



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

389 870 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 605/83

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 35/58**

(22) Anmeldetag: 22. 2.1983

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1989

(45) Ausgabetag: 12. 2.1990

(30) Priorität:

22. 2.1982 US 351289 beansprucht.
15. 2.1983 US 466716 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

KENNAMETAL INC.
15650 LATROBE (US).

(56) Entgegenhaltungen:

AT-B- 296861 DE-A1-2811316 DE-A1-2733354 DE-A1-2724352

(54) KERAMISCHES MATERIAL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

AT 389 870 B

Vorliegende Erfindung betrifft Materialien der Si-Al-O-N-Type und insbesondere die Doppelphase Si-Al-O-N, die bei der Herstellung von in der Metallbearbeitung benützten Schneideinsätzen verwendet werden kann. Es sind zahlreiche Veröffentlichungen und Patente bekannt, welche die relativ neuen Si-Al-O-N-Materialien beschreiben, welche durch Zusatz von Aluminium- und Sauerstoffatomen zu Siliziumnitridmaterialien geschaffen wurden.

In letzterer Zeit haben diese Materialien in der Metallbearbeitungsindustrie Eingang gefunden und ermöglichen die Bearbeitung von Gußeisen und anderen ähnlichen Stoffen.

Die Schneideinsätze der Si-Al-O-N-Materialtype, die gemäß der US-PS 4,127,416, auf die im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung Bezug genommen wird, hergestellt werden, haben sich in gewissen Metallbearbeitungssituationen als brauchbar erwiesen. Diese nach der vorgenannten US-PS hergestellte Materialtype wird vorwiegend als Einzelphasenmaterial der Type Beta-Si-Al-O-N gebildet, in welcher etwa 10 bis 20 % einer Glasphase zugegen sind.

Bei der Herstellung des genannten Materials nach der vorgenannten US-PS wird in einer Anfangsstufe des Verfahrens eine Polytype des Materials gebildet. Dieses Polytypenmaterial kann sodann mit einer kontrollierten Menge Siliziumnitrid und einem Oxid des Yttrium, Lithium oder Kalziums umgesetzt werden, um einen Keramikkörper zu bilden, der aus wenigstens 80 %, vorzugsweise wenigstens 95 % einer Einzelphase des Beta-Typs von Si-Al-O-N besteht.

Wenn ein solches Material nach der in den später angegebenen Beispielen beschriebenen Arbeitsweise hergestellt wird, so hat es eine Biegefestigkeit im Bereich von 9806 bis 10787 N/mm² (100.000 - 110.000 psi) und eine Knoop-Härte im Bereich von 142 bis 176 N/cm² (1450 - 800 kg/mm²) bei einer Belastung von 100 g.

Demnach betrifft vorliegende Erfindung ein Doppelphasen-Si-Al-O-N-Material, welches insbesondere als Material für Schneideinsätze geeignet ist. Die beiden Phasen bestehen dabei aus Alpha-Si-Al-O-N und Beta-Si-Al-O-N.

Es wurde gefunden, daß es die Kontrolle der Menge an Tonerde im Gemisch zusammen mit einem neutralen Mahlhilfsmittel gestattet, die Zusammensetzung des endgültigen Materials zu kontrollieren, sodaß die Alpha- und Beta-Phase von Si-Al-O-N gebildet wird. Weniger Tonerde führt zu einer größeren Menge an Alpha-Phasen-Si-Al-O-N. Denselben Effekt hat auch die Kontrolle der anderen Ausgangskomponenten, wie beispielsweise der Einsatz von weniger Kieselsäure, mehr Aluminiumnitrit, mehr Polytype sowie mehr Yttriumoxid, wodurch immer mehr Alpha-Si-Al-O-N im Endprodukt vorhanden ist. Vorzugsweise liegt die Alpha-Phase des Si-Al-O-N im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, wogegen die Beta-Phase von Si-Al-O-N in der Zusammensetzung in einem Bereich von 20 bis 90 Gew.-% liegt. Außerdem kann eine glasartige Phase in einem Bereich von 0 - 10 Gew.-% zugegen sein.

Das zusätzliche Alpha-Si-Al-O-N in der Zusammensetzung verursacht eine Erhöhung der Härte, ohne die Biegefestigkeit des Materials wesentlich zu beeinträchtigen.

Yttriumverbindungen werden als Sinterhilfsmittel bei der Herstellung der vorgenannten Produkte verwendet, es ist jedoch offensichtlich, daß ähnliche Ergebnisse auch mit den Oxiden des Scandiums, Cers, Lanthans und der Elemente der Lanthanidenreihe erhalten werden können.

Die Verwendung von Yttriumoxid als bevorzugtes Sinterhilfsmittel führt zu einer intergranularen Komponente, welche vorwiegend aus einer glasartigen Phase besteht, die jedoch auch andere Phasen einschließen kann, welche auch YAG (Yttriumaluminiumgranat), das ist eine kubische Phase der Formel Y₃Al₅O₁₂; Y-N-Alpha-Wollastonite, das ist eine monocline Phase der Formel YSiO₂N; YAM, das ist eine monocline Phase der Formel Y₄Al₂O₉; und N-YAM, das ist eine monocline Phase der Formel Y₄Si₂O₇N₂, die YAM isostrukturell ist und mit diesem eine vollständige Feststofflösung bildet, umfassen.

