

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 21/068

C04B 35/584

C04B 35/622



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410039170.7

[43] 公开日 2005 年 8 月 24 日

[11] 公开号 CN 1657404A

[22] 申请日 2004.2.18

[21] 申请号 200410039170.7

[71] 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100101 北京市朝阳区大屯路甲 3 号

[72] 发明人 李江涛 杨 筠 林志明

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 常压燃烧合成氮化硅粉体的方法

[57] 摘要

本发明属于非氧化物超细氮化硅陶瓷粉体的制备技术领域，涉及常压燃烧合成氮化硅粉体的方法，特别涉及常压连续化燃烧合成氮化硅粉末的方法。本发明是由 Si 粉和催化剂按重量份比为 Si：催化剂 = 94 ~ 40 : 3 ~ 30 的比例混合，然后加入氮化硅进行粉体活化处理，随后于常温常压条件下诱发燃烧合成反应。本发明的特点是不需要高压反应装置，只需将粉末松装于耐高温的多孔反应器中，反应即可在微正压的氮气氛围或流动氮气或空气中进行。粉体活化处理有利于调整反应温度，合成产物中主要物质是 Si_3N_4 ，主晶相为占总重量 85 ~ 95% 的 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 粉。本发明具有生产周期短、节约能源、设备投资少。

1. 一种常压燃烧合成氮化硅粉体的方法，其特征是：所述的方法包括以下步骤：

(1) . 原料混合和活化处理：

按纯硅粉： Si_3N_4 ：催化剂=94~40:60~8:3~30 的重量份比例将纯硅粉、 Si_3N_4 和催化剂充分混合后，将混合后的物料经高能机械活化处理或超声活化处理；

或按纯硅粉： Si_3N_4 =94~40:60~8 的重量份比例将纯硅粉和 Si_3N_4 充分混合后，将混合后的原料粉末在氨气中经高能机械活化处理或超声活化处理；

(2) . 燃烧氮化反应：

将步骤(1)经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料松装于耐高温的容器中，松装密度为 $1.0\sim 2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后将容器放入反应器中，在微正压的氮气氛、流动氮气或空气条件下，用局部加热方式诱发粉末体系发生燃烧合成反应，冷却燃烧合成后的物料，得到氮化硅粉体；

所述的催化剂采用氨盐添加剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的氮化硅粉体主晶相为占总重量 85~95%的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征是：所述的氮化硅粉体的粒径为 $0.5\sim 110\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的氨盐添加剂选自 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4Cl 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中的一种或一种以上的混合物，当选自两种或两种以上混合催化剂时，它们之间的比例为等重量比。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的高能机械活化处理是指物料在高速行星式球磨机、高速卧式转子研磨机、高速震动研磨机或搅拌球磨机设备中进行研磨细化和非晶化，活化程度以非晶相含量不少于 5wt%；

所述的诱发粉末体系发生燃烧合成反应的方式包括采用微波加热、电火花加热、以钨螺旋丝或碳纸作发热体通入 10~30 安培的电流的方式加热来实现。

6. 一种常压燃烧合成氮化硅粉体的方法，其特征是：所述的方法包括以下步骤：

(1). 原料混合和活化处理：

按纯硅粉： Si_3N_4 ：催化剂=94~40:60~8:3~30 的重量份比例将纯硅粉、 Si_3N_4 和催化剂充分混合，将混合后的物料经高能机械活化处理或超声活化处理；

或按纯硅粉： Si_3N_4 =94~40:60~8 的重量份比例将纯硅粉和 Si_3N_4 充分混合，将混合后的原料粉末在氨气中经高能机械活化处理或超声活化处理；

(2). 连续化燃烧氮化反应：

将步骤(1)经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料松装于耐高温的容器中，松装密度为 $1.0\sim 2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后将容器放入反应器中，在微正压的氮气氛、流动氮气或空气条件下，采用将反应体系的局部加热方式诱发粉末体系发生放热化学反应后，再向反应体系上部连续供料，同时在反应器底部连续出料的方式来实现连续化燃烧合成，得到氮化硅粉体；

或将步骤(1)经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料以高纯氮气或普氮为载气，以流态化方式通过悬浮煅烧炉的高温场，实现连续化燃烧合成；得到的燃烧合成后的物料采用在流动氮气或空气中自然冷却，得到氮化硅粉体；

所述的催化剂采用氨盐添加剂。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征是：所述的氮化硅粉体主晶相为占总重量 85~95%的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法，其特征是：所述的氮化硅粉体的粒径为 $0.5\sim 110\mu\text{m}$ 。

