



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030534

(51)⁷ C04B 35/10; B28B 3/00

(13) B

(21) 1-2017-04444

(22) 07/11/2017

(45) 25/12/2021 405

(43) 27/05/2019 374A

(76) Trần Văn Cương (VN)

Số 5, ngách 82/10, phố Nghĩa Tân, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(54) GỐM SỨ SILIC NITRUA BỀN ẲN MÒN KIM LOẠI NÓNG CHẢY, CHỊU SỐC NHIỆT, CHỊU MÀI MÒN VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT GỐM SỨ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn dùng để sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy. Quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 gồm 2 giai đoạn: tổng hợp silic nitrua Si_3N_4 dạng bột và tổng hợp gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia. Nung sản phẩm trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng từ khí N_2 , NH_3 , H_2 và N_2 , Ar và N_2 , $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ (hoặc CH_4)/ N_2 , ở áp suất cao và có thể sử dụng cả thiêu kết dưới áp lực lớn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến gốm sứ silic nitrua (Si_3N_4) được biến tính bằng các phụ gia có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn dùng để sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy như nhôm, đồng, kẽm. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, việc nghiên cứu sản xuất các loại sứ sử dụng trong môi trường kim loại nóng chảy đã được biết đến rộng rãi. Nhiều loại sứ như hệ aluminô silicat, graphít, hoặc bê tông chịu nhiệt đã được sản xuất để sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy để chế tạo động cơ, hộp số, vành xe, trục, rô to,... ngành công nghiệp sản xuất ô tô, xe máy và nhiều lĩnh vực khác. Tuy nhiên, sứ sử dụng trong môi trường kim loại nóng chảy thường có độ bền trong môi trường xâm thực của kim loại nóng chảy thấp, độ bền sốc nhiệt thấp, chịu mài mòn kém. Mặt khác, sứ hệ này bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy nên sản phẩm lẫn nhiều tạp chất. Điều này dẫn đến sản phẩm có chất lượng thấp.

Việc tạo ra sản phẩm gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn, sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy là rất cần thiết. Những nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc thay đổi bài phối liệu, chế độ công nghệ như phương pháp tạo hình, chế độ thiêu kết để tạo ra các sản phẩm sứ dạng này. Việc nghiên cứu tìm ra công nghệ hoàn chỉnh, dễ áp dụng để sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn là rất khó khăn đối với các chuyên gia trong lĩnh vực vật liệu silicat do sản phẩm cần thiêu kết trong điều kiện đặc biệt khó là ở nhiệt độ rất cao (từ 1800°C đến 2000°C); môi trường vừa sử dụng khí bảo vệ như Ar, He; vừa sử dụng khí tham gia phản ứng như NH_3 , CH_4 , N_2 ; đồng thời áp suất lớn và có thể sử dụng cả thiêu kết dưới áp lực lớn. Ngay cả khi đã sử dụng những cải tiến tốt nhất hiện nay, gốm sứ silic nitrua sản xuất được để sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng

chảy cũng chỉ sử dụng được trong thời gian nhất định do sản phẩm gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn chưa cao.

Do đó, có nhu cầu nghiên cứu, sản xuất ra sản phẩm gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn. Sản phẩm sứ này được sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy để chế tạo động cơ, hộp số, vành xe, trục, rô to,... ngành công nghiệp sản xuất ô tô, xe máy.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra gốm sứ silic nitrua không bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao.

Để đạt được mục đích đó, sáng chế đề xuất gốm sứ silic nitrua được biến tính bằng các phụ gia không bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao, trong đó gốm sứ này bao gồm các thành phần sau (% khối lượng):

Si_3N_4 :	75-99;
Zr:	0,05-11,0;
Y:	0,04-7,5;
Al:	0,03-8,0;
B:	0,01-6,0;
P:	0,005-2,0; và

lượng còn lại là O và các oxit tạp chất gồm Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O và K_2O có tổng khối lượng của các tạp chất $\leq 0,005\%$ khối lượng; trong đó

các hợp chất chính có trong gốm này bao gồm: Si_3N_4 , ZrB_2 , ZrN , BN , B_4C , YN , YB_2 , AlN , Al_2O_3 ; $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$; $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; và tỷ lệ mol Y/Zr là 0,16/0,92.