Die Erfindung wird durch die folgende Beschreibung unter Hinweis auf beiliegende Zeichnung näher erläutert, in welcher Fig. 1 die Siliziumnitridecke der Basisebene des später näher beschriebenen Si-Al-O-N-Phasendiagramms zeigt.

Wie bereits ausgeführt wurde, betrifft die Erfindung ein zweiphasiges Keramikprodukt und ein Verfahren zur Herstellung desselben, welches die Stufen der Bildung eines Pulvergemisches bestehend im wesentlichen aus einer ersten Komponente umfaßt, welche aus Verbindungen enthaltend die Elemente Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Stickstoff in Anteilen, daß das Verhältnis der Gesamtanzahl an Silizium- und Aluminiumatomen zur Gesamtanzahl an Sauerstoff- und Stickstoffatomen im Bereich von 0,735 bis 0,77 liegt, besteht, wobei diese Verbindungen zusammen mit der zweiten Komponente, während des nachfolgenden Sinterverfahrens unter Bildung eines Doppelphasen-Keramikmaterials mit einer ersten Phase, welche der allgemeinen Formel Si_{6-z}Al_zO_zN_{6-z}, worin z zwischen 0,38 und 1,5 liegt, entspricht, und einer zweiten hexagonalen Phase, welche die allgemeine Formel (Si, Al)₁₂M_x(O, N)₁₆ aufweist, worin M für Lithium, Kalzium oder Yttrium oder irgendeines der Lanthaniden stehen kann und x eine Zahl zwischen 0,1 und 2 bedeutet, reagieren. Die zweite Komponente ist in einer Menge zwischen 0,1 und 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten und der zweiten Komponente, vorhanden und besteht aus einem Oxid von wenigstens einem der weiteren Elemente Yttrium Scandium, Cer, Lanthan und der Metalle der Lanthanidenreihe. Das Gemisch wird sodann in einer Schutzumgebung mit oder ohne Anwendung von Druck bei einer Temperatur zwischen 1600 und 2000°C während einer mit steigender Temperatur abnehmenden Zeitdauer von wenigstens 10 min bis wenigstens 5 h

gesintert, um ein Keramikmaterial zu erhalten, das wenigstens 90 Vol.-% des genannten Doppelphasen-Keramikmaterials enthält, wobei die genannte zweite Phase einen Teil der zweiten Komponente enthält.

Bei der im vorhergehenden Absatz beschriebenen Methode werden die Verbindungen der ersten Komponente derart eingesetzt, daß die Summe aller Silizium- und Aluminiumatome in den Verbindungen dividiert durch die Summe aller zugegebenen Sauerstoff- und Stickstoffatome zwischen 0,735 und 0,77, vorzugsweise zwischen 0,745 und 0,76, liegt. Das Zweikomponentengemisch wird sodann in einer Schutzumgebung, vorzugsweise in einer nichtoxidierenden Umgebung, insbesondere in einer reduzierenden Umgebung bei 1600°C bis 2000°C während einer Zeitdauer gesintert, die ausreicht, wenigstens 90 Mol.-% des der obigen Formel entsprechenden Siliziumaluminiumoxynitrid-Keramikmaterials zu bilden. Die für die Sinterung erforderliche Zeit erhöht sich mit der Abnahme der Temperatur, dabei beträgt jedoch die Minimalzeit nur 10 min im Falle einer Sintertemperatur von 2000°C, wogegen 5 h bei einer Temperatur von 1600°C erforderlich sind.

Die die erste Komponente bildenden Komponenten des Ausgangsgemisches sind zweckmäßigerweise Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid und Kieselsäure, wobei wenigstens ein Teil der Kieselsäure und des Aluminiumoxids als inhärente Verunreinigungen des Siliziumnitrids bzw. Aluminiumnitrids zugegen sind.

Alternativ kann die erste Komponente durch Siliziumnitrid und ein Keramikzwischenprodukt gebildet sein, welches ein Siliziumaluminiumoxynitrid enthält, das nicht der allgemeinen Formel $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{6-z}$ entspricht. Solche Materialien werden als Polytypen bezeichnet und sind in der bereits genannten US-PS 4,127,416 beschrieben. In den Beispielen 7 bis 17 wird die 21R-Polytype, wie sie in dieser US-PS definiert ist, verwendet. Vorzugsweise hat das Siliziumaluminiumoxynitrid des keramischen Zwischenproduktes eine rhomboedrische Struktur und entspricht annähernd der Formel $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$. Das keramische Zwischenprodukt wird vorzugsweise gebildet, indem man ein Pulvergemisch von Aluminiumoxid, Aluminium und Kieselsäure in einer nitrierenden Atmosphäre auf 1200 bis 1400°C erhitzt, wobei die Erhitzungsgeschwindigkeit gesteuert wird, um eine Exothermie im wesentlichen auszuschalten. Hierauf wird das nitrierte Gemisch bei einer Temperatur zwischen 1500 und 1900°C gesintert.

Alternativ kann das Zwischenprodukt gebildet werden, indem man ein Pulvergemisch bestehend aus Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid und Siliziumnitrid auf eine Temperatur zwischen 1200 und 2000°C in einer Schutzumgebung, vorzugsweise in einer nichtoxidierenden Umgebung, insbesondere in einer reduzierenden Umgebung, erhitzt.

