



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105859301 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201610207522.8

C04B 35/622(2006.01)

(22)申请日 2016.04.05

C04B 35/64(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105859301 A

(56)对比文件

CN 105174914 A,2015.12.23,摘要,说明书7-9段,第35,36段.

(43)申请公布日 2016.08.17

CN 104177117 A,2014.12.03,全文.

(73)专利权人 盐城工学院

CN 104446495 A,2015.03.25,说明书第7-

地址 224000 江苏省盐城市希望大道中路1号

30段.

CN 105315006 A,2016.02.10,全文.

(72)发明人 于方丽 戴婷亚 吴金燕 韩朋德

US 4737477 A,1988.04.12,全文.

施庆乐 张长森 吴其胜

审查员 许甜

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 李进

(51)Int.Cl.

C04B 35/584(2006.01)

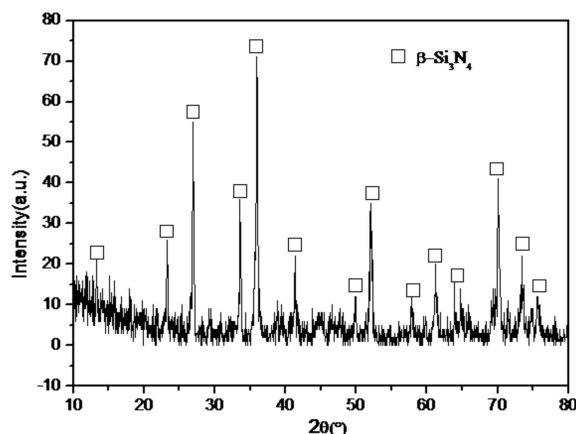
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种氮化硅陶瓷及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及陶瓷材料技术领域,具体而言,涉及一种氮化硅陶瓷,按照重量份数计,所述氮化硅陶瓷主要由以下原料组份制成:镍渣5~50份、烧结助剂0~8份、氮化硅50~95份。本发明以镍渣为添加剂生产氮化硅陶瓷,不仅降低了生产成本,把镍渣综合利用、转变为附加值较高的产品,而且制备出的氮化硅陶瓷具有气孔率低、力学性能高等优异性能。本发明还提供了一种所述氮化硅陶瓷的制备方法,通过结合特定的原料及调节工艺参数来控制陶瓷中的气孔率、力学性能等重要结构参数,生产出的陶瓷性能优异,且该方法本身安全合理,易于掌握。



1. 一种氮化硅陶瓷,其特征在于,按照重量份数计,所述氮化硅陶瓷主要由以下原料组份制成:

镍渣5~50份、烧结助剂0~8份、氮化硅50~95份;

所述镍渣中氧化物组成为:

$\text{SiO}_2$  30~50%、 $\text{MgO}$  10~30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2~6%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6~8%,余量为Na、Ca、Cr、Ni的氧化物及其他不可能避免的氧化物杂质。

2. 如权利要求1所述的氮化硅陶瓷,其特征在于,按照重量份数计,所述氮化硅陶瓷主要由以下原料组份制成:

镍渣10~40份、烧结助剂1~5份、氮化硅60~90份。

3. 如权利要求1或2任一项所述的氮化硅陶瓷,其特征在于,所述烧结助剂为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种。

4. 权利要求1~3任一项所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,包括:

1)、将既定质量份数的镍渣、烧结助剂、氮化硅混合并粉碎、干燥、研磨、过筛;

2)、将步骤1) 过完筛的粉料经造粒、成型后进行烧结即获得所述氮化硅陶瓷。

5. 如权利要求4所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤1) 具体包括:

将既定质量份数的镍渣、烧结助剂、氮化硅混合后用磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于60~80℃干燥后研磨并过80~120目筛。

6. 如权利要求4所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤2) 中,所述造粒的方法为加压造粒,其过程具体包括:

将步骤1) 过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过50~70目筛。

7. 如权利要求4所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤2) 中,所述成型的方法为模压成型法。

