

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 07527

(54) Nouvel oxynitrure de silicium et de métal alcalin, sa préparation et son application.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 01 B 21/06, 21/082, 21/084.

(22) Date de dépôt..... 30 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 4-11-1983.

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS, établissement
public dit. — FR.

(72) Invention de : Jean Fernand Albert Lang, Jean Guyader et Jean-Marie Malhaire.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, conseil en brevets d'invention,
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

2526001

La présente invention a pour objet un nouvel oxynitrure de silicium et de métal alcalin, sa préparation et son application notamment à la fabrication de matières premières pour la préparation de céramiques réfractaires azotées.

Le développement des céramiques réfractaires azotées de type sialon a
5 été basé jusqu'à présent sur l'emploi du nitrure de silicium associé à l'alumine et à d'autres oxydes ou nitrures.

La préparation de ces matériaux repose essentiellement, en ce qui concerne la source d'azote, sur l'emploi du nitrure de silicium.

L'oxynitrure de silicium pourrait aussi être utilisé, mais son emploi
10 se heurte à plusieurs difficultés. La préparation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est compliquée et difficile. Elle est fondée sur l'action de la silice sur le nitrure de silicium et reste donc tributaire de la préparation de ce dernier.

Etant donné que le nitrure de silicium est lui-même une matière première pour l'obtention de céramiques azotées, il est possible de comprendre
15 que les céramistes n'avaient jamais été tentés jusqu'à présent d'utiliser comme matière première l'oxynitrure de silicium.

Le problème se présenterait différemment si l'industrie disposait d'un mode de fabrication facile et peu coûteux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ce corps pourrait concurrencer le nitrure de silicium sur lequel il présente plusieurs avantages
20 comme une température relativement basse de préparation, ou la présence d'oxygène dans le produit qui est susceptible de diminuer les influences parasites de la silice superficielle ou d'une réaction incomplète. On peut ainsi envisager d'employer $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ avec une pureté moindre que celle exigée pour Si_3N_4 pour produire des céramiques de qualité équivalente.

Une préparation relativement facile de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est maintenant possible
25 grâce à la découverte d'un nouvel oxynitrure de silicium et de métal alcalin. Il s'agit de l'oxynitrure de silicium et de sodium, de formule NaSiON .

On connaissait déjà l'oxynitrure de silicium et de lithium.

Le nouvel oxynitrure de l'invention se distingue de l'oxynitrure de
30 silicium et de lithium notamment par le fait qu'il permet d'obtenir par décomposition thermique l'oxynitrure de silicium.

Au contraire la décomposition thermique de LiSiON ne donnait pas d'oxynitrure de silicium mais un mélange de silicate de lithium et de LiSi_2N_3 .

L'invention a donc pour objet à titre de produit industriel nouveau un
35 nouvel oxynitrure de formule NaSiON .

Pour préparer l'oxynitrure de silicium et de sodium selon un procédé qui est également l'objet de l'invention, on fait réagir un silicate de sodium soit avec l'ammoniac gazeux à une température de 850 à 1000°C, soit avec le nitrure de silicium à une température de 1050 à 1300°C.

2526001

Le produit de départ est par exemple le métasilicate Na_2SiO_3 , le disilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, l'orthosilicate Na_4SiO_4 , ou $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, ou leurs mélanges.

De préférence on fait réagir le produit de départ sous la forme de solide broyé anhydre, la dimension des particules étant généralement inférieure
5 ou égale à 0,1mm. Le contact solide-gaz peut être amélioré en employant la technique de la fluidisation.

Selon un mode de réalisation de ce procédé, le produit de départ est un métasilicate Na_2SiO_3 que l'on fait réagir avec l'ammoniac.

Il est possible d'effectuer la réaction (aussi bien dans le cas de la
10 réaction avec NH_3 que dans le cas de la réaction avec Si_3N_4) en plusieurs étapes en soumettant le silicate ayant partiellement réagi à un nouveau broyage entre chaque étape, jusqu'à obtention d'un produit final pur ou ayant un degré de pureté satisfaisant prédéterminé. Avec NH_3 , on effectue la réaction à température inférieure à celle de fusion du solide présent.