9. 如权利要求 6 所述的方法，其特征是：所述的氨盐添加剂选自 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4Cl 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中的一种或一种以上的混合物，当选自两种或两种以上混合催化剂时，它们之间的比例为等重量比。

10. 如权利要求 6 所述的方法，其特征是：所述的高能机械活化处理是指物料在高能行星式球磨机、高能卧式转子研磨机、高能震动研磨机或搅拌球磨机设备中进行研磨细化和非晶化，活化程度以非晶相含量不少于 5wt%；

所述的诱发粉末体系发生放热化学反应的方式包括采用微波加热、以钨螺旋丝或碳纸作发热体通入 10~30 安培的电流的方式加热来实现。

常压燃烧合成氮化硅粉体的方法

技术领域

本发明属于非氧化物超细氮化硅陶瓷粉体的制备技术领域，涉及常压燃烧合成氮化硅粉体的方法，特别涉及常压连续化燃烧合成氮化硅粉末的方法。

背景技术

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片、轴承、拉丝模、轧辊等方面。但相对于金属基材料而言，氮化硅陶瓷高的成本制约了其规模化应用。因此，从制粉—成型—烧结—加工四个环节上来研究开发新的低价制备技术是国际范围内的研究热点。

国际上研究开发的 Si_3N_4 粉末制备方法很多，有代表性的方法是美国 Dow Chemical Co. 开发的 SiO_2 的碳热还原氮化法，以及国际上普遍采用的硅粉直接氮化法。国际上大的生产厂家有 Starck（德）、AME（英）、Kemanord（瑞典）和日本电工等厂。但两种工艺方法都需要很长的氮化时间，所制备的氮化硅粉末价格也较高。美国报导的硅粉氮化法制取 Si_3N_4 的价格为 35 美元/公斤。而国际市场的氮化硅粉体的实际平均价格约为 45 美元/公斤。由于粉体性能原因，国际市场普遍接受的粉末仍是日本 Ube 公司的产品（工艺方法上采用氨解法，产品价格是 120 美元/公斤），尤其是制备陶瓷燃气轮机用部件时更是如此。近年来，国内许多单位开发的制备纳米氮化硅粉末的等离子体法由于产品价格和产量规模的原因，尚不具备形成较大产业的可能性。

燃烧合成技术 (Combustion Synthesis, 缩写 CS) 是前苏联科学家发明的合成高性能材料的新技术。燃烧合成也称自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 缩写 SHS)，就其过程特点

而言，是指对高放热的化学反应体系通过外界提供一定的能量诱发其局部发生化学放热反应（称为点燃），形成燃烧反应前沿（称为燃烧波），然后利用反应自身放出的热量使燃烧波在反应体中不断地自发向前扩展（自蔓延），直至反应物全部转变为产物，从而在很短的时间内合成所需要的材料的过程。简言之即点燃→形成燃烧波→燃烧波蔓延→将反应物快速转变为产物。以上特点决定了将燃烧合成工艺用于合成氮化硅时的突出优势在于：

- (1) 反应迅速：一般在 30 分钟~1 小时内完成合成反应（传统的硅粉直接氮化法需 72 小时）生产周期短；
- (2) 耗能低：除启动反应所需极少量的能源外，材料合成靠自身反应放出的热量进行，不需要外部热量的传入；
- (3) 自净化：由于在合成反应过程中，原料中的有害杂质能挥发逸出，所以产品纯度易于提高；
- (4) 设备和工艺简单、投资小、设备通用性强：适于制备其它各类无机材料，如各类陶瓷（AlN、TiCN、Mg₂NiH₄ 等）、陶瓷复合材料及金属间化合物等；
- (5) 粉体的烧结活性高：在燃烧过程中，由于材料经历了很大的温度梯度，生成物存在高浓度的缺陷和非平衡相，合成的 α -Si₃N₄ 粉体的烧结活性高。

在用燃烧合成技术制备氮化硅粉体材料方面，自 1995 年至今，各国学者已有大量专利和研究论文报道。这些结果各有优缺点：如俄罗斯 Merzhanov 等发明的“一种制备高 α -Si₃N₄ 的方法”（美国专利 US5032370），需要在较高的氮气压力下（4~30MPa）完成合成反应，尤其是需要加入大量含 Cl、F 的氨盐，加入量最高达 50%，反应后产生的 HCl、HF 气体对设备腐蚀严重，加速了设备折旧，提高了检测、探伤等维护成本。中国上海硅酸盐研究所的江国建等发明的“自蔓延高温合成氮化硅铁粉末的制备方法”（中国专利公开号为 CN1275526）同样存在以上缺点，而且由于采用硅铁粉作原料，产品含铁杂质高，即使增加酸洗工序也不能使产品达到陶瓷级产品对原料的要求，而只能用作价值较低的耐火材料。针对以上两种方法的单炉次静态反应，不能连续化合成的缺点，清华