8. 如权利要求4所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,所述将成型的试样烧结的方法为气压烧结法,其过程具体包括:

将步骤2) 得到的成型的试样置于涂有氮化硼的石墨坩埚内,并将所述石墨坩埚放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下升温到1400~1800℃,然后保温1~2h,即获得氮化硅陶瓷。

9. 如权利要求8所述的氮化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,所述升温的速度为5~15℃/min。

## 一种氮化硅陶瓷及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷材料技术领域,具体而言,涉及一种氮化硅陶瓷及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镍渣是在冶炼金属镍过程中排放的一种工业废渣,随着经济的发展,我国的镍产量近几年增长较迅速。镍渣的化学成分与高炉矿渣类似,但在含量上有较大的差异,并且随镍冶炼方法和矿石来源的不同而不同。回收利用镍渣不仅仅可以获得可观的经济效益,同时还减少了这些废渣对土地的占用和对环境的污染。

[0003] 随着相关领域科学技术的发展,人们对陶瓷材料的性能提出了更高的要求,因而高性能陶瓷及陶瓷基复合材料已成为各国研究的重点。其中,氮化硅陶瓷是一种具有广阔发展前景的高温、高强度结构陶瓷,它具有强度高、抗热震稳定性好、疲劳韧性高、室温抗弯强度高、耐磨、抗氧化、耐腐蚀性能好等高性能,已被广泛应用于各行业。由于氮化硅陶瓷具有以上一系列的优良性能,其成型方法和加工工艺成为科研单位研究的热点之一。

[0004] 镍渣中含有大量的二氧化硅、氧化镁、氧化铝等氧化物,这些氧化物是制备氮化硅陶瓷的理想添加剂,但目前在本领域中,将镍渣用于氮化硅陶瓷制备方面的研究还处于空白状态。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种氮化硅陶瓷,所述的氮化硅陶瓷利用镍渣为添加剂进行制备,既将镍渣进行了废物利用,又使得制得的氮化硅陶瓷具备了优秀的性能。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种所述的氮化硅陶瓷的制备方法,该方法易于掌握,操作简便。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 一种氮化硅陶瓷,按照重量份数计,所述氮化硅陶瓷主要由以下原料组份制成:

[0010] 镍渣5~50份、烧结助剂0~8份、氮化硅50~95份。

[0011] 氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷作为一种高温结构材料,具有密度和热膨胀系数小、强度高、弹性模量高以及耐高温、抗氧化、电绝缘性优良、表面摩擦系数小等一系列优点,因此在国防、航天航空、冶金、电子、石油、化工等行业中获得了广泛的应用。

[0012] 现有的研究尚未公开利用镍渣作为添加剂制备的氮化硅陶瓷,本申请在加入一定量的镍渣和烧结助剂后,通过镍渣中的氧化物和烧结助剂在高温下与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 反应形成的液相来完成烧结并促进相转变,可以制备性能优异的氮化硅陶瓷,同时利用镍渣减少对环境的污染。

[0013] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷,按照重量份数计,所述氮化硅陶瓷主要由以下原料组份制成:

[0014] 镍渣10~40份、烧结助剂1~5份、氮化硅60~90份。

[0015] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷,所述镍渣中氧化物组成为:

[0016]  $\text{SiO}_2$  30~50%、 $\text{MgO}$  10~30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2~6%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6~8%,余量为Na、Ca、Cr、Ni的氧化物及其他不可能避免的氧化物杂质。

[0017] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷,所述烧结助剂为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种。

[0018] 烧结助剂又称助烧剂,是陶瓷烧结过程中加入的促进烧结致密化的氧化物或非氧化物。添加烧结助剂目的其一是降低烧结温度,其二是改善晶相变化。

[0019] 在反应烧结过程中,由于氮化与烧结是同时进行的,所以反应机理非常复杂,反应过程的进行取决于多方面因素(如原料粒度分布及纯度、烧结助剂、压力、氮化温度、气氛等)。本申请在确定烧结助剂的类型和含量时,需依据主成分的性能并结合相图看生成共晶点的组成来进行推算,并根据所得产品的氮化率和气孔率的情况来进行调整。