Theo một phương án, sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 như nêu trên, quy trình này bao gồm các bước:

sản xuất bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn có cỡ hạt từ 20 đến 30 nm; và

bổ sung các phụ gia, tạo hình và thiêu kết gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 theo các bước sau:

(f) tạo ra sol ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 theo phương pháp đồng kết tủa như sau: ziricon oxyclorea ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0,5M, ytri nitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và nhôm nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 0,5M theo tỷ lệ mol $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ là 0,08/0,92 được thêm vào thiết bị vừa khuấy và gia

nhiệt ở 60°C, thêm nước khử ion để hòa tan, chất hoạt hóa bề mặt axit citric (CA) được thêm vào theo tỷ lệ mol CA/(Zr+Y) là 4/1 hoặc 0,01% khối lượng oxyetylal nonyl phenol, vừa khuấy và gia nhiệt 60°C trong 20 phút, cho dung dịch NH₄OH vào từ từ đến khi pH nằm trong khoảng từ 7 đến 7,5;

(g) cho bột silic nitrua Si₃N₄ siêu mịn vào hỗn hợp thu được ở bước (f) và tiếp tục khuấy trộn;

(h) cho dung dịch NH₄OH vào hỗn hợp thu được ở bước (g) đến khi pH nằm trong khoảng từ 8 đến 9, sol Zr(OH)₄, Al(OH)₃, Y(OH)₃ hình thành chuyển dần thành gel, sau đó rửa cho hết các ion bằng etanol C₂H₅OH và lọc kết tủa, làm khô ở 110°C trong 3 giờ, sau đó lên 300°C trong 5 giờ, rồi nung ở nhiệt độ 700 đến 800°C trong 6 giờ, thu được hỗn hợp bột nano cỡ hạt nằm trong khoảng từ 10 đến 15nm;

(i) cho dung dịch bão hòa H₃BO₃ và axit H₃PO₄ theo tỷ lệ đã tính toán vào hỗn hợp thu được ở bước (h);

(j) cho thêm dung môi butanol, rượu isopropyl hoặc etanol vào hỗn hợp thu được ở bước (i) nghiền và trộn trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh trong 24 đến 72 giờ với tốc độ 100vòng/phút bằng bi WC hoặc bi Si₃N₄ theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4, làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi, hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0,05 đến 0,8µm;

(k) hỗn hợp thu được ở bước (j) được trộn chất phụ gia kết dính là dung dịch keo polyvinyllic với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 3 đến 5%;

(l) cho hỗn hợp thu được ở bước (k) tạo hình bằng cách nén ép ở nhiệt độ thường trong khuôn thép đã nhiệt luyện ở áp suất 25÷640 MPa;

(m) sấy sản phẩm mộc thu được ở bước (l) ở nhiệt độ 68 đến 72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105 đến 115°C trong 4 đến 5 giờ;

(n) nung sản phẩm thu được ở bước (m) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao và có thể sử dụng cả thiêu kết dưới áp lực lớn, trong đó môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N₂, NH₃; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H₂/N₂ là (0,15-1,0)/1; Ar/N₂ là 1/1; NH₃/C₃H₈ hoặc CH₄/N₂ là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N₂ là (2,1-7,0) lít/phút; NH₃ là (0,4-3,0) lít/phút; H₂ là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong vòng 5-24 giờ khi thiêu kết trong môi trường khí có áp suất 0,2-15MPa; và

(o) làm nguội lò với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia.

Theo một phương án, trong quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua, bột silic nitrua Si_3N_4 được tạo ra bằng cách:

(a) tổng hợp sol $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ từ thủy tinh lỏng bằng cách như sau: cho thủy tinh lỏng (tỷ trọng $d = 1,43 \text{ g/ml}$) pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:10 vào thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt đến 80°C, axit HCl đặc pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:5 nhỏ từ từ vào thiết bị đến khi tạo thành sol ở pH = 9-10 thì ngừng cho vào, vừa khuấy và gia nhiệt ở 80°C đến khi dung dịch tạo gel thì dừng lại, lọc rửa kết tủa nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn tạp chất, sau đó sấy kết tủa ở 120°C trong 4giờ và nung kết tủa ở 700°C trong 4giờ để thu được bột mịn SiO_2 vô định hình;

(b) hòa tan glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ vào nước tạo dung dịch bão hòa glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ và dung dịch bão hòa $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, hai dung dịch bão hòa này được trộn đều và nghiền với bột mịn SiO_2 cùng với dung môi butanol trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh, trong 24 đến 72 giờ với tốc độ 100vòng/phút bằng bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4, làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi, hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0,05 đến 0,8 μm ;