大学陈克新等人发明了“一种低压燃烧合成高 α 相氮化硅粉体的方法”（中国专利公开号为 CN1362358A），实现了连续化悬浮氮化合成氮化硅粉体，但该法在提高产率的同时，却带来了点火系统、收集系统的复杂化等设备问题，使得设备造价提高。

为了充分发挥气-固体系燃烧合成技术的低价制备的特点，国内外的研究工作一直致力于两个方面：一是实现常压燃烧合成，二是实现连续化制备。在此基础上才能实现规模化，从而降低生产成本。对燃烧合成 Si_3N_4 的研究正是按此思路进行的：1987 年，美国加州大学的 Munir 教授在 J. Mater. Sci. 上撰文指出，理论计算表明燃烧合成 Si_3N_4 要高于在 10⁴Mpa 的氮气压力下才能实现。但 1988 年日本大阪大学的 Miyamoto 教授加入形核剂的工艺方法实现了在 10Mpa 氮气压力下燃烧合成 Si_3N_4 。随后美国纽约州立大学（1992）和中国的上海硅酸盐研究所和北京科技大学（1993 年）相继报道了在 3Mpa 压力下实现燃烧合成 Si_3N_4 。在燃烧合成 Si_3N_4 方面，俄罗斯 1995 年的专利代表了高压单炉次方式合成技术的最高水平，他们合成的 Si_3N_4 粉末中 α - Si_3N_4 含量高达 95% 以上，因而具有很好的烧结性能。但不论是研究或产业化，迄今为止国内外所有的燃烧合成 Si_3N_4 工作都是在远高于 3Mpa 的氮气压力下进行的，因而不可能实现连续化进而规模化生产。因此，开发常压连续化燃烧合成氮化硅陶瓷粉末的方法显得极为必要。

发明内容

本发明的目的之一是：针对高压燃烧合成要求在高压专用设备中进行，且设备成本较高、安全性差的缺点，提供一种在常压下燃烧合成氮化硅粉末的方法。

本发明的目的之二是本着低价制备氮化硅陶瓷粉末的原则，针对高压燃烧合成工艺只能是单炉次生产、产率低的缺点，提供一种可在微正压氮气、常压流动的氮气或空气中进行常压连续化燃烧合成氮化硅粉体的方法。

本发明是由 Si 粉和催化剂按重量比为 Si:催化剂=94~40:3~30 的比例混合，然后加入 Si_3N_4 进行粉体活化处理，随后于常温常压条件下诱发燃烧合成反应。本发明的特点是不需要高压反应装置，只需将粉末松装于耐高温的多孔反应器中，反应即可在微正压的氮气氛或流动氮气或空气中进

行。粉体活化处理有利于调整反应温度，合成产物中主要物质是 Si_3N_4 ，主晶相为占总重量 85~95% 的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉，颜色为灰白色。

本发明的常压燃烧合成氮化硅粉体的方法包括以下步骤：

(1) . 原料混合和活化处理：

按纯硅粉： Si_3N_4 ：催化剂 = 94~40:60~8:3~30 的重量份比例将纯硅粉、 Si_3N_4 和催化剂充分混合，将混合后的物料经高能机械活化处理或超声活化处理；或按纯硅粉： Si_3N_4 = 94~40:60~8 的重量份比例将纯硅粉和 Si_3N_4 充分混合，再将混合后的原料粉末在氮气中经高能机械活化处理或超声活化处理，以形成对反应有催化效果的非晶中间相，从而提高纯硅粉反应剂的活性，得到活化后的反应剂粉末；反应剂活性按差示扫描量热/热重 (DSC/TG) 分析定量计算结果确定的非晶相含量不少于 5wt% 为标准。

(2) . 燃烧氮化反应：

将步骤 (1) 经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料松装于耐高温的容器（如多孔石墨坩锅）中，松装密度为 $1.0\sim 2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后将容器放入合适的反应器中（如真空手套箱中），在微正压的氮气氛、流动氮气或空气条件下，用局部加热方式诱发粉末体系发生燃烧合成反应，自然冷却燃烧合成后的物料，得到氮化硅粉体。

