

文章编号 :1000- 2278(2010)03- 0404- 04

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷烧成工艺的探讨

孙媛媛¹ 唐惠东¹ 李龙珠¹ 王 芬²

(1.常州工程职业技术学院材料工程技术系,常州 213164 2.陕西科技大学材料科学与工程学院,
西安 710021)

摘 要

通过探讨烧成方法和烧成温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷物相组成、显微结构的影响,结果表明:常压烧成时,材料很不致密,热压烧成时由于压力和液相的共同作用,可以破坏片状 h-BN 长大时形成的卡片房式结构,促使片状 h-BN 定向排列,缩小材料的孔隙率,提高了材料的致密度。由于 h-BN 的卡片房式结构的阻碍, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷材料较难烧结致密,需要高温热压烧成,烧成温度初步确定在 1700~1800℃ 之间。

关键词 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 复相陶瓷 自润滑 热压烧成

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

工程陶瓷具有优良的高温机械力学性能、化学稳定性、耐磨蚀性等优点,成为高温耐磨部件的最佳侯选材料之一,已经成功应用于内燃机部件、精密机床陶瓷导轨、滚动轴承、滑动轴承、化工机械设备等。但陶瓷的摩擦系数(为 0.7~0.8)和磨损率一般较高^[1],很难实现无油自润滑。Ying Jin 等^[2]研究表明,自润滑复相陶瓷具有良好的高温摩擦学性能,是一种很有实用价值和前景的陶瓷润滑技术。在自润滑陶瓷材料中, Al_2O_3 与六方氮化硼(h-BN)复相陶瓷具有较好的物理、化学相容性,显示出明显优势^[3]。但 h-BN 是一种共价键化合物,固相扩散系数低^[4],使得复相陶瓷难

以烧结,合理烧成工艺的选择成为研究的关键。

笔者采用 h-BN 作为固体润滑剂,添加到 Al_2O_3 陶瓷基体中制得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷,前期研究表明^[5]:当 h-BN 含量为 10%(wt%)时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 h-BN 拖敷成膜并完全覆盖在摩擦接触面上而起到润滑作用,也使试样强度不至于降低太多。本文即针对添加 10wt%h-BN 时制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷进行研究,探讨烧成条件对自润滑复相陶瓷材料物相组成、显微结构等方面的影响。

2 实 验

将 Al_2O_3 (3~5 μm , 99.9%, 中国长城铝业公司)和

表 1 烧成参数

Tab.1 Firing parameters

烧成方法	烧成温度(℃)	高温保温时间(h)	高温保压压力($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	烧成气氛
常压	1700	1.5		H_2
热压	1700	0.5	200	N_2
	1800	1.5	200	N_2

表 2 烧成设备
Tab.2 Firing equipment

设备	型号	生产单位
氢气气氛炉	YKSD - 40 - 15	宜兴市宇科电炉制造有限公司
真空热压炉	ZTY - 40 - 20	上海晨华电炉有限公司

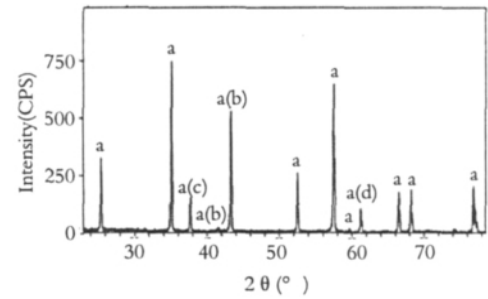


图 1 1700℃常压烧成试样的物相组成

Fig.1 Phase composition of samples by pressureless firing at 1700℃
a—Corundum, b—h-BN, c—CaO, d—MgO

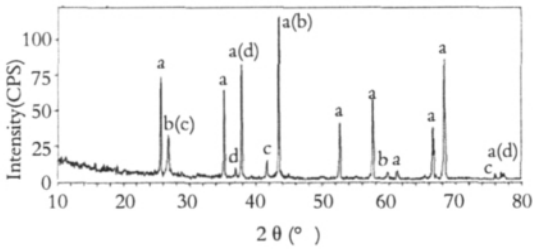
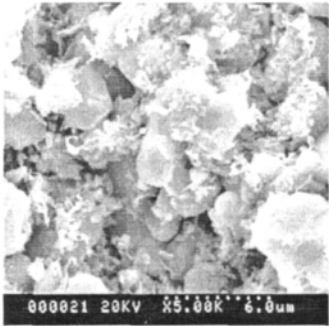
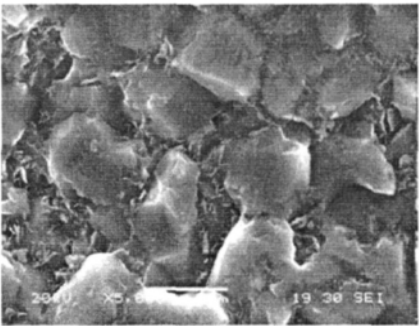