[0020] 如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法包括:

[0021] 1)、将既定质量份数的镍渣、烧结助剂、氮化硅混合并粉碎、干燥、研磨、过筛;

[0022] 2)、将步骤1)过完筛的粉料经造粒、成型后进行烧结即获得所述氮化硅陶瓷。

[0023] 本发明的制备方法具有制备工艺简单、可重复性好、不仅减少生产成本,把镍渣综合利用,转变为附加值较高的产品,且制备出的氮化硅陶瓷具有气孔率低、力学性能高等优异性能。根据本发明的方法制备的氮化硅陶瓷,可用在高温结构材料、工具陶瓷材料、耐磨陶瓷材料和耐腐蚀陶瓷材料等方面,具有极大的应用潜力。

[0024] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法,步骤1)具体包括:

[0025] 将既定质量份数的镍渣、烧结助剂、氮化硅混合后用磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于60~80℃干燥后研磨并过80~120目筛。

[0026] 优选的,在进行球磨的过程中,还加入一定量的无水乙醇。其作用主要有:降低粉体的表面能,有分散剂的作用,进而起到助磨的作用;带走球磨时的热量,在一定程度上可以起到降温的作用;利于球磨后粉料的干燥,且球磨后的粉料在烘干的过程中,无水乙醇会完全挥发,不会残余。

[0027] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法,步骤2)中,所述造粒的方法为加压造粒,其过程具体包括:

[0028] 将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过50~70目筛。

[0029] 加压造粒法操作的过程中用到了液压机的压制,因此得到的团粒体积密度会比较大,制品的机械强度也会因此提高,能满足各种大体积或复杂形状制品的成型要求。

[0030] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法,步骤2)中,所述将成型的方法为模压成型法。

[0031] 模压成型(stamping process)也叫干压成型,就是将干粉坯料填充入金属模腔中,施以压力使其成为致密坯体。模压成型具有工艺简单,操作方便,周期短,效率高等优点,便于实行自动化生产。此外,坯体密度大,尺寸精确,收缩小,机械强度高。

[0032] 优选的,如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法,所述将成型的试样烧结的方法为气压烧结法,其过程具体包括:

[0033] 将步骤2)得到的成型的试样置于涂有氮化硼的石墨坩埚内,并将所述石墨坩埚放

入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下升温到1400~1800℃,然后保温1~2h,即获得氮化硅陶瓷。

[0034] 由于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 是强共价化合物,其扩散系数、致密化所必须的体积扩散及晶界扩散速度、烧结驱动力很小,这决定了纯氮化硅不能靠常规固相烧结达到致密化。

[0035] 本发明采用气压烧结法,氮气气氛微正压抑制了氮化硅的高温分解。由于采用高温烧结,在添加较少烧结助剂情况下,也足以促进 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长,而获得密度>99%的含有原位生长的长柱状晶粒高韧性陶瓷。气压烧结氮化硅陶瓷具有高韧性、高强度和好的耐磨性,可直接制取接近最终形状的各种复杂形状制品,从而可大幅度降低生产成本和加工费用。而且其生产工艺接近于硬质合金生产工艺,适用于大规模生产。

[0036] 进一步优选的,如上所述的氮化硅陶瓷的制备方法,所述升温的速度为5~15℃/min。

[0037] 升温速度的确定与陶瓷体系相关,各主要成分含量对升温速度均有影响。烧结其实就是致密化和晶粒长大的过程,在此过程中,升温速度对陶瓷的性能有重要的影响。陶瓷烧结过程中气孔的排除,随着温度升高会慢慢进行,从而致密化,达到较好的烧结效果。如果升温速度太快,气孔极有可能随着晶粒的发育被包裹在陶瓷内部,最后陶瓷块可能会开裂或有裂痕,对陶瓷的致密性也有一定影响。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0039] 1)、本发明提供了一种以镍渣为添加剂的氮化硅陶瓷,不仅降低了生产成本,把镍渣综合利用、转变为附加值较高的产品,而且制备出的氮化硅陶瓷具有气孔率低、力学性能高等优异性能。