(c) sấy hỗn hợp thu được ở bước (b) ở nhiệt độ 68 đến 72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105 - 115°C trong vòng 4 đến 5 giờ;

(d) nung sản phẩm thu được ở bước (c) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao; trong đó:

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ hoặc CH_4/N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong vòng 5-24 giờ, môi trường khí có áp suất 0,2-5MPa; và

(e) làm nguội từ từ sản phẩm thu được ở bước (d) với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

Theo một phương án, trong quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua bột silic nitrua Si_3N_4 được tạo ra bằng cách sau:

(A) gia nhiệt thiết bị chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 600°C, dẫn khí này vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để loại bỏ tạp chất khí, điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,07-0,2) lít/phút;

(B) hòa tan $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ trong nước tạo dung dịch bão hòa, sau đó được gia nhiệt khoảng 300-600°C, sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc NaOH để loại bỏ tạp chất khí, điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,4-3,0) lít/phút;

(C) hỗn hợp khí sạch thu được từ bước (A) và bước (B) được đưa sang thiết bị làm lạnh có khuấy đã chứa benzen, vừa khuấy, vừa làm lạnh tại -70°C đến 5°C ở áp suất 10^{-6} - 10^{-3} torr (0,133miliPascal đến 133,3 miliPascal) trong 2-8 giờ; và

(D) nung sản phẩm thu được ở bước (c) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao; trong đó:

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ hoặc CH_4/N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong vòng 5-24 giờ, môi trường khí có áp suất 0,2-5MPa; và

(E) làm nguội từ từ sản phẩm thu được ở bước (D) với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

Theo một phương án của sáng chế, bước (l) tạo hình gốm sứ này bằng cách cho hỗn hợp bột vào khuôn graphit có phủ BN ở áp suất 20÷250 MPa đối với phương pháp thiêu kết dưới áp lực.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ thể hiện gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia sản xuất được bằng quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nguyên liệu đầu vào để sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao theo sáng chế bao gồm (% khối lượng):

thủy tinh lỏng với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 75%,

glucozơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 50%,

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ với lượng nằm trong khoảng từ 35% đến 70%,

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 60%, và

các chất phụ gia nhằm tăng cơ lý tính của sản phẩm gồm: 0,15% đến 35% zirconium oxychloride $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 0,17% đến 32% ytri nitrat $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,2% đến 35% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 0,06% đến 30% H_3BO_3 và 0,01% đến 6,5% axit H_3PO_4 .

Thành phần hóa học của thủy tinh lỏng được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa thủy tinh lỏng đầu vào (% theo khối lượng)

Nguyên liệu	SiO_2	Na_2O	H_2O	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3
Thủy tinh lỏng	28-30	9-20	50-63	$\leq 0,01$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,05$	$\leq 0,02$

Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Si, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 và axit H_3PO_4 có độ tinh khiết cao, khoảng 99,9%; còn lại là tạp chất.

Quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia gồm 2 giai đoạn, có các bước chính như sau:

Giai đoạn 1 sản xuất silic nitrua Si_3N_4 dạng bột

Bước (a) tổng hợp sol $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ từ thủy tinh lỏng bằng cách như sau: cho thủy tinh lỏng (tỷ trọng $d = 1,43 \text{ g/ml}$) pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:10 vào thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt đến 80°C . Axit HCl đặc pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:5 nhỏ từ từ vào thiết bị đến khi tạo thành sol ($\text{pH} = 9\div 10$) thì ngừng cho vào. Thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt ở 80°C đến khi dung dịch tạo gel thì dừng lại. Lọc rửa kết tủa nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn tạp chất. Kiểm tra đã sạch Cl^- hay chưa bằng dung dịch thử AgNO_3 đến khi không còn kết tủa màu trắng AgCl thì lọc bằng giấy lọc

để lấy kết tủa. Sau đó sấy kết tủa ở 120°C trong 4h và nung kết tủa ở 700°C trong 4h để thu được bột mịn SiO_2 vô định hình.

Bước (b) hòa tan glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ vào nước tạo dung dịch bão hòa glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ và dung dịch bão hòa $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Hai dung dịch bão hòa này được trộn đều và nghiền với bột mịn SiO_2 theo tỷ lệ đã tính toán ở bước (a) cùng với dung môi butanol, rượu isopropyl hoặc etanol trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh, trong 24-72h với tốc độ 100vòng/phút bằng bi WC hoặc bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4. Làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi. Hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0.05-0.8 μm .

