



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101920.0

[51] Int.Cl⁶

C04B 35/58

[43] 公开日 1992年3月4日

[22] 申请日 91.2.21

[30] 优先权

[32] 90.8.24 [33] US [31] 07/572,823

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根

[72] 发明人 阿列克·桑达·J·皮茨卡

哈罗德·W·罗索

道格拉斯·B·施瓦兹

多纳得·R·比蒙

巴泊瑞·M·皮茨卡

威廉姆·J·杜本斯基

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 李 瑛

C04B 35/80

说明书页数: 51 附图页数:

[54] 发明名称 高断裂韧性自增强氮化硅陶瓷及其制
备该陶瓷的方法

[57] 摘要

热压一种氮化硅, 致密化助剂如氧化钠, 转化助剂如氧化铜和晶须生长促进化合物如氧化镱的粉末混合物以使该混合物致密化并且就地形成 β -氮化硅。生成的氮化硅陶瓷包括含 β -氮化硅晶须的结晶相; 含致密化助剂, 转化助剂, 晶须生长促进化合物, 和二氧化硅的玻璃相; 和不大于 10% 的其它相。

<19>

1. 一种制备断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 并且主要含有高平均纵横尺寸比 β -氮化硅晶须的氮化硅陶瓷体的方法, 该方法包括: 提供一种粉末混合物, 该混合物包括:

(b) 一种致密化助剂，该致密化助剂为镁的一种非氧化物衍生物，或者是铍、钙、锶、钡、镭、锂、钠、钾、铷、铯、硅、铅、钽、铀、镓、铟、铊、铪或钽的一种源，该致密化助剂的含量足以促进粉末致密化；

(d) 至少一种晶须生长促进化合物，其数量足以促进 β -氮化硅晶须的形成，该化合物为钙的一种非氧化物衍生物，或者是钠、钾、铷、铯、钽、钼、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铟、铊以及镧的一种衍生物或其混合物，或者是镓、铟、铊、铋和硼的一种氧化物；

控制温度和压力,使其足以致密化并且就地形成平均纵横尺寸比至少为2.5的 β -氮化硅晶须,从而制成断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{1/2}$ 的氮化硅陶瓷体。

2. 按照权利要求1的方法, 其中 β -氮化硅晶须的纵横尺寸比为2至16, 而且其含量至少为20% (体积) (通过扫描电子显微镜观测一氮化硅陶瓷体平片测得)。

2

(重量)的 β -氮化硅。

4. 按照权利要求1的方法, 其中致密化助剂的含量为粉末混合物总量的0.04~27.0%(重量)。

5. 按照权利要求4的方法, 其中致密化助剂为镨、钙或钠的氧化物。

6. 按照权利要求1的方法, 其中转化助剂的含量为粉末混合物总量的0.2—29.5%(重量)。

7. 按照权利要求1的方法, 其中致密化助剂和转化助剂的含量足以使致密化助剂与转化助剂的重量比在0.25到8范围。

8. 按照权利要求7的方法, 其中重量比为1:1至1.8:1。

9. 按照权利要求1的方法, 其中晶须生长促进化合物的含量为粉末混合物总量的0.01—5%(重量)。

10. 按照权利要求1的方法, 其中晶须生长促进化合物为钙的一种非氧化物衍生物。

11. 按照权利要求1的方法, 其中晶须生长促进化合物为选自镨、铈、铈、钆和硼之中的一种元素的一种氧化物。

12. 按照权利要求1的方法, 其中粉末混合物还包括二氧化硅, 其含量为粉末混合物总量的2.3—6%(重量)。

13. 按照权利要求1的方法, 其中粉末混合物中还包括氮化铝或氮化硼, 其含量为粉末混合物总量的0.01—5%(重量)。

14. 按照权利要求1的方法, 其中粉末混合物还包括Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制增强材料, 该增强材料为晶须或纤维形式的 β -氮化硅, 或者是晶须、纤维、颗粒或片状物形式的碳化硅、碳化钛、碳化硼, 二硼化钛, 氧化铝或氧化锆。

15. 按照权利要求14的方法, 其中氮化硅含量与预制的增强材料数量的总和为粉末混合物总重量的65~99.75%(重量)。

16. 按照权利要求1的方法, 其中粉末混合物还包括 Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制的、涂覆的增强材料包括氧化镁、氮化铝或莫来石并且它们具有一个碳化硅、碳化钛、碳化硼、二硼化钛、氧化铝或氧化锆的涂层, 该涂覆材料的形状为晶须, 纤维、颗粒和片状物。

17. 按照权利要求16的方法, 其中氮化硅与预制的涂覆增强材料的总和为粉末混合物总重的65~99.75%(重量)。

18. 按照权利要求1的方法, 其中的温度约为1750℃到1870℃。

19. 按照权利要求1的方法, 其中的压力为3000 psig (20.8 MPa) 到6000 psig (41.5 MPa)。

20. 按照权利要求1的方法, 其中氮化硅陶瓷的密度为理论密度的95%以上。

21. 一种断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ (按 Chevron 切口技术在23℃测得) 的氮化硅陶瓷体, 该陶瓷体包括:

(a) β -氮化硅晶相, 其中至少有20%(体积)(通过扫描电子显微镜观察一块氮化硅陶瓷体的平片测得)以晶须形式存在, 其该晶须的平均纵横尺寸比至少为2.5;

(b) 玻璃相, 其重量不超过总重量的35%(重量), 其中含有一种致密化助剂, 一种转化助剂、二氧化硅以及一种 β -氮化硅晶须生长促进化合物, 该化合物为钙的一种非氧化物衍生物, 钠、钾、

钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锶、锆、铌、钽或钨的一种衍生物，或者是镓、铟、铅、铋和硼的一种氧化物。

22. 权利要求21的陶瓷体，其中的致密化助剂为氧化铍、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化钪、氧化镓、氧化锌、氧化钽和氧化镭，而转化助剂为氧化钪、氧化钨、氧化钠和氧化铯，但是要求致密化助剂与转化助剂不同。

23. 权利要求22的陶瓷体，其中的玻璃相含有8—60%的致密化助剂，15—64%的转化助剂，0.1~25%的 β -氮化硅晶须生长促进化合物，7—77%（重量）的二氧化硅；其中转化助剂与致密化助剂的重量比为0.25—8；而且其中所含的其它相的数量不大于总重量的10%（重量）。

24. 权利要求23的陶瓷体，其中所说的其它相之一为顽辉石，它具有纤维状，层状和有序的结构。

25. 权利要求24的陶瓷体，其中顽辉石纤维的直径为500毫微米，长为0.7—1.0微米。

26. 权利要求24的陶瓷体，其中结晶相中的氮化硅晶须与玻璃相中的顽辉石纤维交杂在一起。

27. 权利要求21的陶瓷体，其中玻璃相还含有氮化铝或氮化硼，其含量为玻璃相总重的0.01—15.0%（重量）。

28. 权利要求21的陶瓷体，其中玻璃相还含有 Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制的增强材料，该材料选自晶须或纤维形式的 β -氮化硅，或者晶须、纤维、颗粒或片状物形式的碳化硅、碳化钛、碳化硼，二硼化钛，氧化铝或氧化锆。

29. 权利要求21的陶瓷体，其中玻璃相还含有 Palmqvist

韧性促进量的至少一种预制的、涂覆的增强材料，包括氧化镁，氮化铝或莫来石并且它们具有一个碳化硅、碳化钛、碳化硼，二硼化钛，氧化铝或氧化锆的涂层，该涂覆材料的物理形状选自晶须、纤维、颗粒或片状物。

30. 权利要求28的陶瓷体，其中增强材料的数量是增强材料直径与体积百分数（以玻璃相体积为基）的结合，（a）直径小于 $0.2\mu\text{m}$ 的材料不足10%（体积）；（b）直径在 $0.2\mu\text{m}$ 到 $0.5\mu\text{m}$ 的材料在15%（体积）以下；（c）直径在 $0.5\mu\text{m}$ 到 $1.5\mu\text{m}$ 的材料在25%（体积）以下；（d）直径在 $1.5\mu\text{m}$ 到 $2.5\mu\text{m}$ 的材料在30%（体积）以下；（e）直径在 $2.5\mu\text{m}$ 到 $5.0\mu\text{m}$ 的材料在35%（体积）以下；（f）直径在 $5.0\mu\text{m}$ 到 $15.0\mu\text{m}$ 的材料在45%（体积）以下；（g）直径在 $15.0\mu\text{m}$ 到 $25.0\mu\text{m}$ 的材料在50%（体积）以下；或（h）直径大于 $25.0\mu\text{m}$ 的材料在65%（体积）以下。

31. 权利要求21的陶瓷体，其中氮化硅晶须的体积百分数至少为35%（体积）

32. 权利要求21的陶瓷体，其中断裂韧性大于 $7\text{MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。

33. 权利要求21的陶瓷体，其中在 1000°C 按Chevron切口技术测得的断裂韧性为 $9\text{MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 至 $14\text{MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。

34. 权利要求21的陶瓷体，其中在 23°C 所测的Palmqvist 韧性为37至 52Kg/mm 。

35. 用权利要求21的陶瓷体制造的切削刀具

36. 用权利要求28的陶瓷体制造的切削刀具。

高断裂韧性自增强氮化硅陶瓷 及其制备该陶瓷的方法

本发明涉及一种氮化硅 (Si_3N_4) 陶瓷体及其一种制备该陶瓷体的工艺方法。

氮化硅陶瓷, 由于其极好的力学特性和物理特性而受到人们的青睐。这些特性包括良好的耐磨损性, 较低的热膨胀系数, 良好的抗热震性, 较高的抗蠕变性以及较高的电阻率。另外, 氮化硅陶瓷抗化学侵蚀, 尤其是抗氧化。由于氮化硅具有这些特性, 所以在许多易磨损和高温场合中得到应用, 例如切削刀具以及泵和发动机的零部件。

氮化硅陶瓷的损坏一般与脆性和裂缝有关。因此, 人们一直在努力制备一种具有高断裂韧性 (K_{IC}) 和强度的氮化硅陶瓷。断裂强度与断裂韧性成正比。并与裂缝尺寸的平方根成反比。因此, 人们期望断裂韧性高同时裂缝尺寸小。然而, 单体氮化硅的断裂韧性较低, 约为 $5 \text{ MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。

人们非常希望能得到一种具有高断裂韧性和高断裂强度的氮化硅陶瓷。而且, 人们还非常希望能发明一种制备那种硬质而且高强的氮化硅陶瓷的工艺方法, 该方法具有再现性, 成本低, 而且适合于工业化规模生产。

本发明的第一方面是一种自增强氮化硅陶瓷体的制备方法, 该陶瓷体主要含有高平均纵横尺寸比的 β -氮化硅晶须。该方法包括提供一种粉末混合物, 该混合物包括:

(a) 氮化硅, 其数量足以形成陶瓷体;

