



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112125315 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 202011026374.2

(22) 申请日 2020.09.25

(71) 申请人 辽宁中色新材科技有限公司
地址 121000 辽宁省锦州市太和区大薛乡葛王村

(72) 发明人 张洪涛

(74) 专利代理机构 锦州辽西专利事务所(普通合伙) 21225

代理人 王佳佳

(51) Int. Cl.

C01B 35/02 (2006.01)

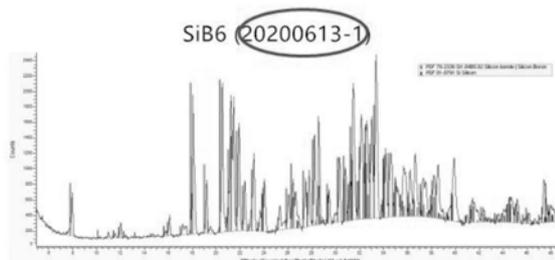
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种低成本高纯六硼化硅生产工艺

(57) 摘要

一种低成本高纯六硼化硅生产工艺,将三氧化二硼和硼氢化钾,在氩气保护,球磨混料后,压制成块,装入真空碳管炉中,抽空,750℃保温5小时;升温至1250℃,继续保温,直至炉内压力微正压,还原反应彻底结束,将得到石墨坩埚内的单体硼和氢氧化钾混合物,放入蒸馏水加热清洗,烘干,得到硼粉;将硼粉和硅粉球磨混料后,装入自蔓燃反应釜中,反应釜抽空,真空度到1帕,送电升温钨丝,点燃锆粉,进行高温自蔓燃化合反应,反应结束,降温,除杂,得到高纯六硼化硅。以三氧化二硼和硼氢化钾为原料,原料成本相对较低,且整个工艺合理可控,生产出的六硼化硅的纯度为99.5%,适合工业化生产。



SiB6	PDF 78-2336	99.5%
Si	PDF 01-0791	0.5%

1. 一种低成本高纯六硼化硅生产工艺,其特征是,具体步骤如下:

(1) 将三氧化二硼和硼氢化钾按照摩尔比为1:2放入星际球磨机,冲入氩气保护,球磨混料时间保证12小时,得到混制粉料;

(2) 将混制粉料按照500克每份,用315吨油压机压制,压制压力 \leq 25兆帕,得到压制块料;

(3) 将步骤(2)得到的压制块料,按照每炉装料量10公斤装入石墨坩埚,放入真空碳管炉中,抽真空,真空度到3Pa,送电升温至750 $^{\circ}$ C,进行第一次保温5小时,保温过程中炉内压力由负压逐步变为正压,正压到0.5Pa开启泄压阀泄压;第一次保温结束后,继续升温,5小时后温度升高至1250 $^{\circ}$ C,进行第二次保温,直至炉内压力微正压,还原反应结束,石墨坩埚内剩余是单体硼和氢氧化钾混合物;

(4) 将石墨坩埚内的单体硼和氢氧化钾混合物,用蒸馏水加热至50 $^{\circ}$ C清洗,反复清洗3次,得到纯度 \geq 99.9硼粉;

(5) 硼粉和硅粉按照摩尔比6:1混合放入星际球磨机,冲入氩气保护,球磨混料24小时;

(6) 将步骤(5)混制好的硼粉和硅粉,装入石墨坩埚中,每次装入量50公斤,放入自蔓燃反应釜中,在坩埚内混制硼粉和硅粉上面加入100克锆粉作为点火剂,所述锆粉细度为500目、活性锆含量为95%以上;反应釜抽空,真空度到1帕,送电升温,钨丝点燃锆粉,使硼粉和硅粉高温自蔓燃化合反应,化合结束,降温,将点火剂锆粉和粉体接触部分清除,得到高纯六硼化硅。