Bước (c) sấy hỗn hợp thu được ở bước (b) ở nhiệt độ 68-72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105-115°C trong vòng 4-5 giờ.

Bước (d) nung sản phẩm thu được ở bước (c) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao;

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng có thể sử dụng từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ (hoặc CH_4)/ N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82). Lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong vòng 5-24 giờ, môi trường khí có áp suất 0,2-5MPa;

Bước (e) làm nguội từ từ sản phẩm thu được ở bước (d) với tốc độ 20-100°C/phút để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

Giai đoạn 2 bổ sung các phụ gia, tạo hình và thiêu kết gốm sứ silic nitrua Si_3N_4

Bước (f) tạo sol $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo phương pháp đồng kết tủa như sau: zirconium oxychloride $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.5M, ytri nitrat $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và nhôm nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M theo tỷ lệ mol $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ là 0,08/0,92 được thêm vào thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt ở 60°C. Thêm nước khử ion để hòa tan. Chất hoạt hóa bề mặt axit citric CA được thêm vào theo tỷ lệ mol $\text{CA}/(\text{Zr}+\text{Y})$ là 4/1 hoặc 0,01% khối lượng oxyetylal nonyl phenol. Vừa khuấy và gia nhiệt 60°C trong 20 phút. Cho dung dịch NH_4OH vào từ từ đến khi $\text{pH}=7\text{-}7.5$.

Bước (g) cho bột silic nitrua Si_3N_4 , Si siêu mịn theo tỷ lệ đã tính toán vào hỗn hợp thu được ở bước (f) và tiếp tục khuấy trộn.

Bước (h) cho dung dịch NH_4OH vào hỗn hợp thu được ở bước (g) đến khi pH = 8-9. Sol $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ hình thành chuyển dần thành gel. Gel hình thành trong 48h. Sau đó rửa cho hết các ion bằng etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và lọc kết tủa. Kiểm tra đã rửa hết ion Cl^- bằng cách thử bởi dung dịch AgNO_3 . Đến khi không còn kết tủa trắng AgCl thì coi như đã hết các ion trong gel. Làm khô ở 110°C trong 3h, sau đó lên 300°C trong 5h. Nung $700-800^\circ\text{C}$ trong 6h, thu được hỗn hợp bột nano cỡ hạt 10-15nm.

Bước (i) hòa tan H_3BO_3 tạo dung dịch bão hòa. Sau đó cho dung dịch bão hòa H_3BO_3 và axit H_3PO_4 theo tỷ lệ đã tính toán vào hỗn hợp thu được ở bước (h).

Bước (j) cho thêm dung môi butanol, rượu isopropyl hoặc etanol vào hỗn hợp thu được ở bước (i) nghiền và trộn trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh trong 24-72 giờ với tốc độ 100vòng/phút bằng bi WC hoặc bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4. Làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi. Hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0,05-0,8 μm .

Bước (k) hỗn hợp thu được ở bước (j) được trộn chất phụ gia kết dính là dung dịch keo polyvinyllic với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 3-5%.

Bước (l) cho hỗn hợp thu được ở bước (k) tạo hình bằng cách nén ép ở nhiệt độ thường trong khuôn thép đã nhiệt luyện ở áp suất 25-640 MPa hoặc sử dụng khuôn graphit có phủ BN ở áp suất 20-250 MPa đối với phương pháp thiêu kết dưới áp lực.

Bước (m) sấy sản phẩm mộc thu được ở bước (l) ở nhiệt độ $68-72^\circ\text{C}$ trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ $105-115^\circ\text{C}$ trong vòng 4-5 giờ.

Bước (n) nung sản phẩm thu được ở bước (m) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao và có thể sử dụng cả thiêu kết dưới áp lực lớn;

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng có thể sử dụng từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ (hoặc CH_4)/ N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82). Lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt $10-20^\circ\text{C}/\text{phút}$ đến 1100°C và duy trì tốc độ $5\div 6^\circ\text{C}/\text{phút}$ sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là $1350-1950^\circ\text{C}$ trong vòng 30-240 phút khi thiêu kết dưới áp lực 20-250MPa hoặc trong vòng 5-24 giờ khi thiêu kết trong môi trường khí có áp suất 0,2-15MPa;

Bước (o) làm nguội lò với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia.