Bei den oben beschriebenen Verfahren werden die relativen Anteile der im Gemisch zugegebenen Komponenten derart geregelt, daß ein Zweiphasen-Keramikmaterial gebildet wird, bei dem die erste Phase der Formel $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{6-z}$ und die zweite Phase der Formel $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{M}_x(\text{O}, \text{N})_{16}$ entspricht, wobei z zwischen 0,38 und 1,5 liegt. Es wurde gefunden, daß, wenn z innerhalb dieses Bereiches liegt, ein kohärentes Produkt gebildet wird, welches sogar dann eine hohe Festigkeit besitzt, wenn die Sinterung drucklos durchgeführt wird. Wenn andererseits der Wert von z unter 0,38 fallengelassen wird, so ist das Material schwierig ohne Druckanwendung zu sintern, hingegen nimmt die Festigkeit des Materials ab, wenn der Wert von z über 1,5 ansteigen gelassen wird.

Überdies werden die relativen Anteile der Verbindungen in der ersten Komponente derart gewählt, daß das vorgenannte Atomverhältnis zwischen 0,735 und 0,77 liegt, da gefunden wurde, daß bei einer Unterschreitung des Verhältnisses von 0,735 das Gemisch zu sauerstoffreich wird. Dies resultiert in der Bildung einer übermäßigen Menge an Glas während der Sinterung, was nicht nur eine nachteilige Wirkung auf die Hochtemperatur-Festigkeitseigenschaften des Produktes hat, sondern auch die Niedertemperatur-Festigkeitseigenschaften beeinträchtigt. Weiters wurde gefunden, daß das Glas durch die nachfolgende Wärmebehandlung im später beschriebenen Verfahren nicht entfernt werden kann. Wenn hingegen das Atomverhältnis 0,77 überschreitet, so ist zu wenig Sauerstoff vorhanden, um das Glas zu bilden, das für die Verfestigung des Produktes notwendig ist.

Der zulässige Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% für die zweite Komponente des Ausgangsgemisches ist ebenfalls auf der Basis gewählt, daß im gesinterten Produkt ein befriedigender Glasgehalt erzielt wird. Die für die zweite Komponente gewählten Elemente sind Cer, Yttrium, Scandium, Lanthan und eines der Elemente der Lanthanidenreihe, da diese Elemente hochhitzebeständige Oxide bilden, die mit Kieselsäure und Aluminiumoxid hochschmelzende Gläser bilden und dadurch die Verwendung des Produktes bei Temperaturen gestatten, die höher liegen als die der Gläser mit niedrigeren Schmelzpunkten. Die zweite Komponente ist auch für die Bildung der Alpha-Si-Al-O-N-Phase der ersten Komponente erforderlich, da, gemäß der angewendeten Definition, das Alpha-Si-Al-O-N Yttrium oder eines der Lanthaniden enthält. Von den für die zweite Komponente gewählten Elementen ist Yttrium zu bevorzugen, da die Gegenwart von Yttriumoxid im Sintergemisch Produkte von hoher Festigkeit auch ohne Druckanwendung ergibt.

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Methoden wird ein gesintertes Keramikprodukt erhalten, welches wenigstens 90 Mol.-% eines Doppelphasen-Siliziumaluminiumoxynitrids zusammen mit einer intergranularen Komponente enthält, die vorwiegend aus einer Glasphase besteht, jedoch möglicherweise auch andere Phasen enthalten kann, wie beispielsweise YAG, YAM, N-YAM und Y-N-Alpha-Wollastonit. Die Gegenwart des Glases unterstützt die Verfestigung des Produktes während des Sinterns, das Glas hat jedoch die Tendenz, die Hochtemperatureigenschaften der fertigen Komponente herabzusetzen. Es wurde jedoch gefunden, daß die Menge der im gesinterten Produkt zugegebenen Glasphase vermindert werden kann, wenn man das Produkt einer

abschließenden Wärmebehandlung unterwirft, bei welcher die Temperatur des Produktes auf innerhalb 200°C des Schmelzpunktes des Glases (das ist im Falle eines Yttriumglases auf etwa 1400°C) erhöht und sodann das Produkt abgekühlt wird, um wenigstens einen Teil des Glases in eine intergranulare Komponente zu kristallisieren, welche andere Phasen, wie YAG, YAM, N-YAM und Y-N-Alpha-Wollastonit enthält.

Beispiele:

Die im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwendeten Ausgangsmaterialien sind nachstehend aufgezählt, es können aber auch dieselben Ausgangsmaterialien, wie sie in der oben angegebenen US-PS 4,127.416 (Lucas) erwähnt sind, oder beliebige andere Ausgangsmaterialien, von denen bekannt ist, daß sie die bei der Herstellung von Si-Al-O-N-Materialien geforderten Bedingungen erfüllen, eingesetzt werden.

