第 16 卷 第 1 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 1
1999 年 2 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA February 1999

纳米复合陶瓷材料研究进展

王 昕 孙康宁 尹衍升 候耀永 周 玉
(山东工业大学材料学院, 济南 250061) (青岛化工学院) (哈尔滨工业大学)

摘 要 结合部分作者的工作, 综述近年国内外对纳米复合陶瓷材料的力学性能及影响因素、纳米颗粒在基质中均匀分散和混合及材料成型工艺、内部结构、强韧化机理等方面的研究结果。

关键词 纳米复合陶瓷, 力学性能, 制备, 强韧化机理
中图分类号 TQ 174 758 22

在结构陶瓷材料研究领域, 新原皓一等[1, 2]率先将纳米级陶瓷颗粒作为弥散相引入微米级陶瓷基体中制得所谓纳米复合陶瓷, 取得了很好的增强增韧效果。这使得过去采用微米级第二相颗粒对陶瓷进行弥散强化, 效果远不及纤维、晶须补强的情况发生了根本的变化, 使颗粒补强增韧这种简便易行、低价无毒的改善陶瓷性能的方法展现出更加广阔的前景。另外, 随着超细粉末制备技术的飞速发展, 人们可以用多种方法, 如溶胶-凝胶法、微乳液法、CVD 法、自蔓延合成、原位生成法、液相分散包裹法等先进的工艺手段制备单相纳米粉末或直接制成纳米-微米复合陶瓷材料, 为纳米复合陶瓷的研究、发展和应用提供了良好的基础。经过几年的努力, 人们已经对纳米复合陶瓷的力学行为、制备过程、内部构造和强韧化机制有了一定的认识, 同时在深入研究的过程中也出现了新的问题和不同见解, 这些都是今后研究工作的基础和前鉴, 值得认真加以总结和分析。

1 力学性能及影响因素

1.1 纳米复合陶瓷的力学性能

表1选列了近期文献报道的纳米复合陶瓷材料力学性能。此外, 莫来石基、氧化镁基和氮化铝基等系统的陶瓷经纳米复合后, 常规力学性能、蠕变强度和高温性能都有大幅度提高。效果最为显著的是新原皓一等[1]发表的结果, 不同系列的陶瓷断裂强度提高2～3倍, 断裂韧性提高2～4倍; 最高使用温度可达1200～1500℃, 其中MgO/SiC(n)陶瓷使用温度提高800℃(从原来的600℃提高到1400℃)。其它几乎所有研究结果均达不到如此高的水平。

1.2 影响性能的主要因素

复合陶瓷中的纳米相以两种形式存在, 一种是分布在微米级陶瓷晶粒之间的晶间(intergranular)纳米相; 另一种则"嵌入"基质晶粒内部, 被称为晶内(intragranular)纳米相或"内晶型"结构。两种结构共同作用产生了两个显著的效应: 穿晶断裂和多重界面, 从而对材料的力学性能起到重要的影响。

收修改稿、初稿日期: 1998-02-16, 1997-11-10

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 纳米复合陶瓷材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of ceramic-matrix nanocomposites

Composite Systems	Fracture Strength/MPa	Fracture Toughness/MPa·m$^{1/2}$	Hardness Hv/GPa	References
Al_2O_3/SiC(n)	1520	4.8	-	[1]
	730	-	-	[3]※
	1001	3.6	-	[3]
Si_3N_4/SiC(n)	1550	6.5	-	[2]
	1300	7.5	18.3	[4]
ZrO_2/Al_2O_3(n)	910	10.2	12※	[5]
Al_2O_3/[SiC+ZrO_2](n)	1700	6.0	20.5※	[6]
	1730	6.3	19.5	[7]

※数据是本文作者根据文献中曲线所测近似值

研究表明,纳米第二相在一定范围内增加,复合陶瓷的断裂韧性、断裂强度、硬度及高温性能均随之产生不同程度的提高[6,7]。例如,Al_2O_3基质中加入Si_3N_4(n)42vol%,复合陶瓷的断裂强度和硬度一直随纳米相含量的增加而提高。这部分归因于基质晶界纳米相有效地抑制了晶粒长大。但在某些陶瓷中,过细的晶粒对力学性能反而有不利影响。如Si_3N_4/SiC(n)系陶瓷中,过多的SiC(n)颗粒使基体Si_3N_4成为等轴细晶而限制了棒状(rodlike)Si_3N_4晶粒的生长,使其断裂韧性大打折扣[2]。

