



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114163244 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111612077.0

(22) 申请日 2021.12.27

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 曾宇平 梁汉琴 夏咏锋 姚冬旭
尹金伟

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C04B 35/584 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

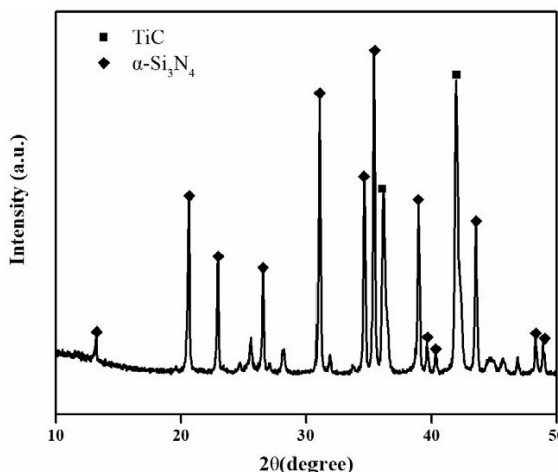
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种外硬内韧氮化硅陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种外硬内韧氮化硅陶瓷及其制备方法。所述外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷包含三层氮化硅陶瓷；其中，中间层为内层，上下两层为外层；所述内层的主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，优选是以88~89.5wt%氮化硅粉体作为原料，10.5~12wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 为烧结助剂，经热压烧结制备得到；所述外层的主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，优选是以60.5~71.5wt%氮化硅粉体作为原料，以8.5~9.5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 为烧结助剂，以及20~30wt%的TiC作为第二相，经二次热压烧结得到。



1. 一种外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷包含三层氮化硅陶瓷;其中,中间层为内层,上下两层为外层;

所述内层的主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,优选是以88~89.5wt%氮化硅粉体作为原料,10.5~12wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 为烧结助剂,经热压烧结制备得到;

所述外层的主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,优选是以60.5~71.5wt%氮化硅粉体作为原料,以8.5~9.5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 为烧结助剂,以及20~30wt%的TiC作为第二相,经二次热压烧结得到。

2. 根据权利要求1所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 烧结助剂中 Al_2O_3 的含量为0.51~2.11 wt%, Er_2O_3 的含量为7.89~9.49 wt%, ZrSi_2 的含量为0.5~2 wt%。

3. 根据权利要求1所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 烧结助剂中 Al_2O_3 的含量为0.7~1.81 wt%, Nd_2O_3 的含量为1.19~2.3 wt%,LiF的含量为5.5~6.5 wt%。

4. 根据权利要求1所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述外层厚度为内层厚度的1/10~1/4。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述内层的维氏硬度为14.6~15.3 GPa,断裂韧性为11.8~16.3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,弯曲强度为1236.8~1542.3MPa。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述外层的维氏硬度为18.9~27.3 GPa,断裂韧性为6.8~7.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,弯曲强度为582.6~733.5 MPa。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,其特征在于,所述外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷的整体弯曲强度为1100.5~1438.8 MPa,断裂韧性为10.9~13.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

8. 一种权利要求1-7中任一项所述的外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体为初始原料, Al_2O_3 粉体、 Er_2O_3 粉体和 ZrSi_2 粉体为烧结助剂,混合后压制成型,得到内层氮化硅陶瓷素坯;

(2) 以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体为初始原料, Al_2O_3 粉体、 Nd_2O_3 粉体和LiF粉体为烧结助剂,TiC粉体为第二相,混合后压制成型,得到外层氮化硅陶瓷素坯;

(3) 将内层氮化硅陶瓷素坯在氮气气氛下进行热压烧结,得到内层氮化硅陶瓷;

(4) 将外层氮化硅陶瓷素坯分别置于内层氮化硅陶瓷块的上下表面,在氮气气氛下进行二次热压烧结;

(5) 将二次烧结完成后的样品进行晶化处理,得到所述外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述热压烧结温度为1750℃~1800℃,烧结时间为2~3小时,烧结压力为20~60MPa,烧结气氛为 N_2 气氛;

所述二次热压烧结温度为1300℃~1400℃,烧结时间为0.5~1.5小时,烧结压力为40~60MPa,烧结气氛为Ar或 N_2 气氛。

10. 根据权利要求8或9所述的制备方法,其特征在于,所述晶化处理的温度为1100℃~1200℃,晶化时间为1~3小时。

一种外硬内韧氮化硅陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷及其制备方法,具体说,通过两步热压烧结分别获得具有高硬度和高韧性特性的外层和内层的梯度结构 Si_3N_4 陶瓷,属于氮化硅陶瓷的制备领域。

背景技术

[0002] 氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有密度低、硬度高、强度高、耐高温、耐磨损、耐腐蚀、电绝缘和不导磁等优点,可作为轴承球用于真空、高温、高速、低温、腐蚀、要求不导磁和不导电等工况,还可适用于瞬时无润滑等特殊工况。基于以上性能优势,氮化硅陶瓷轴承球可以完全覆盖现在的精密、中速以上钢质轴承球的应用领域。但是在一些对耐磨性有较高要求的环境中应用时,传统的 Si_3N_4 陶瓷由于在烧结过程中发生相转变,具有本征高维氏硬度的 α 相会转变为本征高韧性但硬度稍低的 β 相,这就使得在使用过程中由于陶瓷硬度不足,耐磨性无法满足应用需求。