Selon un mode de réalisation préféré on fait réagir le métasilicate de
15 sodium sous forme de solide broyé avec l'ammoniac à une température de 850-900°C, par exemple pendant 6 à 14 heures (ou pendant un temps suffisant pour que le produit solide ait par exemple une teneur en azote de 3 à 5%), on soumet le produit ayant partiellement réagi à un nouveau broyage, on fait réagir le
20 produit nouvellement broyé avec l'ammoniac gazeux à température de 900-950°C et procède si nécessaire à un nouveau broyage suivi d'une nouvelle réaction avec l'ammoniac à 900-950°C, et de préférence à 930-950°C, jusqu'à obtention du produit NaSiON de pureté désirée.

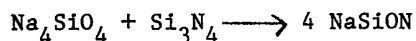
La réaction est pratiquement quantitative. L'action de l'ammoniac sur
25 le silicate s'accompagne d'une formation d'eau et de l'élimination de l'excès de sodium soit sous forme de NaNH_2 , soit plus vraisemblablement sous forme de soude. Les réactions peuvent s'écrire: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NaSiON} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaNH}_2$
et $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NaSiON} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$

De toute façon, à la température de la réaction le sodium éliminé,
30 sous quelque forme que ce soit, est sublimé et entraîné avec l'ammoniac, et on obtient donc NaSiON sous forme pratiquement pure.

Au lieu d'ammoniac pur on peut employer un mélange d'azote et d'ammoniac, l'azote servant de gaz vecteur assurant le balayage du réacteur et l'élimination de la vapeur d'eau formée tandis que l'ammoniac sert d'agent de
35 nitruration. La proportion d'ammoniac dans le mélange n'a que peu d'influence puisque la réaction n'est pas équilibrée.

Lorsqu'on désire préparer NaSiON par l'action d'un silicate de sodium sur le nitrure de silicium, on utilise de préférence comme produit de départ l'orthosilicate Na_4SiO_4 qui permet une réaction dans les proportions
40 stoechiométriques:

2526001



On opère à l'abri de l'air, de préférence en tube scellé à température de 1100-1300°C, notamment en tube scellé de nickel pendant par exemple deux périodes de 12 heures, séparées par un broyage, à 1100°C. Pendant la réaction le silicate est à l'état fondu. Pour purifier le produit, on eut alors le chauffer pendant quelques heures (par exemple 10 heures) sous courant d'ammoniac à 950-1100°C.

L'oxynitrure de silicium et de sodium se présente sous la forme d'un produit solide blanc ou gris clair dont la structure peut être mise en évidence par l'analyse radiocristallographique et par l'analyse chimique, en particulier par le taux d'azote qui peut être dosé selon la méthode de KJELDAHL par exemple.

L'invention a également pour objet l'application du nouvel oxynitrure de silicium et de sodium à la préparation de l'oxynitrure de silicium par dissociation thermique à une température de 1000 à 1350°C. On opère bien entendu à l'abri de l'air et plus généralement à l'abri de toute atmosphère oxydante.

Selon un mode de réalisation particulier, on opère en présence d'ammoniac gazeux de préférence à une température de l'ordre de 1030 à 1200°C. Il semble que l'atmosphère ammoniacale facilite l'élimination du sodium libéré par la dissociation de NaSiON.

On peut également opérer sous atmosphère d'azote par exemple à une température de 1150 à 1350°C. La réaction est rapide. Le diagramme de poudre obtenu par diffraction des rayons X permet de caractériser la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dans le produit final. Toutefois l'élimination du sodium libéré par la décomposition thermique se fait moins bien sous atmosphère d'azote que sous atmosphère d'ammoniac.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE I

Préparation de NaSiON

On introduit dans un réacteur 900mg de métasilicate de sodium broyé avec une dimension de particule de l'ordre de 0,1mm et on effectue un balayage d'ammoniac gazeux. On chauffe d'abord à 890°C le produit placé dans le courant d'ammoniac. Une réaction lente qui débute vers 850°C forme superficiellement du NaSiON et cette pré-réaction empêche la fusion ultérieure du produit quand la température de réaction est portée à une valeur supérieure.

Dans le cas présent on a maintenu le chauffage à 890°C pendant 14 heures avec un débit de 10 à 12 l/h d'ammoniac.

Le produit est ensuite rebroyé et est ensuite soumis à l'action de l'ammoniac dans les mêmes conditions excepté la température qui est portée à 910°C pendant 14 heures.

