陶瓷粉体的制备技术领域。本发明包括原料混合处理及催化氮化反应步骤,是对现有技术的改进。本发明选择 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂,以 Si_3N_4 粉为稀释剂,氮气气氛条件下,在 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ 范围内催化氮化工业 Si 粉,制得纯度为 $99.4 \sim 99.8\% \text{ wt}$, α 相氮化硅含量为 $92 \sim 95\% \text{ wt}$ 的氮化硅粉体。本发明的特点是以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂,所得氮化硅粉体纯度接近 100% ,氮化硅粉体中 α 相氮化硅含量为 $92 \sim 95\% \text{ wt}$ 。本发明生产工艺简单,对设备要求低,易批量生产,是一种简易高效的氮化方法。

1. 一种催化氮化合成高 α 相氮化硅粉体的新方法,包括原料混合处理及催化氮化反应步骤,其特征在于:

A. 原料混合处理:

按 Si 粉: Si_3N_4 粉: 催化剂 = 48 ~ 79.5 : 20 ~ 50 : 0.5 ~ 2.0% wt 的质量百分比将 Si 粉、 Si_3N_4 粉和催化剂混合,将混合后的物料经球磨进一步混料;

B. 催化氮化反应:

将步骤 A 经球磨混料后的物料松装于耐高温的容器中,松装密度为 $1.1 \sim 1.5 \text{g/cm}^3$,然后将容器放入反应炉中,氮气压力为 $0.10 \sim 0.14 \text{MPa}$,氮气流量为 $300 \sim 900 \text{ml/min}$,在箱式炉中加热进行氮化反应,冷却后,得到纯度为 $99.4 \sim 99.8\% \text{ wt}$ 、主晶相 - α - Si_3N_4 的质量百分比为 $92 \sim 95\% \text{ wt}$ 的氮化硅粉体。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于催化剂为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所用 Si 粉粒度为 $15 \sim 55 \mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于氮化反应的温度为 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$;其升温曲线特征为:室温 ~ 300°C ,升温速度为 5°C/min , 300°C 保温时间为 10min, $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 升温速度为 10°C/min , 600°C 保温时间为 1.5h, $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 升温速度为 10°C/min , 1200°C 保温时间为 3h, 1200°C 均匀升至反应温度,升温时间为 1h,在反应温度 ($1350 \sim 1450^\circ\text{C}$) 保温 10h。

催化氮化合成高 α 相氮化硅粉体的新方法

技术领域：

[0001] 本发明属于高 α 相氮化硅陶瓷粉体的制备技术领域，涉及常压直接氮化合成氮化硅粉体的方法，特别涉及常压直接氮化法添加稀释剂、催化剂合成氮化硅粉体的方法。

背景技术

[0002] Si_3N_4 陶瓷是非氧化物陶瓷材料的重要代表，因其优异的高强度、高硬度、耐磨性和抗化学腐蚀性能而被广泛用于陶瓷刀具、轴承、轧辊方面。既是优良的高温结构材料，又是新型的功能材料。但氮化硅陶瓷高的成本及氮化硅粉体的质量制约了氮化硅的规模化应用。

[0003] 国际上研究开发的 Si_3N_4 粉体制备方法有自蔓延高温合成 (SHS) 法， SiO_2 碳热还原氮化法，以及国际上普遍采用的硅粉直接氮化法。其中硅粉直接氮化法是目前应用最广泛的 Si_3N_4 粉体生产方法，也是降低成本、适合大规模生产 Si_3N_4 粉体的有效方法。但硅粉直接氮化法存在所得氮化硅 α 相含量较低的缺陷。

[0004] α 相氮化硅在烧结过程中会发生晶粒的异常生长，所得显微结构中具有大柱状氮化硅颗粒，此结构对裂纹扩展起到桥连、分叉、偏转作用，能提高材料的韧性。 α 相氮化硅的质量百分比是衡量氮化硅粉体质量的一个重要指标。

[0005] 为得到高纯度，高 α 相氮化硅粉体，有一些课题组对直接氮化法传统工艺进行了改进，但仍存在一些问题。(Pawelec A. Ceramics International [J], 2002, 28 :495) 该课题组以高纯 SiO_2 和 NH_3 , N_2+H_2 为原料，利用它们活性较高的优点，来改善粉体 α 相含量较低的缺点。但这种方法存在成本高，对设备要求较严格的缺点。