发明内容

[0003] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷及其制备方法,旨在通过两步热压烧结分别获得具有高硬度和高韧性特性的外层和内层的梯度结构 Si_3N_4 陶瓷。与单组分 Si_3N_4 陶瓷相比,外硬内韧 Si_3N_4 梯度陶瓷可以在提高表面耐磨性的同时又由于内部韧性较高可缓冲裂纹扩展从而提高使用寿命。

[0004] 一方面,本发明提供了一种外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷,所述外硬内韧 Si_3N_4 陶瓷包含三层氮化硅陶瓷;其中,中间层为内层,上下两层为外层;

所述内层的主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,优选是以88~89.5wt%氮化硅粉体作为原料,10.5~12wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 为烧结助剂,经热压烧结制备得到;

所述外层的主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,优选是以60.5~71.5wt%氮化硅粉体作为原料,以8.5~9.5wt% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 为烧结助剂,以及20~30wt%的TiC作为第二相,经二次热压烧结得到。

[0005] 本发明中,在外层材料的制备过程中,在传统 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ 烧结助剂中添加低熔点化合物,进一步降低 Si_3N_4 陶瓷致密化所需的烧结温度,这一方面可以抑制相转变,使基体中基本保留硬度较高的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相。另一方面,烧结温度的降低可以细化晶粒尺寸,根据Hall-Petch原理,其硬度可以得到进一步的提高。在此基础上,本发明再额外加入硬度比 Si_3N_4 更高的第二相来实现硬度的协同提升。为获得更高断裂韧性的内层,本发明采用更易可以获得更高长径比,形成更坚实空间网络互锁结构的稀土氧化物烧结助剂,同时添加可以催化氮化硅晶粒形核,促进相转变的物质,使得相转变更为完全。由于本发明中材料外层和内层物相组成上有所差异,其内外层的热膨胀系数就有所不同,所产生的残余应力场使得材料整体的强度和韧性也有一定程度的提高。

[0006] 较佳的,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 烧结助剂中 Al_2O_3 的含量为0.51~2.11wt%, Er_2O_3

的含量为7.89~9.49wt%，ZrSi₂的含量为0.5~2wt%。

[0007] 较佳的，所述Al₂O₃-Nd₂O₃-LiF烧结助剂中Al₂O₃的含量为0.7~1.81wt%，Nd₂O₃的含量为1.19~2.3wt%，LiF的含量为5.5~6.5wt%。

[0008] 较佳的，所述外层厚度为内层厚度的1/10~1/4。

[0009] 较佳的，所述内层的维氏硬度为14.6~15.3GPa，断裂韧性为11.8~16.3MPa·m^{1/2}，弯曲强度为1236.8~1542.3MPa。

[0010] 较佳的，所述外层的维氏硬度为18.9~27.3GPa，断裂韧性为6.8~7.9MPa·m^{1/2}，弯曲强度为582.6~733.5MPa。

[0011] 较佳的，所述外硬内韧Si₃N₄陶瓷的整体弯曲强度为1100.5~1438.8MPa，断裂韧性为10.9~13.7MPa·m^{1/2}。

[0012] 一方面，本发明提供了一种外硬内韧Si₃N₄陶瓷的制备方法，包括：

(1) 以α-Si₃N₄粉体为初始原料，Al₂O₃粉体、Er₂O₃粉体和ZrSi₂粉体为烧结助剂，混合后压制成型，得到内层氮化硅陶瓷素坯；

(2) 以α-Si₃N₄粉体为初始原料，Al₂O₃粉体、Nd₂O₃粉体和LiF粉体为烧结助剂，TiC粉体为第二相，混合后压制成型，得到外层氮化硅陶瓷素坯；

(3) 将内层氮化硅陶瓷素坯在氮气气氛下进行热压烧结，得到内层氮化硅陶瓷；

(4) 将外层氮化硅陶瓷素坯分别置于内层氮化硅陶瓷块的上下表面，在氮气气氛下进行二次热压烧结；

(5) 将二次烧结完成后的样品进行晶化处理，得到所述外硬内韧Si₃N₄陶瓷。

[0013] 本发明中，先以Al₂O₃、Er₂O₃和ZrSi₂为烧结助剂，在40~60MPa烧结压力，1750℃~1800℃范围内进行第一步热压烧结，获得具有高韧性特性的内层氮化硅陶瓷，再在抛光后的内层氮化硅陶瓷上下表面叠层以Al₂O₃、Nd₂O₃和LiF为烧结助剂的氮化硅陶瓷素坯，在40~60MPa烧结压力，1300℃~1400℃范围内进行第二步热压烧结，获得具有高硬度特性的外层氮化硅陶瓷，最后在1100℃~1200℃温度范围内进行晶化处理，可得到外硬内韧的Si₃N₄陶瓷。