[0040] 2)、本发明提供的氮化硅陶瓷的制备方法,通过结合特定的原料及调节工艺参数来控制陶瓷中的气孔率、力学性能等重要结构参数,生产出的陶瓷性能优异,且该方法本身安全合理,易于掌握。

## 附图说明

[0041] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,以下将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0042] 图1为实施例12制备试样的X射线衍射图。

## 具体实施方式

[0043] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0044] 实施例1

[0045] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 1)、按照重量份数计,将镍渣50份、烧结助剂8份、氮化硅50份混合并粉碎、干燥、研磨、过筛;

[0047] 2)、将步骤1)过完筛的粉料经造粒、成型后进行烧结即获得所述氮化硅陶瓷。

[0048] 实施例2

[0049] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0050] 1)、按照重量份数计,将镍渣5份、氮化硅95份混合并粉碎、干燥、研磨、过筛;

[0051] 2)、将步骤1)过完筛的粉料经造粒、成型后进行烧结即获得所述氮化硅陶瓷。

[0052] 实施例3

[0053] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 1)、按照重量份数计,将镍渣50份、氮化硅50份混合后用氮化硅磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于60℃干燥、研磨并过120目筛;

[0055] 其中,所述镍渣中氧化物组成为:SiO<sub>2</sub> 30~50%、MgO 10~30%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2~6%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6~8%,余量为Na、Ca、Cr、Ni的氧化物及其他不可能避免的氧化物杂质。

[0056] 2)、将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过50目筛。用天平称好大约5g的粉末,将其均匀置于模具中,用成型机压制出方形长条状试样。

[0057] 3)、将步骤(2)制好的试样均匀摆放在涂有氮化硼的石墨坩埚内,并放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下以5℃/min的升温速度逐渐升温到1500℃,然后保温2h,即获得氮化硅陶瓷。

[0058] 实施例4

[0059] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0060] 1)、按照重量份数计,将镍渣40份、氮化硅60份混合后用氮化硅磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于80℃干燥、研磨并过80目筛;

[0061] 其中,所述镍渣中氧化物组成为:SiO<sub>2</sub> 30~50%、MgO 10~30%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2~6%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6~8%,余量为Na、Ca、Cr、Ni的氧化物及其他不可能避免的氧化物杂质。

[0062] 2)、将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过70目筛。用天平称好大约5g的粉末,将其均匀置于模具中,用成型机压制出方形长条状试样。

[0063] 3)、将步骤(2)制好的试样均匀摆放在涂有氮化硼的石墨坩埚内,并放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下以15℃/min的升温速度逐渐升温到1500℃,然后保温2h,即获得氮化硅陶瓷。

[0064] 实施例5

[0065] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 1)、按照重量份数计,将镍渣30份、氮化硅70份混合后用氮化硅磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于70℃干燥、研磨并过90目筛;

[0067] 2)、将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过60目筛。用天平称好大约5g的粉末,将其均匀置于模具中,用成型机压制出方形长条状试样。

[0068] 3)、将步骤(2)制好的试样均匀摆放在涂有氮化硼的石墨坩埚内,并放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下以8℃/min的升温速度逐渐升温到1500℃,然后保温2h,即获得氮化硅陶瓷。

[0069] 实施例6

[0070] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0071] 1)、按照重量份数计,将镍渣25份、氮化硅70份、 $Y_2O_3$  5份混合后用玛瑙磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于60~80℃干燥、研磨并过110目筛;

[0072] 2)、将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过60目筛。用天平称好大约5g的粉末,将其均匀置于模具中,用成型机压制出方形长条状试样。