(b) 一种致密化助剂, 所述的致密化助剂为一种镁的非氧化物衍生物, 或者是一种铍、钙、锶、钡、镭、铯、钠、钾、铷、铯、硅、

铪、钽、铟、镓、铕、铥或钆源，该致密化助剂的含量足以促进粉末致密化；

(c) 一种转化助剂, 所述的转化助剂为一种铈的非氧化物衍生物, 或者是一种钪、钪、镧、铈、钠、钾、铷、铯或钫源, 该转化助剂的含量足以促使氮化硅原料基本上完全转化成 β -氮化硅;

(a) 至少一种晶须生长促进化合物，其数量足以促进 β -氮化硅晶须的形成。所述的化合物为一种钙的非氧化物衍生物，或者是一种钠、钾、铷、铯、钽、钼、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、锆、铈、钡以及镧的衍生物或它们的混合物，或者是一种镓、铟、铊、铋和硼的氧化物；(b)、(c)和(d)分别取自三种不同的元素；

控制温度和压力，使其足以达到致密化并且就地形成高平均纵横尺寸比 β -氮化硅晶须。按这种方法制成了断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 的自增强氮化硅陶瓷体（该数据用下文所述的Chevron切口技术测得）。就本发明的目的而言，“高”平均纵横尺寸比是指平均纵横尺寸比至少为2.5。该粉末混合物任选地含有氮化铝或氮化硼，其含量为0.01~5%（重量）（基于粉末混合物的总重量）。可以采用任何方式施加压力和温度，只要能够达到致密化，并且就地形成晶须。通过热压或热等静压，其中优选热压，有利于达到所需压力和温度。

相关方面, 该粉末混合物还包括 Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制增强材料。该材料为碳化硅、碳化钛、碳化硼、二硼化钛、氧化铝或氧化锆。该材料的形状为晶须、纤维、颗粒以及片状物。

第二方面，本发明涉及一种断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{1/2}$ 的氮化硅陶瓷体（该数据由下文所述的 Chevron 切口技术测得），该

陶瓷体包括：

(a) β -氮化硅结晶相，其中至少有 20 % (体积) (通过扫描电镜观察一块氮化硅陶瓷体的平片测得) 以晶须形式存在，其平均纵横尺寸比至少为 2.5；

(b) 玻璃相，其含量不超过总重量的 35 % (重量)，其中含有一种致密化助剂，如镁的非氧化物衍生物，一种转化助剂如铈的非氧化物衍生物，二氧化硅和一种 β -氮化硅晶须生长促进化合物，该化合物为钙的一种非氧化物衍生物，钠、钾、铊、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镱、锆、铌、钽或钨的一种衍生物，或者镓、铟、铪、钽和硼的一种氧化物。该玻璃相任意地含有如占玻璃相重量的 15.0 % 以下的氮化铝或氮化硼。致密化助剂和转化助剂与上文第一方面所详细描述的内容相同。正如第一方面所述，致密化助剂、转化助剂和晶须生长促进化合物各自基于或取自不同的元素。

相关方面，该玻璃相还包括 Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制增强材料。该材料为 β -氮化硅纤维或 β -氮化硅晶须，或者至少有一种形式选自晶须、纤维、颗粒和片状物的碳化硅、碳化钛、碳化硼、二硼化钛、氧化铝或氧化锆。

第三方面，本发明涉及一种切削刀具，该切削刀具包括上文所述的氮化硅陶瓷体。

出人意料的是，本发明的氮化硅陶瓷体的断裂韧性比现有技术中的单体或晶须增强氮化硅陶瓷有显著的提高。此外，如果将本发明的氮化硅陶瓷的断裂韧性相对于密度来说进行归一化，那么归一化后的断裂韧性和断裂强度均在所有陶瓷材料已知值的最高之列。本发明的优越性在于，本发明的氮化硅陶瓷为自增强的。本发明更大的优越性

在于，本发明的这种新型、自增强氮化硅陶瓷体的制备方法是可重复的，适合于工业化规模生产，并且比使用碳化硅晶须增强的工艺方法更为便宜。

用于制备本发明陶瓷体的氮化硅原材料可以是任何氮化硅粉末，包括结晶形式的 α —氮化硅和 β —氮化硅，或者非结晶的非晶质氮化硅，或者它们的混合物。优选的氮化硅粉末主要为 α —结晶形或非晶质形，或者它们的混合物。更优选的氮化硅原料主要为 α —结晶形。如果优选的起始粉末具有较高的 α/β 重量比也是有益的。优选的起始粉末含有不高于约20%（重量）的 β —氮化硅；更优选的不高于约10%（重量）的 β —氮化硅、最优选不高于约6%（重量）的 β —氮化硅。

一般来说，起始氮化硅粉末的纯度越高，最终陶瓷体的特性就越好。然而，由于来源问题，氮化硅粉末可能含有非金属杂质。有一些杂质可以允许在该粉末中存在，不过最好使其含量尽可能越小越好。例如，氧在一定程度上以二氧化硅 SiO_2 的形式存在，通常发现该二氧化硅作为氮化硅颗粒表面的包覆层。二氧化硅含量的多少取决于起始氮化硅粉末的纯度及其该粉末的制备方法。可以通过淋洗降低二氧化硅含量或者通过加入游离二氧化硅提高其含量以便达到所需的二氧化硅总量。除了氧以外，元素硅通常以低于0.5%（重量）的含量存在。元素硅在这种范围之内是无害的，可以允许其存在。其它非金属，如碳（该碳有可能在热压或烧结过程中形成碳化硅），少量存在是可以允许的。

提供给本发明的热压陶瓷体的氮化硅起始粉末可以是任意尺寸大小或比表面积的。例如，平均直径为15—50 μm 的大颗粒，可以

形成坚硬的结块（该结块不易破碎）。含有这种结块的粉末会使陶瓷性能不佳。另一方面，平均直径小于 $0.2\mu\text{m}$ 的非常细的粉末又难以均匀地获得或进行工艺处理。所以，优选的颗粒的平均直径为 $0.2\mu\text{m}$ — $10.0\mu\text{m}$ ，更优选 $0.5\mu\text{m}$ — $3.0\mu\text{m}$ 。优选的氮化硅颗粒的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ — $15\text{m}^2/\text{g}$ ，其测试按照 Brunauer—Emmett—Teller (BET) 比表面积测试法进行，C. N. Satterfield 在 *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw—Hill Book Company, 1980, pp. 102—105 对该方法进行了描述，更优选的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ — $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

氮化硅的适宜含量为粉末混合物总重量的 $65\sim99.75\%$ 。理想的含量范围为粉末混合物总重量的 $80\sim97\%$ 。当有增强材料存在时，氮化硅含量下降，这样使得氮化硅和增强材料的总量落入上述范围。

在没有致密化助剂存在条件下难以使氮化硅原料粉末致密化，达到较高密度。因此，在工艺过程中为了促进氮化硅的致密化，按下文所述方式将至少一种致密化助剂与氮化硅起始粉末混合。该致密化助剂形成液相， α -氮化硅溶解在该液相中，液相在一定温度或在一定温度范围之内形成，该范围随致密化助剂而变化。在液相中， α -氮化硅的质量迁移速率通常相当迅速；因此，氮化硅密度增加直到达到临界质量并且发生沉淀。

US 4, 883, 776 指出用氧化镁作致密化助剂。共同未决申请，序列号 07/398, 801, 1989 年 8 月 25 日申请，将该致密化助剂范围扩大到包括镁的非氧化物衍生物。镁的非氧化

物衍生物包括硼化镁，氮化镁以及二硅化镁 (magnesium disilicide)。后一个申请还表明，铍、钙、锶、钡、镭、锂、钠、钾、铷、铯和钫源也能够促进氮化硅的致密化。该源以氧化物形式为宜，但是用非氧化物衍生物如硼化物或氮化物也能够获得较好的结果。

任何量的一种致密化助剂（正如此文所述，该助剂促进致密化并生产本发明的硬质氮化硅陶瓷体）都是可以接受的。该致密化助剂最好是一种镁的非氧化物衍生物，氧化铍、氧化钙、氧化锶、氧化钡或氧化镭。较理想的致密化助剂为氧化钙或氧化锶，其含量为粉末混合物总量的 0.04~27.0%（重量）。致密化助剂较理想的含量为 0.5~9.8%（重量）；优选的为 0.9~4.7%（重量）。

除了致密化助剂之外，该粉末混合物必须含有转化助剂。该转化助剂形成玻璃相，一般来说穿过该玻璃相的质量迁移比在致密化助剂中的迁移要慢的多。因此，在加热时， α -氮化硅溶解在转化助剂中，但是不易于被致密化。尽管如此，转化助剂的优越性在于促进了 α -氮化硅迅速，基本上完全转化成 β -氮化硅。这种转化是最理想的，因为细长，单晶晶须或晶粒形式的 β -氮化硅与本发明的氮化硅陶瓷体的高断裂韧性和高断裂强度是紧密相关的。下文中所有关于氮化硅晶须，单晶晶须和单晶氮化硅晶须指的是同一内容，并且在本文中可能经常出现。可以在粉末原料中添加任意量的转化助剂，只要所加的量足以使氮化硅原料基本上完全转化成 β -氮化硅，并且足以产生本发明的硬质氮化硅陶瓷体。优选的转化助剂用量为粉末混合物总量的 0.2—29.5%（重量）。更优选的转化助剂用量为 1.0—10.0%（重量）。最优选的转化助剂用量为 1.7—8.5%

(重量)。

合适的转化助剂为钇的非氧化物衍生物，或者是选自钪、铈、镧、铷、铯和铕中的一种元素的源或衍生物。钇的非氧化物衍生物包括碳化钇。较好的转化助剂为氧化钪、氧化镧、氧化铈或氧化钠。其中转化助剂优选氧化铈和氧化钠。

人们惊奇地发现在粉末混合物中含有晶须生长促进化合物的情况下，转化助剂与致密化助剂的重量比对最终陶瓷的断裂韧性有影响。转化助剂与致密化助剂的任何重量比都是可接受的，都能使断裂韧性高于非增强单体氮化硅断裂韧性值 $5 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。适宜的重量比为 $0.25 \sim 8$ ，其重量比在 $0.5 \sim 5$ 范围内较好， $1 \sim 3$ 较为理想，优选 $1 \sim 1.8$ 。在不含晶须生长促进化合物时，转化助剂与致密助剂的重量比对断裂韧性没有明显影响。

粉末混合物中所要求的第三种组份为晶须生长促进化合物。该化合物有助于陶瓷体获得极好的断裂韧性和较高的强度。目前，还不清楚晶须生长促进化合物究竟怎样使本发明的氮化硅陶瓷体获得极好的物理特性。有可能是该晶须生长促进化合物改善了玻璃相的粘度，从而有利于细长晶须或 β -氮化硅晶粒的核化；其中后者主要起改进断裂韧性作用。前文中所述的理论应作此理解，即该理论不是对本发明范围的限制或约束。在粉末原料中任意量的该化合物都是可接受的，只要其数量足以促进 β -氮化硅晶须的形成（如下文所述），并且足以产生本发明的硬质氮化硅陶瓷体。该化合物的优选用量为粉末混合物总量的 $0.01 \sim 5\%$ （重量），更优选的该晶须生长促进化合物用量为 $0.1 \sim 1.0\%$ （重量），最优选的范围为 $0.2 \sim 0.5\%$ （重量）。