2526001

Après un nouveau broyage on effectue généralement pour parfaire la transformation un troisième chauffage réalisé dans les mêmes conditions à 930°C.

On obtient un produit (500mg) dont la couleur peut varier du blanc au gris clair. La poudre très fine est plus divisée que le silicate de départ.

5 Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- analyse chimique : N% : 16,6 (théorie : 17,2)

- spectre de diffraction des rayons X : on donne ci-après les raies du diagramme de poudre, en ne retenant que les raies dont l'intensité est supérieure à 10: _____

10

15

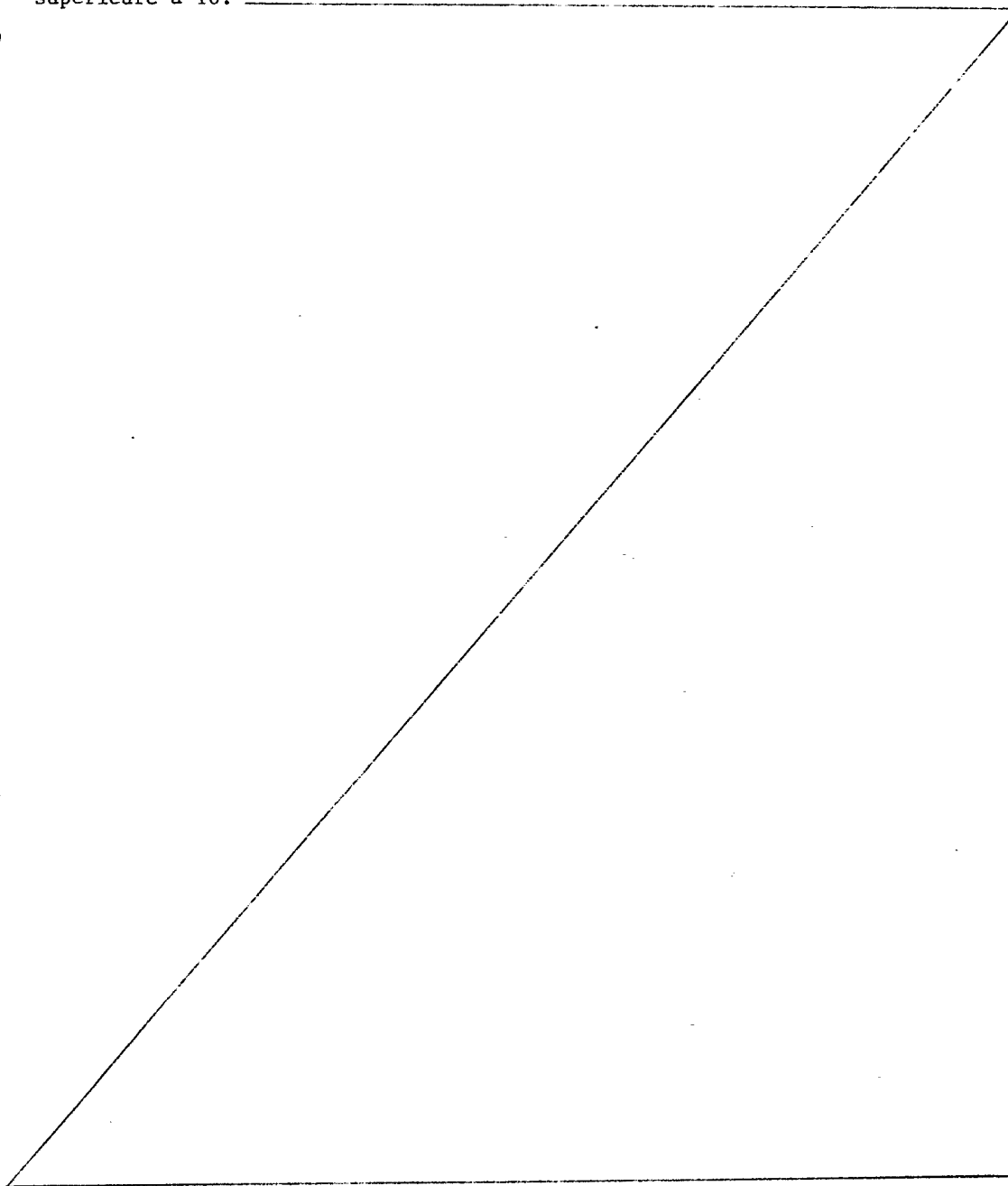
20

25

30

35

40



2526001

	Distances interréticulaires observées (en Å)	Intensité $\left(\frac{I}{I_0}\right)$
5	7,167	82
	4,281	14
	3,198	24
	2,979	75
	2,669	74
10	2,534	67
	2,411	100
	2,338	43
	2,186	12
	2,146	12
15	1,875	21
	1,797	23
	1,791	35
	1,700	16
	1,600	14
20	1,597	34
	1,492	11
	1,439	32
	1,423	37
	1,414	27
25	1,376	23
	1,331	21
	1,286	12
	1,267	12

EXEMPLE 2

30 Application de NaSiON à l'obtention d'oxynitride de silicium par dissociation thermique.

Cette réaction peut être conduite de plusieurs manières:

a) sous ammoniac (10 l/h): la réaction débute vers 1000°C et s'achève en quelques heures à 1050°C. La cristallinité du produit s'améliore avec
35 l'élévation de température de réaction.

Au départ de 50mg de NaSiON, on obtient 31mg de Si₂N₂O.

L'oxynitride de silicium ainsi préparé est en général plus blanc que le dérivé de départ et son analyse donne un taux d'azote de 27,50% (théorie : 27,95%).

2526001

Le spectre de diffraction des rayons X révèle la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pur.

b) sous azote : la réaction débute vers 1150°C . A 1250°C elle ralentit fortement après une heure. Au départ de 260mg de NaSiON , on obtient alors 190mg
5 d'oxynitrure.

Les diagrammes de poudres obtenus par diffraction des rayons X ne révèlent que la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dont les paramètres de maille sont identiques à ceux qui sont indiqués dans la littérature.

EXEMPLE 3

10 Dissociation thermique de NaSiON .

On effectue cette dissociation à la température de 1120°C sous un courant d'ammoniac (débit 10 l/h) pendant 15 heures. Au départ de 211,5mg de NaSiON , on obtient 131mg d'oxynitrure de silicium (rendement 100%).

L'analyse radiocristallographique montre la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pur.

15 EXEMPLE 4

Dissociation thermique de NaSiON .