[0014] 较佳的，所述热压烧结温度为1750℃~1800℃，烧结时间为2~3小时，烧结压力为20~60MPa，烧结气氛为N₂气氛。

[0015] 较佳的，所述二次热压烧结温度为1300℃~1400℃，烧结时间为0.5~1.5小时，烧结压力为40~60MPa，烧结气氛为Ar或N₂气氛。

[0016] 较佳的，所述晶化处理的温度为1100℃~1200℃，晶化时间为1~3小时。

[0017] 有益效果：

本发明中，对于外层氮化硅的制备，通过选用低共熔温度更低的Al₂O₃-Nd₂O₃烧结助剂，并额外加入熔点更低的LiF，充分降低氮化硅陶瓷的致密化温度，并且抑制α-βSi₃N₄相转变，可以在基体中留存本征维氏硬度更高的α相Si₃N₄，同时添加维氏硬度比Si₃N₄更高的第二相，进一步提高表层氮化硅的硬度；通过选用更易生长长柱状晶的Er₂O₃作为烧结助剂，并且添加ZrSi₂，以进一步促进相转变，在基体中形成更为坚实的网络互锁，进一步增强内层氮化硅的韧性；通过内外层组分差异所造成的热膨胀系数细微差异，引入热应力，提高基体总体的强韧性，获得综合性能优良的外硬内韧氮化硅陶瓷。

附图说明

- [0018] 图1为实施例1制得的外层 Si_3N_4 陶瓷的物相组成分析图；
图2为实施例4制得的内层 Si_3N_4 陶瓷的物相组成分析图；
图3为实施例5制得的内层 Si_3N_4 陶瓷的断面形貌图。

具体实施方式

[0019] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明，应理解，下述实施方式仅用于说明本发明，而非限制本发明。

[0020] 本发明中，外硬内韧氮化硅陶瓷，其由三层氮化硅陶瓷素坯叠层，再经两次热压烧结所得。其中，内层的主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，优选以 $10.5\sim 12\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrSi}_2$ 为烧结助剂。外层的主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，优选是以 $8.5\sim 9.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 为烧结助剂。该方法制备的 Si_3N_4 陶瓷具有外硬内韧的突出优点。

[0021] 以下示例性地说明外硬内韧氮化硅陶瓷的制备方法。

[0022] 以 Al_2O_3 、 Er_2O_3 和 ZrSi_2 为烧结助剂，在 $40\sim 60\text{MPa}$ 烧结压力， $1750^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 范围内进行第一步热压烧结，获得具有高韧性特性的内层氮化硅陶瓷。作为一个示例，内层氮化硅陶瓷以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体为初始原料， Al_2O_3 、 Er_2O_3 和 ZrSi_2 为烧结助剂， Al_2O_3 粉体的含量为 $0.51\sim 2.11\text{wt}\%$ 、 Er_2O_3 粉体的含量为 $7.89\sim 9.49\text{wt}\%$ ， ZrSi_2 粉体的含量为 $0.5\sim 2\text{wt}\%$ 。以酒精为溶剂，将上述原料配成一定固含量的浆料，以 Si_3N_4 球为研磨介质，球磨（球磨时间为 $4\sim 6\text{h}$ ，球磨转速为 $300\sim 400\text{rpm}$ ，过筛目数为 $100\sim 400\text{rpm}$ ，预成型压力为 $2.5\sim 5\text{MPa}$ ），烘干，研磨，过筛，制备出混合粉体，将混合粉体进行干压预成型，得到成型后的内层氮化硅陶瓷素坯。将成型后的内层氮化硅陶瓷素坯装入热压模具，置于烧结炉中，在氮气气氛下进行第一步热压烧结。优选地，第一步热压烧结温度为 $1750^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $2\sim 3\text{h}$ ，烧结压力为 $20\sim 60\text{MPa}$ ，烧结气氛为 N_2 气氛，可获得具有高韧性特性的内层