在 US 4, 883, 776 中, 在通过热压将氮化硅粉末组合物制成最终陶瓷体时, 发现钙的存在, 尤其是氧化钙, 具有一些优点。据该文献发现在氮化硅粉末中添加 5.3% (重量) 以下的氧化钙比较理想。据信, 商购的氮化硅粉末仅含有 100 P P m 或更低的氧化钙。

在申请系列的一个较早的申请中包括了三种发现, 该申请系列号为 07/297, 627, 申请日 1989 年 1 月 13 日, 现已放弃。第一, 镁的非氧化物衍生物作为致密化助剂。第二, 当把钇的非氧化物衍生物作为转化助剂时其效果令人满意。第三, 除钙以外元素周期表中的元素也能促进 β -氮化硅晶须的生长并且使热压氮化硅陶瓷体的断裂韧性大于 $6 \text{ MPa}(\text{m})^{\frac{1}{2}}$ (按照 Chevron 切口技术测得), 断裂强度超过 $120 \text{ Ksi} (825 \text{ MPa})$ 。当元素选自以下组时所得到的结果令人满意, 所说的组包括钠、钾、铷、铯、钡、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、铟、铊、铋及其它们的混合物。元素选自以下组较为有利, 所说的组包括钡、钠、钾、铯、铷、铟、铊、铋、镉、铟、铊、铋及其它们的混合物。当元素为铯、铷、铟或者是这些元素的两种或多种的混合物时, 其效果较为理想。前面所述的元素或它们的混合物适于以衍生物形式加入, 如氧化物, 硼化物、碳化物, 碳氮化物, 氮化物或氧氮化物, 而不是以它们的元素形式加入。

共同未决申请, 序列号 07/398, 801, 申请日为 1989 年 8 月 25 日, 发现用其它替代物可以代替氧化钙既不会影响断裂韧性也不会降低断裂强度。用选自镓、铟、铊、铋和硼的元素的氧化物可以获得特别合适的结果。

可以确信用下述元素的衍生物可以得到令人满意的结果, 这些元

粉末，一般各种杂质的含量均低于 20 ppm。这种杂质含量水平是可以允许的。如果杂质含量较大，如达到 0.5%（重量），那么就不适于使用，因为这些杂质可能引起最终陶瓷的组成和特性改变。最好选用粒度较小的粉末，因为颗粒小对分散有利。优选的氧化物颗粒的平均粒度为直径不大于 $15\ \mu\text{m}$ 。

在给定的粉末混合物中，某些元素，如钠和钾，可以被用作为一种致密化助剂，一种转化助剂或一种晶须生长促进化合物。然而，没有一种单独的元素能够起到两种或多种作用，如同时作为致密化助剂和转化助剂。

目前已经发现，向粉末混合物中添加一种 Palmqvist 韧性促进量的至少一种预制增强材料，可以改善产物氮化硅陶瓷体的特性。被改善的特性包括室温韧性，以及高温强度和刚度。该材料选自 β -氮化硅纤维或晶须，或者是至少为下列形式即晶须、纤维、颗粒和片状物之一的碳化硅、碳化钛、碳化硼、二硼化钛、氧化铝或氧化锆。

增强材料与玻璃相及其玻璃相的组份必须是化学相容的。化学相容的材料选自碳化硼、碳化硅、碳化钛、氧化铝、氧化锆和二硼化钛。通常与玻璃相及其玻璃相的组份不能化学相容的材料，通过用上面提到的化学相容元素对其进行涂覆可以使其变成化学相容的。通常的非化学相容材料包括氮化铝、氧化镁和莫来石。碳化钛为这些材料提供了一个令人满意的涂层。

增强材料的含量必需足以促进产物氮化硅陶瓷体的 Palmqvist 韧性，同时实质上不会阻止或限制细长的氮化硅晶粒的形成。当含有增强材料时，该增强材料在玻璃相内占据一定空间，而细长的氮化硅将在没有增强材料的玻璃相内生长。增强材料的含量随增强材料片，

颗粒、纤维或晶须的尺寸大小以及增强材料所占体积而变化。作为通常的连续增强材料，多晶纤维可以得到较好的结果。而单晶晶须使用通常的非连续增强材料也能获得较好结果。

按照一般原则，给定体积百分比的大颗粒，纤维等，对形成细长氮化硅颗粒的影响要小于相同体积百分比的较小颗粒等。因此，下列任何增强材料直径和体积百分比的组合都可以获得令人满意的结果。这些组合为（以玻璃相体积为基）：（a）直径小于 $0.2\mu\text{m}$ ，体积百分比小于10%（体积）；（b）直径 $0.2\mu\text{m}$ 到 $0.5\mu\text{m}$ ，体积百分比小于15%（体积）；（c）直径 $0.5\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ ，体积百分比小于25%（体积）；（d）直径 $1.5\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$ ，体积百分比小于30%（体积）；（e）直径 $2.5\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ ，体积百分比小于35%（体积）；（f）直径 $5.0\mu\text{m}$ 至 $15.0\mu\text{m}$ ，体积百分比小于45%（体积）；（g）直径 $15.0\mu\text{m}$ 至 $25.0\mu\text{m}$ ，体积百分比小于50%（体积）；（h）直径大于 $25.0\mu\text{m}$ ，体积百分比小于65%（体积）。不管增强材料的直径如何，增强材料的用量最好大于5%（体积）。增强材料的密度不同，因此，没有统一的百分比。根据具体的增强材料的密度很容易将上述体积百分比转化成相应的重量百分比。

在本发明的工艺方法中，按上文所述要求将氮化硅原料粉末与一种致密化助剂，一种转化助剂，一种晶须生长促进化合物和任选的一种增强材料混合，得到一种粉末混合物，该粉末混合物被用来制备本发明的硬质氮化硅陶瓷体。在粉末混合物中需要含有增强材料时，最好是在将粉末混合物充分混合之后将增强材料加入到粉末混合物的其它组份中，从而使增强材料如片等的破损或破碎达到最小。在上文中

已对合适的致密化助剂，转化助剂和晶须生长促进化合物都作了说明。一般情况下，镁衍生物致密化助剂，钇衍生物致密化助剂、转化助剂和晶须生长促进化合物的总量不超过粉末混合物总重量的35%（重量）。当使用增强材料时，35%（重量）的限制也一样适用。然而，该总量将取决于由粉末混合物制成的烧结陶瓷的最终用途。对某些用途而言，该总量超过35%（重量）才能获得较好结果。但是，对于在中温和/或要求具有最高断裂韧性的用途来说，该总量优选5~35%（重量）。“中温”是指900℃到1200℃。陶瓷切削刀具就是在中温并对断裂韧性有很高要求下使用的一个实例。对于要求高温和/或断裂韧性适当高的应用来说，该总量的优选范围为0.25~5%（重量）。“高温”是指1200℃到1400℃。陶瓷发动机部件就是在高温并要求断裂韧性适当高的应用的一个实例。

含有氮化硅、致密化助剂、转化助剂和晶须生长促进化合物的粉末混合物的制备可以按照任意一种合适的方法完成。球磨粉末状的组份就是一种较好的制备方法。

优选的粉末混合物制备方法包括采用具有氧化锆球的磨机制备氮化硅和致密化助剂、转化助剂以及晶须生长促进化合物的粉状组合物在一种载体介质中的细粉碎的悬浮液，最好在过滤或用其它方法除去过量的载体介质之后，干燥悬浮液混合物和磨球，从而分离出磨球获得粉末混合物。

制备氮化硅和致密化助剂，转化助剂以及晶须生长促进化合物的组合物在一种载体介质中的细粉碎悬浮液，对组份的加入顺序没有特定的要求。例如可以将粉末状的组合物或其粉末状组份加入到载体介质中的氮化硅胶体悬浮液中，或者将其反过来加入。或者是在进行球磨之

前，将粉末混合物的所有组份同时加到载体介质中。尤其当选用有机载体介质如甲苯或醇时，后一方法为优选法。

载体介质可以是任何的在室温和大气压力下为液体的无机或有机化合物。适用的载体介质的例子包括水；醇如甲醇、乙醇和异丙醇；酮如丙酮和甲基乙基酮；脂族烃如戊烷和己烷；以及芳香族烃如苯和甲苯。理想的载体介质为有机液体，优选甲苯或醇如甲醇。载体介质的作用是提供适于对固体粉末进行混合的粘度。实现该目的任意数量的载体介质都是可以的和可接受的。优选的载体介质用量为，使固含量达到20—50%（体积）。更优选的载体介质用量为，使固含量达到35—45%（体积）。如果固含量低于上述优选的范围的下限，固体悬浮液的粘度可能太低并使解聚团混合物不起作用。如果固含量高于优选范围的上限，粘度可能太高，并且使解聚团混合变得困难。

可以采用任何一种方法，将粉末状的组合物的组份加到载体介质中使该组成成为细分散的悬浮液。典型的方法是在室温（23℃）空气条件下，在一大型容器中通过强力搅拌进行。任何常用的搅拌装置都是适用的，如球磨机或研磨搅拌机。在附加方法中，可以使用超声振动器来击碎较小的团块。研磨搅拌机（attrition mixer）是优选的。

为了有助于粉末混合物组分的分散，可以向悬浮液中任意添加一种或多种表面活性剂或分散剂。这些表面活性剂或分散剂的选择范围很宽，因为这些选择在本领域中是众所周知的。

如果载体介质是甲苯，可以采用一种偶合剂帮助制备一种悬浮液，该偶合剂如：一种铝酸盐偶合剂（由Kenrich Petrochemicals

商购，商品号 K E N—R E A C T K A 3 2 2)。当使用醇如甲醇时，可采用一种分散剂如聚乙烯亚胺，以便于混合，而且还可采用一种絮凝剂如油酸以便于回收粉末混合物。

只要能够改善粉末混合物各组分的分散，任意数量的表面活性剂或分散剂都是可接受的。一般来说，表面活性剂的含量为粉末混合物重量的 0.01—1.0% (重量)。

现在很容易用这种细磨碎的悬浮液制造陶瓷生坯。例如，通过本领域的公知技术可以将悬浮液注浆成型，用于最终烧结。另一种方法是将该悬浮液干燥成粉末并进行磨制，以便用于热压工艺。采用标准干燥装置完成干燥，如喷干或者在氮气清洗条件下烘干。最好是，在除去过量的载体介质之后，在氮气清洗条件下，以烘干方式完成粉末混合物和磨球的干燥。在干燥工艺中，除去加入的游离载体介质。干燥温度取决于所使用的载体介质的沸点。一般来说，干燥过程是在大气压下和刚好低于载体介质沸点的温度的条件下进行。优选的载体介质为甲苯或醇，而干燥温度为 50℃。干燥后，将生成的粉末从磨球中分离出来并过筛，从而获得最大团块直径为 100 μm 的一种粉末。筛网尺寸通常小于 60 目 (250 μm)；更优选的小于 80 目 (180 μm)。通过筛选制得的粉末为一种用于本发明热压工艺的粉末混合物。