[0006] 2008 年 (尹少武. 硅粉常压直接氮化制备氮化硅粉的研究 [J]. 硅酸盐学报. 2008, 28 (2) :230 ~ 235) 有文章报道了通过添加氮化硅稀释剂对氮化过程的影响。但在该研究中，所用硅粉的粒度为 $2.8\mu\text{m}$ ；选择 α 相 Si_3N_4 作为稀释剂时所得氮化产物中 α 相氮化硅质量百分比为 69.9% wt。该方法存在对硅粉粒度要求较高，且所得氮化产物中 α 相氮化硅质量百分比比较低的缺点。

[0007] 2008 年 (乐红志. 添加剂对 Si 粉直接氮化工艺中 α - Si_3N_4 含量的影响 [J]. 硅酸盐学报. 2008, 27 (2) :370 ~ 375) 乐红志通过添加催化剂提高直接氮化产物中 α 相氮化硅含量。其所选催化剂为 NH_4Cl 、 FeCl_3 ，但该研究制得样品中 α 相氮化硅质量百分比为 88.3% wt。该生产氮化硅粉的工艺所得氮化硅粉亦存在 α 相氮化硅质量百分比比较低的缺点。同年 (刘松喆. 直接氮化法制备 Si_3N_4 粉体过程研究 [J]. 稀有金属材料与工程. 2008, 37 (1) :378 ~ 381) 刘松喆课题组报道了通过添加 Fe 粉提高氮化率，但未确切报道样品中 α 相氮化硅质量百分比。

[0008] 经文献检索，未发现与本发明相同的公开报道。

发明内容：

[0009] 本发明的目的之一是：以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂，催化氮化制得纯度为 99.4 ~

99.8% wt 的高纯度氮化硅粉体。

[0010] 本发明的目的之二是：以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂，催化氮化制得高 α 相氮化硅粉体。

[0011] 本发明的目的之三是：所用 Si 粉粒度为 15 ~ 55 μm ，工艺简单，降低成本。

[0012] 本发明的催化氮化合成高 α 相氮化硅粉体的新方法，包括原料混合处理及催化氮化反应步骤，其特征在于：

[0013] A. 原料混合处理：

[0014] 按 Si 粉： Si_3N_4 粉：催化剂 = 48 ~ 79.5 : 20 ~ 50 : 0.5 ~ 2.0% wt 的质量百分比将 Si 粉、 Si_3N_4 粉和催化剂混合，将混合后的物料经球磨进一步混料。

[0015] 所用催化剂为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。所用 Si 粉粒度为 15 ~ 55 μm 。

[0016] 所述的球磨过程是指在行星式球磨机中进行混料。

[0017] B. 催化氮化反应：

[0018] 将步骤 A 经球磨混料后的物料松装于耐高温的容器中，松装密度为 1.1 ~ 1.5g/ cm^3 ，然后将容器放入反应炉中，氮气压力为 0.10 ~ 0.14MPa，氮气流量为 300 ~ 900ml/min，在箱式炉中加热进行氮化反应，冷却后，得到纯度为 99.4 ~ 99.8% wt、主晶相 - α - Si_3N_4 的质量百分比为 92 ~ 95% wt 的氮化硅粉体。

[0019] 氮化反应的温度为 1350 ~ 1450 $^{\circ}\text{C}$ ；其升温曲线特征为：室温 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速度为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，300 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间为 10min，300 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，600 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间为 1.5h，600 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间为 3h，1200 $^{\circ}\text{C}$ 均匀升至反应温度，升温时间为 1h，在反应温度 1350 ~ 1450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10h。

[0020] 所述的箱式炉中加热为 PID 程序控温加热。所述的箱式炉是指气氛箱式炉。

[0021] 本发明具有以下优势：

[0022] 1. 通过添加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，提高了硅粉的活性，解决了硅粉粒度增大带来的硅粉活性降低，不易得到高纯度，高 α 相含量氮化硅的问题。制备了纯度为 99.4 ~ 99.8% wt， α 相氮化硅质量百分比为 92 ~ 95% wt 的氮化硅产品。

[0023] 2. 将原料中硅粉粒度增大到普通球磨机均可满足球磨要求的 15 ~ 55 μm ，，生产工艺简单，降低了氮化硅的生产成本。

[0024] 3. 对设备要求低，易于工业化生产。

附图说明：

[0025] 图 1 为本发明实施例 1 所得样品的 XRD 检测结果图；

[0026] 图 2 为本发明实施例 2 所得样品的 XRD 检测结果图；

[0027] 图 3 为本发明实施例 3 所得样品的 XRD 检测结果图；

[0028] 图 4 为本发明实施例 1、2、3 升温曲线图；

具体实施方式：

[0029] 下面通过实施例对本发明做进一步描述。

[0030] 实施例 1：

[0031] A、原料混合处理：

[0032] 将平均粒径为 $55\ \mu\text{m}$ ，纯度为 95.8% wt 的 Si 粉与平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 粉体，按质量百分比 Si 粉 69% wt、 Si_3N_4 粉 30% wt、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉 1% wt 混合后，放入行星式球磨机中球磨 1h，使其充分混合；