Silizium (Elkem-Metalle)	Fe < 1,0 % C 0,1 - 0,4 % typisch Ca < 0,07 % typisch Al < 0,53 % - 200 Maschen-Teilchengröße
Yttrium (Molycorp, eine Abteilung von Union 76)	99,99 % rein -325 Maschen-Teilchengröße
Aluminium (Alcan Aluminium Corporation)	99,3 % rein 16 µm durchschnittliche Teilchengröße
Aluminiumoxid (Reynolds)	RC-172DBM 99,7 % Al ₂ O ₃ 0,04 % Na ₂ O 0,07 % SiO ₂ 0,03 % Fe ₂ O ₃ Teilchengröße < 1 µm
Aluminiumoxid (Alcoa)	A-16SG 99,5 % Al ₂ O ₃ 0,05 - 0,09 % Na ₂ O 0,02 - 0,04 % SiO ₂ 0,01 - 0,02 % Fe ₂ O ₃ Teilchengröße < 1 µm

In Tabelle 2 wurden die Prozentanteile Alpha-Si-Al-O-N und Beta-Si-Al-O-N ursprünglich auf 100 % bezogen, da keine anderen kristallinen Phasen zugegen waren, die 10 % Glas, die nicht durch Röntgenbeugung quantitativ ermittelt werden können, wurden vernachlässigt. Die Prozentanteile wurden korrigiert, um die 10 % Glas einzuschließen, die Prozentanteile an Alpha-Si-Al-O-N und Beta-Si-Al-O-N machen daher insgesamt 90 % aus, sodaß die Prozentangaben mit der Tabelle 2 übereinstimmen. Je nach der Übereinkunft, die man wählt, sind die Prozentangaben korrekt.

Beispiel 1:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 92 Gew.-Teilen Siliziumnitridpulver (enthaltend etwa 4 Gew.-% Oberflächenkieselsäure), 5 Gew.-Teilen Aluminiumnitrid (enthaltend etwa 6 Gew.-% Oberflächentonerde), 5 Gew.-Teilen Aluminiumoxid und 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid wurde 96 h lang unter Verwendung von Si-Al-O-N-Mahlhilfsmittel auf eine mittlere Teilchengröße von 0,96 µm gemahlen. Nach dem Trocknen wurde das Pulver durch ein 50-Maschen-Sieb gesiebt und isostatisch bei 2100 bar verpreßt. Vom isostatisch gepreßten Rohling wurden Stücke von grünem Material abgeschnitten und in einem Bornitrid- und Siliziumnitridpulver (50/50 Gew.-%) in einem Graphitgefäß vergraben. Das Gefäß wurde in einen widerstandsgeheizten Graphitelementofen eingebracht und im Vakuum auf 500°C und sodann auf 1830°C in einer Stickstoffatmosphäre von 1 bar erhitzt und 40 min auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurden Stangen des gesinterten Materials von 5,1 x 5,1 x 20,3 mm unter Verwendung einer Schleifscheibe Nr. 600 geschliffen. Nach dem Einstellen der Backen wurden die Stäbe im Dreipunkt-Biegetest bei einer äußeren Spannweite von 14,2 mm gebrochen. Die gebrochenen Stücke wurden für Dichte- und Härtemessungen sowie für die Phasenbestimmung mittels Röntgenstrahlen verwendet. Die Eigenschaften des Materials sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2:

Es wird wie gemäß Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wird 60 min lang bei 1830°C gesintert.

Beispiel 3:

5 Eine Zusammensetzung bestehend aus 92 Gew.-Teilen Siliziumnitridpulver (enthaltend etwa 4 Gew.-% Oberflächenkieselsäure) 5 Gew.-Teilen Aluminiumnitrid (enthaltend etwa 6 Gew.-% Oberflächentonerde), 3 Gew.-Teilen Aluminiumoxid und 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid wurde in Isopropanol unter Verwendung von Aluminiumoxid als Mahlhilfsmittel 48 h lang gemahlen. Der Abrieb aus dem Mahlhilfsmittel betrug 1,9 Gew.-
10 Teile, die der Gesamtzusammensetzung hinzugefügt wurden. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlten Pulvers betrug 1,49 µm. Das Pulver wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, mit der Ausnahme, daß 40 min lang bei 1780°C und 15 min lang bei 1830°C gesintert wurde. Die Eigenschaften des Produktes sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 4:

15 Eine Zusammensetzung bestehend aus 92 Gew.-Teilen Siliziumnitridpulver (enthaltend etwa 4 Gew.-% Oberflächenkieselsäure), 8 Gew.-Teilen Aluminiumnitrid (enthaltend etwa 6 Gew.-% Oberflächentonerde), und 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid wurde in Isopropanol 168 h lang unter Verwendung von dichtem Si-Al-O-N als Mahlhilfsmittel zu einer mittleren Teilchengröße von 0,63 µm gemahlen. Sodann wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet.

Beispiel 5:

20 Das in Beispiel 4 erhaltene Material wurde einer 5 h langen Wärmebehandlung bei 1400°C in einer statischen Stickstoffatmosphäre unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 6:

25 Eine Zusammensetzung bestehend aus 92 Gew.-Teilen Siliziumnitridpulver (enthaltend etwa 4 Gew.-% Oberflächenkieselsäure), 8 Gew.-Teilen Aluminiumnitrid (enthaltend etwa 6 Gew.-% Oberflächentonerde) und 5 Gew.-Teilen Yttriumoxid wurde in Isopropanol unter Verwendung von Tonerde als Mahlhilfsmittel 48 h lang gemahlen. Der Abrieb aus dem Mahlhilfsmittel betrug 2,0 Gew.-Teile, welche der Gesamtzusammensetzung
30 zugesetzt wurden. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlten Pulvers betrug 1,47 µm. Sodann wurde das Produkt wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, mit der Ausnahme, daß 60 min lang bei 1850°C gesintert wurde. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Polytyp-Beispiele:

Beispiel 7:

35 Es wurde ein Pulvergemisch bestehend aus 86,9 Gew.-% Siliziumnitrid, 6,59 Gew.-% 21R-Polytyp und 6,54 Gew.-% Yttriumoxid hergestellt. Das Pulvergemisch wurde sodann 2 Tage lang unter Verwendung von Si-Al-O-N-Cycloiden als Mahlhilfsmittel gemahlen, bis der durchschnittliche Teilchendurchmesser 1,07 µm betrug und
40 90 % feiner als 2,21 µm waren. Das Pulver wurde sodann kalt isostatisch bei 2100 bar verpreßt und die grünen Preßlinge wurden unter denselben Bedingungen wie in den vorhergehenden Beispielen bei 1830°C 50 min lang gesintert.

Das gesinterte Material wurde sodann untersucht, die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 8:

45 Ein Pulvergemisch wurde wie in Beispiel 7 beschrieben aufgearbeitet, mit der Ausnahme, daß das Ausgangspulvergemisch aus 81,3 Gew.-% Siliziumnitrid, 12,1 Gew.-% 21R-Polytyp und 6,54 Gew.-% Yttriumoxid bestand. Das gesinterte Material wurde untersucht, die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu
50 entnehmen.

Beispiel 9:

Das Pulver dieses Beispiels wurde in der in den Beispielen 7 und 8 beschriebenen Weise verarbeitet, mit der Ausnahme, daß das Mahlhilfsmittel in der Kugelmühle aus Tonerdecycloiden bestand. Das
55 Ausgangspulvergemisch bestand aus 86,9 Gew.-% Siliziumnitrid, 6,54 Gew.-% 21R-Polytyp und 6,54 Gew.-% Yttriumoxid. Das Pulver wurde zu einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,91 µm gemahlen, wobei 90 % feiner als 1,72 µm waren. Es wurde gefunden, daß das Pulvergemisch zusätzlich 3,55 Gew.-% der Tonerdecycloide beim Mahlen aufgenommen hatte.

Das Gemisch wurde sodann 40 min lang bei 1780°C und 25 min lang bei 1830°C gesintert. Das gesinterte Material wurde untersucht, die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 10:

Ein Pulvergemisch aus 82,2 Gew.-% Siliziumnitrid, 11,2 Gew.-% 21R-Polytyp, 6,54 Gew.-% Yttriumoxid und zusätzlich 3,57 Gew.-% Abrieb bestehend aus Tonerdecycliden vom Mahlen in der Kugelmühle wurde verarbeitet. Nach dem Mahlen betrug der durchschnittliche Teilchendurchmesser 0,93 µm, wobei 90 % finer als 1,77 µm waren. Diese Zusammensetzung wurde in derselben Weise, wie in Beispiel 9 angegeben, gesintert. Das gesinterte Material wurde sodann untersucht, die Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 11:

Ein Pulvergemisch aus 85 Gew.-% Siliziumnitrid, 8,4 Gew.-% 21R-Polytyp, 6,54 Gew.-% Yttriumoxid und einem direkten Zusatz von 2,51 Gew.-% Aluminiumoxid und 0,1 Gew.-% Kieselsäure wurde verarbeitet. Das Gemisch wurde mit Si-Al-O-N als Mahlhilfsmittel bis zu einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,0 µm gemahlen. Das gesinterte Material wurde sodann untersucht, die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 12:

Zusammensetzung bestehend aus 83 Gew.-Teilen Si_3N_4 (mit 1,0 Gew.-% O als Oberflächenschicht), 17 Gew.-Teilen 21R-Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 3 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in Isopropanol 72 h lang unter Verwendung von Si-Al-O-N als Mahlhilfsmittel zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,71 µm gemahlen. Nach dem Trocknen wurde das Pulver durch ein 50-Maschensieb gesiebt und isostatisch bei 2100 bar verpreßt. Aus dem isostatisch verpreßten Rohling wurden Teile eines grünen Materials ausgeschnitten und in einem Gemisch von 75/25 Gew.-% Siliziumnitrid- und Bornitridpulvergemisch in einem Graphitgefäß eingebettet. Das Gefäß wurde in einen widerstandsbeheizten Graphitelementofen eingebracht und unter Vakuum auf 900°C und sodann bei 1 bar Stickstoff 40 min auf 1780°C und sodann 25 min auf 1830°C erhitzt und in annähernd 30 min auf 1000°C abgekühlt. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 13:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 77 Gew.-Teilen Siliziumnitrid (mit 1,09 Gew.-% O als Oberflächenschicht), 23 Gew.-Teilen 21R-Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 3 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise verarbeitet. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenen Pulvers betrug 0,84 µm. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 14:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 75 Gew.-Teilen Siliziumnitrid (mit 1,09 Gew.-% O als Oberflächenschicht) 25 Gew.-Teilen 21R-Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 3 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise verarbeitet. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenen Pulvers betrug 0,92 µm. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 15:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 75 Gew.-Teilen Siliziumnitrid (mit 0,77 Gew.-% O als Oberflächenschicht), 25 Gew.-Teilen 21R-Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 9 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise verarbeitet. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenen Pulvers betrug 0,82 µm. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 16:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 85 Gew.-Teilen Siliziumnitrid, 15 Gew.-Teilen 21R-Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 1,0 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise verarbeitet. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenen Pulvers betrug hierauf 0,95 µm. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 17:

Eine Zusammensetzung bestehend aus 85 Gew.-Teilen Siliziumnitrid, 15 Gew.-Teilen Polytyp, 7 Gew.-Teilen Yttriumoxid und 8 Gew.-Teilen Aluminiumoxid wurde in der in Beispiel 12 beschriebenen Weise verarbeitet. Die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenen Pulvers betrug 1,09 µm. Die Eigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Das gemäß den obigen Beispielen hergestellte Verbundmaterial zeigte bei seiner Verwendung als Schneideinsätze ausgezeichnete Metallschneideigenschaften. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden bei der Bearbeitung von Gußeisen und von Legierungen auf Nickelbasis erzielt. Die in den Tabellen für die ersten 11 Beispiele angegebenen Testergebnisse hinsichtlich der Biegefestigkeit des Materials wurden nach der Methode gemäß der US-PS 4,127,416 (Lucas Industries) bestimmt, wobei die in Beispiel 1 der Beschreibung angegebenen

Dimensionen angewendet wurden.

Sodann wurde beschlossen, daß die Bruchzähigkeit des Materials eine viel bessere Anzeige für die Fähigkeit der Metallbearbeitung des Materials war als die Biegefestigkeit. Für die Beispiele 12 bis 17 sind daher anstelle der Biegefestigkeit diese neuen Werte angegeben.

Bei der Ermittlung der Bruchzähigkeit wurde ein Vickers-Diamantkerbtestgerät mit einer Belastung von 18 kg verwendet. Die Bruchzähigkeit wurde aus den Dimensionen der Einkerbung und der begleitenden Risse zusammen mit der angewendeten Last und einem Youngs-Modulwert von 305 G Pa unter Anwendung der Methode, die in A.G. Evans und E.A. Charles Journal of the American Ceramic Society, Band 59 (1976), Seite 371, beschrieben ist, errechnet.

Die Beispiele 10, 12, 13 und 14 zeigen den perzentuellen Anstieg an Alpha-Si-Al-O-N mit ansteigendem Polytyp. Die Beispiele 16 und 17, 14 und 15 zeigen die Abnahme an Alpha-Si-Al-O-N-Gehalt und Härte mit dem Aluminiumoxidgehalt.

Die Erfindung wird weiter unter Hinweis auf Fig. 1 definiert. Es wird auf die US-PS 4,127.416 und 4,113.503 (Lucas Industries) Bezug genommen, in denen das Si-Al-O-N-Phasendiagramm gezeigt ist.

Das von Lucas beanspruchte rechteckige Zusammensetzungsfeld ist in der beiliegenden Zeichnung veranschaulicht.

Die Grenzlinien sind bei z-Werten von 0,38 und 1,5 gezogen, z findet sich in der Formel für Beta-Si-Al-O-N bei $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$.

Die oberen und unteren Grenzlinien sind Kation- zu Anionverhältnisse (c/a) von 0,735 und 0,770. Lucas definierte das c/a-Verhältnis als Mole Silizium plus Mole Aluminium dividiert durch die Quantität Mole Sauerstoff plus Mole Stickstoff. Die Teilnahme von Yttriumoxid war nicht eingeschlossen. Die Überschreitung des oberen c/a-Verhältnisses resultiert in zu viel Glas, welches sich nachteilig auf die Eigenschaften der Einzelphase Beta-Si-Al-O-N auswirkt. Bei Verhältnissen von größer als 0,770 ist die Sinterung der Einzelphase Beta-Si-Al-O-N schwierig.

Der Zusammensetzungsbereich, der sich mit dem Lucas-Bereich überlappt, wurde mit deutlichen Unterschieden definiert. Die Grenzlinien von $z = 0,38$ und $z = 1,5$ sind mit Lucas gemeinsam, die obere und die untere Grenzlinie jedoch basieren auf der Gegenwart einer Zweiphasenkeramik, Alpha-Si-Al-O-N plus Beta-Si-Al-O-N. Das c/a-Verhältnis ist definiert als Mole Silizium plus Mole Aluminium plus Mole Yttrium dividiert durch die Quantität an Molen Sauerstoff plus Molen Stickstoff. Yttriumoxid ist in dem c/a-Verhältnis eingeschlossen, welches deswegen geeignet ist, weil Yttrium ein integraler Teil von Alpha-Si-Al-O-N ist.

Weiters berücksichtigen die von Lucas berechneten Äquivalenten nur Si, Al, O, N und schließen Y_2O_3 aus. Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist das Äquivalent mit Yttriumoxid berechnet, was zu einem Zusammensetzungspunkt führt, der etwas oberhalb der Basisebene des Phasendiagramms liegt. Der Punkt der Zusammensetzung wird sodann auf die Basisebene projiziert, wodurch ein tatsächliches Äquivalent für Silizium und Aluminium resultiert. Sauerstoff und Stickstoff werden nicht berücksichtigt. Die tatsächlichen Äquivalente sind in Fig. 1 dargestellt. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht die Unterschiede zwischen Lucas und der erfindungsgemäßen Methode für Beispiel 9.