Giai đoạn 1 sản xuất silic nitrua Si_3N_4 dạng bột còn được thực hiện bằng quy trình khác, từ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ và $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ gồm các bước như sau:

Bước (A) thiết bị chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ được gia nhiệt khoảng 300-600°C. Sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để loại bỏ tạp chất khí. Điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,07-0,2) lít/phút.

Bước (B) hòa tan $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ trong nước tạo dung dịch bão hòa. Sau đó được gia nhiệt khoảng 300-600°C. Sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc NaOH để loại bỏ tạp chất khí. Điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,4-3,0) lít/phút.

Bước (C) hỗn hợp khí sạch thu được từ bước (A) và bước (B) đưa sang thiết bị làm lạnh có khuấy đã chứa benzen, cacbon tetraclorea CCl_4 hoặc n-Hexan. Thiết bị vừa khuấy, vừa làm lạnh tại -70°C đến 5°C ở áp suất 10^{-6} - 10^{-3} torr trong 2-8h.

Bước (D) nung và làm nguội sản phẩm thu được từ bước (C) thực hiện theo bước (d) và bước (e) của giai đoạn 1.

Sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia còn được thực hiện bằng quy trình khác như sau: việc hòa tan H_3BO_3 tạo dung dịch bão hòa trong bước (i) được thay thế bởi cho một trong các khí bo triclorea BCl_3 ; diboran B_2H_6 , bo trimetyl $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ có lưu lượng khí là (0,07-0,2) lít/phút.

Gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia có độ bền trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao sản xuất được bằng các quy trình nêu trên chứa các hợp chất tồn tại dưới dạng pha (% khối lượng):

Si_3N_4	75÷99,
Zr	0,05÷11.0,
Y	0,04÷7.5,
Al	0,03÷8.0,
B	0,01÷6.0,
P	0,005÷2.0, và

lượng còn lại là O và các oxit tạp chất gồm Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O và K_2O có tổng $\leq 0,005\%$ khối lượng.

Gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia đảm bảo khả năng không bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao, chịu được nhiệt độ tối đa 1600°C và khả năng chịu sốc nhiệt là 100-150 lần, tức là

chịu được 100-150 chu kỳ đốt nóng đến nhiệt độ 1350°C và làm nguội xuống nhiệt độ thường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Sản xuất gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia từ phối liệu bao gồm: 650g thủy tinh lỏng (tỷ trọng $d = 1,43 \text{ g/ml}$), 280g glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 5g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 6g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 3g H_3BO_3 và 4g axit H_3PO_4 .

Giai đoạn 1 sản xuất silic nitrua Si_3N_4 dạng bột

Tổng hợp SiO_2 . Ví dụ $1\text{NH}_2\text{O}$ từ thủy tinh lỏng (tỷ trọng $d = 1,43 \text{ g/ml}$) bằng phương pháp sol-gel để thu được bột mịn SiO_2 cỡ hạt nano.

Hai dung dịch bão hòa glucosơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ và $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ được trộn với bột mịn SiO_2 theo tỷ lệ đã tính toán cùng dung môi butanol trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh trong 24h với tốc độ 100vòng/phút bằng bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/ butanol là 1/4/4.

Sấy hỗn hợp ở nhiệt độ $68-72^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ $105-115^{\circ}\text{C}$ trong vòng 4 giờ.

Nung sản phẩm sau sấy trong lò nung, giữ ở nhiệt độ 1900°C trong vòng 12 giờ ở áp suất 5MPa. Môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng có tỷ lệ thể tích $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ là 80/1/19 và lưu lượng là 3 lít/phút N_2 , 12,5 lít/phút NH_3 . Làm nguội lò với tốc độ 50°C/phút để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

Giai đoạn 2 bổ sung các phụ gia, tạo hình và thiêu kết gốm sứ silic nitrua Si_3N_4

Tổng hợp hỗn hợp bột sol $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo phương pháp đồng kết tủa sử dụng chất hoạt hóa bề mặt axit citric và dung dịch NH_4OH đến khi $\text{pH} = 7-7.5$ trong thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt ở 60°C . Tiếp tục cho bột silic nitrua Si_3N_4 , Si siêu mịn vào và tiếp tục khuấy trộn. Sau đó cho dung dịch NH_4OH vào tiếp tục đến khi $\text{pH} = 8-9$, tạo gel thì dừng lại. Rửa sạch gel, sấy khô ở 110°C trong 3h, sau đó lên 300°C trong 5h và nung $700-800^{\circ}\text{C}$ trong 6h, thu được hỗn hợp bột nano cỡ hạt 10÷15nm;

Tiếp tục cho hỗn hợp trên, dung dịch bão hòa H_3BO_3 , axit H_3PO_4 và dung môi etanol vào nghiền và trộn trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh. Sau đó sấy khô cho bay hơi dung môi.

