



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103880430 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410064081. 1

一段 .

(22) 申请日 2014. 02. 25

审查员 舒丽君

(73) 专利权人 丽水桉阳生物科技有限公司

地址 323000 浙江省丽水市莲都区绿谷大道
238 号 1001 办公室

(72) 发明人 王也

(74) 专利代理机构 北京市中联创和知识产权代
理有限公司 11364

代理人 夏宇和

(51) Int. Cl.

C04B 35/584(2006. 01)

C04B 35/622(2006. 01)

B23B 27/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101066871 A, 2007. 11. 07, 说明书第 1 页
第 6 段、第 2 页第 7 段、实施例 1 和 3、说明书最后

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

多相高强度、高耐磨氮化硅陶瓷刀具材料及
刀具的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于加工铸铁及合金的多
相高强高耐磨的氮化硅陶瓷刀具材料的制备方
法以及用该材料制成的陶瓷刀具制备方法。使
用此方法通过原位生长 α -sialon, 减少晶间相,
增强增韧陶瓷材料, 得到的材料室温下抗弯强
度为 900-1000MPa, 断裂韧性为 8-10MPa/m², 硬
度为 92-94. 5HRA, 采用本发明中的方法将陶
瓷材料加工成刀具, 在切削球墨铸铁 QT450-10
时 600m/min 的速度, 切削长度 1000 米时, 后
刀面磨损小于 0. 4 毫米, 高于目前市场上商
业化刀具的切削水平。

1. 一种多相高强度高耐磨的氮化硅陶瓷刀具材料的制备方法,其步骤是:用重量百分比为 94%-96% 的 α - Si_3N_4 粉末;1% 的 β - Si_3N_4 晶种,长径比 2:1-5:1;2wt%-3.5wt% 的三种及以上稀土金属氧化物助剂,稀土金属氧化物的金属离子半径成阶梯型分布,包括 Y_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3 ;1wt%-2wt% 的次致密化助剂 MgO 、 Al_2O_3 和 AlN 的混合物;混合,球磨,烘干后放入石墨磨具中在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下,在 N_2 中升温至 1400℃-1450℃ 下保温 3-5min,再升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后,在 1300℃ 退火 1 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是:用此方法制成的陶瓷刀具材料用于制造加工合金的刀具。

3. 一种用于加工合金的氮化硅陶瓷刀具的制备方法,其步骤是:所述陶瓷刀具的制备方法,采用权利要求 1 所述制备氮化硅刀具材料的方法,生产出陶瓷毛坯刀具,平磨两面、线切割、研磨、倒棱、刃磨做成氮化硅陶瓷刀片。

多相高强度、高耐磨氮化硅陶瓷刀具材料及刀具的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硅陶瓷刀具材料的制备方法,一种多相高强度高耐磨用于加工铸铁及合金刀具材料及刀具的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,氮化硅陶瓷刀具由于其较高的硬度,强度,断裂韧性,较小的膨胀系数,耐高温以及自然界取之不尽的硅、氮等元素,在现代化加工领域得到广泛地应用。但是,随着现代化加工技术要求的不断提高,对相应材料性能的要求也水涨船高,对材料由于其性能的差别分工也越加细化,根据加工产品的性能不同使用之相匹配的陶瓷刀具材料,既可以提高加工效率,又可以节省材料的损耗。

[0003] 而氮化硅陶瓷材料的性能取决于其微观结构,科学家通过添加助剂和改变烧结方式改变其微观结构,美国专利 US7968484 中采用热压的方法通过对烧结助剂的调整以及添加贝塔氮化硅晶种得到由 β 氮化硅相和晶界相组成的陶瓷材料,室温下抗弯强度为 1000MPa,断裂韧性为 $9\text{MPa}/\text{m}^2$,然而这种方法生产的陶瓷材料的硬度不高,在刀具的应用上无法满足一般要求,在高速切削过程中磨损很快。