2. 根据权利要求1所述的低成本高纯六硼化硅生产工艺,其特征是:三氧化二硼纯度为99.5%,细度为325目。

3. 根据权利要求1所述的低成本高纯六硼化硅生产工艺,其特征是:硼氢化钾纯度为99.9%,细度为400目。

4. 根据权利要求1所述的低成本高纯六硼化硅生产工艺,其特征是:硅粉纯度为99.999%,细度为500目。

5. 根据权利要求1所述的低成本高纯六硼化硅生产工艺,其特征是:所述六硼化硅的纯度为99.5%。

一种低成本高纯六硼化硅生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低成本高纯六硼化硅生产工艺。

背景技术

[0002] 硼(B)是轻元素,可以与IVA族元素形成化合物六硼化硅。六硼化硅具有优良的热电性能,其电导率从室温到1000K为 $10/\Omega \cdot \text{cm}$ - $200/\Omega \cdot \text{cm}$,其作为高温热电材料热端使用温度可达 1200°C ;六硼化硅的共价键程度比碳化物更高,因此其具有很高的硬度上;六硼化硅的惰性很强,化学性能稳定;总之六硼化硅具有高电导、高熔点、高硬度和高稳定性的特点,可以广泛应用于电子和军工方面。

[0003] CN 106082250A公开了“一种六硼化硅粉末制备方法”,步骤是:将平均粒度 $<10\mu\text{m}$ 硅粉和 $<20\mu\text{m}$ 的硼粉按配比称重,球磨混合均匀,装入陶瓷坩埚,装入合成炉,通入氩气并滴入 SiCl_4 ,加热到 $1500-1600^\circ\text{C}$,冷却后球磨得到所需的 SiB_6 粉末。该方法能制备化学纯度高、物相纯净的单相 SiB_6 粉末。但以单质硼粉为原料,生产成本低,且对原料硅粉和硼粉的细度要求较高。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种工艺合理,对原料细度要求不高,原料易得的低成本高纯六硼化硅生产工艺。

[0005] 一种低成本高纯六硼化硅生产工艺,具体步骤如下:

[0006] (1) 将三氧化二硼和硼氢化钾按照摩尔比为1:2放入星际球磨机,冲入氩气保护,球磨混料时间保证12小时,达到机械合金化,得到混制粉料;

[0007] (2) 将混制粉料按照500克每份,用315吨油压机压制,压制压力不小于25兆帕,保证粉料致密结合在一起,能充分发生置换化和反应,得到压制块料;

[0008] (3) 将压制块料,按照每炉装料量10公斤装入石墨坩埚,放入真空碳管炉中,抽空,真空度到3Pa,送电升温, 750°C 开始发生还原反应,随着反应缓慢生成氢气和水蒸气,炉内压力由负压逐步生成正压,正压到0.5Pa,人工手动开启泄压阀,把生成水蒸气和氢气排出,以免压力过高,发生泄压阀冲开,保温5小时;5小时后温度升高至 1250°C ,继续保温,直至炉内压力微正压,不再有过量气体排出,还原反应结束,石墨坩埚内剩余是单体硼和氢氧化钾混合体;

[0009] (4) 将石墨坩埚内的单体硼和氢氧化钾混合体,放入白钢器皿中放入蒸馏水,加温 50°C ,反复清洗3次,将氢氧化钾洗出,剩余单体硼烘干,得到纯度 ≥ 99.9 硼粉;

[0010] (5) 硼粉和硅粉按照摩尔比6:1混合放入星际球磨机,冲入氩气保护,球磨混料时间保证24小时,达到机械合金化;

[0011] (6) 混制好的硼粉和硅粉,装入石墨坩埚中,每次装入量50公斤,放入自蔓燃反应釜中,坩埚粉体上面加入100克锆粉作为点火剂,所述锆粉500目、活性锆含量为95%以上;反应釜抽空,真空度到1帕,送电升温,钨丝点燃锆粉,使硼粉和硅粉高温自蔓燃化合反应,

化合结束,降温,将点火剂锆粉和粉体接触部分清除,得到高纯六硼化硅。

[0012] 进一步的,三氧化二硼纯度为99.5%,细度为325目。

[0013] 进一步的,硼氢化钾纯度为99.9%,细度为400目。

[0014] 进一步的,硅粉纯度为99.999%,细度为500目。

[0015] 进一步的,所述六硼化硅的纯度为99.5%。

[0016] 本发明的技术解决方案是:

[0017] 以三氧化二硼和硼氢化钾为原料,原料成本相对较低,将三氧化二硼和硼氢化钾压制成块,使三氧化二硼和硼氢化钾充分接触,保证还原效果,可操作性强;将三氧化二硼和硼氢化钾还原的到的硼粉与外加原料硅粉,并以锆粉为点火剂,通过自蔓延法生产高纯六硼化硅,生产周期短、节约能源,且产品纯度高。且整个工艺合理可控,生产出的六硼化硅的纯度为99.5%,适合工业化生产。

附图说明

[0018] 图1是本发明制备的六硼化硅的XRD图;

[0019] 图2-4是本发明制备的六硼化硅的电镜图;

[0020] 图5是本发明制备的六硼化硅的粒度分析报告。

具体实施方式

[0021] 实施例

[0022] (1) 选择原料:三氧化二硼纯度为99.5%,细度为325目;硼氢化钾纯度为99.9%,细度为400目;

[0023] 球磨并机械合金化:将三氧化二硼19.659kg和硼氢化钾30.341kg(摩尔比为1:2)放入星际球磨机,反应方程式 $B_2O_3+2KBH_4=4B+2KOH+H_2O+2H_2$,冲入氩气保护,球磨混料时间保证12小时,达到机械合金化,得到混制粉料;

[0024] (2) 将混制粉料按照500克每份,用315吨油压机压制,压制压力不小于25兆帕,保证粉料致密结合在一起,能充分发生置换化和反应,得到压制块料;

[0025] (3) 将压制块料,按照每炉装料量10公斤装入石墨坩埚,放入真空碳管炉中,抽空,真空度到3Pa,送电升温,750℃开始发生还原反应,随着反应缓慢生成氢气和水蒸气,炉内压力由负压逐步生成正压,正压到0.5Pa,人工手动开启泄压阀,把生成水蒸气和氢气排出,以免压力过高,发生泄压阀冲开,保温5小时;5小时后温度升高至1250℃,继续保温,直至炉内压力微正压,不再有过量气体排出,还原反应结束,石墨坩埚内剩余是单体硼和氢氧化钾混合体;

[0026] (4) 将石墨坩埚内的单体硼和氢氧化钾混合体,放入白钢器皿中放入蒸馏水,加温50℃,反复清洗3次,将氢氧化钾洗出,剩余单体硼烘干,得到纯度 ≥ 99.9 硼粉;

[0027] (5) 将34.003公斤硼粉和15.097公斤硅粉(摩尔比6:1)混合放入星际球磨机,所述硅粉纯度为99.999%、细度为500目,冲入氩气保护,球磨混料时间保证24小时,达到机械合金化;

[0028] (6) 混制好的硼粉和硅粉,装入石墨坩埚中,每次装入量50公斤,放入自蔓延反应釜中,坩埚粉体上面加入100克锆粉作为点火剂,所述锆粉500目、活性锆含量为95%以上;

反应釜抽空,真空度到1帕,送电升温,钨丝点燃锆粉,使硼粉和硅粉高温自蔓燃化合反应,化合结束,降温,将点火剂锆粉和粉体接触部分清除,得到高纯六硼化硅,粉碎研磨得到六硼化硅粉体。如图1所示,做XRD衍射分析产品的纯度,六硼化硅的纯度为99.5%,如图2-4所示,为六硼化硅粉体的电镜图,该粉体为微米级粉体,采用激光粒度分布测量仪,检测二硅化钼粉料的粒度, $D_{50}=1.027\mu\text{m}$ 。