Tabelle I

	Si	Al	O	N	Y	c/a
Lucas-Äquivalent	0,9299	0,0701	0,0553	0,9447	-	0,747
Äquivalent (einschließlich Y_2O_3)	0,9102	0,0687	0,0753	0,9247	0,0211	0,744
Tatsächliches Äquivalent	0,9208	0,0793	0,0753	0,9247	-	-

Auf diese Weise ist der Zusammensetzungsbereich auf der Basisebene definiert, er trägt jedoch indirekt auch für den Einfluß von Yttriumoxid Rechnung, was wesentlich ist, da Yttriumoxid in die Alpha-Si-Al-O-N-Struktur eintritt.

Der obere Grenzlinienabschnitt mit einem konstanten c/a-Verhältnis von 0,739 stellt die tatsächlichen Äquivalentzusammensetzungen einer Endzusammensetzung zwischen 0 bis 10 % Alpha-Si-Al-O-N dar. Die Beispiele 17 und 15 definieren eine Linie $O_{\text{eff eq}} = 0,1644(al_{\text{eff eq}}) + 0,0865$, welche die Linie eines konstanten c/a-Verhältnisses von 0,739 bei (0,1143, 0,1053) und die Linie von $z = 1,5$ bei (0,2084, 0,1208) schneidet. Die Kombination des Linienabschnittes entsprechend dem c/a-Verhältnis mit dem Abschnitt zwischen den oben

beschriebenen Überschneidungsstellen stellt die Zusammensetzungen mit einem wirksamen äquivalenten Prozentanteil dar, die einen endgültigen Alpha-Si-Al-O-N-Gehalt von 0 bis 10 % ergeben. Die untere Grenzlinie steht für ein konstantes c/a-Verhältnis von 0,794. Das Verhältnis entspricht dem Zusammensetzungsbereich für Alpha-Si-Al-O-N mit der maximalen praktischen Yttrium-Substitution in der Alpha-Si-Al-O-N-Struktur. Die allgemeine Alpha-Si-Al-O-N-Formel von K.H. Jack in "The Role of Additives in the Densification of Nitrogen Ceramics," (Oktober 1979), for European Research Office, United States Army Grant Nr. DAERO-78-G-012 vorgeschlagen, ist $Y_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$, worin $x = 0 - 2$, $m = 1 - 4$ und $n = 0 - 2,5$.

Definition der Ausdrücke

1. Beta' ist eine hexagonale Phase der allgemeinen Formel $Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}$, worin $0 < z < 4,2$.
Nachgewiesen durch charakteristische Röntgenbeugungsmuster für $z = 0$ und $z = 4 \beta'$.
2. Alpha' ist eine hexagonale Phase der allgemeinen Formel $(Si, Al)_{12} M_x (O, N)_{16}$, worin $M = Li, Ca, Y$ oder andere Lanthanide. Theoretisches Maximum für $x = 2$; dies wird erreicht im Falle von Ca, für Y jedoch ist das praktische Maximum etwa 0,7. Nachgewiesen durch Röntgenbeugung.
3. Alpha- Si_3N_4 ist ein unsubstituiertes Allotrop von Si_3N_4 .
4. N-YAM ist eine monocline Phase der Formel $Y_4 Si_2 O_7 N_2$. Isostrukturell mit $YAM-Y_4 Al_2 O_9$ und bildet eine vollständige Feststofflösung damit.
5. Y-N-Alpha-Wollastonit ist eine monocline Phase der Formel $YSiO_2 N$.
6. YAG ist eine kubische Phase der Formel $Y_3 Al_5 O_{12}$. Ein gewisser Ersatz von Al durch Si und gleichzeitiger Ersatz von O durch N kann der Fall sein.

Nr. 389870

Tabelle 1

Beispiel	Biegefestigkeit N/mm ² (psi)	Rockwell "A" - Härte bei 60 kg Belastung	Knoop-Härte (100 g Belastung) (kg mm ⁻²)	Dichte (g cm ⁻³)	Vorhandene Phasen		
					% Beta'	% Alpha-Si ₃ N ₄ /Alpha'	andere
1	730 (106.000)	93,2	1940	3,266	81	9	Y-enthaltende Glasphase, Spuren von N-YAM (Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂)
2	792 (115.000)	93,4	1890	3,271	84	6	Y-enthaltende Glasphase, Spuren von N-YAM (Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂)
3	599 (87.000)	92,5	1730	3,203	80	10	Y-enthaltende Glasphase, N-YAM (Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂) und Y-N-Alpha- Wollastonit (YSiO ₂ N)
4	689 (100.000)	94,6	2150	3,275	47	43	Y-enthaltende Glasphase, N-YAM (Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂) und Y-N-Alpha- Wollastonit (YSiO ₂ N)
5	661 (96.000)	94,8	2310	3,280	49	41	N-YAM, Y-N- Alpha-Wollastonit, Spuren von YAG (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
6	-	93,0	1980	3,175	58	32	Y-enthaltende Glasphase, N-YAM