Tạo hình gốm sứ này bằng cách cho hỗn hợp bột vào khuôn thép đã nhiệt luyện và nén ép ở áp suất 140 MPa, sử dụng chất kết dính keo polyvinyllic với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 3-5%.

Sấy sản phẩm mộc ở nhiệt độ 68-72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105-115°C trong vòng 5 giờ.

Nung sản phẩm sau sấy trong lò nung, giữ ở nhiệt độ là 1950°C trong vòng 24 giờ ở áp suất 15MPa. Môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng có tỷ lệ thể tích là Ar/N₂ là 1/1 và lưu lượng là 7,0 lít/phút N₂; 7,0 lít/phút Ar. Làm nguội lò với tốc độ 50°C/phút để thu được gốm sứ silic nitrua Si₃N₄ được biến tính bằng phụ gia.

Ví dụ 2

Sản xuất gốm sứ silic nitrua Si₃N₄ được biến tính bằng các phụ gia từ phối liệu bao gồm: 500g (NH₂)₂CO, 400g (NH₄)₂SiF₆, 15g ZrOCl₂.8H₂O, 10g Y(NO₃)₃.6H₂O, 11g Al(NO₃)₃, 10g H₃BO₃ và 9g axit H₃PO₄.

Giai đoạn 1 sản xuất silic nitrua Si₃N₄ dạng bột

Thiết bị chứa (NH₄)₂SiF₆ được gia nhiệt khoảng 600°C. Sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi Ca(OH)₂ để loại bỏ tạp chất khí. Điều chỉnh thành phần (NH₄)₂SiF₆ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là 0,2 lít/phút.

Hòa tan (NH₂)₂CO trong nước tạo dung dịch bão hòa. Sau đó được gia nhiệt khoảng 300÷600°C. Sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi Ca(OH)₂ hoặc NaOH để loại bỏ tạp chất khí. Điều chỉnh thành phần (NH₂)₂CO ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là 1,5 lít/phút.

Hỗn hợp khí sạch được đưa sang thiết bị làm lạnh có khuấy đã chứa n-Hexan. Thiết bị vừa khuấy, vừa làm lạnh tại -40°C ở áp suất 10⁻⁶ torr trong 8h;

Nung sản phẩm tương tự như quy trình của bước 1 của ví dụ 1.

Giai đoạn 2 bổ sung các phụ gia, tạo hình và thiêu kết gốm sứ silic nitrua Si₃N₄ biến tính tương tự như quy trình của giai đoạn 2 của ví dụ 1.

Hiệu quả đạt được từ sáng chế

Gốm sứ silic nitrua Si₃N₄ được biến tính bằng các phụ gia không bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao nên có thể sử dụng trong dây chuyền đúc kim loại nóng chảy như nhôm, đồng, kẽm. Thời gian sử

dụng của sản phẩm rất cao, khoảng 24÷36 tháng. Vì vậy chúng rất cần thiết trong việc nâng cao chất lượng sản phẩm cũng như tăng thời gian sử dụng của vật liệu, giảm thời gian dừng sản xuất.

Các nguyên liệu rẻ tiền và việc chế tạo các nguyên vật liệu trung gian dạng vô định hình sẽ làm giảm nhiệt độ thiêu kết vì vậy sẽ giá thành đáng kể vật liệu này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Gốm sứ silic nitrua được biến tính bằng các phụ gia không bị ăn mòn trong môi trường kim loại nóng chảy, chịu sốc nhiệt và chịu mài mòn cao, trong đó gốm sứ này bao gồm các thành phần sau (theo % khối lượng):

Si ₃ N ₄ :	75-99;
Zr:	0,05-11,0;
Y:	0,04-7,5;
Al:	0,03-8,0;
B:	0,01-6,0;
P:	0,005-2,0; và

lượng còn lại là O và các oxit tạp chất bao gồm Cr₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O và K₂O có tổng khối lượng của các tạp chất ≤ 0,005% khối lượng; trong đó:

các hợp chất chính có trong gốm này bao gồm: Si₃N₄, ZrB₂, ZrN, BN, B₄C, YN, YB₂, AlN.Al₂O₃, Si₃N₄.Y₂O₃, 3Y₂O₃.5Al₂O₃; và tỷ lệ mol Y/Zr là 0,16/0,92.

