



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.02.77 (P. 195843)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1982

Int. Cl.²

C01B 21/06

Twórcy wynalazku: Janusz Gajda, Adam Gierek, Jerzy Gierek, Stanisław Pawłowski, Marek Hetmańczyk, Henryk Woźnica, Jerzy Jarczyk, Aleksander Smoliński, Aleksander Fedoryszyn, Czesław Rusek, Stanisław Serkowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania azotku krzemu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania proszku azotku krzemu. Obecnie stosuje się wyżarzanie proszku krzemu w atmosferze azotu lub amoniaku, reakcyjne spiekanie proszku krzemu w atmosferze azotu lub wyżarzanie mieszaniny krzemionki i węgla w atmosferze azotu.

Wyżarzanie proszku krzemu w atmosferze azotu lub amoniaku jest procesem długotrwałym, nie zapewniającym pełnego azotowania całej masy proszku krzemu oraz powodującym zbrylanie się proszku. Szybkość reakcji azotowania uzależniona jest od dodatków chlorków i tlenków metali przejściowych grupy IV układu okresowego.

Reakcyjne spiekanie proszku krzemu w atmosferze azotu umożliwia otrzymanie porowatego półwyrobu, który stanowi mieszaninę krzemu i azotku krzemu i wymaga ponownego mielenia. Połączenie spiekania z prasowaniem na gorąco w atmosferze azotu zapewnia uzyskanie gotowych wyrobów z mieszaniny proszku krzemu i azotku krzemu o ograniczonym udziale azotku krzemu.

W metodzie wytwarzania azotku krzemu z mieszaniny krzemionki, węgla i azotu uzyskuje się produkt zbrylony, zanieczyszczony znaczną ilością węgla krzemu.

Wymienione procesy prowadzone są w zakresie temperatur od 1250—1550°C w czasie od 6 do 60 godzin w zależności od azotowanego proszku, przy czym azotowanie proszku krzemu w atmosferze

2

amoniaku, ze względu na występowanie wodoru, wymaga stosowania wyższych temperatur.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu proszku azotku krzemu w piecu elektrycznym łukowo-oporowym, o pionowym lub poziomym położeniu komory roboczej. Jako materiał wyjściowy stosuje się krzem o uziarnieniu 0,08—1,0 mm o dopuszczalnej ilości zanieczyszczeń do 4,5%. Krzem przedmuchiwany jest w komorze roboczej pieca azotem wprowadzanym pod ciśnieniem 0,1—0,5 atmosfer w sposób zapewniający maksymalne rozwinięcie powierzchni kontaktu obu faz. Azot przed wprowadzeniem do roboczej części pieca zostaje oczyszczony od tlenu, a następnie zjonizowany w łuku elektrycznym. Jonizacja azotu może być prowadzona również przy wykorzystaniu plazmy. Azot może być doprowadzony do pieca od dołu lub boku komory roboczej. Proces azotowania prowadzi się w zakresie temperatur 1250—1600°C. Dla zapobieżenia ewentualnemu zbrylaniu azotowanego proszku można stosować jego mieszanie lub wibrację.

Wytwarzanie proszku azotku krzemu według wynalazku umożliwia skrócenie czasu azotowania do 2 godzin niezależnie od ilości wsadu. Sposób ten zapewnia otrzymanie fazy α - i β -azotku krzemu w bardzo szerokim, regulowanym zakresie ich udziałów.

Prowadząc proces w temperaturze 1450°C można uzyskać azotek krzemu zawierający około 80% fa-

zy α o budowie włóknistej i około 20% fazy β o budowie ziarnistej. Znaczny udział kruchej fazy ułatwia proces rozdrabniania proszku.

Po zakończeniu procesu azotowania otrzymuje się proszek o uziarnieniu umożliwiającym jego bezpośrednie stosowanie w materiałach ogniotrwałych. Jednocześnie stanowi on półprodukt dla wyrobów otrzymywanych metodami metalurgii proszków.

Przykład I. Pył krzemu o uziarnieniu 0,08—0,2 mm wprowadzono do pieca łukowo-oporowego strumieniem azotu pod ciśnieniem 0,3 Atm. Do procesu użyto azotu wolnego od tlenu oraz krzemu, o zawartości żelaza 0,5% i łącznej zawartości zanieczyszczeń 3,5%. Proces realizowano w temperaturze 1300°C w czasie 2 godziny. Stopień przereagowania wynosi 92%. Otrzymano azotek krzemu będący mieszaniną 80% fazy α o budowie włóknistej i 20% fazy β o budowie ziarnistej.

Przykład II. Proces prowadzono identycznie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że uziarnienie krzemu wynosiło 0,2—0,8 mm, temperatura procesu wynosiła 1350°C, ciśnienie azotu 0,5 Atm, czas reakcji = 4 godz. Stopień przereagowania wynosi 95%. Otrzymano azotek krzemu będący miesza-

niną 60% fazy α o strukturze włóknistej i 40% fazy β o budowie ziarnistej.

Przykład III. Proces prowadzono jak w przykładzie I, z tą różnicą, że uziarnienie krzemu wynosiło 0,08—0,2 mm, temperatura procesu 1400°C, ciśnienie azotu 0,3 atm, czas realizacji 2,5 godziny. Otrzymano azotek krzemu będący mieszaniną fazy α i β w stosunku wagowym 1:1. Stopień przereagowania 96%.

Przykład IV. Proces prowadzono jak w przykładzie I, z tą różnicą, że uziarnienie krzemu wynosiło 0,08—0,09 mm, ciśnienie azotu 0,15 Atm. Przez 2 godziny utrzymywano temperaturę 1300°C, a przez 2 następne godziny 1450°C. Stopień przereagowania = 96%. Otrzymano 25% fazy α i 75% fazy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania azotku krzemu na zasadzie reakcji syntezy prowadzonej w temperaturze powyżej 1250°C przy użyciu plazmy azotu jako jednego z reagentów, **znamienny tym**, że pył krzemowy wdmuchuje się do reaktora za pomocą plazmy azotu pod ciśnieniem 0,1—0,5 atm w temperaturze nie wyższej od 1600°C.