

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1179-05

# 可加工性 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基复合材料的制备<sup>①</sup>

李永利, 乔冠军, 金志浩

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**[摘要]** 利用气相化学反应, 以 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 作为 BN 源, 将纳米 BN 包覆到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面, 经热压烧结制备出高强韧可加工 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料。材料的三点弯曲强度随 BN 含量的增加而缓慢降低, BN 体积分数为 30% 时, 仍达到 446 MPa; 断裂韧性随 BN 含量的增加而得到显著改善, 较单相氧化铝陶瓷提高近一倍。BN 体积分数大于 20% 时, 该复合材料可用 WC 钻头在普通台式钻床上钻孔, 在小的轴向压力(10 N)下, 钻孔速率大于 1 mm/min, 钻孔边缘平整, 没有崩裂现象, 内壁光滑, 粗糙度  $R_z = (6 \pm 0.5) \mu\text{m}$ 。SEM 观察显示, 加工未带来明显的损伤。材料优异的力学性能及可加工性源自于基质中均匀分布的细小 *h*-BN 的颗粒增韧机制及其易解理的层状结构特点。

**[关键词]** 复合材料; 氧化铝; 氮化硼; 力学性能; 可加工性

**[中图分类号]** TQ 174

**[文献标识码]** A

可加工陶瓷是指在常温下即可由传统的加工机械或刀具(如碳化钨、高速钢等)通过钻、切、铣等工序加工到精确公差和所要求的形状及表面光洁度的陶瓷材料, 由于可加工陶瓷的加工费用低, 因而日益受到人们的重视<sup>[1~3]</sup>。但一般来说, 可加工的陶瓷材料较相应的单相陶瓷均有不同程度的力学性能的下降或高温性能的丧失, 对于含有大量玻璃相的云母玻璃陶瓷尤其如此<sup>[4~6]</sup>。近年来, 在高性能可加工陶瓷材料的研制方面做了许多努力, 一些具有层状结构的化合物已被用于改善陶瓷的可加工性能、强韧性以及抗热震性。Suganuma 等<sup>[7]</sup>制备出 SiC/C 复合材料, 由于石墨层间极易解理而使材料获得理想的可加工性能, 并且具有好的高温(1500 °C)力学性能。Niihara<sup>[2, 8]</sup>展示了六方(*h*-)BN 弥散的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。由于 *h*-BN 具有类似于石墨的层状结构, 使材料获得了良好的易切削性能, 而强度较单相 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷并没有明显降低, 并且抗热震性得到显著提高。

本文作者制备并研究了含 *h*-BN 弥散相的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基可加工复合材料, 并展示了材料的易切削性和好的力学性能。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

由于 *h*-BN 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较好的化学相容性及

晶体表面的融合性<sup>[9]</sup>, 因此本研究以尿素和硼酸作为 BN 源, 通过高温反应合成 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉<sup>[10]</sup>。复合粉烧结后得到 BN 弥散的复合材料。实验流程图如图 1 所示。

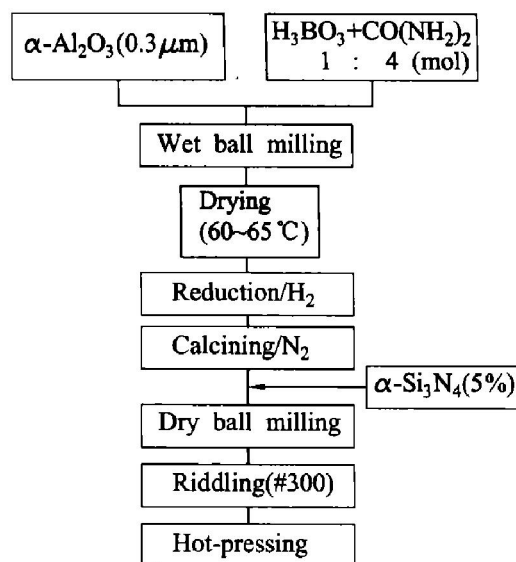


图 1 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料制备流程图

Fig. 1 Flow chart of fabrication processes of BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites

将分析纯试剂 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 与高纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉(平均粒径 0.3 μm, 纯度不低于 99.9%, α 相)混合。BN 计算含量为 10%(体积分数, 下同), 20%, 30%。混合原料经球磨、干燥、研磨后, 放入

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50072017)

[收稿日期] 2002-01-21; [修订日期] 2002-03-28

[作者简介] 李永利(1971-), 男, 博士研究生。

氢气炉内于 1 000 °C 还原, 然后在 N<sub>2</sub> 气氛中经 1 500 °C 处理。所得粉料加入 5% 高纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (平均粒径 0.5 μm, 主要为 α 相), 混合粉料经球磨、300 目 (50 μm 孔径) 过筛后备用。采用热压烧结、双向加压制备复合材料。热压温度为 1 650~1 750 °C, 保温 30 min, 压强 30 MPa, N<sub>2</sub> 气保护。同时, 将高纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉以及 5% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别在 1 500 °C 和 1 650~1 750 °C 相同条件下热压。作为对比, 所有烧结体均取其最佳烧结工艺的试样进行分析。

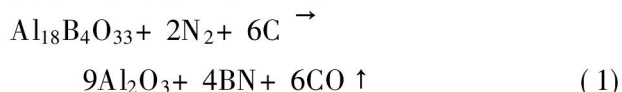
## 1.2 测试方法

用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪确定材料制备前后的相组成; 用 JEM-200CX 型透射电子显微镜观察 BN 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的包覆情况; 用 S-2700 型扫描电子显微镜观察烧结样品的抛光面及断口的晶粒形貌; 相对密度用 Archimedes 法测定; 材料的维氏硬度在 AKASHI AVK-C2 型硬度试验机上测得; 将热压烧结所得圆片用金刚石内圆切片机切割, 经研磨、抛光, 得到 3 mm × 4 mm × 25 mm 试样条, 用 SANS-CMT5104A 型电子万能试验机以三点弯曲法测定抗弯强度, 受力表面与热压面垂直, 跨距为 20 mm, 压头运动速率为 0.5 mm/min; 断裂韧性采用单边切口梁法测定 (SENB); 并用 WC 钻头进行钻孔试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成及显微组织

图 2 所示为复合粉还原前后及热压烧结体的 XRD 图谱。由图 2 可以看出, 起始粉料由 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 组成, 说明在混料、烘干等过程中, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 未发生反应; 经 H<sub>2</sub> 还原后 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 衍射峰消失, 出现 *t* (turbostratic)-BN 以及中间产物的衍射峰。该中间产物为 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>。煅烧后 Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> 衍射峰消失, 出现 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *h*-BN, 详细讨论参见文献[10]。在热压烧结过程中 BN 发生相转变, *t* → *h*, 26.4° → 26.8° (2θ), 并且出现多种 Sialon 相的衍射峰。表明在这两个过程中发生如下反应:



由于 BN 很难烧结<sup>[11]</sup>, 以及纳米 BN 颗粒在烧结过程中对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界迁移的阻碍作用, 因此, 随着 BN 含量的增加, 烧结温度明显提高。当 BN 含

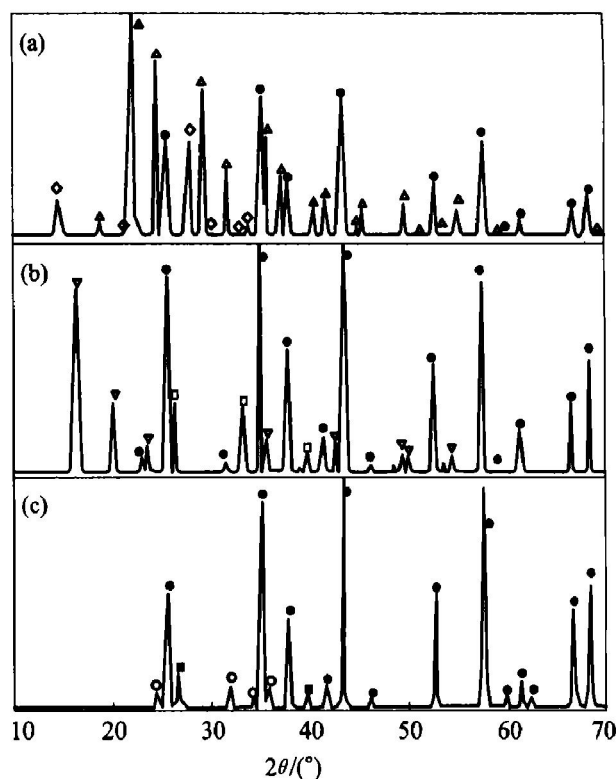


图 2 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites

(a)—Mixed powders; (b)—Reduced powders;

(c)—Hot-pressed body.