[0073] 3)、将步骤(2)制好的试样均匀摆放在涂有氮化硼的石墨坩埚内,并放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下以12℃/min的升温速度逐渐升温到1500℃,然后保温1h,即获得氮化硅陶瓷。

[0074] 实施例7

[0075] 一种氮化硅陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0076] 1)、按照重量份数计,将镍渣40份、氮化硅60份混合后用氮化硅磨球进行球磨粉碎,将粉碎后的混合料于60~80℃干燥、研磨并过100目筛;

[0077] 2)、将步骤1)过完筛的粉料放入模具并压紧成扁平状块体,将所述块体研磨成粉末并过60目筛。用天平称好大约5g的粉末,将其均匀置于模具中,用成型机压制出方形长条状试样。

[0078] 3)、将步骤(2)制好的试样均匀摆放在涂有氮化硼的石墨坩埚内,并放入真空热压炉中,在氮气气氛微正压下以10℃/min的升温速度逐渐升温到1750℃,然后保温2h,即获得氮化硅陶瓷。

[0079] 实施例8~15

[0080] 实施例8~15的主要参数如表1所示,除此以外的实验参数与实施例7相同。

[0081] 表1实施例8~15的主要参数

[0082]

实施例	固相粉料组成(重量份数)			热处理温度(℃)	热处理时间(h)
	镍渣	氮化硅	烧结助剂		
实施例 8	45	50	$Y_2O_3$ 5	1600	2
实施例 9	35	60	$Y_2O_3$ 5	1600	2
实施例 10	25	70	$Y_2O_3$ 5	1600	2
实施例 11	40	60	0	1700	1
实施例 12	35	60	$Y_2O_3$ 5	1700	2

[0083]

实施例 13	9	90	$La_2O_3$ 1	1500	1
实施例 14	17	80	$Lu_2O_3$ 3	1800	1.5
实施例 15	10	86	$Yb_2O_3$ 2 和 $Eu_2O_3$ 2	1400	1.5

[0084] 注:为实施方便,本申请实施例1~15中,所用的重量份数,一般每份取0.05。

[0085] 实验例1

[0086] 利用X射线衍射仪(XRD)分析氮化硅陶瓷的物相;

[0087] 利用“阿基米德”排水法测定的试样的气孔率及密度;

[0088] 利用万能试验机测定试样的抗弯强度。

[0089] 设置对比例:镍渣0份、氮化硅95份、烧结助剂 $Y_2O_3$  5份;

[0090] 对比例的其他条件同实验例7。

[0091] 各实施例制备的定向多孔氮化硅陶瓷的性能参数详如表2所示:

[0092] 表1氮化硅陶瓷的测试性能

实施例	气孔率	密度	抗弯强度
	(%)	( $g \cdot cm^{-3}$ )	(MPa)
实施例 1	21.98	2.63	48.75
实施例 2	35.47	2.46	28.86
实施例 3	38.48	2.30	12.85
实施例 4	37.32	2.27	22.25
[0093] 实施例 5	40.97	2.18	38.87
实施例 6	0.80	3.10	108.49
实施例 7	6.17	2.87	29.20
实施例 8	24.73	2.57	51.72
实施例 9	12.53	2.88	8065
实施例 10	0.82	3.14	114.60
实施例 11	14.53	2.85	76.25
实施例 12	1.45	3.02	101.45
实施例 13	28.75	2.24	38.42
[0094] 实施例 14	35.69	2.33	39.69
实施例 15	40.25	2.08	32.14
对比例	52.12	1.94	110.57

[0095] 从表2可知:添加不同含量镍渣、不同含量的烧结助剂和热处理温度可分别制备出具有0.82~40.97%气孔率、抗弯强度12.85~1108.49MPa的氮化硅陶瓷材料。本申请的实施例的致密度均优于对比例。