近期对纳米复合陶瓷力学性能影响因素的研究还有以下几个方面[8,9]:纳米弥散相尺寸分布越集中,则陶瓷晶粒越细,密度越高;较大的第二相纳米颗粒常分布在陶瓷基质晶界,而尺寸越小的纳米颗粒越易形成"内晶型"结构,其临界尺寸大约为200nm;致密化以后的纳米复合陶瓷进行机械加工、热处理(或高温氧化处理)等后处理,均可改变试样的应力状态和组织,从而对性能产生影响。

不同制备工艺也导致纳米复合陶瓷性能的变化。如采用乙醇或水作为陶瓷粉体的分散介质或悬浮液溶剂,前者使凝胶干燥后仅存在易打开的软团聚体,烧结瓷体晶粒较细,韧性较高[10]。对热压Al_2O_3/SiC(n)试样进行氮气氛热等静压(N_2-HIP)处理,得到Si_3N_4-AlN-SiC-Al_2O_3复合陶瓷,抗弯强度提高35~95%[11]。

2 纳米复合陶瓷的制备

制备纳米复合陶瓷的关键是使纳米颗粒均匀分散在陶瓷基质中。而纳米材料粒径小,比表面积大,界面原子数多,存在大量的悬键和不饱和键,使得纳米颗粒具有较高的化学活性,极易团聚形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体。在致密化过程中,会导致纳米颗粒异常长大,失去纳米弥散相的独特作用。因此,克服纳米颗粒的团聚,使其充分分散,并与基质颗粒均匀混合是获得高性能复相陶瓷的前提。最近的研究在以下几方面取得了进展。

2.1 多相悬浮液分散混合法

传统的机械混合法将基质粉末与纳米粉末混在一起球磨,既不能完全破坏纳米颗粒的团聚,又不能使两者均匀混合;且在干燥的过程中,分散颗粒可能发生再度团聚,难以制备均匀分

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

散的纳米复合陶瓷。多相悬浮液混合法的主要过程是, 根据胶体化学中稳定悬浮液的三种机制, 即静电(electrostatic)作用、空间位阻(steric)作用和电空间稳定 (electrosteric stabilization), 先分别制备各组元的单相悬浮液并加入分散剂, 通过调节 pH 值和分散剂加入量, 使颗粒表面的分散剂达饱和吸附值; 然后优选出两组元(或多组元)都具有良好分散性的混合悬浮液条件, 将各单相悬浮液混合球磨, 得到均匀混合悬浮液; 其后体系絮凝, 干燥, 即可得到均匀混合的粉体。在分散过程中对悬浮液施以大功率超声振荡, 能提高分散效率。选择合适的分散剂是该法的基本条件, 近期报道的分散剂有聚合物(如羧酸、聚乙烯亚胺(PEI)等)和聚电解质(如聚甲基丙烯酸胺(PMAA-NH4)、聚甲基丙烯酸钠(PMAA-Na)等)[12]。

作者采用 PMAA-NH4为分散剂制取的 Al2O3/SiC(n)系列的纳米复合陶瓷粉体, 纳米相分散和各组元混合的效果均令人满意。该工艺的难点在于寻找各组元都具有良好分散性的混合悬浮液条件(主要是 pH 值、分散剂种类和加入量)。

2.2　反应烧结(RBAO)法

反应烧结法是先将混合均匀的多组分粉末压成素坯, 在随后的烧结过程中各组分之间或组分与烧结气氛之间发生化学反应, 获得预期设计组成的复相陶瓷。例如[13], 将微米级 Al2O3-SiC 混合粉压实后烧结, 部分 SiC 粒子表层反应生成 SiO2, 使 SiC 颗粒缩小为纳米级, SiO2又与 Al2O3结合为莫来石, 得到 Al2O3-莫来石-SiC(n)纳米复合陶瓷。除此之外, 用 Al2O3、Al、TiC0.78原料粉, 可烧结反应为 Al2O3-TiC-AlN(n)复合陶瓷。

该法采用的原材料成本低, 不必加入纳米颗粒便可在烧结体中获得纳米相; 制备过程中材料几乎不再收缩, 较低温度下即可制成致密瓷体, 是制备复杂形状超细晶粒陶瓷件的一种方便、低价的有效途径。