Tabelle 2

	Beispiel	Biegefestigkeit N/mm ² (psi)	Rockwell "A"-Härte bei 60 kg Belastung	Knoop-Härte (100 g Belastung (kg mm ⁻²))	Dichte (g cm ⁻³)	Vorhandene Phasen		
						% Beta'	% Alpha-Si ₃ N ₄ /Alpha'	andere
10	7	575 (83.485)	92,9	-	3,25	74,7	15,3	Y-enthaltende Glasphase, ohne intergranulare kristalline Phasen
15	8	736 (106.785)	94,7	1761	3,276	34,2	55,7	Y-enthaltende Glas- phase ohne intergranulare kristalline Phasen
20	9	772 (111.990)	92,9	1718	3,27	76,0	14,0	Y-enthaltende Glas- phase ohne intergranulare kristalline Phasen
25	10	654 (94.856)	94,0	-	3,26	54,0	36,0	Y-enthaltende Glas- phase ohne intergranulare kristalline Phasen
30	11	769 (111.596)	93,3	1765	3,25	63,9	26,1	Y-enthaltende Glas- phase ohne intergranulare kristalline Phasen
35								

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Bruch- zähigkeit	Rockwell "A" - Härte bei 60 kg Be- lastung	Knoop-Härte (100 g Be- lastung) (kg mm ⁻²)	Dichte (g cm ⁻³)	Vorhandene Phasen		
					% Beta'	% Alpha-Si ₃ N ₄ /Alpha'	andere
12	7,59	94,0	1632	3,28	51,3	38,7	keine anderen Phasen zugegen
13	7,23	93,9	1611	3,30	44,3	45,7	keine anderen Phasen zugegen
14	7,32	94,2	1598	3,30	44,5	45,5	keine anderen Phasen zugegen
15	7,44	93,0	1546	3,30	80,4	9,6	keine anderen Phasen zugegen
16	6,90	94,5	1680	3,27	31,5	58,5	keine anderen Phasen zugegen
17	5,72	92,9	1503	3,26	90	-	keine anderen Phasen zugegen

PATENTANSPRÜCHE

5

- 10 1. Keramisches Material aus Siliziumaluminiumoxynitrid, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus Alpha-Phasen-Si-Al-O-N, Beta-Phasen-Si-Al-O-N und einer Glasphase besteht.
2. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es das Alpha-Phasen-Si-Al-O-N in einem Anteil von 10 bis 70 Gew.-% enthält.
- 15 3. Keramisches Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Beta-Phase in einem Bereich von 20 bis 90 Gew.-% enthält.
4. Keramisches Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Glasphase in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
- 20 5. Keramisches Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Beta-Phase in einem Bereich von 20 bis 90 Gew.-% und die Glasphase in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
- 25 6. Keramisches Material aus Siliziumaluminiumoxynitrid, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus Alpha-Phasen-Si-Al-O-N, Beta-Phasen-Si-Al-O-N und einer intergranularen Komponente, die vorwiegend aus einer Glasphase besteht, jedoch auch andere Phasen, wie YAG, YAM und Y-N-Alpha-Wollastonit enthält, besteht.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Produktes, **gekennzeichnet durch** folgende Stufen: Bildung eines Pulvergemisches bestehend im wesentlichen aus einer ersten Komponente bestehend aus Verbindungen enthaltend die Elemente Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Stickstoff in solchen Anteilen, daß das Verhältnis der Gesamtanzahl an Silizium und Aluminiumatomen zur Gesamtanzahl an Sauerstoff- und Stickstoffatomen im Bereich von 0,735 bis 0,77 liegt und daß die genannten Verbindungen mit der zweiten Komponente während des nachfolgenden Sinterverfahrens unter Bildung eines Doppelphasen-Keramikmaterials reagieren, wobei die erste Phase der allgemeinen Formel $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, worin z zwischen 0,38 und 1,5 liegt, und die zweite Phase der allgemeinen Formel $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{M}_x(\text{O}, \text{N})_{16}$ entspricht und bis zu 10 Gew.-% der zweiten Komponente in Form eines Oxids wenigstens eines der weiteren Elemente Yttrium, Scandium, Cer, Lanthan und den Metallen der Lanthanidreihe zugegen ist; und Sintern des Gemisches in einer nicht reaktiven Umgebung mit oder ohne Druckanwendung bei einer Temperatur zwischen 1600 und 2000°C während einer Zeitdauer, die mit Erhöhung der Temperatur abnimmt, von wenigstens 10 min bis wenigstens 5 h zwecks Bildung eines Keramikmaterials, welches wenigstens 90 Vol.-% des Doppelphasen-Keramikmaterials zusammen mit einer das wenigstens eine weitere Element enthaltenden zweiten Phase, welche während der Sinterung eine Glasphase ist, enthält.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nicht reaktive Umgebung erzeugt wird, indem man das Gemisch in einen Graphittopf einbringt und mit einem Gemisch von 50/50 Gew.-% Bornitrid- und Siliziumnitridpulver abdeckt und den Graphittopf und das Pulvergemisch mit Stickstoffgas umgibt.
- 45 9. Schneideinsatz, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einem keramischen Material aus Siliziumaluminiumoxynitrid, bestehend im wesentlichen aus einer Alpha- und Beta-Si-Al-O-N-Verbundphase und einer Glasphase, besteht.
- 50 10. Schneideinsatz nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alpha- und Beta-Phasen-Si-Al-O-N-Material in einem Anteil von wenigstens 90 Gew.-% des Einsatzes zugegen ist.

55

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