[0004] 也有科学家通过添加 IV B V B VI B 族金属元素的碳化物、氮化物以及碳氮化物晶须增韧陶瓷材料,并提高耐磨性,取得了很好的效果,但是晶须增韧相对成本较高,一般用于钢材的加工,并且晶须容易出现混合不匀的情况。

[0005] 但是,同时还有研究表明,晶须增强陶瓷并不是其本身强度增强,而是因为晶须的尺寸和形状起到的作用。

[0006] 中国专利 CN101538161 中公开了一种氮化硅陶瓷材料在陶瓷轴承球制备中的应用,采用气氛烧结的方法,使用多种稀土氧化物烧结助剂,生产出一种综合性能较高的氮化硅陶瓷材料,但是气氛烧结的方法对材料的致密性有影响,生产出来的产品耐磨性不足,并且在烧结助剂的选择上仍然可以细化。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种用于加工铸铁及合金的多相高强、高耐磨的氮化硅陶瓷刀具材料的制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明用重量百分比为 94%-96% 的 α - Si_3N_4 粉末,1% 的 β - Si_3N_4 晶种,长径比 2:1-5:1,2wt%-3.5wt% 的三种及以上稀土金属氧化物助剂,1wt%-2wt% 的次致密化助剂金属氧化物和金属氮化物,混合,球磨,烘干后放入石墨磨具中在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下,在 N_2 中升温至 1400°C -1450°C 下保温 3-5min,再升温至 1750-1800°C 保温 20-40min 后,在 1350°C 退火 1 小时。

[0009] 作为本发明的一种优选,次致密化助剂金属氧化物不是稀土金属氧化物,是 MgO 、 Al_2O_3 和 AlN 的混合物。

[0010] 作为本发明的另一种优选,三种及以上稀土金属氧化物的离子半径成阶梯型分布。

[0011] 作为本发明的再一种优选,三种及以上稀土金属氧化物包括 Y_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3 。

[0012] 将按照上述方法所制成的陶瓷材料加工成所需测试样品,镜面抛光,测量强度及硬度,得到的陶瓷材料室温下抗弯强度为 900-1000MPa,断裂韧性为 8-10MPa/m²,硬度为 92-94.5HRA,在保证现有技术性能降低不多的情况下,提高了材料的硬度及耐磨性。

[0013] 本发明所要解决的另外一个技术问题是提供一种加工铸铁和合金的氮化硅陶瓷刀具的制备方法,其步骤在于,采用上述制备氮化硅刀具材料的方法,生产出陶瓷毛坯刀具,平磨两面、线切割、研磨、倒棱、刃磨做成氮化硅陶瓷刀片。

[0014] 将制好的氮化硅陶瓷刀具置于机床上,进行车削试验,加工工件为 QT450-10,进给量 $f=0.3\text{mm/r}$ 切削速度 $v=600\text{m/min}$,切削深度 $a_p=2.0\text{mm}$,切削长度为 1000m 时,后刀面磨损小于 0.4mm,高于目前市场上商业化刀具的切削水平。

[0015] 如上所述刀具也可以采用 PVD 或 CVD 的方法在刀具表面镀膜。

具体实施方式

[0016] 本发明在现有技术的基础上通过对烧结助剂的进一步改进,引进塞隆相,减少晶间相,在确保现有技术中的抗弯强度和韧性降幅较小的前提下,提高材料的硬度耐磨性,实现刀具在高速切削条件下较小损耗。

[0017] 现有技术中,采用氧化镧作为稀土金属氧化物烧结助剂、MgO 为次致密金属氧化物烧结助剂以及少量的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种,采用热压烧结的方法在 1700°C-1800°C 下烧结,得到很高强度和韧性好的陶瓷材料。

[0018] 本发明在现有技术基础上,为了减少晶界相,促进 sialon 陶瓷及多形体的增长,增加了 Al_2O_3 和 AlN 作为次致密化金属氧化物烧结助剂,在稀土氧化物的选择上增加了与金属镧离子半径呈阶梯分布的两种及两种以上稀土金属氧化物。稀土金属离子半径越大,离子就越难进入 α 氮化硅晶格间隙,但是离子半径大的稀土金属有助于长棒状柱晶的形成,增加材料的韧性,而多种离子半径差距较大的稀土金属元素的加入起到互相抑制及互相促进的作用,并且原子量大的稀土金属元素的加入,对氧含量的减少也有帮助。