[0029] 以上仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

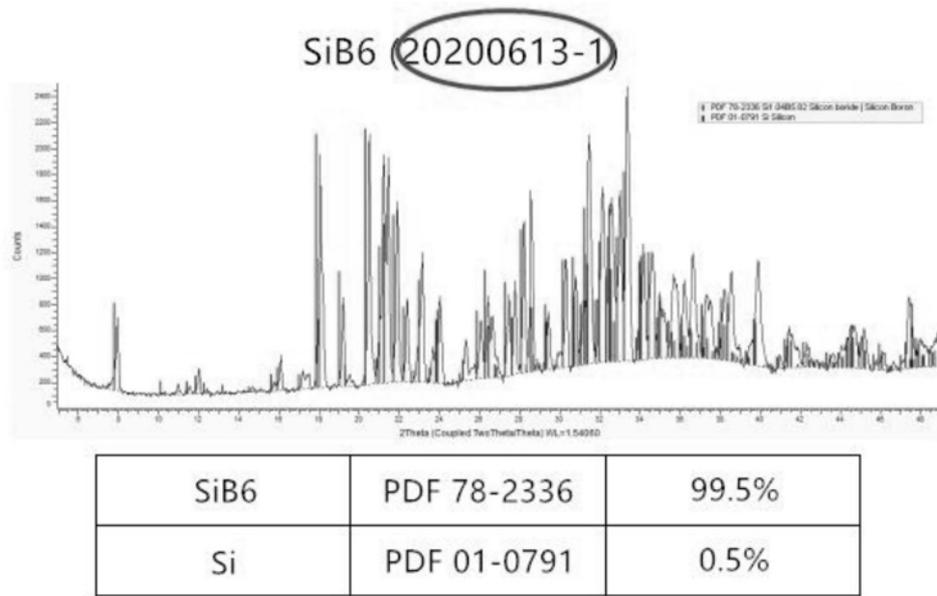


图1

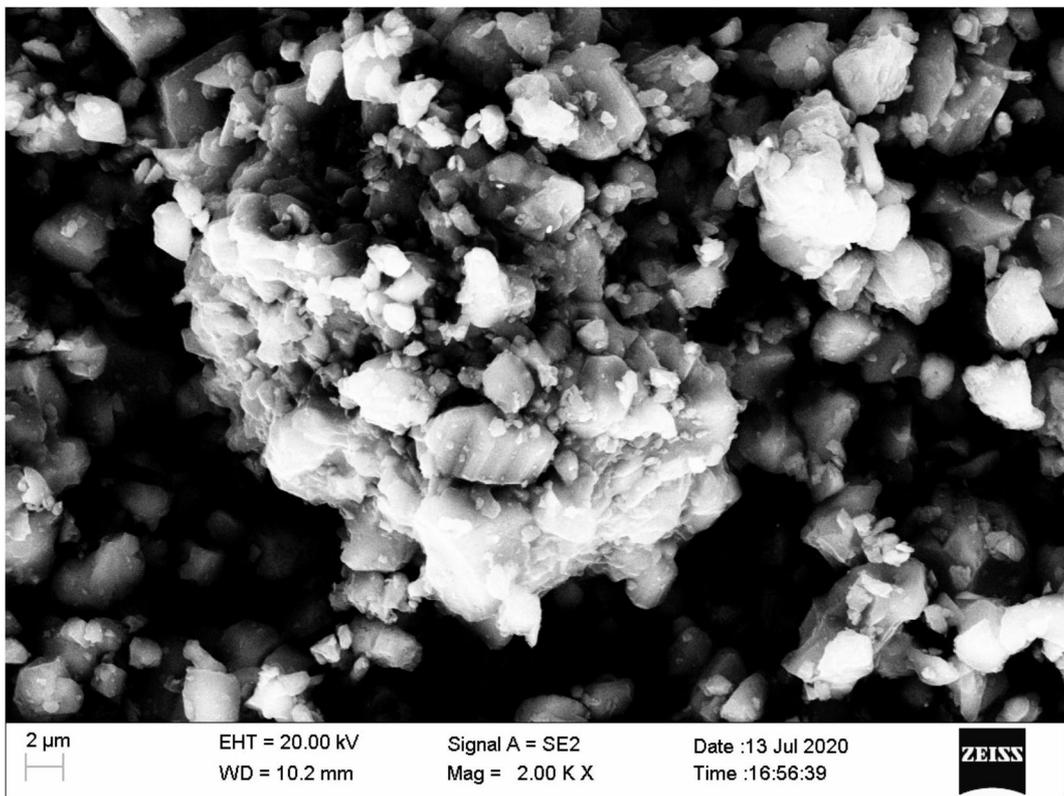


图2

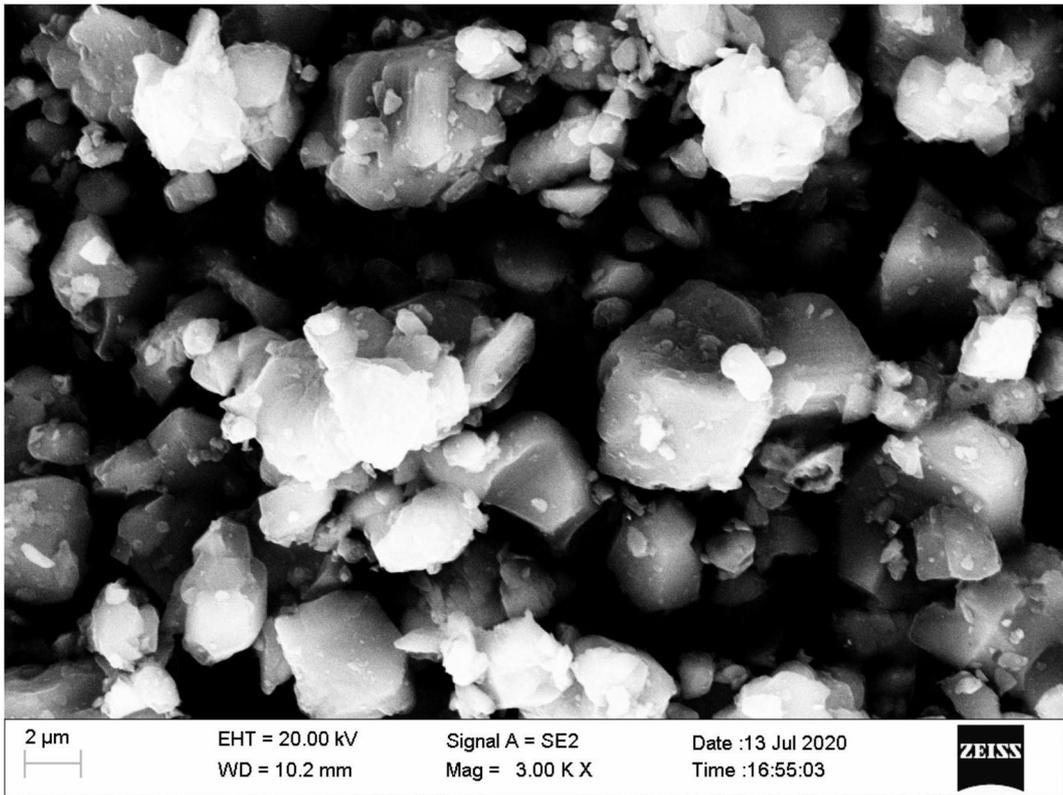


图3

