

文章编号: 1000-324X(2006)01-0176-05

# 纳米 AlN/BN 复相陶瓷的显微结构与性能

金海云, 王 雯, 高积强, 乔冠军, 金志浩

(西安交通大学材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 采用尿素与硼酸的反应, 在 850°C 氮气氛围下, 合成了纳米 BN 包裹的 AlN 粉料, 通过 TEM 观察, BN 粒径为 20~30nm. 通过热压烧结制备出纳米 h-BN 包裹的 AlN/BN 复相陶瓷, SEM/TEM 观察, h-BN 呈细针状, 针长 100~400nm, 针宽为 30~50nm. 当 h-BN 含量  $\geq 20\text{wt}\%$  时, 其硬度显著降低, 提高了材料的可加工性能.

**关 键 词:** 可加工; AlN; 纳米 BN; 显微结构

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

氮化铝 (AlN) 陶瓷具有高的抗弯强度 (300~400MPa)、高硬度 (12GPa) 等良好的力学性能、优异的化学稳定性和耐腐蚀性能, 同时具有高的热导率 (理论热导率为  $319\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、低的介电常数及介电损耗、可靠的绝缘等优异的电学性能. 因此氮化铝是综合性能优良的新型先进陶瓷材料, 具有广泛的应用前景, 但是由于陶瓷材料所固有的脆性大, 难加工等缺点, 使得氮化铝陶瓷很难用传统的加工方法制备形状较为复杂和精细的元件. 因而, 氮化铝陶瓷的可加工性能的研究, 显得十分重要.

六方氮化硼 (h-BN) 的晶体结构和性能与石墨相似, 用纳米 h-BN 相改善  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、SiC、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等陶瓷的可加工性能的研究已取得了一定的进展<sup>[1~4]</sup>, 同时, h-BN 又具有较高的热导率, 较低的介电常数 ( $\epsilon$ ) 和介质损耗角 ( $\text{tg}\delta$ ), 绝缘性好等优异的电学性能, 因而通过在 AlN 中添加加工性能良好的 h-BN, 则可望在提高材料的可加工性的同时, 尽可能的保持 AlN 陶瓷材料原有的热学和电学特性.

在 AlN 中加入一定量的 h-BN 后, 材料的可加工特性虽有明显改善, 但是材料的强度等力学性能指标明显的降低, 使 AlN 陶瓷的应用受到很大的限制, 本文采用纳米 h-BN 包裹 AlN 的方法制备出的复相陶瓷, 在具有优良可加工性能的同时又具有比较高的强度与韧性. 可望成为集功能、结构、可加工性能为一体的先进材料.

## 2 实验方法

### 2.1 试样的制备

用尿素与硼酸 (按 1: 3 的摩尔比) 作为 BN 源, 将 AlN (3 $\mu\text{m}$ , 福建华清纳米材料有限公司) 及硼酸和尿素在乙醇中混合 24h (其中 BN 的计算含量分别为 0、10、20、30wt%). 在

收稿日期: 2005-01-10, 收到修改稿日期: 2005-04-01

作者简介: 金海云 (1971-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 金志浩. E-mail: zhjin@mail.xjtu.edu.cn

高纯氮气氛 (99.99%) 下,  $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $850^{\circ}\text{C}$ , 保温 15h, 通过化学反应合成制备出纳米 BN 包裹 AlN 粉料. 将合成的 AlN/BN 粉料经 12h 干磨后过 300 目筛. 在复合粉料中加入 3wt% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂, 而后放入涂有 BN 的石墨模具中, 在氮气氛下,  $1850^{\circ}\text{C}$  热压成型 (热压压强为 30MPa, 保温 1h)<sup>[5,6]</sup>. 经研磨、抛光成  $\phi 40\text{mm}\times 4\text{mm}$  试块, 用金刚石切片机切割成所需要的试样.

## 2.2 性能与显微结构的测试

采用 Archimedes 排水法测定试样的密度; 用 SANS(CMT4303) 实验机进行三点弯曲试验并测定抗弯强度及断裂韧性; 用维氏硬度计测定热压烧结体的硬度. 用 XRD(日本电子) 测定复合粉体和热压试样的相结构; 用透射电镜 (JEOL, JEM-200CX) 及扫描电镜 (JEOL, JSM-6460) 分别观察了纳米复合粉体的粒度与材料的组成及显微组织特征.