[0019] 同时,发明人考虑到共融温度的影响,较低的共融温度促进晶体的致密生长,避免晶体的异常长大,增加材料的耐磨性。 Y^{3+} 的离子半径为 0.090nm, La^{3+} 为 0.103nm, Yb^{3+} 的离子半径为 0.086nm。 $Y_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 的共融温度在 1350°C, $La_2O_3\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 的共融温度为 1400°C,都处于一个较低的温度,而 Yb_2O_3 的离子半径较小易于与 α 氮化硅结合形成 $\alpha\text{-sialon}$ 。所以,稀土金属氧化物除了 La_2O_3 以外,另外两种稀土金属氧化物选择 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 。

[0020] 发明中发现,增加 α 氮化硅粉体的重量百分比,减少烧结助剂的使用量,可以提高陶瓷材料的致密度。实验采用重量百分比为 94%-96% 的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末,1% 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种,长径比 2:1-5:1, 2wt%-3.5wt% 的三种及以上稀土金属氧化物,1wt%-2wt% 的次致密化助剂金属氧化物。

[0021] 将上述原料混合,球磨,烘干后放入石墨磨具中进行热压烧结。

[0022] 上面提到,在 1400°C 时,烧结助剂都可以共融,本方法采用烧结助剂较少,发明者

选择在 1400℃ -1450℃ 下保温,使助剂更加均匀分布,但同时,热压烧结的过程较快,也不应保温过长时间,以免等轴晶体的大量生成,降低材料的韧性。

[0023] 同时,在 1750℃ -1800℃ 下给晶体充分的时间生长,需要保温一段时间,但为了防止晶体的异常长大,保证材料的致密性,保温时间不宜过长。

[0024] 我们在发明中使用了三种及以上稀土金属氧化物作为烧结助剂,以及三种次致密化助剂,同样为了增加材料的致密性,进而加强其耐磨性,烧结后的材料在 1300℃ 下做退火处理。

[0025] 结果发现,三种的稀土金属氧化物的烧结助剂有利于材料性能的提高。

[0026] 烧结步骤如下,将装有氮化硅粉末的模具在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下,在 N₂ 中升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后,在 1300℃ 退火 1 小时。

[0027] 在发明中发现,烧结过程中在 1400℃ -1450℃ 下保温 3-5 分钟,对提高材料的性能有一定的帮助。

[0028] 选择性能较好的样品与根据现有技术生产的产品抛光腐蚀,在扫描电镜下(SEM)观察其微观结构,同时使用 X 射线衍射仪确定材料的物相组成,得到以下结果:

[0029] 包括晶轴为 1-3 微米体积百分比(以下简称 vol%) 为 15vol%-45vol% 的 β -Si₃N₄ 针状长晶,晶体长径比为 2:1-10:1;

[0030] 晶轴为 0.5-1 微米 25vol%-80vol% 的 β -Si₃N₄ 细晶;

[0031] 晶轴为 1-3 微米 1vol%-30vol% 的 α' -Si₃N₄ 柱状晶及等轴晶,长径比为 1:1-3:1;

[0032] 1vol%-5vol% 的晶间相 Si, N, O, Y, 两种及以上镧系稀土金属元素以及次致密化助剂金属元素;

[0033] β -Si₃N₄ 长晶各向异性。

[0034] 将降至室温后的陶瓷刀片毛坯平磨两面、线切割、研磨、倒棱、刃磨做成氮化硅陶瓷刀片,然后置于机床上,加工 QT450-10, 设置为前角 $\gamma_0=-5^\circ$ 后角 $\alpha_0=5^\circ$ 刃倾角 $\lambda_s=5^\circ$ 主偏角 $k_r=45^\circ$ 负倒棱宽度 $b_r=0.2\text{mm}$ 负倒棱 $\gamma_{01}=20^\circ$ 刀尖圆弧半径 $r=0.3\text{mm}$, 进给量 $f=0.2\text{mm}/r$ 切削速度 $v=255\text{m}/\text{min}$, 切削深度 $a_p=2.0\text{mm}$ 。