2.3　液相分散包裹法

制备出纳米粒子外包覆一层基质组分的复合粉末很有可能是形成"内晶型"结构的有效手段。首先使纳米颗粒充分分散在含有基质组分的溶液中, 使系统胶凝, 然后经煅烧可得复合粉末。侯耀永等用此法制得 Y2O3包覆纳米 ZrO2、Al2O3包覆纳米 SiC 等纳米包团结构。近期文献还报道了 SiO2包覆 Al2O3[14]、SiO2包覆3Y-TZP[15]的研究, 后者的工艺流程如图1:

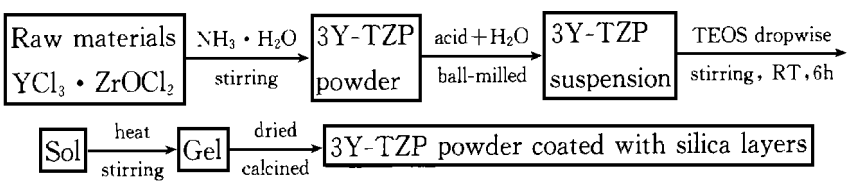


图1　SiO2包覆3Y-TZP 工艺框图

Fig. 1　Schedule of the preparation of 3Y-TZP powder coated with silica layers

2.4　复合粉体法

复合粉体法是指利用化学和/或物理过程直接制备两种或多种组分的纳米复合陶瓷粉体。文献[2]报道了用 CVD 技术制备 Si-C-N 复合粉末, 再烧结成 Si3N4/SiC(n)陶瓷。最近有人采用成本较低的简单工艺, 即用炭黑和气凝氧化硅为起始原料, 在高温氮气氛下进行碳热还原反应生成 Si3N4/SiC(n)复合粉体[16]。另外, 采用化学共沉淀(coprecipitation)法制备 ZrO2-MgO-Y2O3和 ZrO2-Y2O3-MgO-Al2O3系均匀超细复合粉末[17], 也取得良好效果。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

近来, 采用有机先驱体制备复合粉体的研究有很大进展[1]。用热解有机先驱体聚硅氮烷(PSN)工艺制取稳定的、分布均匀的 Si-C-N 复合粉体, 粒径为50nm , 经反应烧结获得 Si_3N_4/SiC(n)陶瓷; 或者将适量有机先驱体与亚微米级的 Si_3N_4粉及烧结助剂均匀混合, 干燥后热压烧结, 生成的纳米 SiC 自然进入 Si_3N_4基体中。

2.5 纳米陶瓷及纳米-纳米复合陶瓷

纳米颗粒在致密化过程中的异常长大一直是纳米陶瓷及纳米-纳米复合陶瓷研究中的难点。董绍明等[18]采用热等静压(HIP)工艺, 获得了晶粒尺寸小于100nm、结构均匀、致密的单相 SiC 纳米陶瓷和晶粒尺寸为50nm、致密均匀的 Si_3N_4(n)/SiC(n)复相纳米陶瓷。单相 SiC 纳米陶瓷晶界有一层很薄的非晶态膜。显然, 高的压力(分别为200MPa 和150MPa)抑制了纳米颗粒的长大。

3 强韧化机理

纳米级弥散相的存在使复合陶瓷产生了优异的强韧化效果, 尤其是强度和高温性能, 这是微米-微米复相陶瓷所难以比拟的, 这也说明纳米复合陶瓷应存在着独特的增强增韧机制。

3.1 微观结构特点

"内晶型"纳米相是纳米-微米复相陶瓷的结构特征。这种结构使主晶粒内部产生大量次界面和微裂纹, 造成基质颗粒潜在分化, 从而使主晶界的作用有所减弱, 诱发穿晶断裂[6]。同时, 晶内与晶界的纳米粒子使陶瓷基体产生大量位错群[4], 位错群又往往被纳米粒子"钉扎", 使裂纹扩展受到阻碍或发生偏折, 提高了材料的断裂能。作者的工作证实了 Al_2O_3/SiC(n)陶瓷中存在着种类丰富的位错组态和位错结构, 这在一般陶瓷中是难以见到的。值得注意的是[3], Zhao 等认为, Al_2O_3/SiC(n)材料的强韧化不是纳米 SiC 的作用, 而是机加工使瓷体表面产生压应力所致; 焦绥隆等则认为改变断裂模式不是晶内纳米粒子而是晶界纳米相的贡献。

