



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105439620 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201410535921. 8

(22) 申请日 2014. 09. 28

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224051 江苏省盐城市亭湖区建军东路  
211 号盐城工学院材料工程学院

(72) 发明人 张长森 冯厚坤

(51) Int. Cl.

C04B 38/06(2006. 01)

C04B 35/584(2006. 01)

C04B 35/64(2006. 01)

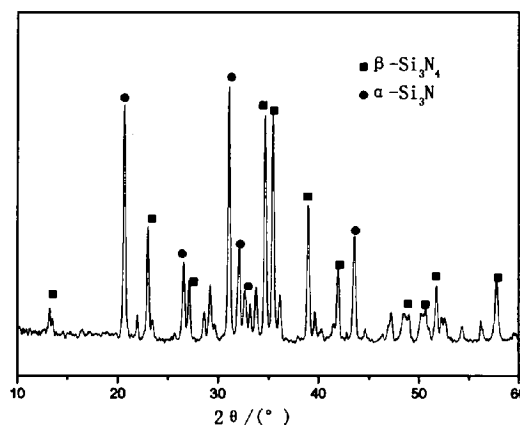
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法

(57) 摘要

放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法, 涉及陶瓷材料制备技术领域。本发明通过将具有一定细度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂混合, 粉磨烘干后模压成具有一定形状的成型体, 然后通过排胶过程得到具有一定孔隙率的坯体, 将坯体放入 SPS 烧结炉中进行快速烧结, 制得多孔氮化硅陶瓷。本发明制备工艺简单、烧结时间短、烧结温度低、耗能低, 以氮化硅为主要原料, 利用放电等离子烧结技术制备得到多孔氮化硅陶瓷, 制品的总气孔率为 40%~60%, 抗弯强度为 40~75MPa。



1. 放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:包括以下步骤:

①将  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂放入玛瑙球磨中,然后加入无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中在  $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  下烘干 5h ~ 8h;烘干后的物料过 100 目的筛子;

②在过筛后的粉料中加入粘结剂,放入陶瓷混料机进行混料,得混合料;

③将混合料模压成型,得到坯体;

④将坯体置于空气炉中进行排胶,排胶过程为从室温升温至  $550^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $1^\circ\text{C} / \text{min} \sim 3^\circ\text{C} / \text{min}$ ,到达  $550^\circ\text{C}$  后保温 2h 后,自然冷却到室温;

⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力小于 6MPa;以  $70 \sim 110^\circ\text{C} / \text{min}$  的升温速率加热至  $1000^\circ\text{C}$ ,再以  $20 \sim 40^\circ\text{C} / \text{min}$  的升温速率加热至  $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ ,保温 5 ~ 10 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

2. 根据权利要求 1 所述的放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:步骤 ①中, $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂的质量比为  $(65 \sim 85) : (4 \sim 12) : (10 \sim 30)$ ;无水乙醇是上述原料质量的 1.5 ~ 1.2 倍。

3. 根据权利要求 1 所述的放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:步骤 ③中,模压成型压力为 6 ~ 10MPa。

4. 根据权利要求 1 所述的放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:所述的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料粒径为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、纯度为 88% ~ 97%。

5. 根据权利要求 1 所述的放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:所述的烧结助剂为  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的其中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,其特征在于:所述的粘结剂为浓度 5% 的 PVA。

## 放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷材料制备技术领域,特别是一种放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法。

### 背景技术

[0002] 我国改革开放以来,国民经济得到快速增长,“科技创新,自主创新”已成为当今工业生产的主流。我国工业逐步向集约型、节能减排、低碳的方向发展。多孔氮化硅陶瓷材料因其具有耐高温,材质轻,耐腐蚀性好的优点,再加上它具有多孔的特性,通常被用于高温气体过滤器(如汽车尾气处理)、分离膜、吸附和催化剂载体等。近年来,多孔氮化硅陶瓷材料的制备技术成为人们研究的热点问题。中国专利文献 CN103121854A 公开了通过自蔓延法制备多孔氮化硅陶瓷的方法,CN101407420A 公开一种基于碳热还原制备无晶界相多孔氮化硅陶瓷的方法,CN102320856B 公开了一种注浆成型烧制成多孔氮化硅的方法。上述几种制备技术,都存在着烧结温度过高、烧结时间太长、工艺复杂、气孔率低等问题。同行业的科研人员不断的研究与探索,虽然在技术上取得了一些进步,但在实际运用中仍然存在着尚未克服的技术难题。目前利用放电等离子烧结方法制备多孔氮化硅陶瓷材料未见相同报道。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服以上不足,提供一种放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,制备工艺简单,烧结时间短、烧结温度低、耗能低。所制得的多孔氮化硅陶瓷具有高气孔率、良好力学性能。