[0033] B、直接氮化反应：

[0034] 将混合物料放入坩埚中，松装密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后将坩埚放入反应炉中，进行洗气；开始加热，按附图 4 进行升温。室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ ，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 300°C 保温时间为 10min， $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 600°C 保温时间为 1.5h， $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 1200°C 保温时间为 3h， 1200°C 均匀升至反应温度，升温时间为 1h，在 1400°C 开始进行保温，保温 10h。氮气压力为 0.12Mpa，氮气流量为 600ml/min。进行自然降温，经 XRD 检测发现，氮化产物纯度为 99.4% wt；其中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 92% wt。（结果见附图 1）

[0035] 实施例 2：

[0036] A、原料混合处理：

[0037] 将平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ ，纯度为 95.6% wt 的 Si 粉与平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 粉体，按质量比 Si 粉 79.5% wt、 Si_3N_4 粉 20% wt、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉 0.5% wt 混合后，放入行星式球磨机中球磨 3h，使其充分混合；

[0038] B、直接氮化反应：

[0039] 将混合料放入坩埚中，松装密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后将坩埚放入反应炉中，进行洗气；开始加热，按附图 4 进行升温。室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ ，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 300°C 保温时间为 10min， $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 600°C 保温时间为 1.5h， $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 1200°C 保温时间为 3h， 1200°C 均匀升至反应温度，升温时间为 1h，在 1450°C 开始进行保温，保温 10h。氮气压力为 0.10Mpa，氮气流量为 300ml/min。进行自然降温，经 XRD 检测发现，氮化产物纯度为 99.5% wt；其中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 93% wt（结果见附图 2）。

[0040] 实施例 3：

[0041] A、原料混合处理：

[0042] 将平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ ，纯度为 93.7% wt 的 Si 粉与平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 粉体，按质量比 Si 粉为 48% wt、 Si_3N_4 粉 50% wt、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉 2% wt 混合后，放入行星式球磨机中球磨 2h，使其充分混合；

[0043] B、直接氮化反应：

[0044] 将混合料放入坩埚中，松装密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后将坩埚放入反应炉中，进行洗气；开始加热，按附图 4 进行升温。室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ ，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 300°C 保温时间为 10min， $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 600°C 保温时间为 1.5h， $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 1200°C 保温时间为 3h， 1200°C 均匀升至反应温度，升温时间为 1h，在 1350°C 开始进行保温，保温 10h。氮气压力为 0.14Mpa，氮气流量为 900ml/min。进行自然降温，经 XRD 检测发现，氮化产物纯度为 99.8% wt；其中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 95% wt（结果见附图 3）。