[0023] 在抛光后的内层氮化硅陶瓷上下表面叠层以 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 和 LiF 为烧结助剂的氮化硅陶瓷素坯，在 $40\sim 60\text{MPa}$ 烧结压力， $1300^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 范围内进行第二步热压烧结，获得具有高维氏硬度特性的外层氮化硅陶瓷。作为一个示例，外层氮化硅陶瓷以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体为初始原料， Al_2O_3 、 Nd_2O_3 和 LiF 为烧结助剂， Al_2O_3 粉体的含量为 $0.7\sim 1.81\text{wt}\%$ 、 Nd_2O_3 粉体的含量为 $1.19\sim 2.3\text{wt}\%$ ， LiF 粉体的含量为 $5.5\sim 6.5\text{wt}\%$ ，以 TiC 为第二相，含量为 $20\sim 30\text{wt}\%$ 。以酒精为溶剂，将上述原料配成一定固含量的浆料，以 Si_3N_4 球为研磨介质，球磨（球磨时间为 $4\sim 6\text{h}$ ，球磨转速为 $300\sim 400\text{rpm}$ ，过筛目数为 $100\sim 400\text{rpm}$ ，预成型压力为 $2.5\sim 5\text{MPa}$ ），烘干，研磨，过筛，制备出混合粉体，将混合粉体进行干压预成型，得到成型后的外层氮化硅陶瓷素坯。将第一步烧结得到的内层氮化硅陶瓷表面磨平并抛光处理。将外层氮化硅陶瓷素坯分别置于抛光好的内层氮化硅陶瓷块的上下表面，呈三明治结构，再次置于烧结炉中，在氮气气氛下进行第二步热压烧结。优选地，第二步热压烧结温度为 $1300^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $0.5\sim 1.5\text{h}$ ，烧结压力为 $40\sim 60\text{MPa}$ ，烧结气氛为 Ar 或 N_2 气氛，可获得具有高硬度特性的外层。外层素坯厚度为内层素坯厚度的 $1/10\sim 1/4$ 。

[0024] 将第二步烧结完成后的样品置于烧结炉中进行晶化处理，以使晶间相晶化和挥发，减少晶间相的含量。例如，在 $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 温度范围内对以上两步获得的氮化硅陶瓷进行晶化处理 $1\sim 3\text{h}$ 。

[0025] 本发明中,采用维氏硬度计测试 Si_3N_4 陶瓷的内层的维氏硬度为14.6~15.3GPa。采用单边开口梁法测试 Si_3N_4 陶瓷的内层的断裂韧性为11.8~16.3 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。采用万能材料试验机测试 Si_3N_4 陶瓷的内层的弯曲强度为1236.8~1542.3MPa。采用维氏硬度计测试 Si_3N_4 陶瓷的外层的维氏硬度为18.9~27.3GPa。采用单边开口梁法测试 Si_3N_4 陶瓷的外层的断裂韧性为6.8~7.9 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。采用万能材料试验机测试 Si_3N_4 陶瓷的外层的弯曲强度为582.6~733.5MPa。采用万能材料试验机测试 Si_3N_4 陶瓷整体的总体弯曲强度为1100.5~1438.8MPa。采用单边开口梁法测试 Si_3N_4 陶瓷整体的断裂韧性为10.9~13.7 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,其综合性能优良。

[0026] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0027] 实施例1

S1:称取89.5g Si_3N_4 ,0.51g Al_2O_3 ,9.49g Er_2O_3 和0.5g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨4h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5.0MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1750℃,并保温2h,施加20MPa烧结压力,得到弯曲强度为1252±15.2MPa,断裂韧性为11.91±0.11 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为15.34±0.04GPa的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取71.5g Si_3N_4 ,1.81g Al_2O_3 ,1.19g Nd_2O_3 ,5.5g LiF 和20g TiC 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨4h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在5.0MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1300℃,并保温1.5h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为614.1±15.2MPa,断裂韧性为7.21±0.11 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为21.64±0.04GPa的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤S5中的样品置于烧结炉中,在1100℃进行1h晶化处理,得到弯曲强度为1189.2±25.1MPa,断裂韧性为12.9±0.13 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为22.1±0.06GPa的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/10。

[0028] 对本实施例1得到的 Si_3N_4 陶瓷的物相组成进行表征,结果如图1所示,样品中的主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,说明在该温度下氮化硅陶瓷的相转变被抑制,没有转变成硬度低的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,第二相为 TiC 。由于 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 TiC 两种高硬度相的协同作用,使得本发明中外层氮化硅陶瓷具有高的硬度。

[0029] 实施例2

S1:称取88.5g Si_3N_4 ,0.63g Al_2O_3 ,9.37g Er_2O_3 和1.5g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在

2.5MPa压力下干压预成型；

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1775^\circ C$,并保温2.5h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1384.6 \pm 24.9 MPa$,断裂韧性为 $13.57 \pm 0.17 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.78 \pm 0.08 GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取71.5g Si_3N_4 ,1.65g Al_2O_3 ,1.35g Nd_2O_3 ,5.5g LiF和20g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1325^\circ C$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $704 \pm 13.6 MPa$,断裂韧性为 $7.22 \pm 0.22 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $23.92 \pm 0.12 GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1100^\circ C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1247.8 \pm 22.3 MPa$,断裂韧性为 $12.5 \pm 0.18 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $24.1 \pm 0.02 GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/9。

[0030] 实施例3

S1:称取89.5g Si_3N_4 ,0.82g Al_2O_3 ,9.17g Er_2O_3 和0.5g $ZrSi_2$ 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1800^\circ C$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1456.2 \pm 19.2 MPa$,断裂韧性为 $15.4 \pm 0.21 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.9 \pm 0.18 GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取71.5g Si_3N_4 ,1.43g Al_2O_3 ,1.57g Nd_2O_3 ,5.5g LiF和20g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1350^\circ C$,并保温1.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $645.3 \pm 33.6 MPa$,断裂韧性为 $6.9 \pm 0.22 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $24.5 \pm 0.12 GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1150^\circ C$ 进行3h晶化处理,得到弯曲强度为 $1266.7 \pm 28.7 MPa$,断裂韧性为 $11.9 \pm 0.14 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $24.7 \pm 0.06 GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0031] 实施例4

