

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710098996.4

[51] Int. Cl.

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/584 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100488917C

[22] 申请日 2007.5.8

[21] 申请号 200710098996.4

[73] 专利权人 北京通达耐火技术有限公司

地址 100085 北京市海淀区德胜门外西三旗

共同专利权人 北京科技大学

[72] 发明人 王林俊 孙加林 吴宏鹏 洪彦若
任颖利 冯运生

[56] 参考文献

逆反应烧结制备铝电解槽用氮化硅-碳化硅复合材料. 吴宏鹏等. 硅酸盐学报, 第 32 卷第 12 期. 2004

逆反应烧结制备碳化硅-氮化硅复合材料的工艺. 吴宏鹏等. 硅酸盐学报, 第 33 卷第 1 期. 2005

耐火材料用酚醛树脂结合剂的改性研究. 张双庆, 第 3 页 1.1.2 部分、第 4 页 1.2 和 1.2.1 部分, 武汉科技大学硕士学位论文. 2004

逆反应烧结氮化硅碳化硅复合材料的性能结构与应用研究. 吴宏鹏, 2.2.4 小结部分和表 2.11, 表 2.12, 北京科技大学博士学位论文. 2005

审查员 徐 东

[74] 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司

代理人 刘月娥

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法

[57] 摘要

一种逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法, 属于无机非金属材料科学技术领域。工艺为: 配料: 所用原料是: Si_3N_4 和 SiC , 添加剂为 Al 、 Si 、 SiO_2 中的 1~3 种, 结合剂为树脂; 其重量百分比为: Si_3N_4 : 5~35%, 添加剂: 0~10%, 结合剂: 0.5~9.5%, 余量: SiC ; 成型: 将上述原料的混合物在搅拌机中混合后, 成型, 压制后的密度为: $2.00\text{--}2.80\text{g/cm}^3$; 烧成: 将上述方法制得的坯体经干燥后在窑炉中进行烧成, 在 $600\text{--}1500^\circ\text{C}$, 控制升温速度 $10\text{--}60^\circ\text{C}/\text{小时}$, 烧成温度 $1350\text{--}1500^\circ\text{C}$, 保温 $1\text{--}12\text{hr}$ 。优点在于, 使制备的氮化硅碳化硅复合材料具有较高的性能, 而且制备工艺所使用的设备简单, 安全可靠, 易于控制, 便于大规模生产。

1、一种逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法，其特征在于，工艺为：

(1) 配料：所用原料是： Si_3N_4 和 SiC ，添加剂为 Al 、 Si 、 SiO_2 中的1~3种，结合剂为树脂；其重量百分比为： Si_3N_4 ：5—35%，添加剂：0—10%，结合剂：0.5—9.5%，余量： SiC ；

(2.) 成型：将上述原料的混合物在搅拌机中混合后，成型，成型方法根据制品尺寸及要求选用机压成型、振动成型或浇注成型中的任意一种，压制后的密度为：2.00—2.80 g/cm³；

(3) 烧成：将上述方法制得的坯体经干燥后在窑炉中进行烧成，在600—1500℃，控制升温速度10—60℃/小时，烧成温度1350—1500℃，保温1—12hr。

逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法

技术领域

本发明属于无机非金属材料科学技术领域，特别涉及一种逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法。

背景技术

氮化硅碳化硅复合材料由于有抗氧化，耐热冲击性好，高温蠕变小等特性在冶金，航空，机械，化工，陶瓷、有色等行业有着广泛的应用。 Si_3N_4 和 SiC 是共价键和高温易氧化的化合物，它们的烧结性能很差， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合材料的制备通常在很高温，甚至热压及在 N_2 气氛下进行烧结。这种方法的生产成本较高、生产工艺和控制复杂而难以实现规模化大生产，只在高技术陶瓷行业采用。在耐火材料工业中普遍采用金属硅和碳化硅为原料的氮化反应烧结法。此生产工艺复杂，且氮化设备及密封式窑炉昂贵以及该工艺对 N_2 的纯度和压力的要求仍然阻碍了生产规模的扩大和生产成本的进一步下降。

发明内容

本发明的目的在于提供一种逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法，解决了氮化法给生产带来的不便，使得在空气气氛下用常规烧结炉即可制得氮化硅碳化硅复合材料。