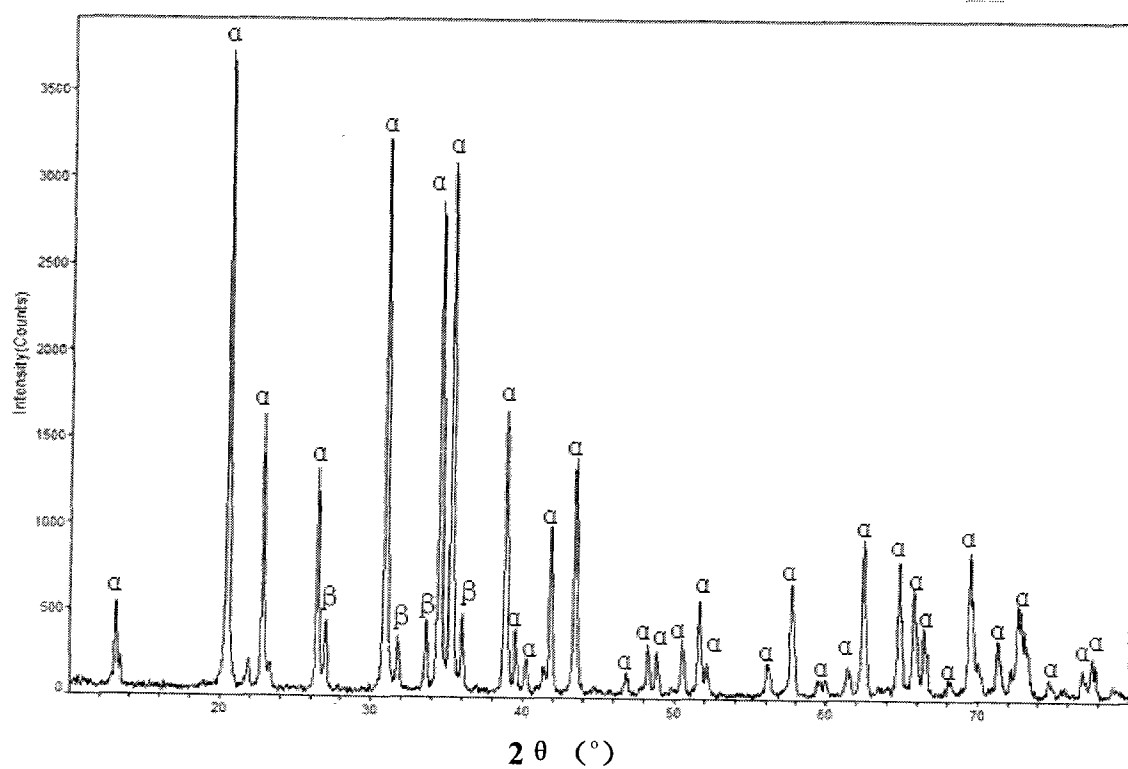


图 1

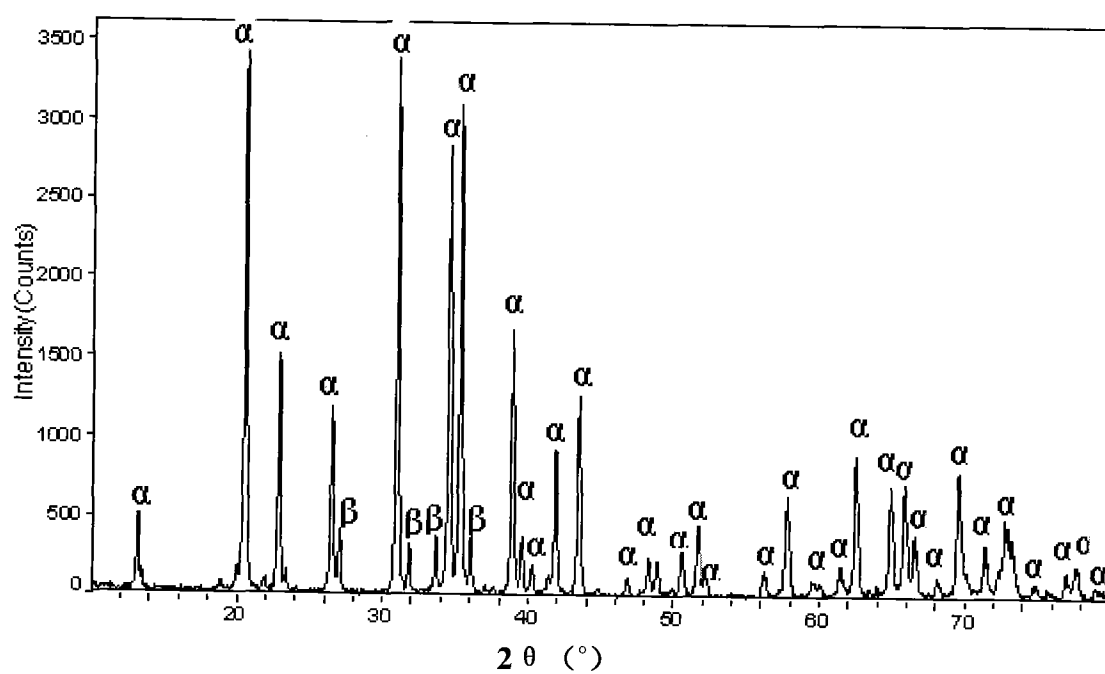


图 2

