

# $A\text{l}_2\text{O}_3$ /hBN 自润滑复合材料的制备及显微结构分析

王 芬<sup>1,2</sup> 范志康<sup>1</sup> 孙媛媛<sup>2</sup>

(1 西安理工大学材料科学与工程学院,西安 710048)

(2 陕西科技大学材料科学与工程学院,咸阳 712081)

**文 摘** 以  $A\text{l}_2\text{O}_3$  为陶瓷基体, hBN 为固润滑组元添加剂, 在  $N_2$  保护下烧成, 制得了  $A\text{l}_2\text{O}_3$  /hBN 自润滑复合陶瓷, 通过 SEM、EDS、XRD 等分析探讨了固润滑组元的引入量、添加助熔剂及常压和热压两种烧成条件下材料显微结构的变化。结果表明, hBN 引入量为 10% 时已有足够的量均匀分散在基体中; 相同烧成温度下, 热压过程中施加的压力可以破坏 hBN 的卡片房式结构, 伴随液相的出现有利于 hBN 的定向排列, 获得了结构致密的自润滑复合陶瓷材料。

**关键词**  $A\text{l}_2\text{O}_3$  /hBN, 复合陶瓷, 自润滑, 显微结构

## Study on $A\text{l}_2\text{O}_3$ /hBN Self-Lubricating Ceramic Composite

Wang Fen<sup>1,2</sup> Fan Zhikang<sup>1</sup> Sun Yuanyuan<sup>2</sup>

(1 Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

(2 Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081)

**Abstract**  $A\text{l}_2\text{O}_3$  - hBN self-lubricating ceramic composites are fabricated by hot-press at 1700 . The relationships of the microstructure with the content of hBN, the sintering conditions and the fluxes are investigated. The XRD and SEM analyses show when 10% or more hBN lubricatives are added they can scatter uniformly in the matrix, in addition, hot pressing technique can make the microstructure perfectly dense because the card-house structure of hBN is destroyed and the orientation arrangement of hBN is improved with the occurrence of liquid phase.

**Key words**  $A\text{l}_2\text{O}_3$  /hBN, Ceramic composites, Self-lubrication, Microstructure

### 1 引言

陶瓷材料具有优良的高温力学性能、化学稳定性及质轻等优点, 可用于高温耐磨部件, 但其摩擦系数较高 (0.7~0.8)<sup>[1]</sup>, 因而很难实现无油自润滑。近年来随着高科技的快速发展, 自润滑复合陶瓷越来越引起人们的广泛关注<sup>[2-3]</sup>。该类新型润滑材料, 在性能上极大地突破了传统材料的使用极限, 为现代航空等高技术领域急需解决的超低温、超高温、超高真空、强辐射、高速高负载、特殊介质等特殊工况下的摩擦磨损问题提供了强有力的技术支持, 同时也为提高机械的稳定性和可靠性奠定了重要的基础。

在自润滑陶瓷材料中, 氧化铝与氮化硼复合材料显示出明显优势。 $A\text{l}_2\text{O}_3$  与六方 BN (hBN) 具有较好的物理、化学相容性<sup>[4]</sup>, 且 hBN 较其他固体润滑剂有更好的高温稳定性和润滑性能。MoS<sub>2</sub> 在 400 、石墨在 450 左右氧化, 而 hBN 在 900 时仍呈稳定状态。虽然 BN 与 MoS<sub>2</sub>、石墨的层状结构极类似, 但后二者的结晶体, 由于摩擦易破碎, 细碎的结晶微粒易

与周围的氛围气发生化学反应而变质, 使润滑性能变坏; 而 hBN 硬度较高, 在摩擦过程中不易破碎<sup>[5]</sup>。除此, 白色的 BN 润滑材料不会带来类似石墨的污染。本研究采用 hBN 作为固体润滑剂, 添加到  $A\text{l}_2\text{O}_3$  陶瓷基体中制得  $A\text{l}_2\text{O}_3$  /hBN 自润滑复合陶瓷, 并通过组成及工艺条件实验, 使材料结构致密化。

### 2 实验

#### 2.1 原料

主要原料为  $A\text{l}_2\text{O}_3$ 、hBN, 另加少量助熔剂 CaO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等 (表 1)。配料基本组成为  $A\text{l}_2\text{O}_3$  92%、hBN 8%, 添加剂以外加方式引入。