图 2 1700℃热压烧成试样的物相组成

Fig.2 Phase composition of samples by hot-press sintering at 1700℃
a—Corundum, b—h-BN, c—Ca₂SiO₄, d—MgAl₂O₄



(a)常压



(b)热压

图 3 1700℃常压和热压烧成试样的显微结构

Fig.3 Microstructure of samples by pressureless firing and hot-press sintering at 1700℃

h- BN 粉料(10μ m ,99.1% ,青州迈特科创新材料有限公司)及助熔剂(CaO、MgO、Y₂O₃ 等 ,纯度 99.9%)按比例混合 ,采用无水乙醇作球磨介质 ,球磨 3h 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 ,将所得浆料经干燥、造粒、陈腐 ,采用干压成型 ,在低于 600℃下素烧排胶 ,然后分别在常压和热压下气氛保护烧结 ,制得 Al₂O₃/h- BN 自润滑复相陶瓷。烧成后的试样经切割、磨削及抛光后 ,进行 XRD (日本理学 D/max2000PCX)及 SEM (JSM- 6460)分析。

3 烧成方法对 Al₂O₃/h- BN 自润滑复相陶瓷的影响

将试样分别在常压下和热压下进行烧成 ,烧成温度均为 1700℃。对比 XRD 和 SEM(图 1~3)可以看出 :常压烧成时没有形成液相或者形成的液相量太少 ,材料没烧结 ,刚玉晶体颗粒较大 ,h- BN 颗粒呈杂乱无章的交叉堆砌 ,气孔较多。叶乃清研究表明^[6] ,无压烧结时 h- BN 在 c 轴方向的结合力远小于垂直于

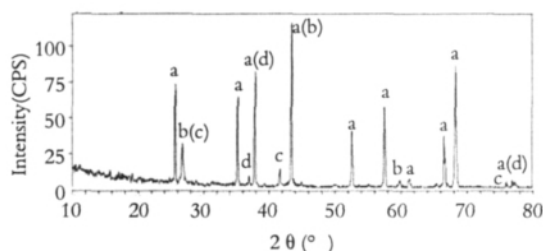


图 4 1700℃热压烧成试样的物相组成

Fig.4 Phase composition of samples by hot-press sintering at 1700℃

a-Corundum, b-h-BN, c-Ca₂SiO₄, d-MgAl₂O₄

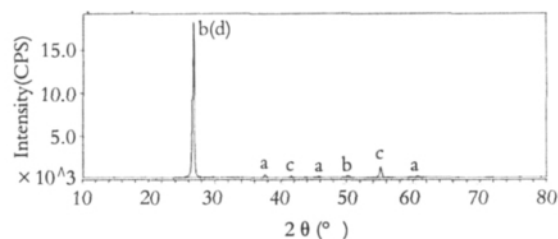


图 5 1800℃热压烧成试样的物相组成

Fig.5 Phase composition of samples by hot-press sintering at 1800℃

a-Corundum, b-h-BN, c-Ca₁₂Al₁₄O₃₃, d-CaAl₂Si₂O₈

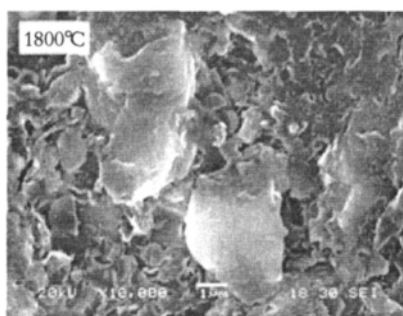
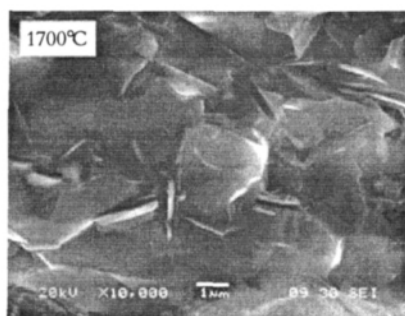