抗弯强度采用三点弯曲测试, 试样尺寸为  $3\text{mm}(b)\times 4\text{mm}(h)\times 26\text{mm}(l)$ , 跨距为 20mm, 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ , 加载方向平行于热压压力方向. 断裂韧性采用单边切口梁法测试 (SENB), 试样尺寸为  $2\text{mm}\times 4\text{mm}\times 20\text{mm}$ , 缺口宽为 0.2mm, 采用三点弯曲加载方法, 跨具为 16mm.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 相组成与显微组织

图 1(a)(b) 分别为合成的纳米 BN 包裹 AlN 复合粉及其热压烧结体的 XRD 图谱, 由图 1(a) 看出, 合成复合粉体中除 AlN 衍射峰外, 出现非晶 BN 衍射峰, 由图 1(b) 看出, 经过热压烧结, 在  $26.68^{\circ}$  位置非晶 BN 全部转变为 h-BN, AlN 表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与添加剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 促进了 AlN 的烧结.

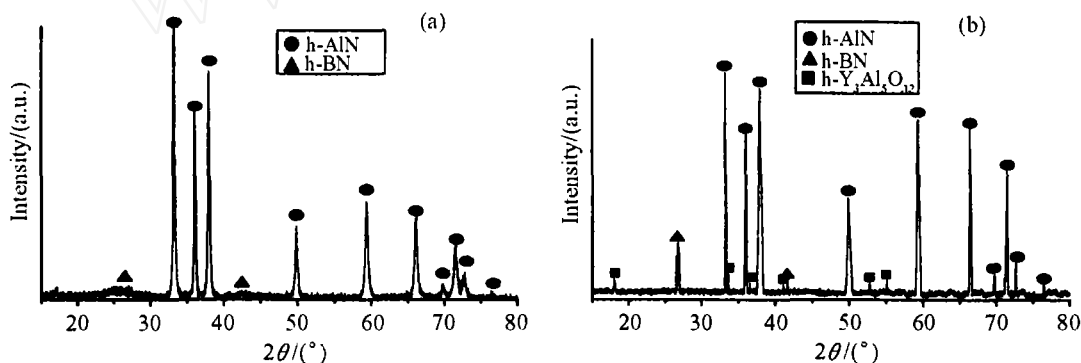


图 1 20wt%BN 包裹 ALN 粉体及热压烧结体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for 20wt% BN coated AlN powder and composite

(a) XRD pattern of the powder with  $850^{\circ}\text{C}$  treatment; (b) XRD pattern of the composite with  $1850^{\circ}\text{C}$  hot-press

图 2(a)(b) 分别为纳米 BN 包裹的复合粉体的 TEM 像及电子衍射图, 由图 2(a) 看出, 尿素与硼酸反应生成的纳米 BN 包裹着 AlN 颗粒, 在 AlN 颗粒的界面上包覆一层由  $20\sim 30\text{nm}$  尺寸的 BN 粒子. 图 2(b) 为 (a) 中 A 区的电子衍射花样, 衍射花样为不同半径的许多斑点构成的同心圆环, 根据公式  $d = K/R$ , 可以计算出 BN 的晶面间距  $d$ ; 式中  $K$  为相机常数,  $R$  为衍射环半径. 结果如表 1.

表 1 电子衍射花样的标定结果  
Table 1 Analysis for SAD pattern

No.	$R/\text{mm}$	$K/\text{mm}\cdot\text{\AA}$	Measured $d/\text{\AA}$	Standard $d/\text{\AA}$	$hkl$
1	4.97	16.5	3.319	3.328	002
2	7.75	16.5	2.129	2.169	100
3	9.76	16.5	1.692	2.664	004
4	13.5	16.5	1.222	1.252	110

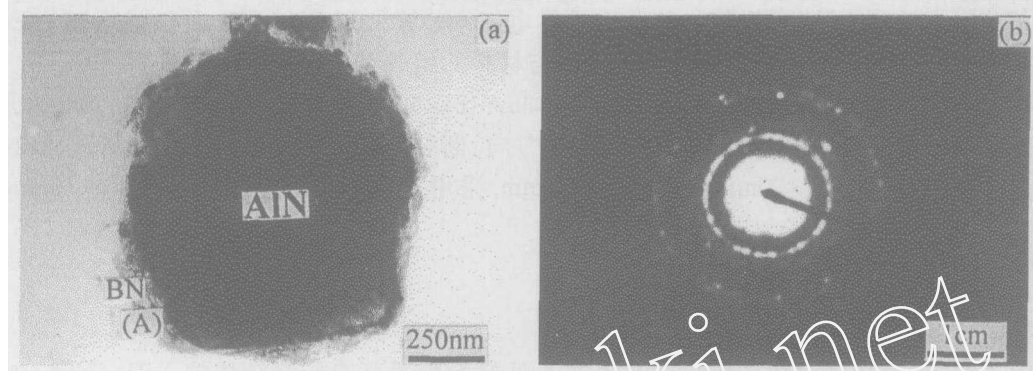


图 2 复合粉体的 TEM 形貌图及电子衍射花样

Fig. 2 TEM graph and SAD pattern for composite powder

(a) TEM photo of powder after 850°C treatment; (b) SAD pattern of (A) area in Fig.2(a)

根据测定结果,说明 AlN/BN 复合粉体中包覆层是由部分纳米非晶 BN 组成,该结果与 XRD 分析结果一致.