[0035] 实施例 1

[0036] 将重量百分比(以下简称为 wt%) 为 89% 的 α -Si₃N₄ 粉末,1% 以 β -Si₃N₄ 晶种及 8% 的不同稀土氧化物烧结助剂,及不同重量百分比的次致密化助剂,(详见表 1),将混合好的粉体用酒精混合,球磨 48-80 小时,烘干,过 100 目筛,然后放入石墨磨具中,在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下,在 N₂ 中升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后,在 1350℃ 退火 1 小时,降至室温后加工成所需测试样品,镜面抛光,测量强度及硬度,测得样品结果(详见表 2)。

[0037] 表 1

[0038]

样品 编号	Si ₃ N ₄ 粉 (wt%)	稀土金属氧化物的类型及重 量百分比 (type & wt%)	次致密化助剂的类型及重量百 分比 (type & wt%)	β-Si ₃ N ₄ 晶种 (wt%)
1	89%	La ₂ O ₃ 8%	MgO 2%	1%
2	89%	Y ₂ O ₃ 3% La ₂ O ₃ 5%	MgO 2%	1%
3	89%	Y ₂ O ₃ 2% La ₂ O ₃ 5% Yb ₂ O ₃ 1%	MgO 2%	1%
4	89%	Y ₂ O ₃ 2% La ₂ O ₃ 5% Yb ₂ O ₃ 1%	MgO 1.6%+Al ₂ O ₃ 0.2%+Al ₂ O ₃ 0.2%	1%
5	89%	Y ₂ O ₃ 2% La ₂ O ₃ 5% Yb ₂ O ₃ 1%	MgO 1.2%+Al ₂ O ₃ 0.3%+Al ₂ O ₃ 0.5%	1%

[0039] 表 2

样品编号	抗弯强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa/m ²)	洛氏硬度 (HRA)
1	1115	12	89
2	1110	12	90
3	1125	12	90
4	962	10.5	91
5	956	9	92.5

[0041] 实施例 2

[0042] 将不同重量百分比的 α-Si₃N₄ 粉体, 1% 的 β-Si₃N₄ 晶种和不同重量百分比的稀土金属氧化物烧结助剂, 及相应重量百分比的次致密化助剂混合 (详见表 3), 球磨, 烘干, 过筛后放入石墨磨具中, 在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下, 在 N₂ 中升温至 1750-1800℃ 保温 30-60min 后, 在 1350℃ 退火 1 小时, 降至室温后加工成所需测试样品, 镜面抛光, 测量强度及硬度, (详见表 4)。

[0043] 表 3

[0044]

样品 编号	Si ₃ N ₄ 粉 (wt%)	稀土金属氧化物的类型及重 量百分比 (type & wt%)	次致密化助剂的类型及重量百 分比 (type & wt%)	β-Si ₃ N ₄ 晶种 (wt%)
1A	91%	Y ₂ O ₃ 1.5% La ₂ O ₃ 4% Yb ₂ O ₃ 0.5%	MgO 1.2%+Al ₂ O ₃ 0.3%+Al ₂ O ₃ 0.5%	1%
2A	94%	Y ₂ O ₃ 1% La ₂ O ₃ 2% Yb ₂ O ₃ 0.5%	MgO 0.6%+Al ₂ O ₃ 0.4%+Al ₂ O ₃ 0.5%	1%
3A	96%	Y ₂ O ₃ 0.6% La ₂ O ₃ 1% Yb ₂ O ₃ 0.5%	MgO 0.4%+Al ₂ O ₃ 0.2%+Al ₂ O ₃ 0.3%	1%