表 1 实验主要原料

Tab 1 The materials

| 原 料                            | 纯度 /% | 粒度 / $\mu\text{m}$ | 生产商           |
|--------------------------------|-------|--------------------|---------------|
| - $A\text{l}_2\text{O}_3$ 微粉   | 99.9  | 3~5                | 中国长城铝业公司水泥厂   |
| hBN                            | 99.1  | 10                 | 青州迈特科创新材料有限公司 |
| CaO                            | >95   | 3~5                | 西安化学试剂厂       |
| MgO                            | >95   | 3~5                | 西安化学试剂厂       |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 99.9  | 30~40              | 广东超能企业集团      |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99.9  | 30~40              | 广东超能企业集团      |

收稿日期: 2005 - 11 - 01

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (50432010) 和国家自然科学基金 (50372037) 资助

作者简介: 王芬, 1959 年出生, 教授, 主要从事高温复合材料的研究工作

## 2.2 仪器

主要仪器设备见表 2。

表 2 主要仪器和设备

Tab 2 Apparatuses and instruments

| 仪 器     | 型 号            | 产 地           |
|---------|----------------|---------------|
| 真空热压炉   | ZTY - 40 - 20  | 上海晨华电炉有限公司    |
| 氢气氛炉    | YKSD - 40 - 15 | 宜兴市宇科电炉制造有限公司 |
| 行星快速研磨机 | XM - 4         | 咸阳科力陶瓷研究所     |

## 2.3 方法

按比例混合原料,无水乙醇作介质,球磨 3 h 后,再加入少量黏结剂(0.1%~0.2%聚乙烯醇)二次球磨混合均匀,所得浆料经干燥、造粒、陈腐,采用干压成型,在低于 600 素烧排胶后,再分别于常压和热压(35 MPa)下、保护气氛 1 700 烧结,制得自润滑复合陶瓷。

烧成后的试样经切割、磨削、抛光等加工后,进行 XRD(日本理学 D/max 2000PCX)及 SEM、EDS(JSM-6460)分析。

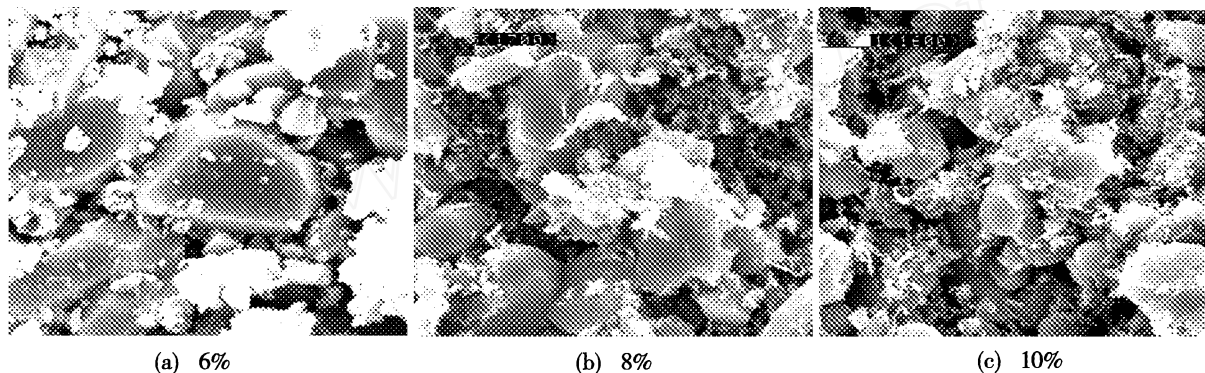


图 1 常压下 1 700 不同含量 hBN 材料断面的显微结构 5 000 ×  
Fig 1 Microstructures of fracture with different hBN contents at 1 700

表 3 弯曲强度和 hBN 质量分数的关系

Tab 3 Bending strength and hBN content

| hBN 质量分数<br>/% | 弯曲强度<br>/MPa | hBN 质量分数<br>/% | 弯曲强度<br>/MPa |
|----------------|--------------|----------------|--------------|
| 6              | 181.3        | 10             | 180.7        |
| 8              | 181.0        | 12             | 145.0        |