当粉末混合物中含有增强材料时，根据增强材料的形式不同，上述方法有所变动。如果增强材料不是长的或连续的纤维形式的材料，可将该增强材料加入到细分散的各组份悬浮液中，并用适当长的时间混合或磨制。磨制时间的长短主要取决于增强材料结块程度与其脆度或脆性之间的平衡。换句话说，磨制时间应足够长，即使不是将全部

结块破碎，也应将其大部分破碎掉。还要求该磨制时间足够短，以便足以保持增强材料的完整性，从而使增强达到所要求的水平。附加的磨制时间也将取决于增强材料。一般完成增强材料分散所需的时间为10—45分钟。时间选在10—20分钟较为有利。如果增强材料为纤维状的，如连续的纤维，那么就不再需要任何附加的磨制时间。将该纤维在细分散的悬浮液中适当地浸渍，于是在其外表面上沉积了一层悬浮液。然后将纤维从悬浮液中取出，并在进行进一步处理前先将其干燥。如果需要的话，可以按此方式浸渍多层涂层。干燥后的涂覆纤维，无论是单丝纤维或纤维毡或织物，都最好在一热压模中用粉末混合物将其包裹，然后按本文所述进行热压。也可以采用其它的已知纤维处理方法。

热压法为处理该粉末混合物的优选方法，该方法包括在加压条件下加热该粉末，得到致密的陶瓷体。任何标准热压设备都适用于该方法，例如配有加热装置和水压机的石墨模。当采用一种在热压温度下基本上不与粉末混合物的组分反应并且其平均线性热膨胀系数高于氮化硅的材料制造热压模时，得到的结果较好。使用这种模材料有助于使制品接近最终形状，而不需要再进行致密化后的机械处理。理想的模材料为碳化钛。根据R. Morrell 的技术和工程陶瓷特性手册 (Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics)，第82—83页(1985)，氮化硅和碳化钛的平均线性膨胀系数分别为 $3.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。热压是在惰性气氛如氮气条件下进行的，以避免氮化硅在高温下氧化和分解。压制方向为单向并垂直于模板的平面。

任何处理温度和压力都是可以的，只要它们能够使我们得到下文所述的本发明的新型氮化硅陶瓷。然而，一般来说，必须小心地控制温度，因为人们发现细长的 β -氮化硅晶须只在很窄的温度范围内形成。在压制过程中优选的温度应保持在 1750°C 到 1870°C ，更优选的温度应保持在 1800°C 到 1850°C ，最优选的温度应保持在 1820°C 到 1840°C 。如果温度低于优选温度的下限，可能会延缓细长的 β -氮化硅晶须的形成。如果高于优选温度的上限，氮化硅可能会分解，并且为完成致密化可能需要专门加压设备。在不含增强材料时，采用高压技术如热等静压技术，可以允许温度提高如接近 2000°C 或者甚至达 2100°C 。应该注意到精确测量高温（如上面所引用的那些温度）在技术上存在着困难。因此根据所采用的测量温度的方法不同，在优选温度范围内可能会有一些差异。本发明的优选温度是用由Omega公司制造并校准的钨-铼热电偶测定的。

虽然在热压中压力较为重要，但是它并不象温度参数那么关键。一般来说，压力大小应足以使生坯陶瓷体致密化。优选的压力为 3000 Psig (20.8 MPa)到 6000 Psig (41.5 MPa)；更优选的压力为 4000 Psig (27.7 MPa)到 5500 Psig (38.0 MPa)；最优选的压力为 4500 Psig (31.1 MPa)到 5200 Psig (36.0 MPa)。如果低于优选压力的下限，不足以使粉末致密化。如果高于优选压力的上限，粉末会在较短时间内和较低温度下致密化。虽然从表面上看处理条件似乎不那么严格了，但是实际上在温度较低和加压时间较短的条件下，细长的 β -氮化硅晶体的形成可能会受到抑制。

在压力条件下，加热粉末混合物的时间应足以使该粉末基本上完

全致密化。通常，压头的移动就是致密化程度的一种很好的指示。只要压头还继续移动，就没有完全致密化。当压头停止移动至少15分钟时，致密化基本上完成，其密度为理论密度的99%或更高。因此，热压所需时间为压头移动过程的时间加上附加的15~30分钟。优选的时间为15分钟至2小时，更优选的时间为30至90分钟；最优选的时间为45至75分钟。

上文所述的热压致密化方法，能形成用作切削刀具的氮化硅陶瓷制品。通过热压可以制成多种形状，其中较普通的一种形状是平板。这些平板的尺寸大小为长2英寸×宽1.5英寸×厚0.45英寸到16英寸(40.6 cm)×宽16英寸(40.6 cm)×厚1.0英寸(2.5 cm)。也可以制造出更大或更小尺寸的平板，这将由热压盘的尺寸来决定。对这些平板进行切片和研磨制成各种切削刀具形状，从而制成切削刀具。

按照本发明热压工艺制造的氮化硅陶瓷体是一种没有明显气孔率的致密材料。优选的致密化程度为大于理论密度的95%；更优选的大于理论密度的97%；最优选大于理论密度的99%。而且X—射线衍射分析表明，该氮化硅是以 β —结晶形式存在，这表明在工艺过程中 α 相基本上完全转化成 β 相。非常令人惊奇的是，扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)的测定结果都表明，该 β —氮化硅主要以单晶、“针状”晶须或细长颗粒的形式存在。该六方 β —氮化硅晶粒的尺寸通常为长 $1\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ ，平均直径 $0.2\mu\text{m}$ ~ $1.5\mu\text{m}$ ，优选的长 $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ ，平均直径 $0.3\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ 。

与等轴颗粒不同，由于该晶须的取向无序，因此很难准确测定以

晶须形式存在的氮化硅的百分数。通过用扫描电镜 (SEM) 观测一氮化硅陶瓷平片进行测定, 并测量纵横尺寸比在 2 至 16 之间的晶须所占的体积百分数。观测还发现晶须在整个陶瓷体内均匀分布并且取向无序, 而且在所有平片中晶须所占体积基本相同。一般来说, 根据平片所测纵横尺寸比在 2 至 16 的氮化硅晶须的百分比至少为 20% (体积), 最好是根据平片所测的纵横尺寸比在 2 至 16 的氮化硅晶须的百分比至少为 35% (体积)。出人预料的是, 发现该晶须具有较高的平均纵横尺寸比。一般来说, 该氮化硅晶须的平均纵横尺寸比至少为 2.5; 优选至少 5.5。应该注意到因为该纵横尺寸比是在平片中测定的, 所以该平均纵横尺寸比为下限。例如, 一个垂直于平片的晶须的纵横尺寸比表面上可能小于 2, 但是实际上其真正的纵横尺寸比可能要比 2 大很多。

除 β -氮化硅相外, 本发明陶瓷体还包括一个玻璃第二相, 该相含量不大于总重量的 35% (重量)。该玻璃第二相的总体 (bulk) 化学组成主要包括 8~60% (重量) 的致密化助剂, 15~64% (重量) 的转化助剂, 7~77% (重量) 的二氧化硅, 0.1~25% (重量) 的至少一种晶须生长促进化合物, 上述百分比由中子活化分析测得并且其中转化助剂与致密化助剂的重量比为 0.25~8。

可能还含有少量的其他相, 但其总量不会超过 10% (重量)。这些相之一为顽辉石, 它具有纤维状, 层状以及有序的结构。该相的典型颗粒尺寸为宽 500 (nm), 长 0.7~1.0 μ m。该相分布在整個玻璃相中, 并且与 Si₃N₄ 晶须连接和桥接。换句话说, 利用这些位于大量的 Si₃N₄ 晶须或颗粒之间的细针状或纤维顽辉

石可以产生极好的微观结构。

采用标准试验方法很容易地测定自增强氮化硅陶瓷体的机械特性。具体地说按照下文所述的 Chevron 切口法和 Palmqvist 法测定断裂韧性 (K_{IC})。按照军用标准 (Military Standard) 1942 D 试验测定断裂强度 (挠曲强度) 用 Vickers 压痕试验测定硬度。

断裂强度 (挠曲强度) 为在静态负荷条件下, 材料的抗断裂能力。断裂强度被定义为材料断裂前所承受的最大单位应力。在垂直于加压方向的一个平片上, 将氮化硅陶瓷切成长方形长条 ($45\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$), 制成试条。用一个 500 磨料粒度的砂轮, 沿着平行于压片方向对试条表面进行研磨 (军用标准 1974)。在室温下, 采用跨距为 20 mm , 滑块速度 0.5 mm/min 的四点抗弯测试法测定断裂强度。一般室温断裂强度至少为 650 MPa 。优选的室温断裂强度为 825 MPa 至 1250 MPa , 更优选的范围为 1000 MPa 至 1150 MPa 。用跨距为 20 mm , 滑块速度为 0.5 mm/min 的 3 点抗弯测试法测量高温强度。在 1000°C , 断裂强度一般至少为 550 MPa 。在 1300°C , 断裂强度一般至少为 300 MPa 。

韧性为在动态负荷下材料抗断裂的能力。更具体地说, 断裂韧性被定义为在未断裂情况下单位体积材料所吸收的最大能量。在本发明中, 采用两种方法测量断裂韧性。第一种方法为 Chevron 切口测试法。试条制备如上文所述, 另外还要刻上一个 Chevron 切口。然后用该试条做 3 点抗弯试验, 其跨距为 40 mm , 滑块速度为 0.5 mm/min 。用 Chevron 切口法在室温 (23°C) 下测

得的本发明氮化硅陶瓷体的断裂韧性通常大于 $6 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ ；优选的室温断裂韧性为大于 $7 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ ；更优选的大于 $8 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ ；最优选的室温断裂韧性范围是 $9 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 至 $14 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。在 1000°C 优选的断裂韧性大于 $6 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ ，更优选的 1000°C 断裂韧性为 $7 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 到 $12 \text{ MPa} (\text{m})^{\frac{1}{2}}$ 。

