



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114790107 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 26

(21) 申请号 202210466287.1

C04B 35/64 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301号

(72) 发明人 李军成 王蓉 邱锋 李果轩
梁金山 高新泽 魏信霖 管东
钟艺 郭长庆 王睿宁

(74) 专利代理机构 南京智造力知识产权代理有
限公司 32382
专利代理师 石晓花

(51) Int. Cl.

C04B 35/14 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

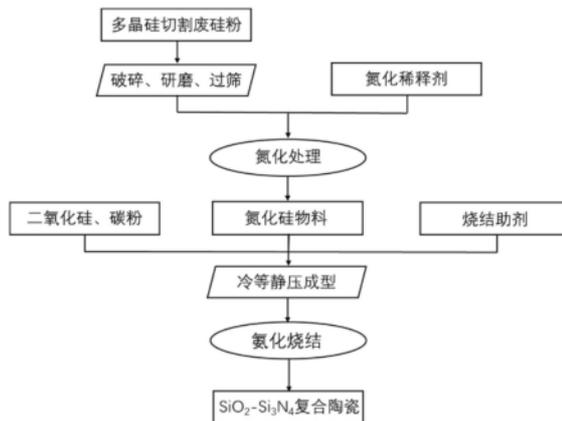
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用多晶硅切割废料在低温下制备
SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷的方法

(57) 摘要

本发明属于冶金资源循环利用技术领域,公开了一种利用多晶硅切割废料在低温下制备SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷的方法。将多晶硅切割废料处理至实验室使用标准,与稀释剂混合,球磨均匀,通过合理选择氮化气氛,控制氮化反应,获得氮化产物;将氮化产物破碎研磨,并加入SiO₂、C、烧结助剂,球磨混匀,冷等静压成型制备氮化前样品;通过合理选择氮化气氛,控制氮化反应,获得SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷。本发明的优点在于通过控制粉体组成和氮化条件规避副产物的生成,利用SiO₂和C发生的碳热还原反应有效降低体积效应,最终得到成分均一、性能良好的SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷,从而实现了光伏产业链废弃物的资源化利用和陶瓷产业链的经济发展。



1. 一种利用多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将多晶硅切割废料纯化处理,得到纯化后的多晶硅切割废料,其中Si纯度为2N级别;

(2) 多晶硅切割废料的氮化处理:

在步骤(1)得到纯化后的多晶硅切割废料中加入稀释剂,球磨混合后,进行气氛氮化,氮化反应后得到氮化产物;

(3) $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的氮化烧制

将步骤(2)中的氮化产物用研钵研磨,添加一定比例的 SiO_2 、C、烧结助剂,球磨至物料混匀,烘干物料,冷等静压成型得到氮化前样品;在气氛管式炉设备中通入氮化气体后,程序升温至氮化反应的温度,恒温反应一段时间,氮化反应结束后,程序降温到室温,得到 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,多晶硅切割废料的纯化处理过程为:多晶硅切割废料经烘干、粉碎、冲洗杂质、再次烘干、研磨、过筛得到粉体的过程。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述稀释剂为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,添加量不超过纯化后的多晶硅切割废料质量的20%。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述氮化反应中,氮化气体为氮气或氮氢混合气中的一种,其中,氮氢混合气中,氮气和氢气的体积比在75:25-95:5之间。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述氮化反应中,氮化设备采用程序控温的气氛管式炉,确保炉内温度以1-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至1200-1450 $^{\circ}\text{C}$,然后恒温0.5-2.5h。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,氮化产物用研钵研磨至300目以下。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述烧结助剂为 MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 中的一种或几种。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的 SiO_2 、C、烧结助剂添加量分别不超过氮化产物质量的100%、20%、20%。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的氮化气体为氮气、氮氢混合气、氢氮混合气及氮氢氮混合气中的一种,其中,使用混合气时,氮气的体积占比控制在50%以上。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,氮化反应的温度为1100-1450 $^{\circ}\text{C}$,恒温保持1-3h;程序升温和程序降温的速率均为1-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

一种利用多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金资源循环利用技术领域,涉及一种利用多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法。

背景技术

[0002] 多晶硅切割废料是光伏产业快速发展所带来的硅基固废产物之一,年产量约为200千吨。从废料中回收单质硅产品存在难度大、成本高、杂质含量高等问题,使得大量废料堆积,不仅占用了大量土地资源,并且一定程度上造成了资源浪费和环境污染。