On effectue cette dissociation à 1220°C pendant 2 heures sous courant d'ammoniac (débit : 10 l/h). Au départ de 145,8mg de NaSiON on obtient 91mg d'oxynitrure de silicium.

20 Analyse radiocristallographique : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pur.

2526001

REVENDECATIONS

1. Oxynitrure de silicium et de sodium, de formule NaSiON .
2. Procédé de préparation de l'oxynitrure de la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir un silicate de sodium soit avec
5 l'ammoniac gazeux, à une température de 850 à 1000°C, soit avec le nitrure de silicium à une température de 1050 à 1300°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le produit de départ est Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_4SiO_4 , ou $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, ou leurs mélanges.
- 10 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise comme produit de départ le métasilicate de sodium, et qu'on le fait réagir avec l'ammoniac.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en faisant agir l'ammoniac
15 gazeux sur le silicate à l'état de solide broyé.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en plusieurs étapes en soumettant le produit solide ayant partiellement réagi à un broyage entre chaque étape.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on
20 fait réagir le métasilicate de sodium à l'état de solide broyé avec l'ammoniac gazeux à température de 850 à 900°C, que l'on broie le produit solide ayant partiellement réagi, que l'on fait agir l'ammoniac sur le produit nouvellement broyé à une température de 900-950°C, et que l'on procède, si nécessaire, à un nouveau broyage et à une nouvelle réaction avec l'ammoniac à température de
25 900-950°C pour obtenir l'oxynitrure de silicium et de sodium de pureté désiré.
8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on fait réagir le nitrure de silicium sur l'orthosilicate de sodium.
9. Application de l'oxynitrure de la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on soumet l'oxynitrure NaSiON à une dissociation thermique à une
30 température de 1000 à 1350°C jusqu'à obtention d'oxynitrure de silicium.
10. Application selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'on effectue la dissociation thermique sous atmosphère d'ammoniac gazeux.
11. Application selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'on dissocie l'oxynitrure de sodium et de silicium à température de 1030 à
35 1200°C.
12. Application selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'on effectue la dissociation thermique sous atmosphère d'azote à une température de 1150-1350°C.