在评估切削刀具材料时，测定 Palmqvist 韧性和维克斯 (Vickers) 硬度是很有用的。这两个测试可以在一块试样上同时进行，因此这些试验非常容易做。

维克斯硬度试验测定的是陶瓷材料抗压痕的能力。将一块大约长 1 cm ，宽 1 cm ，高 1 cm 的试样放在一平板表面上，并且用一个标准维克斯金刚石压头以 0.02 英寸/分钟的滑块速度进行压痕。根据所施加的负载（本试验为 14 公斤）和压痕截面面积计算维克斯硬度值。在进行试验之前，用一种特殊方法对试样进行抛光。首先，清洁试样并且用 220 磨料粒度砂轮将粗点打平。然后用 45 微米 的金刚石砂轮开始抛光。接着，按下列顺序以 30 psi 和 200 rpm 对试样进行一系列抛光，即：用 30 微米金刚石膏， 5 分钟间隔抛光三次；用 15 微米金刚石膏， 5 分钟间隔抛光三次；用 6 微米金刚石膏， 5 分钟间隔抛光三次；用 1 微米金刚石膏， 5 分钟间隔抛光二次；用 0.25 微米金刚石膏， 5 分钟间隔抛光一次。在每个间隔之间，用水冲洗并用声波处理 2 分钟，将试样彻底清洗干净。在室温下，本发明的氮化硅陶瓷的维克斯硬度值至少为 1325 Kg/mm^2 。优选的室温维克斯硬度值为 1340 Kg/mm^2 至 1600 Kg/mm^2 ，更优选的范围为 1450 Kg/mm^2 至 1600 Kg/mm^2 。

Palmqvist 韧性试验是维克斯试验的一种推广。(参见 S. Palmqvist in *Jernkontorets Annalen*, 141 (1957), 300, 对 Palmqvist 韧性试验的描述)。按照维克斯试验制备试样并进行压痕, 但要将 14 Kg 负荷再保持 15 秒钟。试样断裂。用 Nikon UM2 显微镜放大 1000 倍观测压痕对角线和裂纹长度。Palmqvist 韧性 (W) 与所施加的负荷 (P) 成正比, 与断裂长度 (L) 成反比。优选的本发明氮化硅陶瓷体的室温 Palmqvist 韧性至少为 37 Kg/mm。优选的本发明氮化硅陶瓷体的室温 Palmqvist 韧性为 37 Kg/mm 至 52 Kg/mm; 更优选的为 45 Kg/mm 至 52 Kg/mm。

下列实施例的作用是说明本发明的新型自增强氮化硅组合物, 该新型氮化硅陶瓷的制备方法以及该组合物作为一种切削刀具的应用。不能将这些实施例看成是对本发明保护范围的限定。如果没有其它注释, 所有百分比均为重量百分比。

实施例 1

原料: 采用了氮化硅 (KemaNord P95-H), 其中含 1.81% 氧, 0.6% 碳, 以及下列主要金属杂质: 641 ppm 铁, 315 ppm Al 和 25 ppm Ti。氮化硅以 α -和 β -晶形存在, 并且 α/β 重量比为 95/5。氮化硅粉末的 BET 比表面积为 10.15 m²/g, 颗粒的平均直径为 1 μ m。采用了氧化镁 (J. T. Baker), 其中含有含量均低于 5 ppm 的硼、锌和铁。有 80% 以上的氧化镁颗粒直径为 0.2 μ m~0.7 μ m。采用了氧化钇 (Molycorp), 其中含有含量均低于 10 ppm 的钠和铁。Y₂O₃ 颗粒的直径为 2 μ m~5 μ m。采用了氧化钙 (Aldrich

Chemical Co.), 其中含有均低于 0.002 % 的铅和铁。

CaO 颗粒的平均直径为 $3\ \mu\text{m}$ 。

将上述氧化镁 (4.7 克) 和氧化钙粉末 (0.2 克) 悬浮在 80 ml 水中, 并在室温, 空气条件下用机械搅拌器搅拌, 从而形成这两种氧化物的一种悬浮液。加入水溶性硅酸钠 (7 滴), 将悬浮液的 PH 值调至 11.35。在调整 PH 后, 对悬浮液超声 30 秒钟以破碎细小团块。在超声处理后, PH 有所下降。因此, 加入 5 滴 5 M 氢氧化钠将 PH 重新调至 11.5。将悬浮液混合 30 分钟。将上面所述的氧化铈粉末 (8.5 g) 加到悬浮液中, 并对悬浮液进行 30 秒钟超声处理, 然后用机械搅拌器混合 30 分钟。将上面所述的氮化硅粉末加入悬浮液中, 并在一研磨混合器中将该悬浮液混合 30 分钟, 确保所有组份完全分散。然后将所形成的悬浮液过 100 目尼龙筛。为了稍微增强其絮凝作用, 加入 10 ml 50 % 的硝酸将 PH 调至 9.8。在 90 °C 烘箱中, 在干燥氮气流下, 将该细分散的悬浮液干燥 12 小时。干燥后, 将生成的粉末混合物过 60 目筛。该粉末混合物由 86.6 % 的氮化硅, 4.5 % 的氧化镁, 8.5 % 的氧化铈和 0.2 % 的氧化钙组成。

将上述粉末混合物 (80 g) 注入一个尺寸为长 2 英寸、宽 1.5 英寸、深 0.5 英寸的平板状石墨模中。对模子施加 1000 Psi 压力, 同时在 30 分钟内将温度从室温升至 1200 °C。在 1200 °C 将压力逐渐增加到 5000 Psi 并保持该压力。然后在 40 分钟内将温度升至 1825 °C。在 1825 °C 和 5000 Psi 压力条件下, 将该模保持 45 分钟。然后, 经过 2 小时将该模冷却至 100 °C。在 1500 °C 慢慢释放压力。在模子达到室温时,

将其打开，得到一块具有上述尺寸的平板形氮化硅陶瓷体。

用水浸法（按照 D. W. Richerson, Marcel Dekker, 1982 在“Modern Ceramic Engineering”所述）以及 SEM 显微照像立体分析法（Stereology）测定按上述方法制备的氮化硅陶瓷体的密度。该密度基本上达到理论值的 100%，因此该材料基本上没有气孔。通过 X—射线衍射测得，氮化硅基本上都以 β —晶相形式存在。用中子活化分析测定该陶瓷的总体化学组成，发现其中含有 77.2% 的氮化硅、20.4% 的玻璃第二相，和 2.4% 的碳化硅。在玻璃第二相中含有 32.4% 的氧化镁，42.2% 的氧化钇，2.5% 的氧化钙，以及 23.2% 的氧化硅。还发现两个未确定的相。第一个相的含量为 3.9%，其组成为 9% 的镁，59% 的硅以及 32% 的氮。第二个相的含量为 1%，该相具有纤维状，层状和有序的结构，一般宽 500 Å 长 0.7 μ m。利用扫描电镜（SEM）观测一个平片，测定上面所制的氮化硅陶瓷的微观结构。35%（体积）的氮化硅呈细长晶须状，其纵横尺寸比为 2~16。平均纵横尺寸比为 5.6。

按照上文所述的 4 点抗弯试验法测定上述氮化硅陶瓷体的断裂强度，结果是在室温下为 130 KSi (890 MPa)，在 1000 °C 为 90 KSi (616 MPa)。用 Chevron 切口法测定断裂韧性，其结果是在室温下为 13.9 MPa (m)^{1/2}，在 1000 °C 为 11.5 MPa (m)^{1/2}。在室温，负荷为 14 Kg 条件下测得的维克斯硬度在 1350 Kg/mm² 至 1400 Kg/mm² 之间，平均值为 1375 Kg/mm²。在室温测得的 Palmqvist 韧性在 49.3 Kg/mm 到 51.1 Kg/mm 之间。很明显，这种

氮化硅陶瓷体的断裂韧性非常高。

实施例 2 (a—n)

按照实施例 1 所述方法 (但要将粉末混合物的组成改成表 1 所示的组成) 制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物。各组合物的室温维克斯硬度和 Palmqvist 韧性示于表 1。

表 I *

实施例	% Si ₃ N ₄	% MgO	% Y ₂ O ₃	% CaO	Y ₂ O ₃ / MgO	Palmqvist 韧性 (kg/mm)	维克斯硬度 (kg/mm ²)
2							
a	86.10	2.65	11.20	0.05	4.23	36.9	1461
b	86.45	3.50	10.00	0.05	2.85	40.2	1403
c	86.65	4.30	9.00	0.05	2.10	39.6	1353
d	86.75	4.70	8.50	0.05	1.81	42.2	1442
e	87.05	5.40	7.50	0.05	1.39	40.6	1392
f	87.25	6.10	6.60	0.05	1.10	42.4	1379
g	87.65	7.20	5.10	0.05	0.70	38.9	1324
h	86.40	3.50	10.00	0.10	2.85	44.5	1392
i	86.70	4.70	8.50	0.10	1.81	47.5	1401
j	87.60	7.20	5.10	0.10	0.70	40.2	1385
k	86.60	4.70	8.50	0.20	1.81	51.0	1391
l	86.60	4.70	8.20	0.50	1.82	47.6	1380
m	86.30	4.50	8.20	1.00	1.82	44.2	1375
n	85.30	4.50	8.20	2.00	1.82	40.1	1370

* 各组份的百分数为基于粉末混合物的重量百分比。韧性和硬度值是在室温下测得的。

数据表明 Palmqvist 韧性和维克斯硬度随粉末混合物中的氧化钙浓度和 Y_2O_3 / MgO 重量比的函数变化。例如，在实施例 2 (d、i、k、l、m、n) 中，可以发现，在 Y_2O_3 / MgO 比恒定条件下，由于氧化钙浓度增加，断裂韧性在氧化钙浓度为 0.20 % (重量) 时达到最大值 51 kg/mm 。在 Y_2O_3 / MgO 比恒定条件下，随着氧化钙浓度的增加，硬度下降。

对比例 1 (a—d)

按照实施例 1 的方法制备 4 个热压氮化硅陶瓷体，但要将其中的氧化钙从配方中取消。粉末组成列于表 II。按照实施例 2 的方法测定维克斯硬度和 Palmqvist 韧性，并将所测数据列于表 II。

表 I *

对比例	% Si ₃ N ₄	% MgO	% Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ / MgO	Palmqvist	硬度
1					(kg/mm)	(kg/mm ²)
a	86.40	3.60	10.00	2.78	36.6	1407
b	86.80	4.70	8.50	1.81	36.1	1377
c	87.75	7.20	5.05	0.70	36.1	1438
d	93.20	2.42	4.38	1.81	35.8	1395

* 各组份的百分数为基于粉末混合物的重量百分比。韧性和硬度值是在室温下测得的。

将对比例 1 (b、d) 与实施例 2 (a、i、k、l、m、n) 比较, 可以发现本发明自增强氮化硅陶瓷体的 Palmqvist 韧性明显地高于不含氧化钙的试样。将对比例 1 (a) 与实施例 2 (b 和 h) 比较也能得到同样的结果。正如我们将对比例 1 (c) 与实施例 2 (g 和 j) 比较时所见, 甚至在 Y_2O_3 / MgO 比率低和氧化钙浓度低的情况下, 在本发明陶瓷体中的这种改进也是很显著的。

实施例 3 (a—c)