[0096] 利用X射线衍射仪(XRD)分析定向多孔氮化硅陶瓷的物相,可获得陶瓷晶体结构的信息。实施例12的表征结果如图1所示,可以看出:烧结试样的主晶相为 $\beta-Si_3N_4$ ,这表明 $\alpha-Si_3N_4$ 已经全部转变成 $\beta-Si_3N_4$ ,相变已经完成。

[0097] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的



精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

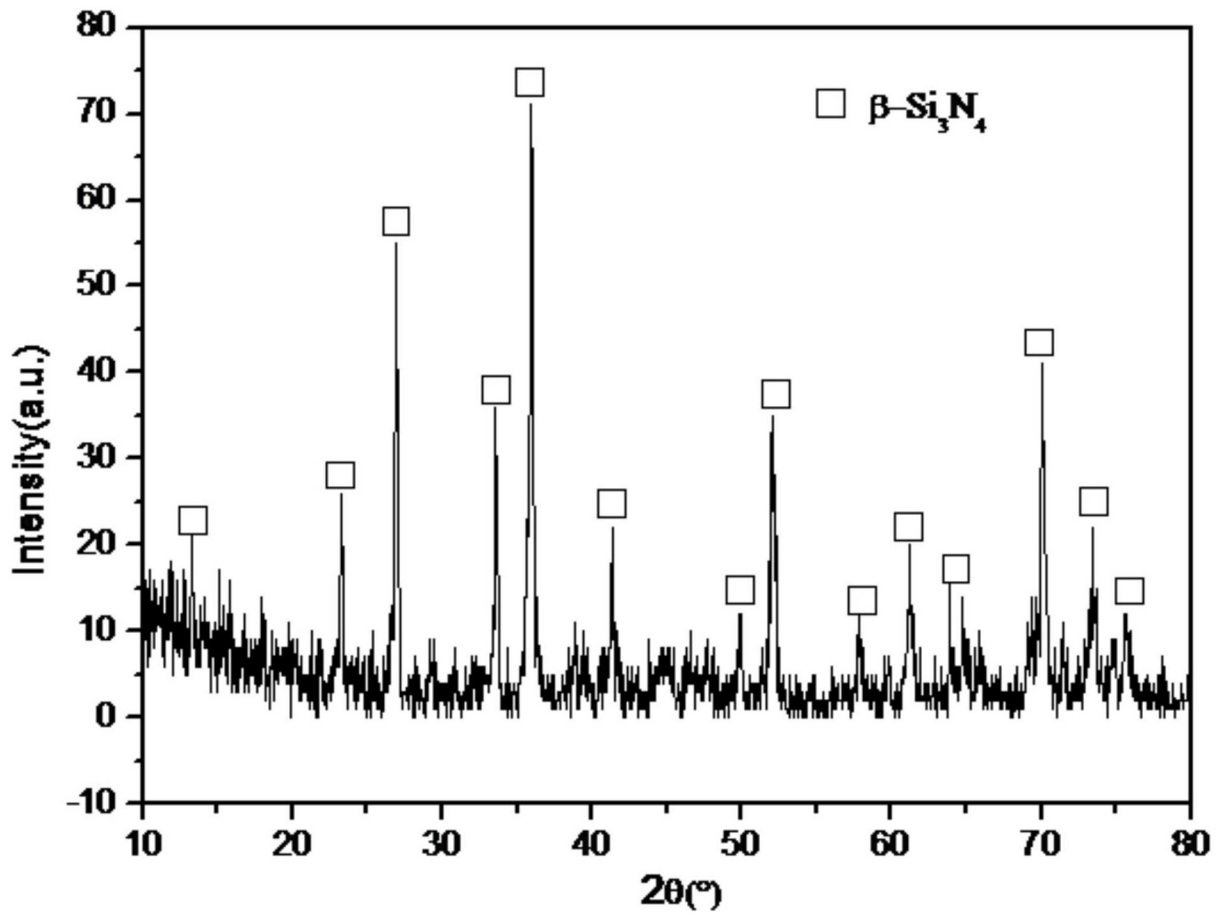


图1