本发明工艺的基本思想是通过氧化烧结，将 Si_3N_4 或 SiC 氧化为氧化物 (SiO_2) 或氧氮化物 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)。这些新生态的化合物很活泼、熔点低、分散均匀，能够造成活性烧结，而将制品烧成。如果将常规的金属 Si 氮化反应烧结的工艺中的 Si 转化为 Si_3N_4 的反应视为正向反应，则现在将 Si_3N_4 返回为氧化物的过程可以视为逆向反应，因此可以将其称为“逆反应烧结工艺”。

逆反应烧结工艺是指在空气气氛下用常规烧结炉烧制非氧化物复合材料的工艺。工艺的基本要求是，首先控制在材料内部形成足够的新生氧化物或氮氧化物，然后再形成牢固的表面膜将其封闭起来进行高温烧结。

本发明提出的逆反应烧结制备氮化硅碳化硅复合材料的方法，包括以下步骤：

1. 配料：所用原料是： Si_3N_4 和 SiC ，添加剂为 Al、Si、 SiO_2 中的 1~3 种，结合剂为树脂。其重量百分比为：
 Si_3N_4 ：5—35%，添加剂：0—10%，结合剂：0.5—9.5%，余量： SiC ；
2. 成型：将上述原料的混合物在搅拌机中充分混合后，可以用不同的成型方法加工成型，根据制品尺寸及要求可选用机压成型、振动成型和浇注成型中一种，成型后的密度为：2.00—2.80g/cm³。
3. 烧成：将上述方法制得的坯体经干燥后在窑炉中进行烧成，在 600—1500℃，控制升温速度 10—60℃/小时，烧成温度 1350—1500℃，保温 1—12hr。

本发明的优点在于：使制备的氮化硅碳化硅复合材料具有较高的性能，制得的产品不受厚度限制，制备工艺所使用的设备简单，安全可靠，易于控制，便于

大规模生产。

具体实施方式

例 1:

1、配料: SiC : 粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料, 质量分数比例为 35%; SiC: 粒度为 0.9mm 筛下料和 0.15mm 筛上料, 质量分数比例为 30% ; SiC: 粒度为 0.115mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; SiC: 粒度为 0.045mm 筛下料, 质量分数比例为 4% ; SiC 粒度为过 0.004mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 氮化硅(Si_3N_4): 粒度为 0.074mm 筛下料, 质量分数比例为 21%; 外加树脂质量比 5%,

2、成型: 振动法成型, 将配制好的泥料装入振动台上的钢模中, 振动平台的振动频率为 50 赫兹, 振幅为 0.1 毫米, 成型载荷为 8kPa。

3、干燥: 150℃ 保温 24hr

4、烧成: 空气气氛烧成, 烧成加热曲线:

0℃-800℃ , 50℃/小时

800℃-1450℃ 40℃/小时

1450℃ 保温 4 小时

5、性能指标: 见下表

例 2:

1、配料: SiC : 粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料, 质量分数比例为 35%; SiC: 粒度为 0.9mm 筛下料和 0.15mm 筛上料, 质量分数比例为 30% ; SiC: 粒度为 0.115mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; SiC: 粒度为 0.045mm 筛下料, 质量分数比例为 5% ; SiC 粒度为过 0.004mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 金属硅, 粒度为 180 目筛下料, 质量分数比为 3%; 氮化硅 (Si_3N_4): 粒度为 0.074mm 筛下料, 质量分数比例为 17%; 外加树脂质量比 7%。

2、成型: 振动法成型, 将配制好的泥料装入振动台上的钢模中, 振动平台的振动频率为 50 赫兹, 振幅为 0.1 毫米, 成型载荷为 8kPa。半成品体密控制在 $2.65\text{-}2.70\text{ g/cm}^3$

3、干燥 150℃ 保温 24hr

4、烧成: 空气气氛烧成, 烧成加热曲线:

0℃-900℃ , 50℃/小时

900℃-1450℃ 40℃/小时

1450℃ 保温 4 小时

5、性能指标: 见下表

例 3:

1、配料: SiC : 粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料, 质量分数比例为 35%; SiC: 粒度为 0.9mm 筛下料和 0.15mm 筛上料, 质量分数比例为 30% ; SiC: 粒度为 0.115mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 金属硅, 粒度为 180 目筛下料, 质量分数比为 5%; 氮化硅 (Si_3N_4): 粒度为 0.074mm 筛下料, 质量分数比例为 20%; 氮化硅 (Si_3N_4): 粒度为 0.004mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 外加树脂质量比 5%。

2、成型：振动法成型，将配制好的泥料装入振动台上的钢模中，振动平台的振动频率为 50 赫兹，振幅为 0.1 毫米，成型载荷为 8kPa。

3、干燥：150℃ 保温 24hr

4、烧成：空气气氛烧成，烧成加热曲线：

0℃-1000℃，30℃/小时

1000℃-1350℃ 20℃/小时

1350℃ 保温 10 小时

例 4：

1、配料：SiC：粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料，质量分数比例为 35%；SiC：粒度为 0.9mm 筛下料和 0.15mm 筛上料，质量分数比例为 30%；SiC：粒度为 0.115mm 筛下料，质量分数比例为 5%；SiC：粒度为 0.045mm 筛下料，质量分数比例为 10%；SiC 粒度为过 0.004mm 筛下料，质量分数比例为 5%；金属铝，粒度为 180 目筛下料，质量分数比为 2%；氮化硅（ Si_3N_4 ）：粒度为 0.074mm 筛下料，质量分数比例为 13%；外加树脂质量比 3.5%。

2、成型：1000 吨摩擦压力机成型，半成品体密控制在 $2.65\text{--}2.70\text{ g/cm}^3$

3、干燥：干燥 150℃ 保温 24hr

4、烧成：空气气氛烧成，烧成加热曲线：

0℃-800℃，50℃/小时

800℃-1450℃ 40℃/小时

1450℃ 保温 12 小时

5、性能指标：见下表

例 5：

1、配料：SiC：粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料，质量分数比例为 35%；SiC：粒度为 0.9mm 筛下料和 0.15mm 筛上料，质量分数比例为 30%；SiC：粒度为 0.115mm 筛下料，质量分数比例为 5%；SiC：粒度为 0.045mm 筛下料，质量分数比例为 18%；SiC 粒度为过 0.004mm 筛下料，质量分数比例为 5%；金属硅，粒度为 180 目筛下料，质量分数比为 1%；金属铝，粒度为 180 目筛下料，质量分数比为 1%；氮化硅（ Si_3N_4 ）：粒度为 0.074mm 筛下料，质量分数比例为 5%；外加树脂质量比 6%。

2、成型：振动法成型，将配制好的泥料装入振动台上的钢模中，振动平台的振动频率为 50 赫兹，振幅为 0.1 毫米，成型载荷为 8kPa。

3、干燥：150℃ 保温 24hr

4、烧成：空气气氛烧成，烧成加热曲线：

0℃-800℃ 50℃/小时；800℃-1450℃ 40℃/小时；1450℃ 保温 8 小时

5、性能指标：见下表

例 6：

1、配料：SiC：粒度为过 5mm 筛下料和过 2.8mm 筛上料，质量分数比例为 25%；

SiC : 粒度为过 2.8mm 筛下料和过 0.9mm 筛上料, 质量分数比例为 10% ; SiC : 粒度为过 0.9mm 筛下料, 质量分数比例为 25% ; SiC: 粒度为过 0.045mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 氮化硅 (Si_3N_4): 粒度为 0.074mm 筛下料, 质量分数比例为 30%; SiO_2 细粉粒度为过 0.005mm 筛下料, 质量分数比例为 5%; 外加树脂质量比 9%,

2、成型: 浇注成型

3、干燥: 150℃ 保温 24hr

4、烧成: 空气气氛烧成, 烧成加热曲线: 0℃-1200℃ , 50℃/小时 , 1200℃-1500, °C 10℃/小时, 1500℃ 保温 2 小时。

实施方式例子样品的物理力学性能表

试样编号		例一	例二	例三	例四	例五	例六
抗折强度	MPa	46	42	38	40	43	38
抗压强度	MPa	165	157	134	120	128	117
显气孔率	%	15.5	15	15	13.5	16.5	17.30
体密	g/cm^3	2.68	2.63	2.71	2.62	2.65	2.58
1400℃ 高温抗折	MPa	28	27	35	32	32	30