按照实施例 1 的方法 (但要将粉末的组成按表 3 所示改变) 制备 3 个热压氮化硅组合物。这些组合物中的 Y_2O_3 / MgO 比为 1.82。按照实施例 2 的方法在室温下测定 Palmqvist 韧性和维克斯硬度。将测试结果示于表 III。

表 III*

实施例	%	Si_3N_4	%	MgO	%	Y_2O_3	%	CaO	%	玻璃含量	Palmqvist 韧性 (kg/mm)	硬度 (kg/mm^2)
3												
a	93.	15	2.	40	4.	35	0.	10	6.	85	39.9	1371
b	86.	70	4.	70	8.	50	0.	10	13.	30	46.2	1396
c	80.	40	6.	90	12.	60	0.	10	19.	60	48.3	1389

* 各种组份的百分数是基于粉末的重量百分数。

韧性和硬度值是在室温下测定的。

数据表明随着玻璃含量提高, Palmqvist 韧性也提高; 而维克斯硬度变化却是非线性的。

实施例 4

将实施例 1 的热压氮化硅陶瓷体用金刚石磨成一个切削刀具嵌块。按照 ANSI 标准制造 SNG 433 型切削刀具嵌块。将刀口削成 20° 角 0.08 英寸宽。在一个表面铣削应用中对该嵌块进行试验, 实验中采用 40 马力 Cincinnati 5 号单主轴、升降台和刀架 (saddle), 具有 5 马力可变速工作台的立式铣床。工作材料为直径 2 英寸硬度 207 BHN 球墨铸铁。使用具有 -5° 轴向倾角和 -5° 径向倾角的直径为 6 英寸的铣刀。所用导角为 15° 。铣床的切削速度为每分钟 1360 表面英尺, 切削深度为 0.060 英寸, 每转 (或齿) 进刀率 0.005 英寸。刀具的中心线与工件的中心线重合。不采用润切液。在铸铁上逐次递进走刀, 并且每走 8 次刀检查一下刀口的侧磨损和剥落情况。当侧磨损和剥落的深度达到 0.015 英寸 (用 30 倍显微镜观测) 时, 终止试验。试验发现在破损前可以平均走刀 26.0 次。侧磨损均匀。

对比例 2 (a—b)

从以下每个来源获得商购氮化硅陶瓷体, 这些来源为 (a) Boride Products (产品号 US—20) 和 (b) GTE Valeron Corporation (产品号 Q6)。按实施例 4 所述方法将各试样用金刚石磨制成切削刀具。用该切削刀具按实施例 4 的方法切削球墨铸铁。试验发现, Boride Products 试样在破损前平均走刀 13.5 次, GTE 试样在破损前平均走刀 10.5 次。在这两种情况中侧磨损都较均匀。当把对比例 2 (a 和 b) 与实施例

4 作比较时, 我们发现, 本发明的氮化硅陶瓷体明显优于商售产品。
实施例 5 (a—w) 各种晶须生长促进化合物对自增强 Si_3N_4 特性的影响

采用一种实施例 1 所述方法的修改方法以及一种不同的氮化硅粉末和多种估计可用作晶须生长促进化合物的元素制备一系列热压氮化硅组合物。这些元素以及测得的物理特性列于表 IV。这些物理特性包括断裂强度 (挠曲强度) (按照军用标准 1 9 4 2 b 测定), 断裂韧性 (Chevron 切口法) 和硬度 (维克斯压痕试验)。

氮化硅粉末由 Ube Industries , Ltd 处商购, 商品号 SN—E 1 0。该粉末含有 1. 4 6 % 的氧, 低于 1 0 0 P P m 的 Cl, 低于 1 0 0 P P m 的 Fe, 低于 5 0 P P m 的 Ca 和低于 5 0 P P m 的 Al。其结晶度大于 9 9. 5 %, $\alpha / (\alpha + \beta)$ 比小于 5, 比表面积为 $11.2 \text{ M}^2 / \text{g}$ 。

购自 Fisher Scientific 的 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 分别作为 K_2O 和 Na_2O 的适用源。Fisher Scientific 还提供 La_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , MnO_2 和 Fe_2O_3 。Morton Thiokol 提供 SrO 和 V_2O_4 。Matheson, Coleman 和 Bell 提供 BaO 。Baker Incorporated 提供 TiO_2 , NiO 和 CaO 。Alfa Products 提供 Sc_2O_3 , Nb_2O_5 , CoO , ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , B_2O_3 和 CuO 。

以每分钟 3 3 0 转 (r p m) 的搅拌速度在一装有氧化锆球的磨机中将这原料混合, 该磨机为 Union Process 配料磨机, 型号 0 1 H D, 容量 7 5 0 c c, 带有聚四氟乙烯涂覆管和搅拌器。混

合介质为 225 ml 甲苯与 25 滴铝酸盐偶合剂 (购自 Kenrich Petrochemicals , 商品号 Kenreact KA 322) 的混合物。将氮化硅粉末 (86.3 g), 氧化镁粉末 (4.7 g), 氧化钇粉末 (8.5 g) 和表 IV 所示的粉末状元素衍生物加入该混合介质, 并且开始搅拌。在混合 30 分钟后, 在将其混合物与氧化锆球一起从磨机中倒出之前, 再加入 100 ml 甲苯, 并将搅拌速度提高到 630 rpm, 搅拌 2 分钟稀释该混合物。通过真空过滤除去过量的甲苯。然后在干燥的氮气流下将该混合物干燥。在干燥之后, 用 30 目不锈钢筛将混合物与氧化锆球分离, 接着过 40 目和 60 目不锈钢筛得到一种干燥的粉末混合物, 该混合物的组成为 86.3 % 的氮化硅, 4.7 % 的氧化镁, 8.5 % 的氧化钇和 0.5 % 的衍生物。然后将该粉末热压成板状并按照实施例 1 所述方法进行物理特性实验。

表 IV

实施例 5	添加剂/ 衍生物	断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg/mm ²)
a	K ₂ O	1 0 6 2	8. 4 3	1 5 1 6
b	Na ₂ O	8 6 9	8. 6 5	1 5 5 5
c	SrO	8 6 9	8. 5 6	1 6 0 4
d	BaO	9 1 7	8. 8 3	1 4 8 6
e	Sc ₂ O ₃	8 9 6	8. 3 6	1 5 2 0
f	La ₂ O ₃	8 6 2	7. 7 1	1 5 1 5
g	TiO ₂	1 1 4 5	1 0. 3 2	1 5 2 6
h	ZrO ₂	9 7 2	8. 0	1 5 1 2
i	V ₂ O ₄	1 0 6 9	8. 3 6	1 5 1 4
j	NbB ₂	1 0 3 4	8. 2 1	1 5 0 0
k	Cr ₂ O ₃	1 0 3 4	8. 1	1 5 1 2
l	WO ₃	9 5 8	7. 5 4	1 4 8 2
m	MnO ₂	9 7 2	— — —	1 5 2 8
n	Fe ₂ O ₃	8 4 1	7. 7 4	1 5 1 9
o	CoO	9 7 2	7. 7 5	1 4 9 6
p	NiO	9 7 9	7. 3 9	1 5 3 8
q	CuO	8 5 5	7. 0 5	1 4 9 6
r	ZnO	9 4 5	6. 8 3	1 5 4 8
s	CaO	8 9 6	9. 5	1 4 3 0
t	Ga ₂ O ₃	9 8 6	1 0. 1 6	— — —
u	In ₂ O ₃	1 0 1 5	9. 9 2	— — —
v	HfO ₂	1 0 0 5	9. 8 5	— — —
w	Ta ₂ O ₅	1 0 7 5	1 0. 8 6	— — —
x	B ₂ O ₃	9 1 5	9. 9 3	— — —

— — — 未测

表Ⅳ中的数据表明，有许多元素的衍生物在被用作晶须生长促进化合物时，可以使自增强氮化硅化合物获得令人满意的物理特性。采用本文所公开的其它组合物也能得到相似的结果。

实施例 6 (a—g) 加入氮化铝或氮化硼的效果

按照实施例 5 的方法制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物，但是在实施例 6 a—6 d 中，由于混合介质由甲苯改为甲醇并且用少量（见表 V a）氮化铝（实施例 6 a）或氮化硼（实施例 6 b）替代了实施例 5 c—5 j 的组合物中的氮化硅，所以在混合技术上有所改变。

将 80 ml 甲醇加入一个与实施例 5 中所用的磨机相同的磨机中，并以 200 rpm 的速度进行搅拌。用 18 分钟将粉末组份慢慢加入，同时还加入另外 50 ml 甲醇（用来冲洗磨机壁上的粉末）。如果希望分散的更均匀和迅速，可以加入一定量（如 26 滴）分散剂，如 50% 聚乙烯亚胺的甲醇混合物，购自 Virginia Chemicals 商品号 Corcat P—12。在 220 rpm 下混合 1 小时后，加入少量（14 滴）油酸使料浆絮凝。然后按照实施例 5 所述回收该絮凝料浆。

实施例 6 a—6 h 以及 5 c 和 5 j 的组合物和物理特性数据列于表 V a—V c 中

表 V a

实施 例号	添加剂 (wt—%)				断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg/m ²)
	SrO	NbB ₂	AlN	BN			
5c	0.5	0.0	0.0	0.0	869	8.56	1604
6a	0.5	0.0	1.0	0.0	1096	10.26	1541
5j	0.0	0.5	0.0	0.0	1034	8.21	1512
6b	0.0	0.5	0.0	1.0	1076	8.72	1482

表 V b

实施 例号	添加剂 (wt—%)				断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg/m ²)
	ZnO	AlN	BN				
6c	0.5	1.0	0.0		1014	8.44	1496
6d	0.5	0.0	1.0		917	8.52	1537

表 V c

实施例号	BN (wt—%)				断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg/m ²)
5c		0.0			869	8.56	1604
6e		0.5			896	9.45	1450
6f		2.0			931	9.39	1365
6g		3.0			958	8.76	1377

表 V a—V c 中的数据说明以下几点。第一，用少量氮化铝或氮化硼替代相应量的氮化硅，使断裂强度和断裂韧性有所改进而硬度的降低有限（表 V a）。第二，表 V a 表明了这样的趋势，即 AlN 对断裂强度和断裂韧性的改进比 BN 更大，这种趋势对所有组合物来说并不总是正确的。表 V b 表明当晶须生长促进化合物为 ZnO 时，结果正好相反。第三，大量地增加 BN ，只是有限地改进了断裂强度而断裂韧性和硬度却都下降。换句话说，不需要加大量的 AlN 或 BN 。另外，有限的组成变化有可能引起一定量的物理特性变化。利用本发明的其它组合物也可以得到相似结果。