从图 1 中还可以看出,引入足量氮化硼后,有抑制  $Al_2O_3$  颗粒长大的作用。但结合表 3 可以看出,常压下材料的力学性能还较低。

## 3.2 烧成条件的影响

分别采用了 1 700、 $H_2$  保护气氛下常压烧成和 1 700、 $N_2$  气氛保护热压烧成。图 2(a) 显示,常压烧成的  $Al_2O_3$  已边缘圆滑,达到烧结,但材料中孔隙率比较大;片状 hBN 颗粒呈杂乱的交叉堆砌,整个断面呈卡片房式结构。这是由于 hBN 是一种共价键化合物,固相扩散系数低<sup>[8]</sup>,又由于其在  $c$  轴方向的结合力远小于垂直于  $c$  轴方向的,晶体主要沿板面方向

## 3 结果与讨论

### 3.1 hBN 含量的影响

hBN 本身的强度较低(弯曲强度平行方向为 60~80 MPa,垂直方向为 40~50 MPa),加入到陶瓷基体中又破坏了材料的完整性,使得材料强度随之降低,因此,其加入量不能太多。但加入的 hBN 量过少,没有足够的 hBN 拖敷成膜,起不到润滑效果。适量的 hBN 在  $Al_2O_3$  陶瓷均匀弥散才能保证材料同时具有良好的自润滑性能和力学性能。

固定  $Al_2O_3$  和助熔剂的含量,改变 hBN 的质量分数,常压下 1 700 烧成,SEM 测试显示,当 hBN 质量分数为 6%、8% 时,则有刚玉颗粒的突出,且颗粒较大[图 1(a)(b)];为 10% 时[图 1(c)],已含有足够量的 hBN,即能够较为均匀的分散在基体内部,有利于材料在摩擦时有足够的 hBN 拖敷成膜并完全覆盖在摩擦接触面;而 hBN 质量分数超过 12% 时,其力学性能有较大幅度的下降(表 3)。

生长,沿厚度方向生长很慢,从而形成片状晶体结构。热压下烧结时间短,晶粒长大受到抑制,因而,试样的颗粒更细小,结构更致密[图 2(b)]。

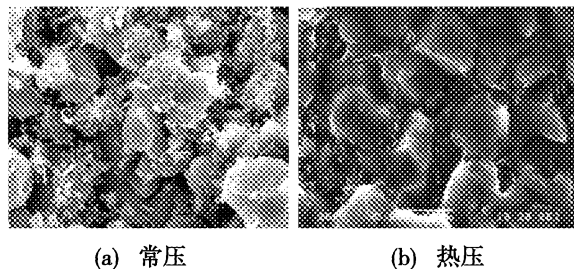


图 2 1 700 时常压及热压烧成试样的显微结构 5 000 ×  
Fig 2 Microstructures of samples sintered by hot pressing at 1 700 and  $H_2$

片状晶体的长大形成卡片房式结构,起到一个支撑作用,阻碍材料的收缩,使材料难以致密<sup>[9]</sup>;而热压烧成下,热压过程中施加的压力足够大时,由于温

度和压力的交互作用使颗粒分离重排,有利于片状 hBN 的定向排列 (图 3), hBN 的交叉堆砌现象有所破坏,材料孔隙率缩小,使材料烧结较致密。

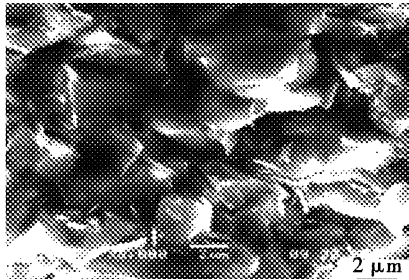


图 3 1700 热压烧成下 hBN 的定向排列

Fig 3 Orientated hBN in composite sintered by hot pressing at 1700

由 XRD 分析可以看出 (图 4),热压烧成时生成了少量的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  相和镁铝尖晶石相,说明所加  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等生成少量共熔物,产生了一定的助熔作用。生成的镁铝尖晶石可包裹在刚玉晶粒表面,阻碍传质过程的进行,钉扎晶界移动,能有效地抑制刚玉晶体的二次再结晶,使其晶粒细小。但由于镁铝尖晶石的生成温度较高,在高温烧成时间过短时,所以生成量并不显著,不足以完全钉扎刚玉晶体,因而刚玉晶体颗粒仍较大。