[0003] 相比从多晶硅切割废料中回收利用单质硅产品,将废料直接转化为有高附加值资源如硅基陶瓷,省去提纯硅粉的必要步骤,不仅简化了工艺流程,降低了陶瓷的原料成本,而且促进了更高附加值产物的生产。 Si_3N_4 陶瓷便是其高附加值产物的代表之一,其具备的高强度、耐腐蚀使其在机械、制造业得到广泛应用,但受限於高介电常数和介电损耗,其在航天行业的发展受到限制。 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的出现则解决了这一问题,它不仅具备了 Si_3N_4 的高强度、耐腐蚀,同时还具备了 SiO_2 的低介电常数和介电损耗,是制备航天天线窗等的优质材料。然而在制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷过程中,如果简单的是将硅粉、二氧化硅等混合烧结,则由于氧含量、颗粒粗糙度等因素的影响,得到的产物中必然会产生氮氧化硅等副产物,对陶瓷产品的介电性能、力学性能有极大的影响,难以在实际方面应用。因此,如何合理避免氮氧化硅等副产物的生成是其制备成优良 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的前提。

[0004] 由于氮氧化硅具备高温分解的特性,目前现有的技术通常采用提高烧结温度并同步增加高温区间的保温时长,以此来消除副产物,即先生成副产物,再分解副产物。但是这些控制技术通常建立的高温、长时效、高损耗的基础之上,带来的实际经济效益并不高。若想要降低高温烧结,减少耗能,常规的控制方法是添加一定比例的烧结助剂,使其在体系中随着烧结过程形成多元共熔体,可以在一定程度上降低烧结温度。但与此同时,部分多元共熔体的形成也会带来高达30%甚至更甚的体积效应,使该控制方法的实际收益并不高。因此,有必要开发新的能够在低温下制备出复合陶瓷的方法。

发明内容

[0005] Si 、 SiO_2 混合粉体在传统的陶瓷制备工艺中难以生成 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷,易于生成氮氧化硅等副产物。针对易于产生副产物的难题,本发明的目的在于:提供一种利用多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法,通过控制粉体组成和氮化条件有效规避氮氧化硅等副产物的生成,利用 SiO_2 和C发生的碳热还原反应有效降低体积效应,最终得到成分均一、性能良好的 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷,从而实现了光伏产业链废弃物的资源化利用和陶瓷产业链的经济发展。

[0006] 本发明提供了一种通过多晶硅切割废料氮化+氮化烧制陶瓷来制备复合陶瓷的思路,以此实现多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 多晶硅切割废料的纯化处理:

[0008] 多晶硅切割废料经烘干、粉碎、冲洗杂质、再次烘干、研磨、过筛得到粉体,即为纯化后的多晶硅切割废料,其中Si纯度为2N级别;

[0009] (2) 多晶硅切割废料的氮化处理

[0010] 在步骤(1)得到纯化后的多晶硅切割废料中加入稀释剂,球磨混合后,进行气氛氮化,氮化反应后得到氮化产物;

[0011] 所述稀释剂为 α - Si_3N_4 或 β - Si_3N_4 ,添加量不超过纯化后的多晶硅切割废料质量的20%。

[0012] 所述氮化反应中,氮化气体为氮气或氮氢混合气中的一种,其中,氮氢混合气中,氮气和氢气的体积比在75:25-95:5之间。

[0013] 所述氮化反应中,氮化设备采用程序控温的气氛管式炉,确保炉内温度以1-5°C/min的速度升温至1200-1450°C,然后恒温0.5-2.5h。该升温制度有利于氮化反应的进行。

[0014] 氮化气氛和稀释剂的使用,能够促进氮化反应的进行。

[0015] (3) SiO_2 - Si_3N_4 复合陶瓷的氮化烧制

[0016] 将步骤(2)中的氮化产物用研钵研磨至300目以下,添加一定比例的 SiO_2 、C、烧结助剂,球磨至物料混匀,烘干物料,冷等静压成型得到氮化前样品。在气氛管式炉设备中通入氮化气体后,以1-5°C/min的速度升温至1100-1450°C,然后恒温1-3h,再以1-5°C/min的速度降温至室温,得到 SiO_2 - Si_3N_4 复合陶瓷。该热处理制度可以促进碳热还原反应的进行,有利于降低多元玻璃相共熔体带来的体积效应,从而提升陶瓷烧结体的性能。

[0017] 所述烧结助剂为 MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 中的一种或几种,烧结助剂能够降低氮化过程烧结温度;添加 SiO_2 、C进行碳热还原反应,能够降低氮化过程带来的体积效应。