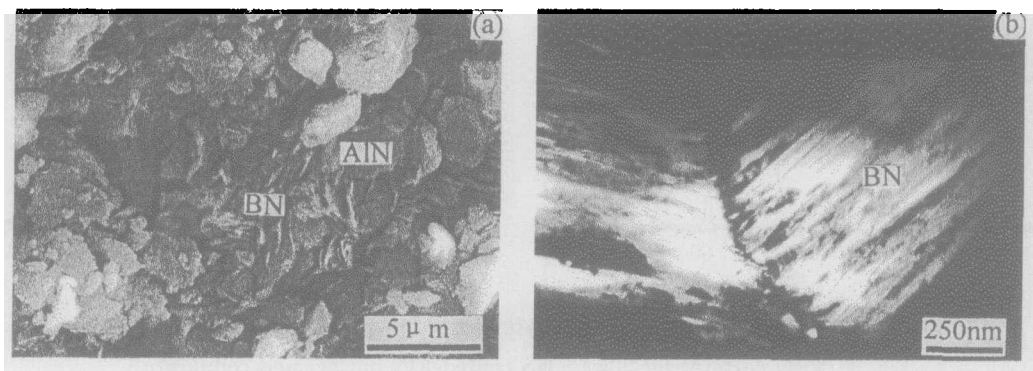


图 3 1850°C 热压烧结的纳米复合体的 SEM 断口形貌及 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM photographs of fractured surfaces of the 1850°C hot-pressed nano-composite

(a) SEM photo of the fractured surface of the composite; (b) TEM photo of the composite

图 3(a)(b) 分别为纳米 BN 包裹 AlN 热压烧结体的 SEM 断口形貌及 TEM 照片. 由图 3(a) 看出, AlN 晶粒尺寸为 3~5μm, 在 AlN 晶界弥散均匀分布着细小针状 h-BN 晶体. 从 TEM 照片 (b) 看出, 在两个 AlN 晶粒表面分布着定向排列的细针片状 h-BN, 部分 h-BN 沿 AlN 晶粒表面生长较快, 针长 200~400nm, 针宽 30~50nm, 表明在宽度方向生长较慢.

### 3.2 致密性

图 4 为不同的 BN 含量与密度的关系图, 由图可见, 随着 BN 含量的增加, BN 包裹 AlN 复相陶瓷试样的密度降低. 这是因为在不加入 BN 时, 添加剂  $Y_2O_3$  与表面的  $Al_2O_3$  在热压时反应生成液相, 促进烧结, 所以密度较高, 当加入 BN 后, 密度降低, 说明 BN 阻碍烧结, 因此要获得较高致密度的 AlN/BN 复合材料, 必须适当控制 BN 的加入量.