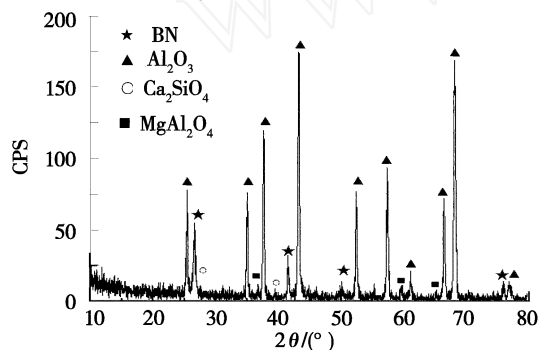
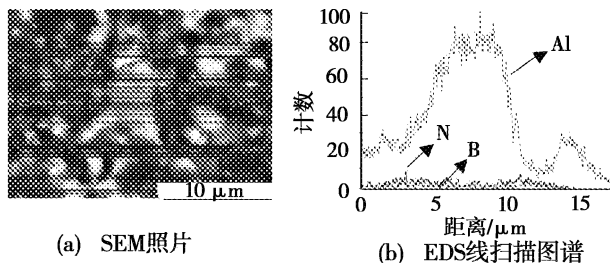


图 4 1700 时热压烧成试样的 XRD 分析

Fig 4 XRD pattern of composite sintered by hot pressing at 1700

烧成温度达到 1800 时,大部分 hBN 与其他助熔剂生成液相,将刚玉晶粒包裹,材料的摩擦性能降低,EDS 分析显示,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 hBN 已无明显的颗粒边界, hBN 无明显峰值 (图 5)。



(a) SEM 照片

(b) EDS 线扫描图谱

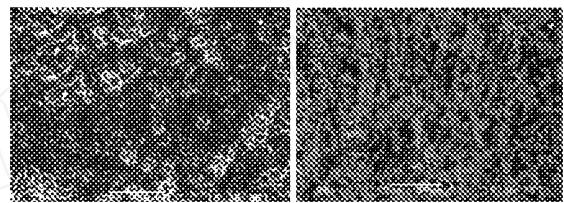
图 5 热压 1800 烧成试样的 EDS 分析

Fig 5 EDS pattern of composite sintered by hot pressing

热压下,当基体中 hBN 质量分数为 10% 时,材料弯曲强度达到 230 MPa,比常压下有较大提高。

### 3.3 显微结构与摩擦磨损性能

从图 6 可知,陶瓷的磨损表面呈现塑性变形和颗粒剥落痕迹,有黏着转移物,固润组元 hBN 在摩擦过程中其转移方式是逐步进行的。hBN 膜剪切强度比较低,这种膜不仅有利于降低陶瓷的摩擦系数,而且可以阻止陶瓷表面微凸体与偶件的直接接触,增大承载面积,避免应力集中,使垂直滑行方向的压应力和接触点处的正切应力都降低,从而降低陶瓷材料的磨损率<sup>[10]</sup>。但由于摩擦时间短、载荷小,没有足够多的 hBN 在摩擦表面形成润滑膜以缓解颗粒之间的相互刻划,所以有犁沟现象。表明干摩擦下材料的磨损机制主要为塑性变形引起的粘着磨损和晶粒拔出引起的磨粒磨损、表面脆断的共同作用。



(a) 磨损前

(b) 磨损后

图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /hBN 陶瓷磨损前后的表面形貌 500 ×

Fig 6 Surface micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /hBN ceramics before and after wear

## 4 结论

(1) 当 BN 质量分数达到 10% 时, hBN 可在基体内部均匀的弥散,使复合陶瓷在受摩擦力作用下,有足够的 hBN 拖敷成膜并可完全覆盖在摩擦接触面上起到自润滑作用。

(2) 高温热压烧成时,施加的压力和液相共同作用,可以破坏 hBN 堆砌交叉形成的卡片房式结构,使 hBN 定向排列,促进材料烧结。

(3) 常压烧成时, hBN 仍以卡片房式结构存在,材料整体晶粒较大,孔隙较大,不致密。

(4) 引入助熔剂后生成的镁铝尖晶石相,可包裹在氧化铝晶粒表面,阻碍传质过程的进行,钉扎晶界移动,细化晶粒,改善了材料的致密性和显微结构。

## 参考文献

- 1 王黎钦,应丽霞,古乐等. 固体自润滑复合材料研究进展及其制备技术发展趋势. 机械工程师, 2002; (9): 6~8
- 2 Gangopadhyay A, Jahannir S, Hegemann B H. Reduction in friction coefficient in sliding ceramic surfaces by in-situ formation of solid lubricant coating. In: Powson D, Taylor CM, GoderM eds Mechanics of coating leeds-lyon, elsevier science publisbez, 1990: 63~70