实施例 7 a—7 e 改变玻璃相含量对实施例 6 b 的影响

采用实施例 6 的方法，实施例 6 b 的组份（ Si_3N_4 ， Y_2O_3 ， MgO ， NbB_2 和 BN ）和除了氮化硅外各组份的组份比，制备 Si_3N_4 相百分比不同（组份除了氮化硅）的一系列四个热压氮化硅陶瓷体。该组份比为 1.8（ Y_2O_3 / MgO ），14.7（总玻璃相/ BN ）和 29.4（总玻璃相/ NbB_2 ）。 Si_3N_4 含量与物理特性均列于表 VI。

表 VI

实施例号	Si_3N_4 (Wt-%)	断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (Kg/m ²)
7 a	80	993	9.17	1404
7 b	85	1076	8.72	1482
7 c	90	1069	9.92	1526
7 d	95	1096	9.47	1548
7 e	97	875	8.45	1601

表Ⅵ的数据表明即使 Si_3N_4 含量变化很大也不会对形成的热压氮化硅陶瓷体有什么过份的负作用。用本发明的其它组合物也能够获得相似结果。

实施例 8 a—8 d 改变玻璃相含量对实施例 6 a 的影响

采用实施例 6 的方法，实施例 6 a 的组份 (Si_3N_4 ， Y_2O_3 ， MgO ， SrO 和 AlN) 以及除了氮化硅外各组份的组份比，制备含 Si_3N_4 相百分比不同 (组份除了氮化硅) 的一系列四个热压氮化硅陶瓷体。组份比为 1.8 ($\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$)，14.7 (总玻璃相/ AlN) 和 29.4 (总玻璃相/ SrO)。 Si_3N_4 含量和物理特性均列于表Ⅶ。

表 Ⅶ

实施 例号	Si_3N_4 (wt — %)	断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa · m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg / m ²)
8 a	85	1089	9.3	1591
8 b	90	1125	8.7	1622
8 c	95	1102	8.6	1631
8 d	97	993	8.8	1651

表Ⅶ中的数据表明当我们用 AlN 替代 BN ， SrO 替代 NbB_2 时，在实施例 7 a—7 e 中所出现的那种随 Si_3N_4 含量增加物理特性的变化趋势同样存在。利用本发明其它组合物也能够获得相似结果。对比例 3 a—3 e 取消实施例 5 g 组合物中的一种或多种组份的效果

采用实施例 5 的方法，取消实施例 5 g 组合物的一种或多种组份并按表Ⅷ所示调整其余组份，制备一系列热压氮化硅陶瓷体。表Ⅷ还示出测得的物理特性。为了便于比较，将实施例 5 g 也列于表Ⅷ。

表 VIII

实施例 / 比较例号	组份 (wt—%)				断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (kg/m ²)
	Si, N ₄	Y ₂ O ₃	MgO	CaO			
5 g	86.3	8.5	4.7	0.5	896	9.5	1430
3 a	86.8	8.5	4.7	0.0	607	5.0	1480
3 b	86.3	0.0	13.2	0.5	386	5.57	1449
3 c	86.8	0.0	13.2	0.0	352	4.65	1450
3 d	86.3	13.2	0.0	0.5	510	3.83	1461
3 e	86.8	13.2	0.0	0.0	572	5.54	1534

表Ⅷ中的数据清楚地表明了取消实施例5 g组合物中的一种或多种组份(如对比例3 a—3 e)的影响。虽然表中的数据仅涉及使用钙的衍生物作为添加剂组份,然而使用元素周期表中所列的其它元素的衍生物,不需过多实验也能够获得相似结果。这些相似结果均在本发明范围之内。

实施例9 (a—c) 改变铈源的效果

按照实施例6的方法,用除实施例5 j所用铈源之外的其它铈源制备一系列3个热压氮化硅陶瓷体。所用铈源如下:

实施例9 a—N b₃S n

实施例9 b—N b₃G a

实施例9 c—N b O

3个陶瓷体和实施例5 j的物理特性列于表Ⅸ。

表 Ⅸ

实施例号	断裂强度 (MP a)	断裂韧性 (MP a . m ^{1/2})	维克斯硬度 (K g / m ²)
5 j	1 0 3 4	8 . 2 1	1 5 0 0
9 a	1 0 0 0	8 . 0 3	1 5 2 9
9 b	9 3 8	8 . 2 0	1 5 3 8
9 c	8 9 6	7 . 2 6	1 5 3 3

表Ⅸ中的数据表明非氧化物衍生物的效果即使不优于氧化物,也是与之持平。用本发明的其它组合物不需进行过多的实验也能得到相似的结果。

实施例10 (a—b) 用 S r O 或 C a O 替代 M g O 的影响

按照实施例 5 的方法，用相等重量百分比的氧化锶 (S r O) (实施例 1 0 a) 或氧化钙 (C a O) (实施例 1 0 b) 替代实施例 5 所用的氧化镁 (M g O)，制备 2 个热压氮化硅陶瓷体。2 个陶瓷体以及实施例 5 c 和 5 s 的物理特性数据列于表 X。C a O 为实施例 1 0 a 和 5 s 的晶须生长促进化合物。S r O 为实施例 1 0 b 和 5 c 的晶须生长促进化合物。

表 X

实施例号	断裂强度 (M P a)	断裂韧性 (M P a · m $\frac{1}{2}$)	维克斯硬度 (K g / m ²)
1 0 a	1 0 2 7	6 . 6 7	1 6 3 4
5 s	8 9 6	9 . 5	1 4 3 0
1 0 b	1 0 1 4	6 . 6 1	1 5 5 6
5 c	8 6 9	8 . 5 6	1 6 0 4

表 X 中的数据表明氧化锶和氧化钙均适于替代氧化镁。用元素周期表 I I A 族的其它氧化物，如氧化铍，氧化钡和氧化镭也可以得到相似的结果。

实施例 1 1 使用氧化镁作为晶须生长促进化合物的效果

按照实施例 1 0 的方法以及实施例 1 0 b 的组合物 (除了用 0 . 5 % (重量) 的 M g O 替代同样数量的 S r O)，制备一个热压氮化硅陶瓷体。该陶瓷体的物理特性如下：

断裂强度 (M P a)	8 0 0
断裂韧性 (M P a · m $\frac{1}{2}$)	7 . 9 4
维克斯硬度 (K g / m ²)	1 5 4 5

这些数据表明 MgO 适用于作为晶须生长促进化合物。

实施例 12 (a—b) 在含有少量氮化铝的化合物中用 SrO 替代 MgO 的效果

按照实施例 6 的方法，由表 XIA 所示组合物制备 2 个热压氮化硅陶瓷体。陶瓷体的物理特性示于表 XIB。

表 XIA

实施例号	Si_3N_4	Y_2O_3	SrO	AlN	TiO_2
12a	96	2.32	1.28	0.27	0.13
12b	97	1.74	0.96	0.2	0.1

表 XIB

实施例号	断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	维克斯硬度 (Kg/mm ²)
12a	820	8.52	1650
12b	770	8.29	1640

与表 IX 的数据相似，表 XIB 中的数据表明，在自增强氮化硅陶瓷体制备中，用 SrO 可代替 MgO 。用元素周期表中的 II A 族其它氧化物也获得了类似的结果。

切削刀具效果评估

按照美国国家标准局 (A. N. S. I) 标准将实施例 12 的热压氮化硅陶瓷体用金刚石磨制成 SNG 434 型切削刀具嵌块。将刀刃削成 30° 角、0.006 英寸 (0.015 cm) 宽。

在一个表面铣削应用中对该嵌块进行试验，采用一个带有一个5马力可变速工作台的40马力 Cincinnati 5号单主轴、升降台和刀架立式铣床。工件为30级灰铸铁，4英寸(10.16 cm)宽，12英寸(30.48 cm)长，硬度为170 BHN (220 kg/mm²)。所用铣刀直径为12英寸(30.48 cm)，为单齿铣刀，具有-5°轴向倾角和-5°径向倾角。导角为15°。铣床的切削速度为每分钟3000表面英尺(914米/分钟)，切削深度0.060英寸(0.152 cm)，进刀速度为0.013英寸(0.330 mm)/每转(或齿)。刀具中心线与工件中心线重合。不需要使用润切液。

连续走刀加工铸铁工件材料。每次走刀后检查刀口的侧磨损和剥落。当侧磨损和削落深度超过0.010英寸(0.025 cm)(用30倍显微镜测定)时终止试验。该嵌块在破损前切掉了590立方英寸(9668 cm³)铁。而采用标准氮化硅材料(实际上是一种硅—铝—氮或赛隆，(由 Kennametal Corporation 生产，商品号 Kyon^{T M} 3000)制备的一种 SNG 434 型切削刀具嵌块在损坏前只切掉了340立方英寸(5572 cm³)铁。采用 Boride Products 出售的(商品号为 US-20)氮化硅材料制备的 SNG 434 型切削刀具嵌块在破损前只切掉了311立方英寸(5096 cm³)铁。

上面的内容说明实施例 12 中制备的自增强氮化硅材料在切削刀具方面应用时的适用性。用本文所述其它组合物也可以得到相似的结果。

实施例 13 用氧化铜替代氧化铌

采用实施例 5 的方法以及实施例 5 s 的组合物 (除了其中的氧化铌被氧化铜替代之外), 制备热压氮化硅陶瓷体。陶瓷体的物理特性数据如下:

断裂强度 (M P a)	9 3 0
断裂韧性 (M P a . m ^{1/2})	9 . 0
维克斯硬度 (k g / m ²)	1 5 2 6

这些数据说明了氧化铜作为转化助剂的适用性。用元素周期表 III A 族元素非氧化物源以及 II A 族元素源也能够获得令人满意的效果。

实施例 1 4 (a—b) 用氧化钠替代氧化铌或氧化镁

采用实施例 5 的方法以及实施例 5 s 的组合物 (其中除了在实施例 1 4 a 中用氧化钠替代氧化铌, 在实施例 1 4 b 中用氧化钠替代氧化镁外), 制备 2 个热压氮化硅陶瓷体。这些陶瓷体的物理特性数据示于表 XII。

表 XII

实施例号	断裂强度 (M P a)	断裂韧性 (M P a . m ^{1/2})
1 4 a	9 2 5	8 . 5 4
1 4 b	7 2 0	7 . 4

表 XII 中的数据说明氧化钠无论作为致密化助剂 (实施例 1 4 b) 还是转化助剂 (实施例 1 4 a) 都是一种十分有效的替代物。用氧化锌 (ZnO), 氧化铅 (PbO) 和氧化钽 (Ta₂O₅) 替代氧化镁也能得到相同的结果。用其它钠源以及元素周期表 I A 族的其它元素源也可以获得相似结果。

实施例 1 5 (a—h) 改变转化助剂与致密化助剂的比率

按照实施例 6 的方法制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物, 但是其

中的转化助剂（氧化钇）与致密化助剂（氧化镁）之比按表XIII所示变化。该粉末混合物的基本组成为： Si_3N_4 86.3%， CaO 0.5%以及一种 MgO 与 Y_2O_3 的配合物13.2%。各组成的断裂韧性和断裂强度示于表XIII。