2. Quy trình sản xuất gốm sứ silic nitrua theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

sản xuất bột silic nitrua siêu mịn có cỡ hạt từ 20 đến 30 nm; và

bổ sung các phụ gia, tạo hình và thiêu kết gốm sứ silic nitrua Si₃N₄ theo các bước sau:

(f) tạo ra sol ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ theo phương pháp đồng kết tủa như sau: ziricon oxyclorua (ZrOCl₂.8H₂O) 0,5M, ytri nitrat (Y(NO₃)₃.6H₂O) và nhôm nitrat (Al(NO₃)₃) 0,5M theo tỷ lệ mol Y₂O₃/ZrO₂ là 0,08/0,92 được thêm vào thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt ở 60°C, thêm nước khử ion để hòa tan, chất hoạt hóa bề mặt axit citric (CA) được thêm vào theo tỷ lệ mol CA/(Zr+Y) là 4/1 hoặc 0,01% khối lượng oxyetylal nonyl phenol, vừa khuấy và gia nhiệt 60°C trong 20 phút, cho dung dịch NH₄OH vào từ từ đến khi pH nằm trong khoảng từ 7 đến 7,5;

(g) cho bột silic nitrua siêu mịn vào hỗn hợp thu được ở bước (f) và tiếp tục khuấy trộn;

(h) cho dung dịch NH₄OH vào hỗn hợp thu được ở bước (g) đến khi pH nằm trong khoảng từ 8 đến 9, sol Zr(OH)₄, Al(OH)₃, Y(OH)₃ hình thành chuyển dần thành gel, sau đó rửa cho hết các ion bằng etanol C₂H₅OH và lọc kết tủa, làm khô ở 110°C

trong 3 giờ, sau đó lên 300°C trong 5 giờ, rồi nung ở nhiệt độ 700 đến 800°C trong 6 giờ, thu được hỗn hợp bột nano cỡ hạt nằm trong khoảng từ 10 đến 15nm;

(i) cho dung dịch bão hòa H_3BO_3 và axit H_3PO_4 theo tỷ lệ đã tính toán vào hỗn hợp thu được ở bước (h);

(j) cho thêm dung môi butanol, rượu isopropyl hoặc etanol vào hỗn hợp thu được ở bước (i) nghiền và trộn trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh trong 24 đến 72 giờ với tốc độ 100 vòng/phút bằng bi WC hoặc bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4, làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi, hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0,05 đến 0,8µm;

(k) hỗn hợp thu được ở bước (j) được trộn chất phụ gia kết dính là dung dịch keo polyvinyllic với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 3 đến 5%;

(l) cho hỗn hợp thu được ở bước (k) tạo hình bằng cách nén ép ở nhiệt độ thường trong khuôn thép đã nhiệt luyện ở áp suất 25÷640 MPa;

(m) sấy sản phẩm mộc thu được ở bước (l) ở nhiệt độ 68 đến 72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105 đến 115°C trong 4 đến 5 giờ;

(n) nung sản phẩm thu được ở bước (m) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao và có thể sử dụng cả thiêu kết dưới áp lực lớn, trong đó môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; NH_3/C_3H_8 hoặc CH_4/N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong 5-24 giờ khi thiêu kết trong môi trường khí có áp suất 0,2-15MPa; và

(o) làm nguội lò với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được gốm sứ silic nitrua Si_3N_4 được biến tính bằng các phụ gia.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó bột silic nitrua siêu mịn được tạo ra bằng cách:

(a) tổng hợp sol $SiO_2.nH_2O$ từ thủy tinh lỏng bằng cách như sau: cho thủy tinh lỏng (tỷ trọng $d = 1,43$ g/ml) pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:10 vào thiết bị vừa khuấy và gia nhiệt đến 80°C, axit HCl đặc pha loãng với nước theo tỷ lệ thể tích 1:5 nhỏ từ từ vào thiết bị đến khi tạo thành sol ở pH = 9-10 thì ngừng cho vào, vừa khuấy và gia nhiệt ở 80°C đến khi dung dịch tạo gel thì dừng lại, lọc rửa kết tủa nhiều

lần để loại bỏ hoàn toàn tạp chất, sau đó sấy kết tủa ở 120°C trong 4 giờ và nung kết tủa ở 700°C trong 4 giờ để thu được bột mịn SiO_2 vô định hình;

(b) hòa tan glucozơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ vào nước tạo dung dịch bão hòa glucozơ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ và dung dịch bão hòa $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, hai dung dịch bão hòa này được trộn đều và nghiền với bột mịn SiO_2 cùng với dung môi butanol trong máy nghiền siêu mịn kiểu hành tinh, trong 24 đến 72 giờ với tốc độ 100 vòng/phút bằng bi Si_3N_4 theo tỷ lệ khối lượng hỗn hợp bột/bi nghiền/dung môi là 1/4/4, làm khô bột bằng cách sấy cho bay hơi dung môi, hỗn hợp sau nghiền đồng đều và có cỡ hạt khoảng 0,05 đến 0,8 μm ;

(c) sấy hỗn hợp thu được ở bước (b) ở nhiệt độ 68 đến 72°C trong 2 giờ, sau đó sấy tiếp ở nhiệt độ 105 - 115°C trong vòng 4 đến 5 giờ;

(d) nung sản phẩm thu được ở bước (c) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao; trong đó:

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ hoặc CH_4/N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10-20°C/phút đến 1100°C và duy trì tốc độ 5-6°C/phút sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350-1950°C trong vòng 5-24 giờ, môi trường khí có áp suất 0,2-5 MPa; và

(e) làm nguội từ từ sản phẩm thu được ở bước (d) với tốc độ 20-100 °C/phút để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

4. Quy trình theo điểm 2, trong đó bột silic nitrua siêu mịn được tạo ra bằng cách:

(A) gia nhiệt thiết bị chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 600°C, dẫn khí này vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để loại bỏ tạp chất khí, điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,07-0,2) lít/phút;

(B) hòa tan $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ trong nước tạo dung dịch bão hòa, sau đó được gia nhiệt khoảng 300-600°C, sau đó khí dẫn vào thiết bị chứa nước vôi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc NaOH để loại bỏ tạp chất khí, điều chỉnh thành phần $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ban đầu để sau khi làm sạch lưu lượng khí là (0,4-3,0) lít/phút;

(C) hỗn hợp khí sạch thu được từ bước (A) và bước (B) được đưa sang thiết bị làm lạnh có khuấy đã chứa benzen, vừa khuấy vừa làm lạnh tại -70°C đến 5°C ở áp suất 10^{-6} - 10^{-3} torr (0,133miliPascal đến 133,3 miliPascal) trong 2-8 giờ; và

(D) nung sản phẩm thu được ở bước (c) trong lò nung nhiệt độ cao 2000°C trong môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng, ở áp suất cao; trong đó:

môi trường khí bảo vệ và khí phản ứng được chọn từ: khí N_2 , NH_3 ; hoặc hỗn hợp các khí theo tỷ lệ thể tích là: H_2/N_2 là (0,15-1,0)/1; Ar/N_2 là 1/1; $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ hoặc CH_4/N_2 là (15-82)/(0,1-4,0)/(15-82), lưu lượng các khí: N_2 là (2,1-7,0) lít/phút; NH_3 là (0,4-3,0) lít/phút; H_2 là (0,3-7,0) lít/phút; Ar là (2,1-7,0) lít/phút;

theo chế độ nung với tốc độ nhiệt 10 - $20^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ đến 1100°C và duy trì tốc độ 5 - $6^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ sau đó và giữ ở nhiệt độ cao nhất là 1350 - 1950°C trong vòng 5-24 giờ, môi trường khí có áp suất 0,2-5MPa; và

(E) làm nguội từ từ sản phẩm thu được ở bước (D) với tốc độ 20 - $100^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ để thu được bột silic nitrua Si_3N_4 siêu mịn, cỡ hạt khoảng 20-30 nano mét.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó bước (I) tạo hình gốm sứ này bằng cách cho hỗn hợp bột vào khuôn graphit có phủ BN ở áp suất 20 đến 250 MPa đối với phương pháp thiêu kết dưới áp lực;

[Fig.1]