(3) . 晶化转相处理：

按反应体系温度的不同，可以获得非晶相 Si_3N_4 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或其混合物。一般地，当最高燃烧温度低于 1600°C 时，产物以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主；当最高燃烧温度高于 1600°C 时，产物以 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主；两种情况下的合成产物中一般都有非晶相 Si_3N_4 。对于产品中的非晶相氮化硅，可以在 $1350^\circ\text{C}\sim 1650^\circ\text{C}$ 于流动氮气中进行短时热处理，以转变为晶相的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或其混合物。

或

(1) . 原料混合和活化处理：

按纯硅粉： Si_3N_4 ：催化剂 = 94~40:60~8:3~30 的重量份比例将纯硅粉、 Si_3N_4 和催化剂充分混合后，将混合后的物料经高能机械活化处理或超声活化处理；或按纯硅粉： Si_3N_4 = 94~40:60~8 的重量份比例将纯硅粉和 Si_3N_4 充分混合，再将混合后的原料粉末在氮气中经高能机械活化处理或超声活化处理以形成对反应有催化效果的非晶中间相，从而提高反应剂 Si 粉

末的活性，得到活化后的反应剂粉末；反应剂活性按差示扫描量热/热重（DSC/TG）分析定量计算结果确定的非晶相含量不少于 5wt%为标准。

（2）. 连续化燃烧氮化反应：

将步骤（1）经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料松装于耐高温的容器（如多孔石墨坩锅）中，松装密度为 $1.0 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 。然后将容器放入合适的反应器中（如真空手套箱中），在微正压的氮气氛、流动氮气或空气条件下，采用将反应体系的局部加热方式诱发粉末体系发生放热化学反应后，再向反应体系上部连续供料，同时在反应器底部连续出料的方式来实现连续化燃烧合成（见附图 1A），得到氮化硅粉体；

或将步骤（1）经高能机械活化处理或超声活化处理的混合物料以高纯氮气或普氮为载气，以流态化方式通过悬浮煅烧炉的高温场，实现连续化燃烧合成（见附图 1B）；得到的燃烧合成后的物料采用在流动氮气或空气中自然冷却，得到氮化硅粉体。

（3）. 晶化转相处理：

按反应体系温度的不同，可以获得非晶相 Si_3N_4 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或其混合物。一般地，当连续化燃烧氮化反应最高燃烧温度低于 1600°C 时，产物以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主；当最高燃烧温度高于 1600°C 时，产物以 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主；两种情况下的合成产物中都有非晶相 Si_3N_4 。对与产品中的非晶相氮化硅，可以在 $1350 \sim 1650^\circ\text{C}$ 于流动氮气中进行短时热处理，以转变为晶相的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或其混合物。

所述的高能机械活化处理是指物料在高能行星式球磨机、高能卧式转子研磨机、高能震动研磨机或搅拌球磨机等设备中进行研磨细化和非晶化。活化程度以非晶相含量不少于 5wt%为宜。

所述的诱发粉末体系发生燃烧合成反应的方式或诱发粉末体系发生放热化学反应包括采用微波加热、电火花加热、以钨螺旋丝或碳纸作发热体通入 $10 \sim 30$ 安培的电流的方式加热来实现。

所述的反应器是真空手套箱、可密闭的钢结构反应罐或敞开的管式炉等，只要能保证相对富氮的反应气氛即可。

所述的反应器也可以是悬浮煅烧炉或旋流动态煅烧炉。

所述的催化剂可采用氨盐添加剂。

所述的氨盐添加剂可选自 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4Cl 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中的一种或一种以上的混合物，当选自两种或两种以上混合催化剂时，它们之间的比例为等重量比；加入量为原料总量的 3~30wt%。催化剂也可采用氨气，用氨气作研磨保护气氛，同样可起到催化作用，也就是将反应剂粉末在氨气氛中研磨，通过研磨形成 Si-NH_3 预反应中间产物，催化后续的氮化燃烧合成反应。

按照本发明的方法操作，当反应剂粉末体系的局部被诱发放热化学反应后，可从上部向反应体系连续进行供料，同时从下部连续卸料以实现连续化燃烧合成（见示意图 1A）；也可将反应剂粉末以氮气为载气，以流态化方式经过悬浮煅烧炉来实现连续化燃烧合成（见示意图 1B）。