●—α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □—*t*-BN; ■—*h*-BN;

◇—Boric acid; △—Urea; ○—Sialon;

▽—Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>

量大于 20% 时只能得到开裂的试样。为了获得致密材料, 添加少量 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为烧结助剂。烧结体的 XRD 分析表明, 添加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后, 体系在热压烧结过程中反应生成多种 Sialon 相 (图 2(c)), 使烧结机理由固相烧结转变为液相烧结, 加速了致密化进程, 显著降低了烧结温度。此外, 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BN 的弹性模量及热膨胀系数差异较大, *h*-BN 的热膨胀系数呈明显的各向异性, 在 *c* 轴方向 (40.5 × 10<sup>-6</sup>/°C) 远远大于氧化铝 (8 × 10<sup>-6</sup>/°C), 这种不匹配使复合粉在烧成冷却阶段在晶界造成大的张应力, 从而在应力集中区域产生裂纹。类似的情况也出现在可加工 BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中<sup>[12]</sup>。Sialon 低的热膨胀系数 (3.8 × 10<sup>-6</sup>/°C) 有助于调节体系的热膨胀失配, 避免过大的内应力所产生的开裂。

复合粉在 N<sub>2</sub> 气氛中煅烧后, 按反应 (1) 中间产物分解生成 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合粉。从图 3 可以观察到, BN 在 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒上包裹紧密且较为均匀。用 Scherrer 公式计算出的 *t*-BN 晶粒尺寸约为 30 nm。复合粉经热压烧结后, 显微组织均匀, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒呈等轴状, 无异常晶粒, BN 尺寸为 200~300 nm。

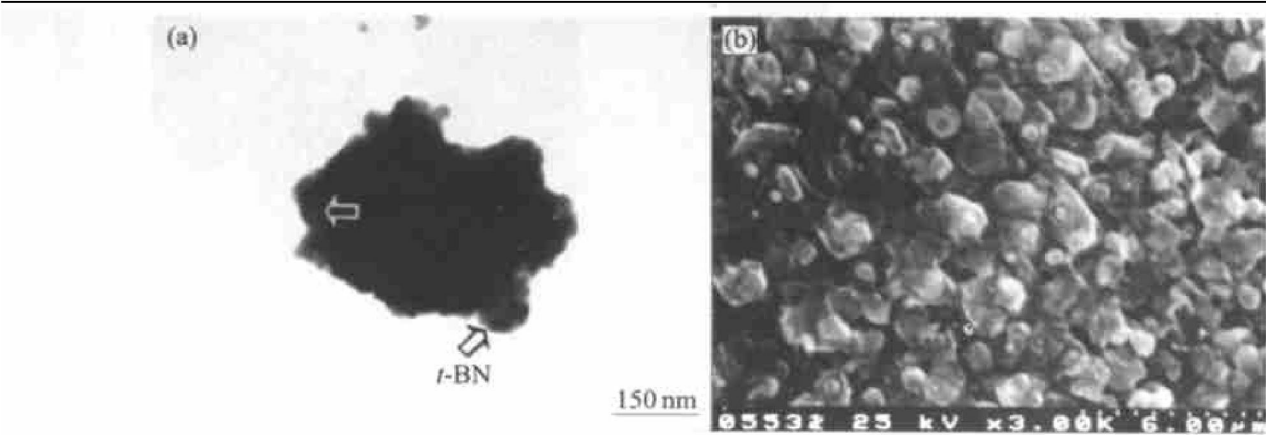


图 3 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉在 N<sub>2</sub> 气氛中 1 500 °C 处理后的 TEM 像(a) 和烧结体抛光表面 SEM 像(b)