S1:称取89.5g Si_3N_4 ,1.18g Al_2O_3 ,8.82g Er_2O_3 和0.5g $ZrSi_2$ 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨2h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1750^{\circ}C$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1476.6 \pm 21.4MPa$,断裂韧性为 $13.37 \pm 0.15MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.9 \pm 0.11GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取66.5g Si_3N_4 ,1.13g Al_2O_3 ,1.87g Nd_2O_3 ,5.5g LiF和25g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1375^{\circ}C$,并保温0.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $688.2 \pm 33.6MPa$,断裂韧性为 $7.4 \pm 0.22MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $27.18 \pm 0.12GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1200^{\circ}C$ 进行3h晶化处理,得到弯曲强度为 $1358.1 \pm 17.7MPa$,断裂韧性为 $12.7 \pm 0.07MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $27.5 \pm 0.01GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0032] 对本实施例4得到的 Si_3N_4 陶瓷的物相组成进行表征,结果如图2所示,样品中的主相为 $\beta-Si_3N_4$,说明在该温度下,通过 $ZrSi_2$ 的作用,低韧性的 $\alpha-Si_3N_4$ 已经全部转化为高韧性的 $\beta-Si_3N_4$,因此内层氮化硅陶瓷具有高韧性的特点。

[0033] 实施例5

S1:称取88.5g Si_3N_4 ,2.11g Al_2O_3 ,7.89g Er_2O_3 和1.5g $ZrSi_2$ 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星磨4h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1750^{\circ}C$,并保温2h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1369.5 \pm 25.2MPa$,断裂韧性为 $12.92 \pm 0.22MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.81 \pm 0.09GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取71.5g Si_3N_4 ,0.7g Al_2O_3 ,2.3g Nd_2O_3 ,5.5g LiF和20g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1400^{\circ}C$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $691.5 \pm 33.6MPa$,断裂韧性为 $7.68 \pm 0.22MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $23.29 \pm 0.12GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1200^{\circ}C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1315.9 \pm 22.5MPa$,断裂韧性为 $12.3 \pm 0.14MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $23.6 \pm 0.18GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/6。

[0034] 对本实施例5得到的 Si_3N_4 陶瓷的断口形貌进行观察,结果如图3所示,从图中可以看出, Si_3N_4 的晶粒尺寸比未添加 $ZrSi_2$ 的 Si_3N_4 显著增大,在一定尺度范围内,这种晶粒尺寸的增大能够提升 Si_3N_4 陶瓷的强度和韧性,另一方面,从图中还可以看出,在断裂过程中存在

明显的长柱状晶的拔出效应,这可以有效消耗裂纹扩展的能量,抑制裂纹扩展,提高 Si_3N_4 陶瓷的强度和韧性。

[0035] 实施例6

S1:称取88g Si_3N_4 ,0.51g Al_2O_3 ,9.49g Er_2O_3 和1.5g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨6h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1800℃,并保温2h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 1344.3 ± 22.8 MPa,断裂韧性为 14.49 ± 0.19 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 14.9 ± 0.05 GPa的 Si_3N_4 陶瓷;S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 ,1.81g Al_2O_3 ,1.19g Nd_2O_3 ,6.5g LiF和30g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1400℃,并保温1.5h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为 675.2 ± 33.6 MPa,断裂韧性为 7.35 ± 0.22 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 18.92 ± 0.12 GPa的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1150℃进行1h晶化处理,得到弯曲强度为 1265.8 ± 33.1 MPa,断裂韧性为 11.2 ± 0.23 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 19.3 ± 0.19 GPa的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/6。

[0036] 实施例7

S1:称取88.5g Si_3N_4 ,0.63g Al_2O_3 ,9.37g Er_2O_3 和1.5g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨1h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1800℃,并保温2h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 1464.1 ± 18.4 MPa,断裂韧性为 13.13 ± 0.13 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 15.02 ± 0.14 GPa的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 ,1.65g Al_2O_3 ,1.35g Nd_2O_3 ,6.5g LiF和30g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1375℃,并保温1.5h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为 616.2 ± 33.6 MPa,断裂韧性为 7.02 ± 0.22 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 27.1 ± 0.12 GPa的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1200℃进行1h晶化处理,得到弯曲强度为 1320.5 ± 19.7 MPa,断裂韧性为 11.13 ± 0.23 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 27.12 ± 0.18 GPa的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/4。