图 6 热压下 1700℃和 1800℃烧成试样的显微结构

Fig.6 Microstructure of samples by hot-press sintering at 1700℃ and 1800℃

c 轴方向的结合力,晶体主要沿板面方向生长,沿厚度方向生长很慢,从而形成片状晶体结构,这种片状晶体结构的生长不仅不能使陶瓷致密,反而会由于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。热压烧成时生成了少量的 Ca₂SiO₄ 相和镁铝尖晶石相,说明 CaO 和 MgO 与 Al₂O₃、SiO₂ 及其他物质生成低熔点的玻璃,起到了助熔作用。热压下液相的生成使 h-BN 颗粒实现了颗粒重排,同时,由于施加了压力,可以破坏这种卡片房式结构,使片状 h-BN 定向排列,促进了材料的整体致密化。

4 烧成温度对 Al₂O₃/h-BN 自润滑复相陶瓷的影响

热压下对试样在 1700℃和 1800℃下分别进行烧成。图 4 和 5 的 XRD 表明,1700℃生成了少量的

Ca₂SiO₄ 和镁铝尖晶石相,起到了一定的助熔效果。1800℃生成了大量的 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 和 CaAl₂Si₂O₈, 由于 MgO 具有较高的高温挥发性^[7],而没有生成 MgO 的复合氧化物。由于稀土氧化物 Y₂O₃ 和 La₂O₃ 的加入量不多,两个 XRD 图均未测出含有 Y 或 La 元素的物相。

从图 6 看出,1700℃热压烧成试样 Al₂O₃ 晶粒形貌明显,大小较均匀,由 CaO-MgO-Al₂O₃ 相图可知镁铝尖晶石的生成温度很高,由于在高温烧成时间过短,所以生成量并不显著,不足以完全钉扎刚玉晶体,仍存在刚玉晶体的二次再结晶,因而刚玉晶体颗粒较大,h-BN 颗粒呈明显的片状结构,表面平整,边缘光滑,颗粒发育良好,存在定向排列。而 1800℃热压烧成试样由于所加 MgO 在高温烧成过程中易于挥发,使得瓷体表面层中个别 Al₂O₃ 晶粒异常长大,晶粒大小和形貌差别较大,h-BN 的卡片房式结构遭到破坏,由于高温保温时间较长,生成了大量的液相,h-BN 颗粒和 Al₂O₃ 颗粒熔融一体,试样有熔融流失现象。

5 结 论

(1)h-BN 的卡片房式结构是阻碍 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷材料难以烧结的关键,需要通过热压烧成,以破坏 h-BN 堆砌交叉形成的卡片房式结构,促使 h-BN 定向排列,减少孔隙率,促进材料烧结致密。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复相陶瓷材料即使在热压下 1700°C 也难以烧结致密,而 1800°C 则发生熔融流失现象,初步确定烧成温度在 $1700^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 之间,并需要适当优化高温保温时间,具体还有待进一步实验探讨。

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 Ying Jin, Koji Kato and Noritsugu Umehara. Tribological properties of self-lubricating CMC/ Al_2O_3 pairs at high temperature in air. Tribology Letters, 1998, 4: 243~250
- 3 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
- 4 Takaokanai, Kei Tanemoto and Hiroshi Kubo. Reaction-bonded boron nitride-aluminum nitride. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30(6): 1235
- 5 王芬,范志康,孙媛媛. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ 自润滑复合材料的制备及显微结构分析.宇航材料工艺,2007,1:64~67
- 6 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
- 7 尹衍升.氧化铝陶瓷及其复合材料.北京:化学工业出版社,2001

RESEARCH ON FIRING PROCESS OF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ SELF-LUBRICATING MULTI-PHASE CERAMIC MATERIAL

Sun Yuanyuan¹ Tang Huidong¹ Li Longzhu¹ Wang Fen²

(1. Department of Materials Engineering Technology, Changzhou Institute of Engineering Technology, Changzhou 213164;

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract

Influence of firing method and firing temperature on phase composition and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-hBN}$ self-lubricating multi-phase ceramic material was researched. The result showed the material was very loose after pressureless firing. The pressure and liquid during hot-pressing can destroy the cardhouse structure formed by growing h-BN sheets, promote their orientation arrangement, reduce the porosity and increase the density of the material. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ self-lubricating multi-phase ceramic material was difficult to be sintered and needed high-temperature hot pressing because of the cardhouse structure of h-BN. The hot pressing temperature was initially determined to be between $1700\sim 1800^\circ\text{C}$.

Keywords $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$ multi-phase ceramic, self-lubricating, hot pressing