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:放电等离子烧结制备多孔氮化硅的方法,包括以下步骤:

[0005] ①将  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂放入玛瑙球磨中,然后加入无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中在  $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  下烘干 5h ~ 8h;烘干后的物料过 100 目的筛子;

[0006] ②在过筛后的粉料中加入粘结剂,放入陶瓷混料机进行混料,得混合料;

[0007] ③将混合料模压成型,得到坯体;

[0008] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,排胶过程为从室温升温至  $550^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{min} \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,到达  $550^\circ\text{C}$  后保温 2h 后,自然冷却到室温;

[0009] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力小于 6MPa;以  $70 \sim 110^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $1000^\circ\text{C}$ ,再以  $20 \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ ,保温 5 ~ 10 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0010] 上述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料粒径为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、纯度为 88% ~ 97%。

[0011] 上述烧结助剂为  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的其中的一种或几种。

[0012] 上述粘结剂为浓度 5% 的 PVA。

[0013] 本发明步骤①中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂的质量比为 (65 ~ 85) : (4 ~ 12) : (10 ~ 30); 无水乙醇是上述原料质量的 1.5 ~ 1.2 倍。

[0014] 本发明步骤③中, 模压成型压力为 6 ~ 10MPa。

[0015] 本发明的有益效果是: 本发明通过将具有一定细度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉料、烧结助剂、造孔剂混合, 粉磨烘干后模压成具有一定形状的成型体, 然后通过排胶过程得到具有一定孔隙率的坯体, 将坯体放入 SPS 烧结炉中进行快速烧结, 制得多孔氮化硅陶瓷。本发明制备工艺简单、烧结时间短、烧结温度低、耗能低, 以氮化硅为主要原料, 利用放电等离子烧结技术制备得到多孔氮化硅陶瓷, 制品的总气孔率为 40% ~ 60%, 抗弯强度为 40 ~ 75MPa。

## 附图说明

[0016] 下面是结合附图和实施例对本发明进一步描述:

[0017] 图中是实施例 1 制得的多孔氮化硅陶瓷材料的 XRD 图。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合实施例和附图对本发明做进一步详细、完整地说明, 但本发明并不仅限于下述实施例中的内容。

[0019] 实施例 1

[0020] ①将质量分数为 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、20% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨中, 加入上述物料质量 1.5 倍的水乙醇粉磨 2h, 制得料浆, 将浆料置于电热鼓风干燥箱中在 80°C 下烘干 6h; 烘干后的物料过 100 目筛子;

[0021] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA, 放入陶瓷混料机中混合 20min, 得混合料;

[0022] ③将混合料在 6MPa 下模压成型, 得到坯体;

[0023] ④将坯体置于空气炉中进行排胶, 以 2°C/min 的升温速率升到 250°C, 再以 1°C/min 升温速率升温到 550°C, 在 550°C 保温 2h 后, 自然冷却到室温;

[0024] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结, 条件为真空度小于 10Pa, 烧结压力 5MPa; 以 100°C/min 的升温速率升温至 1000°C, 再以 30°C/min 的升温速率加热至 1450°C, 保温 7 分钟, 获得以  $\beta$  相为主,  $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0025] 性能: 采用三点弯曲法测得抗弯强度为 47.6MPa, 阿基米德排水法测的开气孔率为 51.6%。

[0026] 图中是本实施例制得的多孔氮化硅陶瓷材料的 XRD 图, 主要晶相为  $\beta$  相氮化硅, 还有部分  $\alpha$  相氮化硅。

[0027] 实施例 2

[0028] ①将质量分数为 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、20% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨中, 加入上述原料质量 1.5 倍的水乙醇粉磨 2h, 制得料浆, 将浆料置于电热鼓风干燥箱中在 80°C 下烘干 6h; 烘干后的物料过 100 目筛;

[0029] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA, 放入陶瓷混料机中混合 20min, 得混合料;

[0030] ③将混合料在 6MPa 下模压成型,得到坯体;