[0037] 实施例8

S1:称取89g Si_3N_4 , 0.82g Al_2O_3 , 9.18g Er_2O_3 和1g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨2h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1775 $^\circ\text{C}$,并保温2.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1515.5 \pm 26.8\text{MPa}$,断裂韧性为 $16.08 \pm 0.22\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $14.78 \pm 0.18\text{GPa}$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 , 1.43g Al_2O_3 , 1.57g Nd_2O_3 , 6.5g LiF 和30g TiC 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1350 $^\circ\text{C}$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $683.4 \pm 33.6\text{MPa}$,断裂韧性为 $7.62 \pm 0.22\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $26.45 \pm 0.12\text{GPa}$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1150 $^\circ\text{C}$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1403.7 \pm 35.1\text{MPa}$,断裂韧性为 $13.59 \pm 0.11\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $26.6 \pm 0.07\text{GPa}$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0038] 实施例9

S1:称取88g Si_3N_4 , 1.18g Al_2O_3 , 8.82g Er_2O_3 和2g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨5h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1750 $^\circ\text{C}$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1435.6 \pm 28.7\text{MPa}$,断裂韧性为 $13.92 \pm 0.15\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $15.17 \pm 0.04\text{GPa}$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取65.5g Si_3N_4 , 1.13g Al_2O_3 , 1.87g Nd_2O_3 , 6.5g LiF 和25g TiC 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1375 $^\circ\text{C}$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $757.1 \pm 23.6\text{MPa}$,断裂韧性为 $7.21 \pm 0.19\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $27.05 \pm 0.25\text{GPa}$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1100 $^\circ\text{C}$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1344.3 \pm 19.3\text{MPa}$,断裂韧性为 $13.1 \pm 0.25\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $27.7 \pm 0.18\text{GPa}$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0039] 实施例10

S1:称取88g Si_3N_4 , 2.11g Al_2O_3 , 7.89g Er_2O_3 和2g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1775 $^\circ\text{C}$,并保温2h,施加40MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1336.7 \pm 34.1\text{MPa}$,断裂韧性为 $12.1 \pm 0.13\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $14.71 \pm 0.11\text{GPa}$ 的 Si_3N_4 陶瓷;S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 , 0.7g Al_2O_3 , 2.3g Nd_2O_3 , 6.5g LiF 和30g TiC 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1400 $^\circ\text{C}$,并保温0.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $713.5 \pm 18.8\text{MPa}$,断裂韧性为 $7.5 \pm 0.12\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $26.58 \pm 0.07\text{GPa}$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1200 $^\circ\text{C}$ 进行3h晶化处理,得到弯曲强度为 $1225.5 \pm 18.3\text{MPa}$,断裂韧性为 $11.8 \pm 0.24\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $26.8 \pm 0.08\text{GPa}$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/10。

[0040] 对比例1

S1:称取88g Si_3N_4 , 1.18g Al_2O_3 , 8.82g Er_2O_3 和2g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1750 $^\circ\text{C}$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1435.6 \pm 22.8\text{MPa}$,断裂韧性为 $13.91 \pm 0.07\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $15.12 \pm 0.13\text{GPa}$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取72g Si_3N_4 , 1.13g Al_2O_3 , 1.87g Nd_2O_3 和20g TiC 一共25g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至1375 $^\circ\text{C}$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $467.3 \pm 18.6\text{MPa}$,断裂韧性为 $4.92 \pm 0.12\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $15.81 \pm 0.02\text{GPa}$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在1150 $^\circ\text{C}$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1298.6 \pm 13.3\text{MPa}$,断裂韧性为 $10.8 \pm 0.15\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $16.1 \pm 0.24\text{GPa}$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0041] 对比例2

S1:称取88g Si_3N_4 , 1.18g Al_2O_3 , 8.82g Er_2O_3 和2g ZrSi_2 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过200目筛后在2.5MPa压

力下干压预成型；

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1750^{\circ}C$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1435.6 \pm 22.8MPa$,断裂韧性为 $13.91 \pm 0.07MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $15.12 \pm 0.13GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取90.5g Si_3N_4 ,1.13g Al_2O_3 ,1.87g Nd_2O_3 和6.5g LiF一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1375^{\circ}C$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $747.9 \pm 25.5MPa$,断裂韧性为 $7.62 \pm 0.19MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $17.22 \pm 0.22GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1150^{\circ}C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1386.2 \pm 17.8MPa$,断裂韧性为 $11.9 \pm 0.09MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $17.5 \pm 0.18GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0042] 对比例3

S1:称取88g Si_3N_4 ,1.18g Al_2O_3 ,8.82g Er_2O_3 和2g $ZrSi_2$ 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以200rpm转速行星球磨6h;将所得浆料烘干后研磨,过325目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1750^{\circ}C$,并保温3h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1435.6 \pm 22.8MPa$,断裂韧性为 $13.91 \pm 0.07MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $15.12 \pm 0.13GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取97g Si_3N_4 ,1.13g Al_2O_3 和1.87g Nd_2O_3 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以200rpm转速行星球磨6h;将所得浆料烘干后研磨,过325目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1375^{\circ}C$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $567.9 \pm 19.8MPa$,断裂韧性为 $5.72 \pm 0.13MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $13.52 \pm 0.21GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1150^{\circ}C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1333.9 \pm 21.8MPa$,断裂韧性为 $11.1 \pm 0.22MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $13.5 \pm 0.11GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0043] 对比例4