界面研究的最新结果不同于 Niihara 关于 Si_3N_4/SiC(n) 陶瓷相间没有玻璃相的结论[16, 19]。运用高分辨电镜(HRTEM)和电子能耗光谱成像(EDI)技术的研究表明, Si_3N_4/SiC(n)、Al_2O_3/SiC(n)材料的相界面虽然比微米-微米复相陶瓷"干净", 但也局部存在玻璃膜。而当纳米相与基质的界面具有共格关系时(如 $[0001]_{Si_3N_4} // [110]_{SiC}$, $(10\bar{1}0)_{Si_3N_4} // (11\bar{1})_{SiC}$), 相间几乎不存在玻璃相而形成牢固的键合。

3.2 残余应力

相间热膨胀系数的失配和弹性模量的差异对材料性能影响很大, 其中热膨胀系数失配在第二相颗粒及周围基体内部产生残余应力场是复合陶瓷补强增韧的主要根源之一。在 Al_2O_3/SiC(n)系和 MgO/SiC(n)系中, 虽然基质的热膨胀系数比纳米相的大, 裂纹偏转增韧程度很小, 但由于残余热应力以压应力的方式作用在两相界面上, 使两相界面结合牢固, 这就可能实现"内晶型"纳米粒子对穿晶裂纹的二次偏转而耗散能量, 从而提高材料的韧性[19]。

Levin 等[20]通过 X-ray 应变分析和理论推算, 提出 Al_2O_3/SiC(n)中随 SiC 增加, 第二相颗粒间距缩小, 垂直于裂纹扩展方向的残余拉应力的振幅减小但平均值增大, 使材料韧性增量下降; 并提出 SiC(n)为3.5~5wt% 对应着体系最高韧性。

3.3 增韧补强机制[6, 20]

纳米复相陶瓷的许多强韧化机理目前仍不清楚。现将一些提法归纳如下。

新原皓一曾提出了纳米复相陶瓷的强韧化机制, 近几年的研究结果表明, 该材料性能的改

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

善与以下效应有关: ①细化基体颗粒; ②晶内纳米粒子使基体颗粒内部形成次界面, 并同晶界纳米相一样具有钉扎位错的作用; ③纳米粒子周围基质形成拉应力导致穿晶断裂并使穿晶裂纹二次偏转; ④纳米颗粒与基质形成共格关系, 结合牢固。另外, 非氧化物基纳米陶瓷, 如 Si_3N_4/SiC (n) 系陶瓷, 还通过以下作用韧化: ①适量的纳米 SiC 粒子促进棒状 Si_3N_4 生长, 有利于提高材料韧性; ②SiC 纳米相较多时, 可限制 Si_3N_4 棒状生长, 形成纳米-纳米复相陶瓷, 获得高温下的超塑性。

4 结　　语

纳米复合陶瓷是极具诱惑力的新型材料, 但许多方面有待于进一步系统研究, 特别是对纳米多相复合、"内晶型"结构形成机理及工艺条件、"内晶型"与晶间纳米相各自对性能的贡献、次界面结构及对性能的影响、简化制备工艺、强韧化机理等方面的深入研究, 必将推动纳米复合陶瓷的实用化进程。

致谢　本文得到山东省科委计划项目和国家自然科学基金(57592010)资助

参 考 文 献

1 新原皓一. • ラミツクス复合体のナノ构造制御と机械的性质　粉体および粉末冶金, 1990, 37(2): 348～351

2 新原皓一, 伊崎正宽, 中平敦　高温超强度 Si_3N_4-SiC ナノ复合材料　粉体および粉末冶金, 1990, 37(2): 352～356

3 焦绥隆, Borsa C E. 氧化铝/碳化硅纳米复合陶瓷的力学性能和强化机理　材料导报, 1996, 10(增): 89～93

4 顾培芷, 张伟儒, 李勇, 等　采用有机先驱体制备 Si_3N_4/SiC 纳米复相陶瓷　硅酸盐学报, 1995, 23(3): 266～271

5 名和正弘, 中本彰一, 山崎圭一, 等　CeO_2 安定化正方晶ジルコニア/Al_2O_3 ナノ复合材料の作制と机械的特性　粉体および粉末冶金, 1996, 43(4): 415～420

6 中平敦, 福岛由晃, 新原皓一. Al_2O_3-SiC-ZrO_2 复合• ラミツクス. 粉体および粉末冶金, 1989, 36(2): 746～751

7 Niihara K, Unal N, Nakahira A. Mechanical properties of (Y-TZP)-alumina-silicon carbide nanocomposites and the phase stability of Y-TZP particles in it. *J Mater Sci*, 1994, 29(2): 164～168