[0031] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,以 2°C/min 的升温速率升到 250°C,再以 1°C/min 升温速率升温到 550°C,在 550°C 保温 2h 后,自然冷却到室温;

[0032] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力 5MPa;以 100°C/min 的升温速率升温至 1000°C,再以 30°C/min 的升温速率加热至 1500°C,保温 7 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0033] 性能:采用三点弯曲法测得弯抗弯强度为 55.3MPa,阿基米德排水法测的开气孔率为 49.6%。

[0034] 实施例 3

[0035] ①将质量分数为 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、20% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨中,加入上述原料质量 1.5 倍的无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中在 80°C 下烘干 6h;烘干后的物料过 100 目筛;

[0036] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA,放入陶瓷混料机中混合 20min,得混合料;

[0037] ③将混合料在 6MPa 下模压成型,得到坯体;

[0038] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,以 2°C/min 的升温速率升到 250°C,再以 1°C/min 升温速率升温到 550°C,在 550°C 保温 2h 后,自然冷却到室温;

[0039] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力 5MPa;以 100°C/min 的升温速率升温至 1000°C,再以 30°C/min 的升温速率加热至 1600°C,保温 7 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0040] 性能:采用三点弯曲法测得弯抗弯强度为 71.2MPa,阿基米德排水法测的开气孔率为 47.3%。

[0041] 实施例 4

[0042] ①将质量分数为 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4%  $\text{MgO}$  和 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、20% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨中,加入上述原料质量 1.5 倍的无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中在 80°C 下烘干 6h;烘干后的物料过 100 目筛;

[0043] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA,放入陶瓷混料机中混合 20min,得混合料;

[0044] ③将混合料在 6MPa 下模压成型,得到坯体;

[0045] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,以 2°C/min 的升温速率升到 250°C,再以 1°C/min 升温速率升温到 550°C,在 550°C 保温 2h 后,自然冷却到室温;

[0046] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力 5MPa;以 100°C/min 的升温速率升温至 1000°C,再以 30°C/min 的升温速率加热至 1600°C,保温 7 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0047] 性能:采用三点弯曲法测得弯抗弯强度为 62.3MPa,阿基米德排水法测的开气孔率为 48.7%。

[0048] 实施例 5

[0049] ①将质量分数为 65%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、25% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨罐中,加入上述原料质量 1.5 倍的无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中

在 80℃ 下烘干 6h ;烘干后的物料过 100 目筛 ;

[0050] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA,放入陶瓷混料机中混合 20min,得混合料 ;

[0051] ③将混合料在 6MPa 下模压成型,得到坯体 ;

[0052] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,以 2℃ /min 的升温速率升到 250℃,再以 1℃ /min 升温速率升温到 550℃,在 550℃ 保温 2h 后,自然冷却到室温 ;

[0053] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力 5MPa ;以 100℃ /min 的升温速率升温至 1000℃,再以 30℃ /min 的升温速率加热至 1600℃,保温 7 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0054] 性能 :采用三点弯曲法测得弯抗弯强度为 44.6MPa,阿基米德排水法测的开气孔率为 58.9%。

[0055] 实施例 6

[0056] ①将质量分数为 70%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、20% 淀粉的粉料放入玛瑙球磨罐中,加入上述原料质量 1.5 倍的无水乙醇粉磨 2h,制得料浆,将浆料置于电热鼓风干燥箱中在 80℃ 下烘干 6h ;烘干后的物料过 100 目筛 ;

[0057] ②在过筛后的粉料中加入浓度为 5% 的 PVA,放入陶瓷混料机中混合 20min,得混合料 ;

[0058] ③将混合料在 6MPa 下模压成型,得到坯体 ;

[0059] ④将坯体置于空气炉中进行排胶,以 2℃ /min 的升温速率升到 250℃,再以 1℃ /min 升温速率升温到 550℃,在 550℃ 保温 2h 后,自然冷却到室温 ;

[0060] ⑤排胶后的坯体置于 SPS 烧结炉内进行快速烧结,条件为真空度小于 10Pa,烧结压力 5MPa ;以 100℃ /min 的升温速率升温至 1000℃,再以 30℃ /min 的升温速率加热至 1600℃,保温 7 分钟,获得以  $\beta$  相为主, $\beta$  相与  $\alpha$  相共存的多孔氮化硅复合陶瓷。

[0061] 性能 :采用三点弯曲法测得弯抗弯强度为 49.4MPa,阿基米德排水法测的开气孔率为 48.2%。