本发明的常压燃烧合成方法，尤其是连续化燃烧合成方法，一方面尽可能充分地利用 Si-N_2 反应放热，另一方面利用活化技术提高了反应剂活性，降低了反应活化能，同时由于采用图 1A 所示的反应剂连续进料方式或以图 1B 所示的以氮气作载气使反应剂以流态化方式连续通过反应区，因此，必然更具节能、产率高的优势。而且对所有具有放热反应特征的体系具有普遍的适用性。该方法尤其适合于气固相体系的渗透燃烧合成。

本发明的常压燃烧合成氮化硅粉体的方法具有以下优势：

1. 通过加入催化剂和对反应剂 Si 粉进行高能机械活化处理，提高了反应剂的反应活性，降低了燃烧合成反应的激活能，使得合成反应在常压富氮气氛中得以实现，解决了燃烧合成氮化硅工艺对专用高压设备的依赖性，提高了生产安全性，降低了生产成本。

2. 燃烧合成氮化硅粉体在常压进行，合成设备造价低，使得燃烧合成氮化硅从高压燃烧合成工艺中的单炉次生产改变为连续化生产，提高了产品产量，降低了成本，较之高压燃烧合成方法更能充分发挥燃烧合成技术的低价制备的优点。

附图说明

图 1A: 从下部连续卸料实现常压连续化燃烧合成氮化硅粉体的反应装置示意图；

图 1B: 以流态化方式经过悬浮煅烧炉实现常压连续化燃烧合成氮化硅粉体的反应装置示意图;

图 2: 常压连续化燃烧合成氮化硅粉体的 X-射线衍射图谱;

图 3: 常压连续化燃烧合成氮化硅粉体的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

实施例 1:

将平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 的 Si 粉与平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 粉体, 按重量比 Si 粉为 55%、 Si_3N_4 24%、 NH_4F 21%混合后, 放入行星式球磨机中球磨 150 小时, 使其充分混合和活化, 将球磨罐放入真空手套箱内, 抽真空后, 充入高纯氮气, 直到氮气压力达到 0.11Mpa; 在真空手套箱内取出混合后的一半物料置于多孔石墨坩埚中, 使粉末的松装密度为 $0.95\sim 1.59\text{g}/\text{cm}^3$ 。用直径 0.5mm 的钨丝作发热体, 通入 13 安培的电流, 点火诱发原料粉体燃烧, 燃烧反应持续 10 分钟后, 将另一半混合料加到多孔石墨坩埚容器的上部, 待全部样品反应完毕后, 样品冷却至室温, 再将 N_2 排放掉, 细磨产品, 即可得到 α 相氮化硅含量为 84Wt%的氮化硅粉体, 其中残余 Si 的含量为 11%。经 DSC/TG 分析表明: 经研磨处理后的反应剂粉末中的非晶相含量为 25wt%。

实施例 2

将平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的 Si 粉与平均粒径 $78\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 粉体, 按重量比 Si 粉为 75%、 Si_3N_4 25%混合后, 放入可充保护气的球磨罐中, 充入 NH_3 气, 在振动球磨机中球磨 120 小时, 使其充分混合, 经 DSC/TG 分析计算出混合物中非晶相含量为 21wt%。将混合后的物料置于多孔石墨坩埚内, 保持松装密度为 $0.95\sim 1.59\text{g}/\text{cm}^3$, 放入气压烧结炉内; 抽真空后, 充入高纯氮气, 直到氮气压力达到 0.12Mpa; 用直径小于 0.5mm 的钨丝作发热体, 通入 16 安培的电流, 点火诱发原料粉体燃烧, 燃烧反应持续 25 分钟后, 放空气体, 细磨产品, 即可得到 α 相氮化硅含量为 70%的氮化硅粉体, X-射线衍射分析无游离 Si。

实施例 3

平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的 Si 粉与平均粒径 30nm 的 Si_3N_4 粉体，按重量比 Si 粉为 50%、 Si_3N_4 12%混合，放入烘箱在 100°C 条件下干燥 1.5 小时，取出后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 19%， NH_4Cl 19%，再经 30 分钟超声活化处理，然后放入行星式球磨机中球磨 120 小时，球磨罐中充入高纯氮保护气，使其充分混合细化，经 DSC/TG 分析计算得出非晶相含量为 30wt%。将混合后的物料松装置于多孔陶瓷杯内，保持松装密度为 $0.95\sim 1.59\text{g}/\text{cm}^3$ ，将多孔陶瓷杯放入改装的民用微波炉内；从底部充入高纯氮气，以流动的氮气作为保护气；启动微波源，加热 1 分钟后即可诱发原料粉体燃烧，燃烧反应约 15 分钟后结束，细磨产品，即可得到 α 相氮化硅含量为 93%的氮化硅粉体，X-射线衍射分析无游离 Si。该产品的 X-射线衍射分析图谱见附图 2，其微观形貌照片见附图 3。