S1:称取90g Si_3N_4 ,0.82g Al_2O_3 和9.18g Er_2O_3 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨6h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1775^\circ C$,并保温2.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1376.5 \pm 28.6 MPa$,断裂韧性为 $12.5 \pm 0.12 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.7 \pm 0.08 GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 ,1.43g Al_2O_3 ,1.57g Nd_2O_3 ,6.5g LiF和30g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨6h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1350^\circ C$,并保温1h,施加50MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $683.4 \pm 19.2 MPa$,断裂韧性为 $7.62 \pm 0.02 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $26.43 \pm 0.15 GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1150^\circ C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1202.3 \pm 38.6 MPa$,断裂韧性为 $10.1 \pm 0.15 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $26.7 \pm 0.25 GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0044] 对比例5

S1:称取89g Si_3N_4 ,0.82g Al_2O_3 ,9.18g Er_2O_3 和1g $ZrSi_2$ 一共100g,配置成一定固含量的浆料,以300rpm转速行星球磨2h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在5MPa压力下干压预成型;

S2:将步骤S1所得陶瓷素坯放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1775^\circ C$,并保温2.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $1515.5 \pm 26.8 MPa$,断裂韧性为 $16.08 \pm 0.22 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $14.78 \pm 0.18 GPa$ 的 Si_3N_4 陶瓷;

S3:将步骤S2中所得内层陶瓷块进行表面磨削抛光,获得具有一定表面光洁度的平整样品;

S4:称取60.5g Si_3N_4 ,1.43g Al_2O_3 ,1.57g Nd_2O_3 ,6.5g LiF和30g TiC一共100g,配置成一定固含量的浆料,以400rpm转速行星球磨3h;将所得浆料烘干后研磨,过100目筛后在2.5MPa压力下干压预成型;

S5:将步骤S4中所得素坯置于步骤S3所得内层氮化硅陶瓷的上下表面,放入石墨模具中,并置于热压烧结炉中,充入 N_2 作为保护气,以一定速率升温至 $1775^\circ C$,并保温2.5h,施加60MPa烧结压力,得到弯曲强度为 $925.8 \pm 17.7 MPa$,断裂韧性为 $10.9 \pm 0.18 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $21.62 \pm 0.04 GPa$ 的外层 Si_3N_4 陶瓷;

S6:将步骤5中的样品置于烧结炉中,在 $1150^\circ C$ 进行2h晶化处理,得到弯曲强度为 $1453.6 \pm 27.6 MPa$,断裂韧性为 $13.85 \pm 0.09 MPa \cdot m^{1/2}$,维氏硬度为 $21.96 \pm 0.15 GPa$ 的外硬内韧梯度氮化硅陶瓷。所得外硬内韧梯度氮化硅陶瓷中外层厚度为内层厚度的1/8。

[0045] 从上述15个案例可以看出,本发明在外层 Si_3N_4 基体中添加低含量、且具有低共熔温度的 $Al_2O_3-Nd_2O_3$ 体系作为烧结助剂,并加入低熔点的LiF,可充分降低烧结温度,抑制具有本征高硬度特性的 $\alpha-Si_3N_4$ 向本征高韧性特性的 $\beta-Si_3N_4$ 转变。在此基础上,添加硬度更高的TiC作为第二相,可以有效提高外层氮化硅陶瓷的硬度。内层则选用可以促进长柱状晶生

长的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 体系作为烧结助剂,并添加可以促进晶粒形核生长发育的 ZrSi_2 作为第二相,有效促进晶粒生长,形成柱状晶互锁的坚实结构,获得高强度和高韧性的内层。再将陶瓷整体置于炉中进行晶化处理,促使外层氮化硅陶瓷中的晶间相结晶化,可获得具有外硬内韧特性的梯度氮化硅陶瓷。

[0046] 最后有必要说明的是:以上实施例只用于对本发明的技术方案作进一步详细说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。