表 XIII*

实施例 15	$\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$	断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$) P	断裂强度 (MPa)
a	8 : 1	7.15	827
b	5 : 1	10.02	944
c	3 : 1	9.53	1006
d	1.8 : 1	10.37	1034
e	1 : 1	10.50	1034
f	1 : 2	9.46	930
g	1 : 3	7.68	703
h	1 : 4	6.54	701

* 各组份的百分比基于粉末混合物的重量百分比。

表XIII中的数据说明在较宽的组成变化范围内都能生产断裂韧性高于 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ 并且断裂强度高于 700 MPa 的热压氧化硅陶瓷体。用本文所述的其它组合物也能得到相似结果。

实施例16 (a—f) 热压温度对物理特性的影响

除了有一点改变之外，按照实施例6的方法制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物。这种改变就是将实施例1中的最高温度 1825°C 变成表XIV中所示温度。全部组合物均与实施例15d的组合物相同。

各组份的 *Palmqvist* 韧性也示于表 XIV。

表 XIV

实施例号	温 度 (°C)	<i>Palmqvist</i> 韧性 (k g / m m)
1 6 a	1 6 5 0	3 6 . 9 ± 1 . 7
1 6 b	1 7 0 0	4 0 . 1 ± 1 . 5
1 6 c	1 7 5 0	4 2 . 4 ± 1 . 8
1 6 d	1 7 8 5	4 4 . 4 ± 1 . 8
1 6 e	1 8 2 5	4 4 . 9 ± 1 . 9
1 6 f	1 8 5 0	4 3 . 2 ± 0 . 6

表 XIV 中数据说明在较宽温度范围内均可以获得可接受的 *Palmqvist* 韧性。用其它物理特性如断裂强度和断裂韧性以及本文所述的其它组合物也能获得相似结果。

实施例 1 7 (a—c) 热压时间对物理特性的影响

除了有一个改变之外，按照实施例 1 6 e 的方法制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物。这唯一的改变就是将热压时间 6 0 分钟改成表 XV 所示时间。另外，全部热压均在 1 8 2 5 °C 进行。组合物的 *Palmqvist* 韧性也示于表 XV。实施例 1 6 e 的 *Palmqvist* 韧性和热压时间作为对比也在表中示出。

表 XV

实施例号	时 间 (分钟)	Palmqvist 韧性 (k g / m m)
1 6 e	6 0	4 4 . 9 ± 1 . 9
1 7 a	5	4 0 . 4 ± 1 . 2
1 7 b	1 5	4 1 . 3 ± 1 . 5
1 7 c	1 2 0	3 9 . 6 ± 1 . 7

表 XV 中的数据说明在相当大的时间范围内都可以获得可接受的 Palmqvist 韧性值。用其它物理特性如断裂强度和断裂韧性并用本文所述的其它组合物也能获得相似的结果。

实施例 1 8 (a—g) 二氧化硅 (SiO_2) 含量对物理特性的影响

采用实施例 1 的方法和组合物并改变该组合物中的二氧化硅 (SiO_2) 含量, 制备一系列热压氮化硅陶瓷组合物。氧化硅固有地存在于 Si_3N_4 中。一种具体粉末的实际 SiO_2 含量取决于某些因素如粒度和制备方法。一般普通的商购 Si_3N_4 粉末中的氧含量超过粉末重量的 2 %, 这等于粉末中的 SiO_2 含量为 3 . 7 5 % (重量) 或更高。本实施例中所用的 Si_3N_4 粉末购自 UBE Industries America , 商品号为 UBE—SN—1 0, 其氧含量为粉末重量的 1 . 3 %, 相当于二氧化硅含量为粉末重量的 2 . 4 3 %。加入游离氧化硅以提高一给定组合物的氧化硅含量从而提高氧含量。各组合物的氧化硅总量 (重量百分比) 断裂强度和断裂韧性均示于表 XVI 。

表 XVI

实施例号	总 SiO_2 (wt-%)	断裂强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa · m ^{1/2})
18 a	2.34	890	9.1
18 b	2.59	1048	9.6
18 c	2.84	1082	9.4
18 d	3.09	1254	9.7
18 e	3.59	1254	9.8
18 f	4.09	1034	— — —
18 g	5.09	1069	— — —

— — — 未测定

表XVI 中的数据说明控制组合物中氧含量（至少以氧化硅形式）对所制备的热压陶瓷体的断裂强度有显著影响。用本文所述的其它组合物也能得出相似结果。

实施例 19 对潜在的增强材料的化学相容性的评估

将许多不同陶瓷材料的致密件抛光并将其置于一个与实施例 1 所用的模相似的石墨模的空腔中。这些陶瓷材料为碳化钛、碳化硼、碳化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、氮化铝、二硼化钛和莫来石。

将按照实施例 1 制备的粉末混合物倒入模的空腔中并按照实施例 1 进行热压，但要将热压温度升高到 1850℃，加压时间延长到 1 小时。该粉末混合物含有 90% 的氮化硅，5.8% 的氧化钇，3.2% 的氧化镁，0.33% 的氧化钙和 0.67% 的氧化硅。

将热压材料截断，得到氮化硅组合物与各个已经致密的陶瓷体

之间的界面。将这些界面抛光并用扫描电镜 (SEM) 观测细长 β -氮化硅晶粒的存在。SEM 观测表明细长的 β -氮化硅晶粒出现在除氮化铝、氧化镁和莫来石外的其余全部已经致密陶瓷材料的界面上, 或在其附近。根据该检测结果, 可确信氮化铝、氧化镁和莫来石三种材料不适于用作制备本发明氮化硅陶瓷体的增强材料。在该实施例中用其它形式的陶瓷材料评估也得到了类似的结果。

实施例 20 使用碳化硅晶须作为增强材料的评估

将实施例 19 的粉末混合物与变化量的碳化硅晶须 (American Matrix) 混合并且按实施例 19 的方法进行热压。晶须的平均直径为 0.9 微米, 平均纵横尺寸比为 11。按实施例 1 的方法测定制备的热压陶瓷体的维克斯硬度和 Palmqvist 韧性。碳化硅晶须量和试验结果均示于表 XVII。

表 XVII

试样号	SiC 晶须 体积百分数	维克斯硬度 (kg/mm ²)	Palmqvist 韧性 (kg/mm)
20 a	10	1580	44.3
20 b	20	1587	37.2
20 c	25	1587	37.0
20 d	30	1595	36.1

表 XVII 的数据表明含 30% (体积) SiC 晶须的陶瓷的 Palmqvist 韧性接近 30~36 kg/mm, 30~36 kg/mm 为既不含细长氮化硅晶粒也没有增强材料如碳化硅晶须混在其中的热压氮化硅的报导值。按实施例 19 的方法用 SEM 进行检测发现,

表XVII中所列全部样品中都存在细长氮化硅晶粒。与之相反，S i C晶须含量超过30%（体积）的热压陶瓷体不含细长氮化硅晶粒。用本文所述的其它增强材料和组合物可以得到相似的结果。

实施例21 对在不同温度下复合增强的评估

按照实施例1制备一种粉末混合物，该混合物含有98%的氮化硅，0.74%的氧化钇，0.7%的氧化硅，0.46%的氧化镁和0.1%的氧化钽。将部分粉末混合物与实施例20中相同量的碳化硅晶须混合，得到含有25%（重量）碳化硅晶须的一种混合物。用实施例20的方法分别将该含晶须的混合物以及等体积的粉末混合物制成热压氮化硅陶瓷体。按照实施例1的试验方法测示所制备的陶瓷体的维克斯硬度（VH）（kg/mm²）和断裂强度（FS）（MPa）。另外在高温根据军用标准1942b测示该陶瓷体的杨氏模数（YM）（GPa）。试验结果示于表XVIII。

表 XVIII

试样号	S i C晶须	20℃		1200℃		1375℃	
		VH	FS	FS	YM	FS	YM
21a	有	1810	730	475	278	285	71
21b	无	1614	792	543	200	206	22

表XVIII中的数据说明，除了就地生长的细长氮化硅晶粒之外，增强材料的存在也提高了高温强度（如1375℃）和杨氏模数（如在1200℃或更高温度）。这些数据还表明加入这种增强材料可以改善室温（20℃）硬度。用本文所述的其它增强材料和组合物可以得到类似的结果。

实施例 2 2 对片状物作为增强介质的评估

按照实施例 1 的方法 (但是有一点变化即在其它组份均匀分散之后将片状物加入), 制备一种粉末混合物, 该混合物含有氮化硅 71.69%、氧化钇 4.6%、氧化镁 2.54%, 氧化硅 11.09%, 氧化锆 0.4% 和碳化硅片状物 (C—Axis Corp.) 19.68%。在加入片状物前, 将一部分混合物从混合设备中取出并按实施例 1 所述方法进行回收。将剩余的混合物连续混合 10 分钟将得到一种如实施例 1 回收的混合物。该片状物的纵横尺寸比为 8~10, 平均直径 $24\mu\text{m}$ 。采用实施例 20 的方法分别将加入片状物的混合物和等体积的粉末混合物制成热压氮化硅陶瓷体。对所制备的陶瓷体进行维克斯硬度 (VH) (kg/mm^2) 和 Palmqvist 韧性 (kg/mm) 测试。测试结果显示于表 XIX。

表 XIX

试样号	SiC 片状物	维克斯硬度 (kg/mm^2)	Palmqvist 韧性 (kg/mm)
22a	有	1542	49.4
22b	无	1525	45.1

表 XIX 中的数据表明, 当片状物, 类似晶须连同本发明氮化硅陶瓷体中存在的细长氮化硅晶粒一起被用作增强介质时, 可以获得令人满意的结果。用本文所述的其它增强材料和组合物也能获得相似结果。

实施例 2 3 不同类型以及数量的 SiC 增强介质的作用

除了改变增强介质类型, 增强介质数量或同时改变类型和数量之

外, 重复实施例 2 2。该增强介质为实施例 2 2 的片状物, 实施例 2 1 的晶须或者平均直径为 $0.25\ \mu\text{m}$ 的碳化硅晶须 (Tatoh Chemical Industries Co., Ltd.)。对制备的氮化硅陶瓷体进行 Palmqvist 韧性测试 (kg/mm)。测试结果以及增强介质的平均直径和重量百分比均示于表 XX。

表 XX

	S i C		Palmqvist
	直径	数 量	韧 性
试样号	(μm)	(%)	(kg/mm)
2 3 a	2 5	1 0	3 7. 4
2 3 b	2 5	2 0	3 5. 7
2 3 c	0. 9	2 0	3 7. 2
2 3 d	0. 9	3 0	3 6. 1
2 3 e	2 4. 0	2 0	4 9. 4
2 3 f	2 4. 0	4 0	3 7. 3

表XX 中的数据说明, 在适用于给定组合物的增强介质的用量确定时, 增强介质的尺寸起着十分重要的作用。用本文所述的其它增强材料和组合物也能得到相似的结果。