[0018] 所述的 SiO_2 、C、烧结助剂添加量分别不超过氮化产物质量的100%、20%、20%。

[0019] 所述的氮化气体为氨气、氮氢混合气、氢氮混合气及氮氢氨混合气中的一种,其中,使用混合气时,氨气的体积占比控制在50%以上。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] (1) 加入的原料主体为多晶硅切割废料。陶瓷原料成本低,同时解决了废料堆放带来的环境污染,促进了高附加值产品产业链的形成。

[0022] (2) 氮化过程中使用的氮化气氛为氮气、氮氢混合气中的一种气体,氢气能够破除硅表面的天然氧化层膜,有效促进氮化反应的进行。

[0023] (3) 氮化过程中加入的稀释剂为 α - Si_3N_4 或 β - Si_3N_4 ,总量按不超过纯化后的多晶硅切割废料总重量的20%进行控制。稀释剂的添加能够作为反应晶种,促进氮化反应的进行。

[0024] (4) 氮化过程中加入的烧结助剂为 MgO 、 Al_2O_3 及 Y_2O_3 中的一种或几种,总量按不超过氮化产物总重量的20%进行控制。烧结助剂的添加能够生成多元玻璃相共熔体,有效降低陶瓷烧结体烧结温度。

[0025] (5) 氮化过程中加入 SiO_2 、C,总量按不超过氮化产物总重量的100%、20%进行控制。碳热还原反应的总反应式为: $3\text{SiO}_2+6\text{C}+4\text{NH}_3\rightarrow\text{Si}_3\text{N}_4+6\text{CO}+6\text{H}_2$,能有效降低烧结助剂在烧结过程中形成的低共熔体带来的体积效应,减少陶瓷的线收缩率,从而提高陶瓷的力学性能。

[0026] (6) 氮化过程中使用的氮化气氛为氨气、氮氢混合气、氢氮混合气及氮氢氨混合气

中的一种。使用混合气时,氨气占总气体50%以上,氮化气体能够有效的降低陶瓷烧结体烧结温度,减少副产物的生成。

附图说明

[0027] 图1为本发明提供的利用多晶硅切割废料在低温下制备 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷的方法的工艺流程图。

[0028] 图2实施案例XRD结果。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式和数据对本发明内容及效果作进一步说明。

[0030] 实施例1:

[0031] 取某太阳能电池板公司线切割阶段的多晶硅切割废料,成分主要包括Si、 SiO_2 及少量金属氧化物杂质,纯化处理后Si的纯度在99%以上,向其中加入稀释剂 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,加入量为纯化后的多晶硅切割废料质量的20%;选择氮氢(95:5)混合气作为氮化气氛;加入MgO和 Y_2O_3 作为烧结助剂,加入量为总质量的7%;选择氮氢(4:6)混合气作为氮化气氛。

[0032] 为了对本发明内容和效果做进一步验证,实施时包括以下具体的工艺步骤:

[0033] (1) 将纯化处理后的多晶硅切割废料和稀释剂同时装入球磨罐,混合均匀后置于氧化铝坩埚中,在氮化气氛下升温至 1400°C 并保温2h,随炉冷却至室温得到氮化产物;

[0034] (2) 将步骤(1)氮化产物破碎研磨后,加入烧结助剂、 SiO_2 、C,再次球磨混匀后,冷等静压成型并置于石墨坩埚中,实施例1氮化前样品成分如表1所示;

[0035] 表1实施例1氮化前样品成分

	氮化产物(%)	SiO_2 (%)	C (%)	Y_2O_3 (%)	MgO (%)
[0036] 实施例 1	55	30	8	4	3

[0037] (3) 在氮化气氛下升温至 1350°C 并保温2.5h,随炉冷却至室温得到 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合陶瓷。对所得的复合陶瓷进行性能测试。

[0038] 实施例2:

[0039] 取某太阳能电池板公司线切割阶段的多晶硅切割废料,成分主要包括Si、 SiO_2 及少量金属氧化物杂质,纯化处理后Si的纯度在99%以上,向其中加入稀释剂 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,加入量为纯化后的多晶硅切割废料质量的10%;选择氮氢(9:1)混合气作为氮化气氛;加入MgO作为烧结助剂,加入量为总质量的8%;选择氮氢氨(30:10:60)混合气作为氮化气氛。

[0040] 为了对本发明内容和效果做进一步验证,实施时包括以下具体的工艺步骤:

[0041] (1) 将纯化处理后的多晶硅切割废料和稀释剂同时装入球磨罐,混合均匀后置于氧化铝坩埚中,在氮化气氛下升温至 1300°C 并保温2h,随炉冷却至室温得到氮化产物;