Fig. 3 TEM image of BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders calcined at 1 500 °C(a) and SEM image of polished surface from BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites(b)

2.2 力学性能

材料的强韧性随 BN 含量的变化曲线如图 4 所示。正如预计的那样, 维氏硬度随 BN 含量增高而大幅下降(表 1), 但抗弯强度下降较小, BN 含量达 30 % 时为 446 MPa, 约相当于单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷强度的 80 %, 而维氏硬度仅为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的一半。由于 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结体在烧结过程中生成

SiO<sub>2</sub> 玻璃相导致强韧性明显恶化, 不适合作为对照材料。值得注意的是, BN 的引入明显地改善了材料的断裂韧性, 并且随着 BN 含量增加而升高, 可达 5.5 MPa·m<sup>1/2</sup>。按照线弹性断裂理论, 陶瓷材料的强度由断裂韧性和来自材料制备过程中带入的缺陷尺寸所控制。一方面, 由于 *h*-BN 易沿层间解理, 强度很低, 引入 *h*-BN 无疑增加了材料的缺陷; 另一方面, *h*-BN 的层状结构使其可吸收材料内部由于热膨胀失配以及烧结过程带来的应力, 分散裂纹尖端的应力集中, 有助于改善材料的韧性。因此, 复合材料保持了较高的强度和韧性。

2.3 可加工性能

本实验所制备的 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料在 BN 含量为 20% 以上时表现出极好的可切削加工性能(表 1)。这一性质对于工程陶瓷材料的应用具有重要的意义。

为检测试样的可加工性能, 用直径 3.0 mm 的 WC 钻头对试样进行钻孔, 以 3 min 内钻孔深度计算出平均钻孔速率作为量化评价指标, 主轴转速为 700 r/min, 轴向载荷为 1~12 N。每次测量都换用新钻头, 以避免由钻头的磨损而带来的测量误差。图 5 表明, 30 % BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的钻孔速率与载荷呈非线性关系, 载荷在 5~9 N 范围内时, 钻孔速率随载荷增加很快, 而小于 5 N 或大于 9 N 时, 曲线较平缓。图 6 所示为 30 % BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料用直径 3.0 mm 和 4.1 mm 两种 WC 钻头钻孔的典型照片。可见, 所有孔均边缘整齐, 内壁平滑, 没有崩裂现象。用 JBQ 型光切显微镜测得钻孔

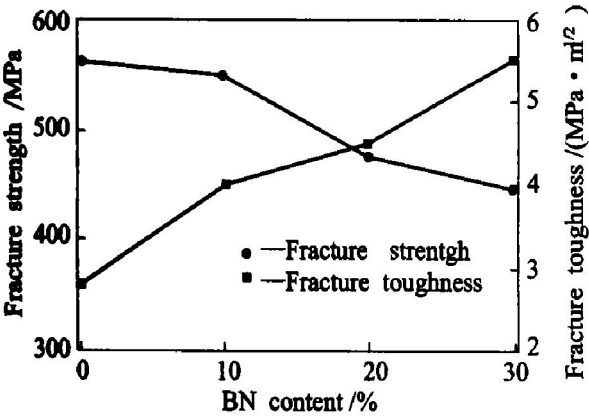


图 4 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的弯曲强度和断裂韧性与 BN 含量的关系

Fig. 4 Effects of *h*-BN content on fracture strength and fracture toughness of BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites

表 1 BN 含量与材料硬度及可加工性能的关系  
Table 1 Variation of Vickers hardness and machinability with BN content

| BN volume fraction/ % | HV/ GPa | Machinability |
|-----------------------|---------|---------------|
| 10                    | 12.33   | Bad           |
| 20                    | 9.88    | Good          |
| 30                    | 7.71    | Best          |

内侧表面粗糙度( $R_z$ )为( $6 \pm 0.5$ )  $\mu\text{m}$ 。对钻孔剖面的 SEM 观察表明,加工造成的损伤微小,未产生明显的裂纹,从加工表面可观察到加工的痕迹(图 7)。对加工表面的 EDS 分析表明,加工表面由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN 和 Sialon 按比例构成。可加工的机理可以认为是在基体内高度弥散的  $h$ -BN 颗粒具有类似石墨的层状结构,较弱的层间结合力使其易于滑移和解理,形成微裂纹,可吸收或分散刀具刃部附近的能量,控制裂纹在微小区域内扩展而不发生破坏性断裂,从而易于加工。详细的机理有待进一步研究。