8 Jang B, Enoki M, Kishi T. Control of microstructure of alumina ceramics by dispersion nano SiC particles. *J Ceram Soc Jpn*, 1994, 102(9): 861～865

9 Chou I A, Chan H M, Hamer M P. Machining-induced surface residual stress behavior in Al_2O_3-SiC nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(9): 2403～2409

10 Kitayama M, Pask J A. Formation and control of agglomerates in alumina powder. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(8): 2003～2011

11 黄政仁, 江东亮, 谭寿洪　SiC-Al_2O_3 基复相陶瓷的 N_2-HIP 研究　硅酸盐学报, 1997, 25(1): 30～34

12 Cesarano J H, Aksay I A. Processing of concentrated aqueous α-Al_2O_3 suspensions stabilized with polyelectrolyte. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(12): 1062～1067

13 Sakka Y, Bidinger D D, Aksay I A. Processing of silicon carbide-mullite-alumina nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(2): 497～486

14 Wang K, Sacks M D. Mullite formation by endothermic reaction of α-Al_2O_3/silica microcomposites particles. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(1): 12～16

15 王士维, 黄校先, 郭景坤　SiO_2 包裹 3Y-TZP 粉体的制备工艺和热分析　现代技术陶瓷, 1996, (增): 27～30

16 李虹, 黄莉萍, 蒋薪, 等　纳米 SiC-Si_3N_4 复合粉体制备及材料的显微结构　硅酸盐学报, 1995, 23(5): 545～549

17 马亚鲁, 王树强, 谈家琪　化学共沉淀法制备微晶 PSZ 陶瓷的显微结构与力学性能　硅酸盐学报, 1995, 23(5): 495～500

18 董绍明, 江东亮, 谭寿洪　纳米 SiC 及 Si_3N_4-SiC 的高温等静压研究　无机材料学报, 1997, 12(2): 191～194

19 Pan X, Mayer J, Ruhle M. Silicon nitride based ceramic nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(3): 585～590

20 Levin I, Kaplan W D, Brandon D G, *et al*. Effect of SiC submicrometer particle size and control on fracture toughness of alumina-SiC nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(1): 254～256

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

PROGRESS OF STUDY ON CERAMIC-MATRIX NANOCOMPOSITES

Wang Xin Sun Kangning Yin Yansheng
(Department of Material, Shandong University of Technology, Jinan 250061)
Hou Yaoyong (Qingdao Chemical College) Zhou Yu (Harbin Inst. of Tech.)

Abstract The authors review some research results of ceramic-matrix nanocomposites both at home and abroad in recent years, including mechanical properties and their factors, uniform dispersing of nano particles and mixed with ceramic matrix, shape-forming of the materials, its structure, the mechanism of strengthening and toughening.

Key words ceramic-matrix nanocomposites, mechanical properties, processing, mechanism of strengthening and toughening

(上接第98页)

这些成型方法的弱点有: 成型件的质量比预浸料/热压釜成型法差, 制件形状有局限。然而由于这些成型方法在成本方面有利, 所以研究开发工作在活跃地进行。RTM 与后述纺织技术(预形件制作技术)相互组合这种形式的研究尤其盛行。

2.1.1 RTM 成型的成本分析结果

与预浸料铺层/热压釜成型相比较(成型件带加强肋), RTM 的加工工时可望降低35% [12]。再加上材料费和装置费便宜, 可知RTM 是在成本上非常有利的成型方法。

2.1.2 RTM 成型的研究开发状况

(a) 对 F/A-18E/F 主翼前缘的适用研究

是McDonnell Douglas Aerospace 公司以公司内计划实施的开发研究项目[12], 试制由 Brunswick Corp. 进行。为装配到主翼上而要求高尺寸精度, 这也是采用RTM 成型的理由之一。

(b) F-22

在美国空军的 F-22上, 包括主翼的正弦波桁条在内的超过325个部件都是用RTM 成型法制造的[8]。采用RTM 的理由是高尺寸精度和低成本。

(c) 缝合法预形件/RFI

是NASA 的 Advanced Composite Technology (ACT) 计划中的 Innovative composite Aircroft Primary Structure (ICAPS) 项目, 目标指向民用运输机主翼的低成本化, 是McDonnell Douglas Aerospace 公司开发的一种成型方法[13, 14]。该项目的目标如下:

①相对现有技术的复合材料结构降低成本40%

②相对金属结构减轻30%

③开发成本和制造成本与金属结构等同

④耐损伤性与高强度纤维/高韧性树脂复合材料等同

(未完待续)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net