[0042] (2) 将步骤(1)的氮化产物破碎研磨后,加入烧结助剂、 SiO_2 、C,再次球磨混匀后,冷等静压成型并置于石墨坩埚中,实施例2氮化前样品成分如表2所示;

[0043] 表2实施例2氮化前样品成分

	氮化产物(%)	SiO ₂ (%)	C (%)	MgO (%)
[0044] 实施例 2	52	35	5	8

[0045] (3) 在氮化气氛下升温至1300℃并保温1.5h,随炉冷却至室温得到SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷。对所得的复合陶瓷进行性能测试。

[0046] 实施例3:

[0047] 取某太阳能电池板公司线切割阶段的多晶硅切割废料,成分主要包括Si、SiO₂及少量金属氧化物杂质,纯化处理后Si的纯度在99%以上,向其中加入稀释剂α-Si₃N₄,加入量为纯化后的多晶硅切割废料质量的10%;选择高纯氮气作为氮化气氛;加入MgO和Al₂O₃作为烧结助剂,加入量为总质量的8%;选择氨气作为氮化气氛。

[0048] 为了对本发明内容和效果做进一步验证,实施时包括以下具体的工艺步骤:

[0049] (1) 将纯化处理后的多晶硅切割废料和稀释剂同时装入球磨罐,混合均匀后置于氧化铝坩埚中,在氮化气氛下升温至1400℃并保温2h,随炉冷却至室温得到氮化产物;

[0050] (2) 将步骤(1)的氮化产物破碎研磨后,加入烧结助剂、SiO₂、C,再次球磨混匀后,冷等静压成型并置于石墨坩埚中,实施案例3氮化前样品成分如表3所示;

[0051] 表3实施例3氮化前样品成分

	氮化产物(%)	SiO ₂ (%)	C (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
[0052] 实施例 3	58	30	4	4	4

[0053] (3) 在氮化气氛下升温至1400℃并保温2h,随炉冷却至室温得到SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷。对所得的复合陶瓷进行性能测试。

[0054] 实施例4:

[0055] 取某太阳能电池板公司线切割阶段的多晶硅切割废料,成分主要包括Si、SiO₂及少量金属氧化物杂质,纯化处理后Si的纯度在99%以上,向其中加入稀释剂β-Si₃N₄,加入量为纯化后的多晶硅切割废料质量的10%;选择高纯氮气作为氮化气氛;加入Al₂O₃和Y₂O₃作为烧结助剂,加入量为总质量的6%;选择氢氨(5:95)混合气作为氮化气氛。

[0056] 为了对本发明内容和效果做进一步验证,实施时包括以下具体的工艺步骤:

[0057] (1) 将研磨清洗后的多晶硅切割废料和稀释剂同时装入球磨罐,保证废料与稀释剂混合均匀后置于氧化铝坩埚中,在氮化气氛下,在氮化气氛下升温至1450℃并保温2h,随炉冷却至室温得到氮化产物;

[0058] (2) 将步骤(1)的氮化产物破碎研磨后,加入烧结助剂、SiO₂、C,再次球磨混匀后,冷等静压成型并置于石墨坩埚中,实施例4氮化前样品成分如表4所示;

[0059] 表4实施例4氮化前样品成分

	氮化产物(%)	SiO ₂ (%)	C (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Y ₂ O ₃ (%)
[0060] 实施例 4	48	40	6	3	3

[0062] (3) 在氮化气氛下升温至1350℃并保温2h,随炉冷却至室温得到SiO₂-Si₃N₄复合陶瓷。对所得的复合陶瓷进行性能测试。

[0063] 利用X射线衍射(XRD)对实施例1、2、3、4中的复合陶瓷进行扫描分析,结果如图2所

示。

[0064] 对实施例1、2、3、4中的复合陶瓷进行性能测试,结果如表5所示。

[0065] 表5复合陶瓷性能测试结果

[0066]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
相对介电常数	4.8	4.0	4.2	5.1
线收缩率(%)	5.3%	2.62%	4.5%	1.3%