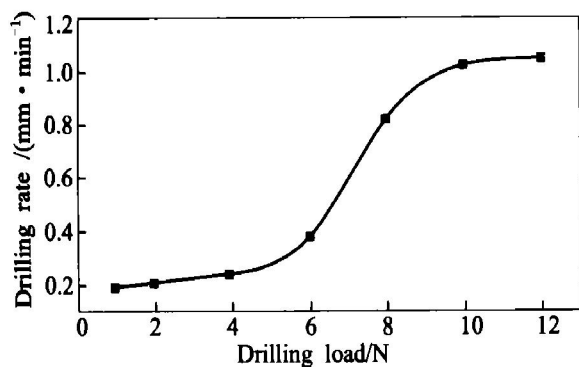


图 5 钻孔速率与轴向载荷的关系

Fig. 5 Drilling rates as a function of normal force for BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

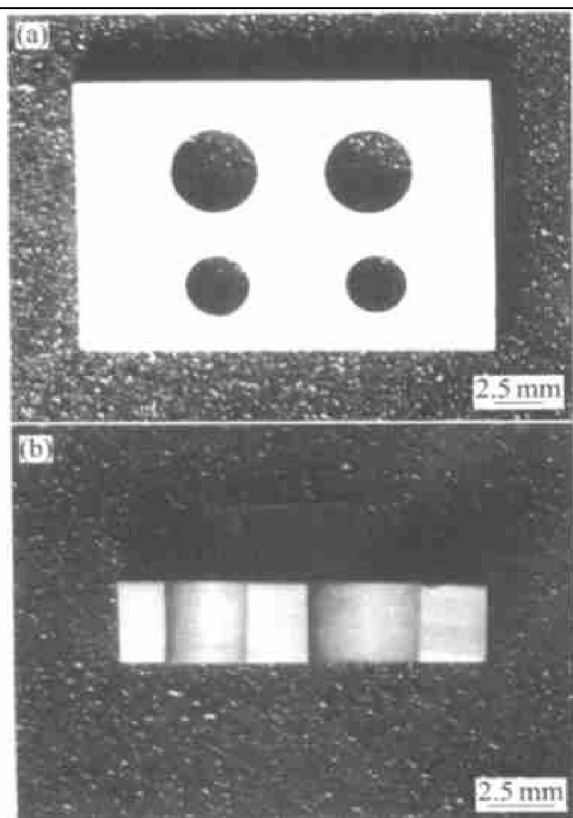


图 6 BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料钻孔后表面(a)及剖面照片(b)

Fig. 6 Holes drilled in BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic composites using WC drill bits

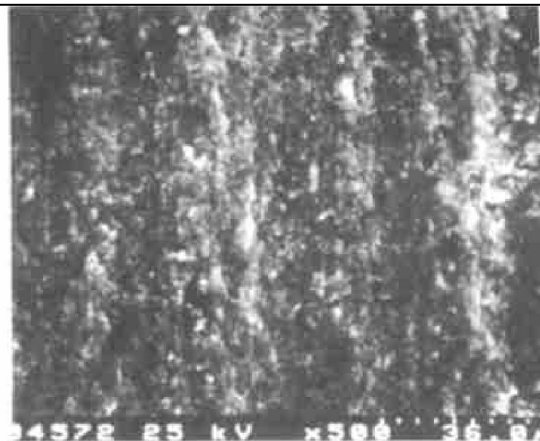


图 7 钻孔剖面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photo of surface of drilled holes in BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic composites

### 3 结论

1) 通过化学方法成功地合成纳米 BN 包覆的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合粉,包覆层的厚度可由 BN 含量调节;用热压烧结成功地制备出 BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料。SEM 观察表明,材料的组织均匀,BN 颗粒尺寸为 200~300 nm。

2) BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料呈现出优异的可加工性和良好的力学性能。当 BN 含量大于 20% 时,可用 WC 钻头进行钻孔,在小的轴向压力(10 N)下,钻孔速率大于 1 mm/min。与单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷相比较,BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的弯曲强度略有下降,BN 含量达到 30% 时,仍为 446 MPa;而断裂韧性得到明显改善,可达  $5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

3) 复合材料的易切削性来自于材料内部均匀弥散的  $h$ -BN 晶粒的层状结构对裂纹扩展的控制。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Taira M, Yamaki M. Ranking machinability of nine machinable ceramics by dental high-speed cutting tests [ J ]. J Mater Sci Lett, 1994, 13: 480 - 482.
- [ 2 ] Kusunose T, Choa Y H, Sekino T, et al. Strong machinable nanocomposite ceramics [ A ]. Ceramic Transactions [ C ]. The American Ceramic Society, 1999. 443 - 455.
- [ 3 ] 李永利, 乔冠军, 金志浩. 可切削加工陶瓷研究进展 [ J ]. 无机材料学报, 2001, 16 ( 2 ): 207 - 211.  
LI Yong-li, QIAO Guan-jun, JIN Zhi-hao. Progress in research on machinable ceramic composites [ J ]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16 ( 2 ): 207 - 211.

- [4] Davis J B, Marshall D B, Housley R M, et al. Machinable ceramics containing rare-earth phosphates [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81 (8): 2169 - 2175.
- [5] Uno T, Kasuga T, Nakayama S, et al. Microstructure of mica-based nanocomposite glass-ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (2): 539 - 541.
- [6] 乔冠军, 王永兰, 金志浩, 等. 以 Ba 云母为主晶相的可切削玻璃陶瓷[J]. 无机材料学报, 1996, 11 (1): 29 - 32.  
QIAO Guan-jun, WANG Yong-lan, JIN Zhi-hao, et al. Machinable glass ceramics based on Ba mica [J]. J Inorg Mater, 1996, 11 (1): 29 - 32.
- [7] Suganuma K, Sasaki G, Fujita T, et al. Mechanical properties and microstructures of machinable silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 1175 - 1181.
- [8] Kusunose T, Niihara K. Strong and machinable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN nanocomposite with multi-functionality [J]. Chemical Industry, (in Japanese), 1998, 51 (8): 1221 - 1223.
- [9] Borek T T, Qiu X M, Rayfuse L M, et al. Boron nitride coatings on oxide substrates: role of surface modifications [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (10): 1587 - 1591.
- [10] 李永利, 乔冠军, 金志浩. 纳米 BN 包覆的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉的制备及其烧结性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (4): 491 - 495.  
LI Yong-li, QIAO Guan-jun, JIN Zhi-hao, Study on fabrication and sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder coated with nano-sized BN [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30 (4): 491 - 495.
- [11] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.  
JIN Zhi-hao, GAO Ji-qiang, QIAO Guan-jun. Engineering Ceramic Materials [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000.
- [12] Kusunose T. Newly Developed Silicon Nitride Based Nanocomposites with Multiple Functionality [D], (in Japanese). Osaka, Japan: Osaka University, 1999.

## Fabrication of machinable BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites

LI Yong-li, QIAO Guan-jun, JIN Zhi-hao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,  
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**[Abstract]** BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites with fine BN dispersions ranging from volume fraction 10% to 30% were successfully fabricated by hot-pressing the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders with nano-sized BN coating, which was developed through a chemical process using boric acid and urea as BN source. The fracture strength is decreased to a small degree compared to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolithic ceramics, while the fracture toughness is considerably improved. The composites with BN volume fractions over 20 % are found to be easily drilled using WC drill bits without lubrication. SEM observations reveal that the holes are cleanly drilled with no evident cracking or chipping. The surface roughness ( $R_z$ ) of drilled section is  $(6 \pm 0.5) \mu\text{m}$ . High mechanical properties and the ease of machining are attributed to the fine microstructure owing to inhibition of matrix Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain growth by the finer *h*-BN dispersions and the cleavage of fine *h*-BN dispersions with laminar structure and large aspect ratio.

**[Key words]** composites; alumina; boron nitride; mechanical properties; machinability

(编辑 袁赛前)