- 3 Ying Jin, Koji Kato, Noritsugu Umehara. Tribological properties of self-lubricating CMC/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pairs at high temperature

in air Tribology Letters, 1998; (4): 243 ~ 250

4 陈晓虎. 组元间化学相容性、物理匹配对  $Al_2O_3$  基自润滑复相陶瓷摩擦学性能的影响. 陶瓷工程, 2001; (2): 3 ~ 6

5 郭奇亮. 滑动摩擦下氮化硼与几种常用固体润滑剂添加效果的比较. 贵州工业大学学报, 1997; 26(6): 41 ~ 46

6 Ying Jin, Koji Kato, Norisugu Umehara. Effects of sintering aids and solid lubricants on tribological behaviors CMC/ $Al_2O_3$  pairs at 650 . Tribology Letters, 1999; 6(1): 15 ~ 21

7 赵志强, 王永兰, 金志浩.  $Al_2O_3 + CaF_2 + Glass$  自润滑复合材料摩擦磨损的研究. 硅酸盐通报, 1998; (2): 14 ~ 17

8 Takaokanai, Kei Tanemoto, Hiroshi Kubo. Reaction-Bonded boron nitride-aluminum nitride. Japanese Journal of Applied Physics, 1991; 30(6): 1 235

9 叶乃清, 曾照强, 胡晓清等. BN-YALON 复合陶瓷的烧结行为. 硅酸盐学报, 1998; 26(2): 265 ~ 269

10 Bowden E P, Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids Oxford University Press, 1964

(编辑 吴坚)

### (上接第 5 页)

17 Gould J E, Stotler T V. Application of flash welding to a titanium aluminide alloy-microstructural evaluations. Transactions of the ASME/ Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1993; 115: 177

18 Wu A P, Zou G S, Ren J L et al. Microstructures and mechanical properties of Ti - 24Al - 17Nb (at %) laser beam welding joints. Intermetallics, 2002; (10): 467

19 吴爱萍, 邹贵生, 张红军等. Ti - 24Al - 17Nb 合金的激光焊接. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 58

20 崔约贤, 甄良, 杨德庄等. Ti223Al214Nb23V 合金电子束焊接头的显微组织及其力学性能. 焊接学报, 1998; 19(6): 130

21 杨博, 武英, 周朝霞等. Ti - 23Al - 14Nb - 3V 合金氩弧焊接头的显微组织及其力学性能. 材料科学与工艺, 1997; 5(1): 45

22 Threadgill P L. Metallurgical aspects of joining titanium aluminide-alloys. Proc Int Symp. On Intermetallic Compounds (JMIS - 6), 1991; JM: 1 021

23 Ridley N. Superplastic behavior and diffusion of a titanium aluminide alloy. In: Proc int conf on high temperature intermetallics, London, Institute Metals, 1991: 198

24 Guo Y, Zhu J M, He Z J et al. Diffusion bonding of

$Ti_3Al$  base alloy. Journal of Materials Science and Technology, 1996; 12(6): 467

25 朱进满, 廉丕芬, 吴庆等.  $Ti_3Al$  基合金扩散连接工艺研究. 钢铁研究学报, 1997; 9(增刊): 140

26 He P, Cai J C, Zhou H. Microstructure and strength of brazed joints of  $Ti_3Al$ -based alloy with NiCrSB. Materials Characterization, 2004; 52: 309

27 潘晖, 毛唯, 王英华.  $Ti_3Al$  对 TiCu15Ni5 钎料组织的影响. 稀有金属, 2004; 28(1): 86

28 姚泽坤, 张海琳, 梁新民等. 热力耦合作用对 TiC - 1B 和 TC11 合金焊接界面硬度和显微组织的影响. 焊接学报, 2004; 25(2): 125

29 Bird R K, Hoffman E K. Evaluation of the transient liquid phase (TLP) bonding process for  $Ti_3Al$ -based honeycomb core sandwich structure. NASA/TP - 1998 - 208421: 46

30 Cadden C H, Yang N Y C, Headley T H. Microstructural evolution and mechanical properties of brazed joints in Ti - 13. 4Al - 21. 2Nb. Welding Journal, Welding Research Supplement, 1997; (8): 316s

(编辑 任涛)