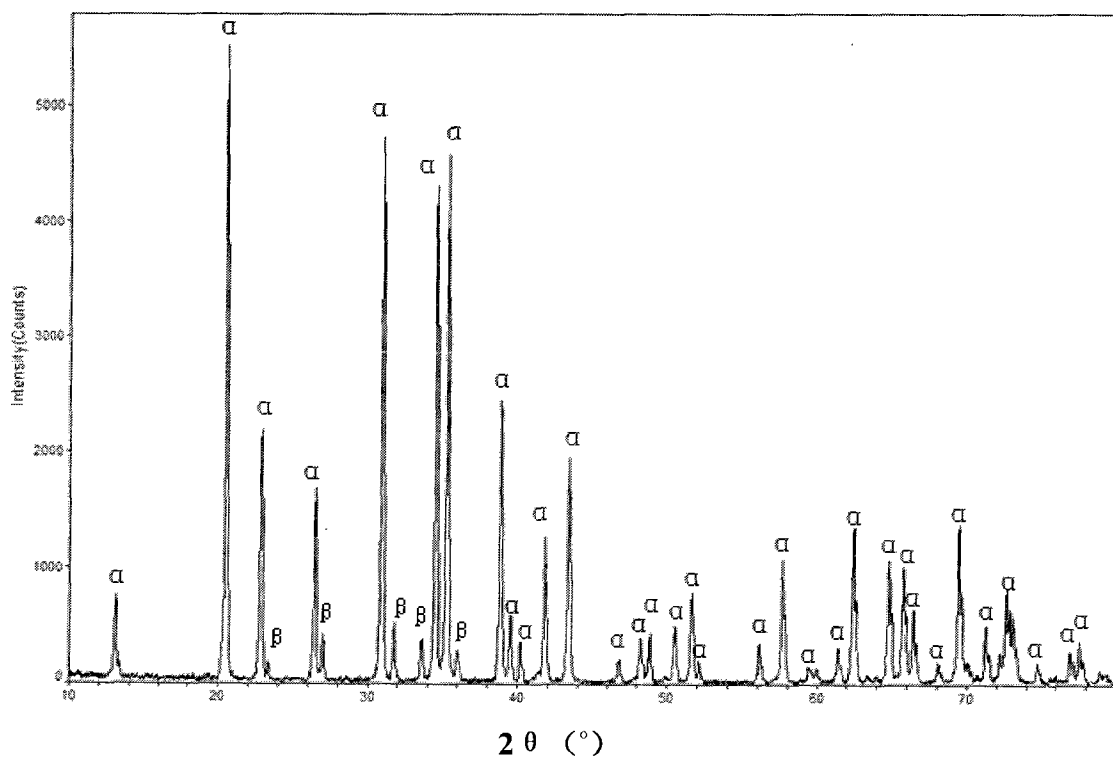


图 3

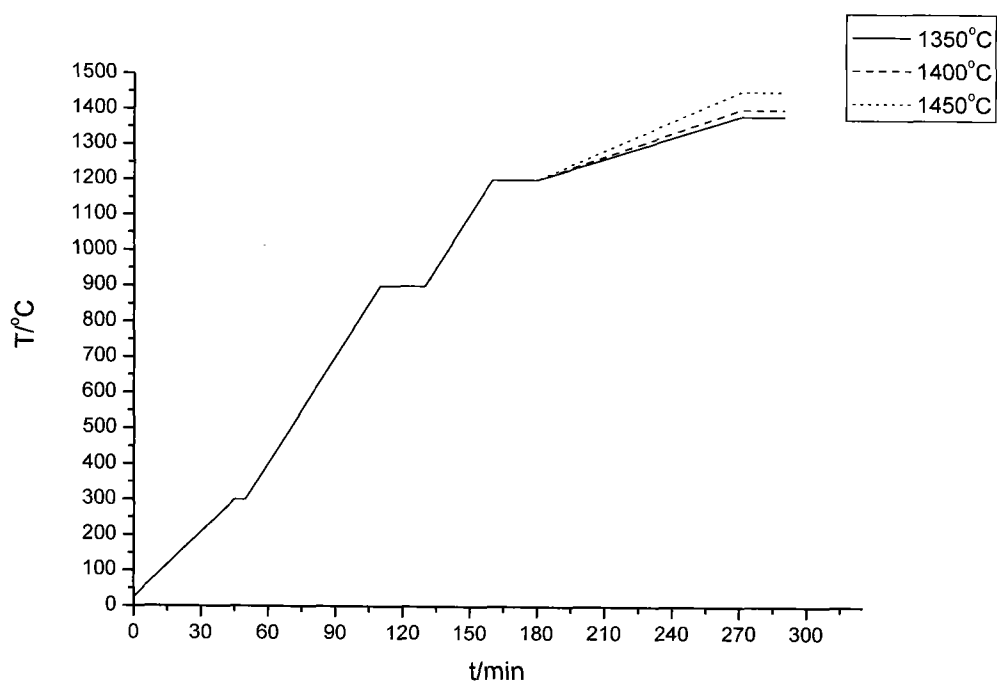


图 4