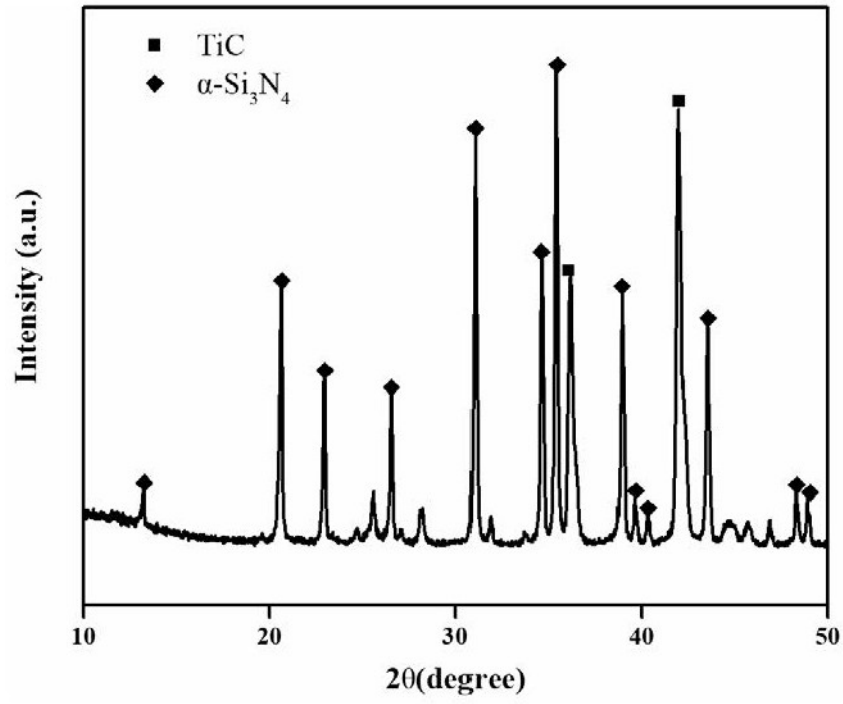


图 1

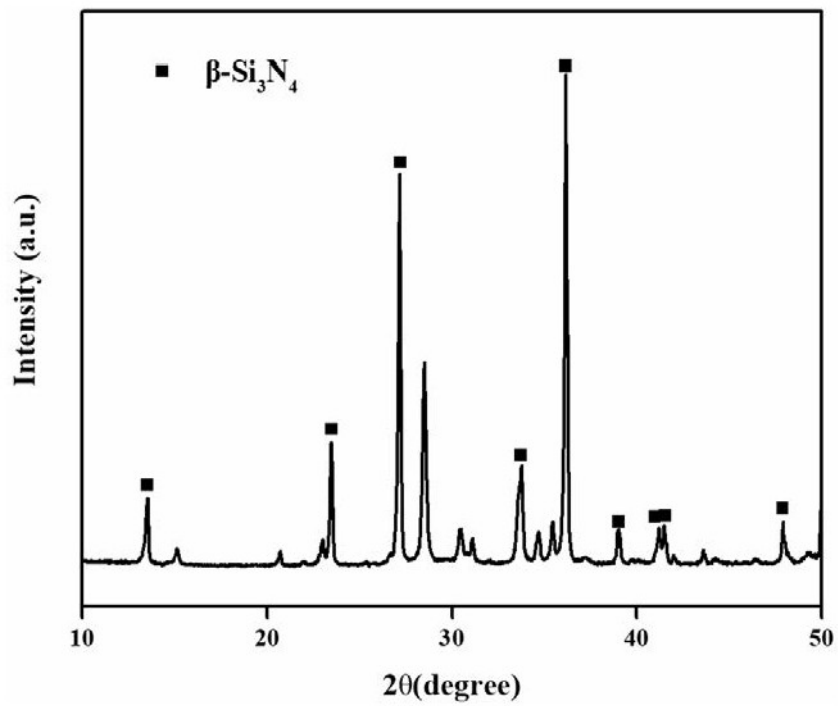


图 2

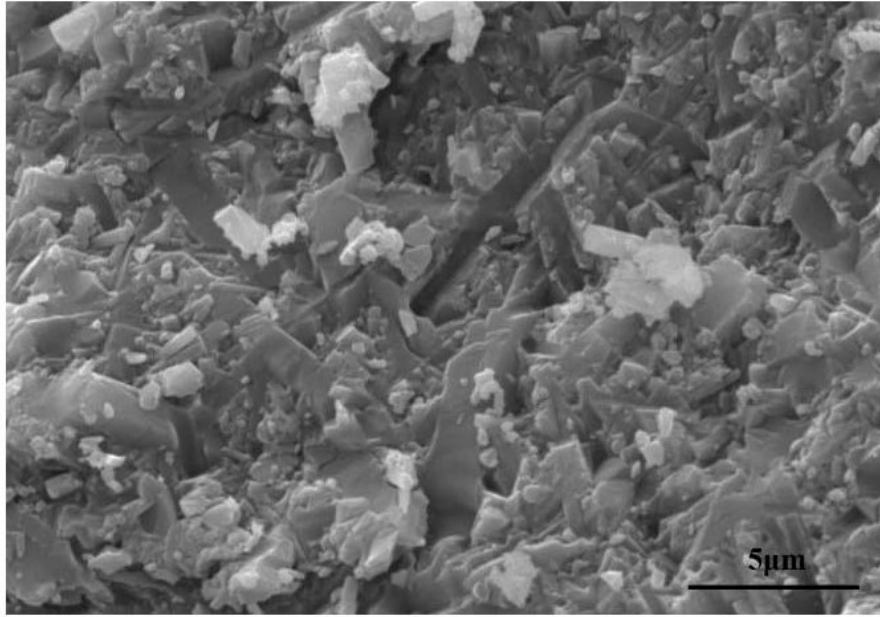


图 3