[0045] 表 4

样品编号	抗弯强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa/m ²)	洛氏硬度 (HRA)
1A	980	9	92
2A	991	10	93
3A	1005	10	93.5

[0047] 实施例 3

[0048] 将样品 1、5、2A、3A 的粉体球磨, 烘干, 过筛后放入石墨磨具中, 在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下, 在 N₂ 中迅速升温至 1400℃-1450℃ 下保温 1min, 再升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后, 在 1350℃ 退火 1h, 降至室温后加工成所需测试样品, 镜面抛光, 测量强度及硬度, (详见表 5)。

[0049] 表 5

	样品编号	抗弯强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa/m ²)	洛氏硬度 (HRA)
[0050]	1-1	1120	12	89
	5-1	975	9.5	92.5
	2A-1	990	10	93
	3A-1	1005	10	93.5

[0051] 实施例 4

[0052] 将样品 1、5、2A、3A 的粉体球磨, 烘干, 过筛后放入石墨磨具中, 在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下, 在 N₂ 中迅速升温至 1400℃-1450℃ 下保温 5min, 再升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后, 在 1350℃ 退火 1h, 降至室温后加工成所需测试样品, 镜面抛光, 测量强度及硬度, (详见表 6)。

[0053] 表 6

	样品编号	抗弯强度 (MPa)	断裂韧性 (MPa/m ²)	洛氏硬度 (HRA)
[0054]	1-5	1100	11.5	90
	5-5	803	8	92
	2A-5	789	8	93
	3A-5	856	8.5	93

[0055] 实施例 5

[0056] 将样品 1、5、2A、3A 的粉体球磨, 烘干, 过筛后放入石墨磨具中, 在热压烧结炉中 10-15MPa 的压力下, 在 N₂ 中迅速升温至 1400℃-1450℃ 下保温 3min, 再升温至 1750-1800℃ 保温 20-40min 后, 在 1350℃ 退火 1h, 降至室温后加工成所需测试样品, 镜面抛光, 测量强度及硬度, 并且通过扫描电镜及 X-ray 射线测量陶瓷微结构, (详见表 7)。

[0057] 表 7

[0058]

样品 编号	抗弯 强度 (MPa)	断裂 韧性 (MPa /m ²)	洛氏 硬度 (HRA)	β -Si ₃ N ₄ 长晶含量 (vol%)	β -Si ₃ N ₄ 细晶含量 (vol%)	α' -Si ₃ N ₄ 含量 (vol%)	晶间相 (vol%)	β - Si ₃ N ₄ 长径比	α '-Si ₃ N ₄ 长径比
1-3	1100	10.5	91	80-85	5-10	-	5-15	2-10	-
5-3	980	9.5	92.5	49-73	10-18	15-25	1-5	2-10	1-3
2A-3	998	10	93.5	52-74	10-18	16-28	1-5	2-10	1-3
3A-3	1012	10	94.5	49-66	10-18	23-30	1-3	2-10	1-3

[0059] 车削试验

[0060] 加工工件: QT450-10

[0061] 刀具: 前角 $\gamma_0 = -5^\circ$ 后角 $\alpha_0 = 5^\circ$ 刃倾角 $\lambda_s = 5^\circ$ 主偏角 $k_r = 45^\circ$ 负倒棱宽度 $b_r = 0.2\text{mm}$ 负倒棱 $\gamma_{01} = 20^\circ$ 刀尖圆弧半径 $r = 0.3\text{mm}$, 进给量 $f = 0.2\text{mm/r}$ 切削速度 $v = 255\text{m/min}$, 切削深度 $a_p = 2.0\text{mm}$, 切削长度为 $L = 1600$ 米时, 各样品后刀面磨损值, 其中样品 1-3 硬度不够, 无法实现高速切削。(详见表 8)。

[0062] 表 8

	样品编号	后刀面磨损值 V_b (mm)
	1-3	-
[0063]	5-3	0.33
	2A-3	0.28
	3A-3	0.18

[0064] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为发明的具体实施例而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。