实施例 4

平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的 Si 粉与平均粒径 30nm 的 Si_3N_4 粉体，按重量比 Si 粉为 50%、 Si_3N_4 12%混合，放入烘箱在 100°C 条件下干燥 1.5 小时，取出后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 19%， NH_4Cl 19%，再经 30 分钟超声活化处理，放入震动球磨机中球磨 120 小时，球磨罐中充入高纯氮保护气，使其充分混合细化，经 DSC/TG 分析计算得出混合粉末中非晶相含量为 33wt%。。将混合后的物料从底部吹入悬浮煅烧炉中（示意图见附图 1B），吹送粉体的载气是高纯氮气，载气同时也是反应气体。载气和物料的流经炉管的流速约为 $4\sim 6\text{m}/\text{s}$ 。加热诱发原料粉体燃烧的温度不低于 1200°C ，燃烧反应在粉体连续通过悬浮煅烧炉的炉管后基本完成。细磨产品，即可得到 α 相氮化硅含量为 93%的氮化硅粉体，X-射线衍射分析无游离 Si。只要连续供料，即可实现连续化燃烧合成氮化硅粉体，该过程中氮气压力为微正压（即略高于 1atm ）。

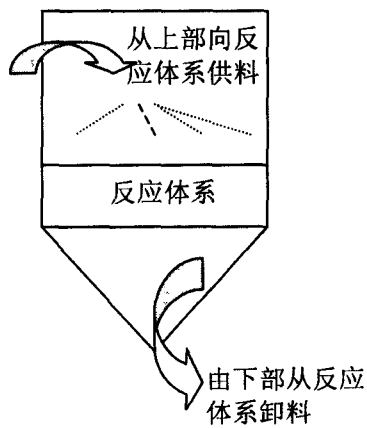


图 1A

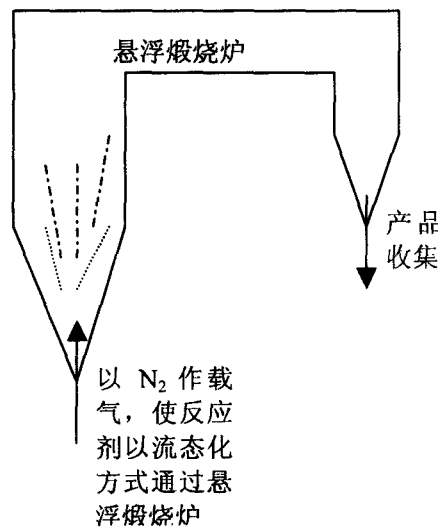


图 1B

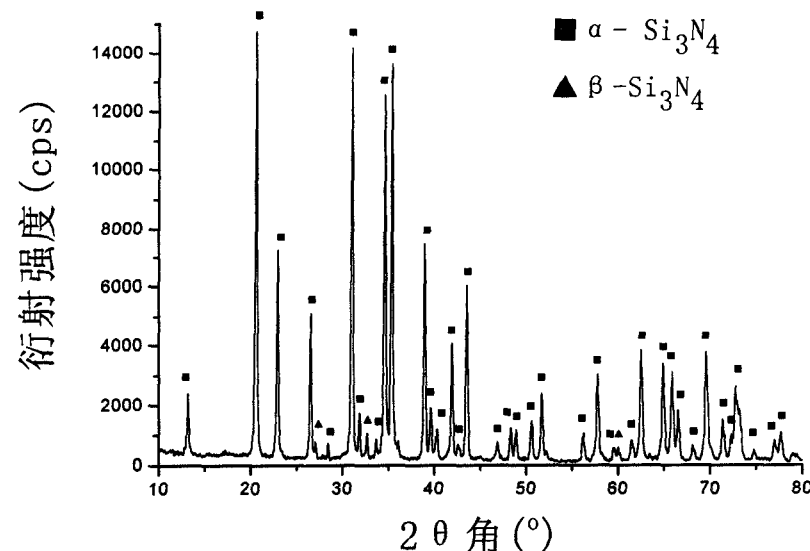


图 2



图 3