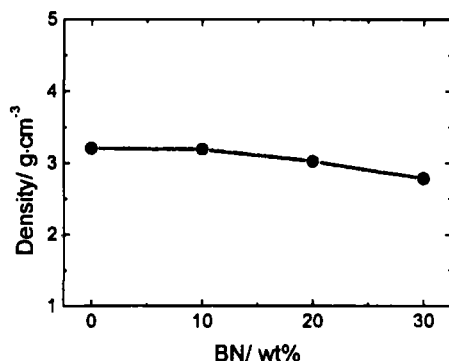


图 4 不同的 BN 含量与密度关系图

Fig. 4 Density of the composites with different BN contents

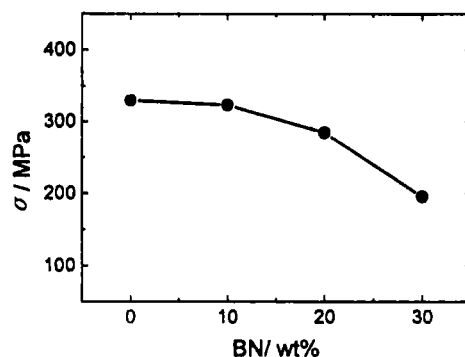


图 5 断裂强度与 BN 含量的关系

Fig. 5 Fractured strength of the composites with different BN contents

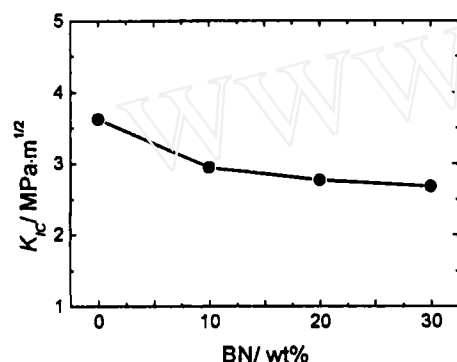


图 6 断裂韧性 ( $K_{IC}$ ) 与 BN 含量的关系

Fig. 6  $K_{IC}$  of the composites with different BN contents

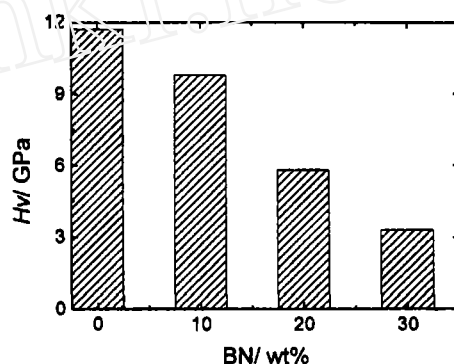


图 7 硬度与 BN 含量的关系

Fig. 7 Hardness of the composite with the different BN contents

### 3.3 力学性能

BN 包裹 AlN 复合陶瓷的强度、断裂韧性及硬度与 BN 含量的关系如图 5、6、7 所示.

由图 5、6 可以看出, 复相陶瓷的强度、断裂韧性均随 BN 含量的增加而降低, 但硬度降低得更快 (如图 7 所示), 这是因为, 虽然 BN 本身的强度很低, 但是复合后, 纳米 h-BN 颗粒均匀弥散分布在基体中, 尺寸远小于基体尺寸, 它们阻碍了基体 AlN 晶粒的长大, 所以加入适量的 BN 对强度的影响较小, 但由于第二相纳米 h-BN 晶粒与基体间形成了弱界面, 其中第二相的颗粒尺寸越小, 则比表面积越大, 弱界面所占比例也越多, 加工性能也越好. 所以当 BN 含量为 20wt% 时, 抗弯强度为 290MPa, 断裂韧性为 2.8MPa·m<sup>1/2</sup> 时, 维氏硬度降低一半, 这就大大提高了该复合材料的可加工性能.

## 4 结论

1. 采用尿素与硼酸在 850°C 氮气氛围下通过化学反应制备出纳米 BN 包裹的 AlN 复合粉料。粉料中 BN 为非晶, 其粒度为 20~30nm。
2. 采用热压烧结制备出纳米 h-BN 包裹的 AlN/BN 复相陶瓷。SEM 与 TEM 观察, 纳米 h-BN 弥散均匀分布在基体 AlN 的晶界面上, h-BN 沿 AlN 晶粒表面定向排列, 其形态呈现细针片状, 针片长 200~400nm, 沿宽度方向生长较慢, 其尺寸为 30~50nm。
3. 随 h-BN 含量增加, 其硬度降低速度较快, 当 h-BN $\geq$ 20wt% 时, 其维氏硬度降低一半, 而此时强度、断裂韧性值略微下降, 表明在具有良好的可加工性能的同时又具有较好的机械性能。

## 参考文献

- [1] Ohji T, Jeong Y K, Niihara K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (6): 1453-1460.
- [2] Li Jingguo, Gao Lian, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2003, **13** (3): 628-630.
- [3] Suganuma K, Sasaki G, Fujuta T, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1993, **28** (5): 1175-1181.
- [4] 叶乃清, 曾照强, 胡晓清, 等 (YE Nai-Qing, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, **26** (2): 265-269.
- [5] Kanai T, Tanemoto K, Kubo H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32** (8): 3544-3548.
- [6] Wang Xiangdong, Qiao Guanjun, Jin Zhihao. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (4): 565-570.

## Micro-structure and Properties of Machinable AlN-BN Ceramic Nano-composites

JIN Hai-Yun, WANG Wen, GAO Ji-Qiang, QIAO Guan-Jun, JIN Zhi-Hao

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

**Abstract:** The AlN/h-BN nanocomposite powders were prepared through the reaction of AlN powder,  $H_3BO_3$ , and  $CO(NH_2)_2$  in nitrogen atmosphere at 850°C. TEM observation shows that the average particle diameter of BN is about 20~30nm. The AlN/BN ceramic composites were synthesized by hot-pressing. SEM/TEM observation shows that the BN particles are thin pin-shaped with 100~400nm pin-length and 30~50nm pin-width. The hardness of the composites decreases obviously and the machinable property increases when the BN content is more than 20wt%.

**Key words** machinable; AlN; nano-sized BN; microstructure