[0067] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同限定。

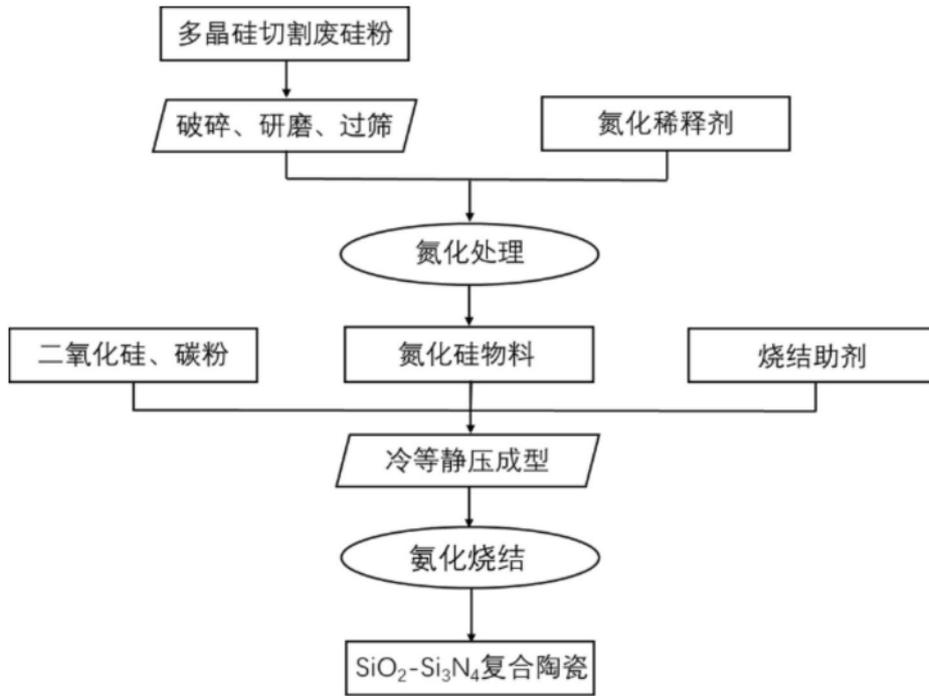


图1

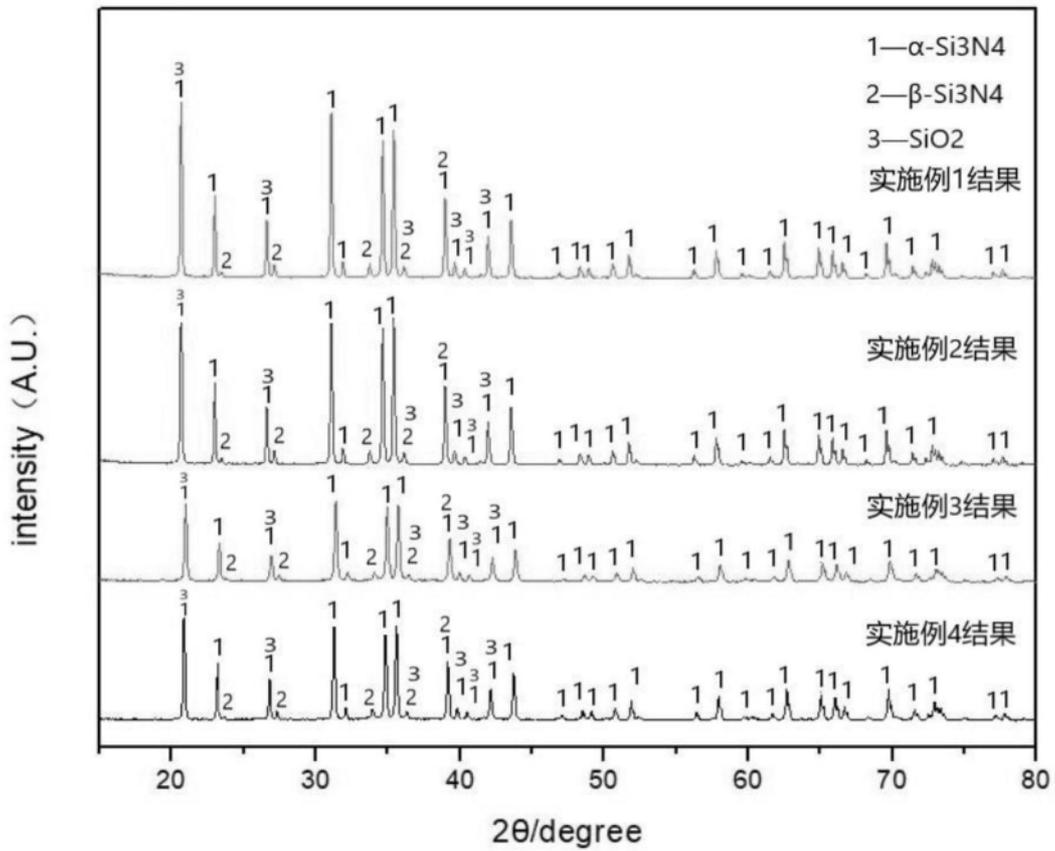


图2