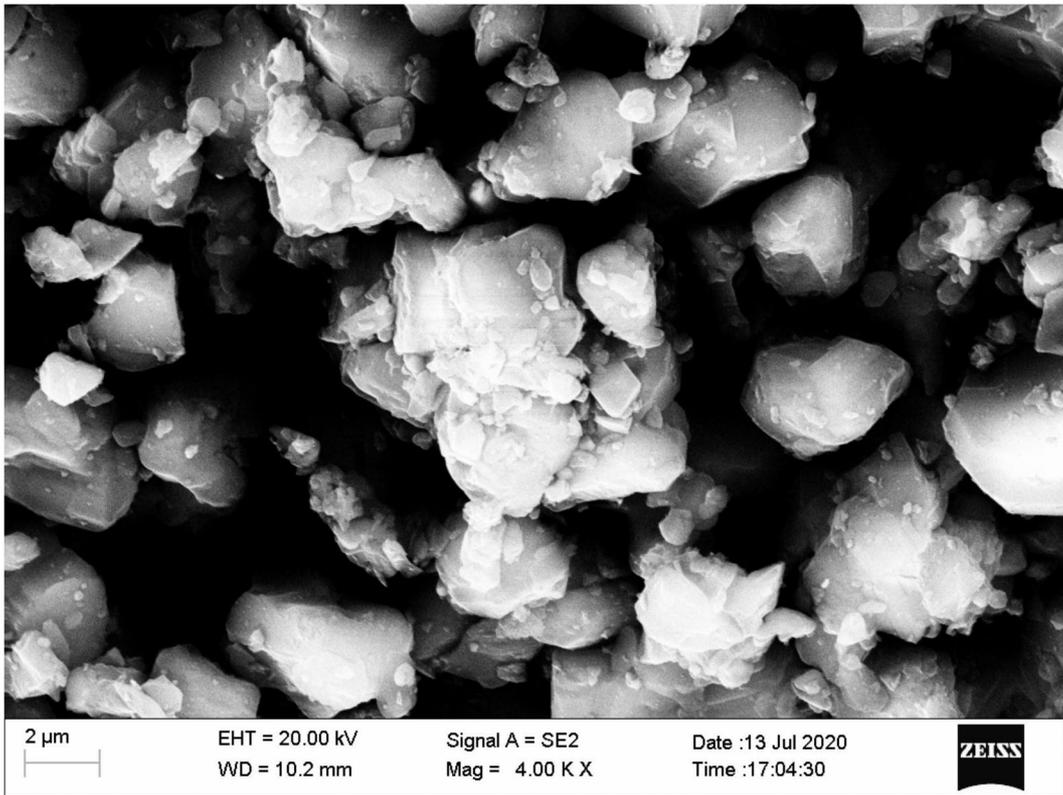


图4

粒度分析报告

测量仪器: GSL-101B11激光颗粒分布测量仪

测试时间: 2020年02月07日 11:40:17

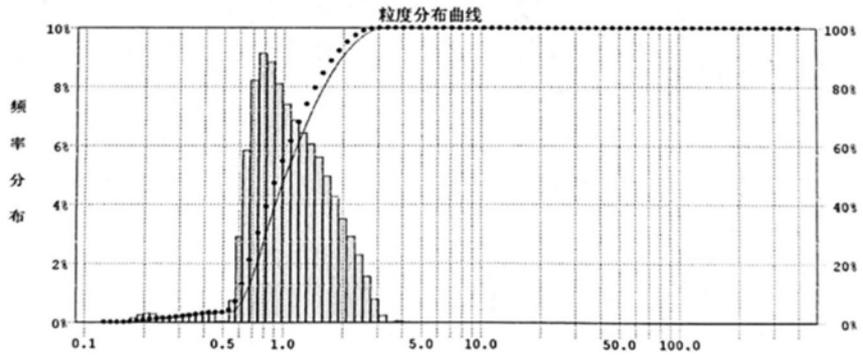
样品编号:	产品名称: 六氟化硅Si6	测试人员:
润湿剂名称:	分散条件:	
生产日期:	来源产地:	

样品特征粒度参数

D(4,3)=1.178	D(3,2)=0.942	比表面积(推算值): 21435.25 cm ² /g	Dv25/Dv75=0.530
Dv10=0.652	Dv50=1.027	Dv90=1.980	Dv98=2.634
Dv16=0.705	Dv25=0.778	Dv75=1.468	Dv84=1.723
			Dv3=0.420
			Dv6=0.606
			Dv97=2.493

基本分级粒度分布表

分级 μm	频率%	累积%	分级 μm	频率%	累积%	分级 μm	频率%	累积%
0.100--0.108	0.00	0.00	1.193--1.311	6.42	67.82	21.772--23.910	0.00	100.00
0.108--0.117	0.00	0.00	1.311--1.439	6.05	73.86	23.910--26.258	0.00	100.00
0.117--0.126	0.00	0.00	1.439--1.581	5.60	79.46	26.258--28.836	0.00	100.00
0.126--0.136	0.00	0.00	1.581--1.736	4.96	84.42	28.836--31.668	0.00	100.00
0.136--0.146	0.01	0.01	1.736--1.906	4.20	88.62	31.668--34.778	0.00	100.00
0.146--0.158	0.00	0.02	1.906--2.093	3.50	92.12	34.778--38.193	0.00	100.00
0.158--0.171	0.05	0.06	2.093--2.299	2.90	95.02	38.193--41.944	0.00	100.00
0.171--0.184	0.14	0.21	2.299--2.525	2.29	97.32	41.944--46.063	0.00	100.00
0.184--0.199	0.26	0.46	2.525--2.773	1.55	98.87	46.063--50.586	0.00	100.00
0.199--0.214	0.32	0.78	2.773--3.045	0.79	99.66	50.586--55.553	0.00	100.00
0.214--0.231	0.29	1.07	3.045--3.344	0.23	99.90	55.553--61.009	0.00	100.00
0.231--0.250	0.21	1.28	3.344--3.672	0.02	99.92	61.009--67.000	0.00	100.00
0.250--0.269	0.16	1.44	3.672--4.033	0.06	99.97	67.000--73.579	0.00	100.00
0.269--0.291	0.17	1.61	4.033--4.429	0.02	100.00	73.579--80.805	0.00	100.00
0.291--0.314	0.23	1.84	4.429--4.864	0.00	100.00	80.805--88.740	0.00	100.00
0.314--0.339	0.28	2.12	4.864--5.342	0.00	100.00	88.740--97.454	0.00	100.00
0.339--0.366	0.29	2.42	5.342--5.866	0.00	100.00	97.454--107.024	0.00	100.00
0.366--0.394	0.31	2.73	5.866--6.442	0.00	100.00	107.024--117.534	0.00	100.00
0.394--0.426	0.34	3.06	6.442--7.075	0.00	100.00	117.534--129.076	0.00	100.00
0.426--0.459	0.28	3.34	7.075--7.770	0.00	100.00	129.076--141.751	0.00	100.00
0.459--0.496	0.05	3.39	7.770--8.533	0.00	100.00	141.751--155.671	0.00	100.00
0.496--0.535	0.04	3.43	8.533--9.371	0.00	100.00	155.671--170.958	0.00	100.00
0.535--0.577	0.75	4.18	9.371--10.291	0.00	100.00	170.958--187.746	0.00	100.00
0.577--0.623	2.90	7.08	10.291--11.301	0.00	100.00	187.746--206.182	0.00	100.00
0.623--0.680	5.83	12.91	11.301--12.411	0.00	100.00	206.182--226.429	0.00	100.00
0.680--0.747	8.20	21.10	12.411--13.630	0.00	100.00	226.429--248.665	0.00	100.00
0.747--0.820	9.13	30.23	13.630--14.968	0.00	100.00	248.665--273.084	0.00	100.00
0.820--0.901	8.83	39.06	14.968--16.438	0.00	100.00	273.084--299.900	0.00	100.00
0.901--0.989	8.09	47.15	16.438--18.052	0.00	100.00	299.900--329.351	0.00	100.00
0.989--1.087	7.39	54.55	18.052--19.825	0.00	100.00	329.351--361.693	0.00	100.00
1.087--1.193	6.85	61.40	19.825--21.772	0.00	100.00	361.693--397.211	0.00	100.00
						397.211--450.000	0.00	100.00



任意分级粒度分布表

分级 μm	频率%	累积%	分级 μm	频率%	累积%	分级 μm	频率%	累积%
0.20--0.50	2.90	3.39	10.00--18.00	0.00	100.00	60.00--74.00	0.00	100.00
0.50--1.00	44.56	47.95	18.00--20.00	0.00	100.00	74.00--149.00	0.00	100.00
1.00--2.00	42.42	90.37	20.00--37.00	0.00	100.00	149.00--200.00	0.00	100.00
2.00--5.00	9.63	100.00	37.00--44.00	0.00	100.00	200.00--350.00	0.00	100.00
5.00--10.00	0.00	100.00	44.00--60.00	0.00	100.00			

检验员:

复核员:

测量仪器制造: 辽宁仪表研究所
地址: 辽宁省丹东市振兴区春3路23号

热线电话: 013904256269
邮政编码: 118002

图5