第 16 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 3
1999 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1999

均分散纳米复合陶瓷的制备工艺

王 昕 张景德 孙康宁 尹衍升 *侯耀永 **周 玉
(山东工业大学材料学院, 济南 250061) (*青岛化工学院, 青岛 266042) (**哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘 要 制备均分散纳米复合陶瓷的关键是使基质中的纳米相不团聚而均匀分布在其它组分中。介绍了纳米颗粒的分散以及与陶瓷基质均匀混合的新工艺。

关键词 纳米复合陶瓷, 制备, 分散, 混合
中图分类号 TQ 174 758 22

纳米复合陶瓷的制备对其性能具有显著的影响。由于纳米组分粒径小, 比表面大, 界面原子数多, 存在大量不饱和键和悬键, 化学活性高, 极易形成尺寸较大的团聚体; 特别是在致密化过程中, 没有分散开的纳米颗粒很容易发生异常长大, 从而使瓷体中不存在或存在很少纳米相, 难以发挥纳米相的独特作用。因此, 在制备过程中使瓷体中均匀分布着单分散的纳米第二相是获得高性能纳米复合陶瓷材料的前提。作者将近几年纳米复合陶瓷制备中纳米相分散和纳米颗粒与基质均匀混合的技术简要总结如下。

1 液体混合法

若将纳米粉末与其他组分混在一起球磨, 则既不能完全打开多个纳米颗粒形成的团聚体, 又无法阻止纳米粒子相互碰撞产生新的团聚。液体混合法的主要过程是, 首先将纳米相制成单分散(monodispersed)颗粒的液体, 然后在保证其不会再度团聚的前提下与其他组分在液体介质中均匀混合。

1.1 多相悬浮液混合法

首先分别制备各组元的单相稳定悬浮液。根据胶体化学中悬浮液稳定的三种机制, 即静电(electrostatic)作用、空间位阻(steric)作用和电空间稳定(electrosteric)作用, 通过调节 pH 值、分散剂种类及加入量, 并利用超声振荡打开已有软团聚体, 使胶体表面的分散剂达到饱和吸附值, 获得充分分散的单相稳定悬浮液。然后优选出各组元都具有良好分散性的混合悬浮液稳定条件, 将各单相悬浮液混合均匀后, 还须调整液体条件使悬浮的所有固相同时絮凝, 去水干燥, 即可得到纳米颗粒分布较为理想的多相粉体。在此过程中, 选择合适的分散剂是一个基本条件。目前应用较多的分散剂是聚合电解质[1], 如聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、聚乙烯亚胺(PEI)和聚甲基丙烯酸盐(PMAA-Na, PMAA-NH_4)等。作者采用自制的 PMAA-NH_4 作为分散剂制备的 $Al_2O_3/SiC_{(n)}$、$Al_2O_3/[SiC+ZrO_2]_{(n)}$ 等系列的纳米复合陶瓷粉体, 纳米相的分布及各组元混合情况良好。

收修改稿、初稿日期: 1998-10-13, 1998-07-29。本文获国家自然科学基金(59742004)和山东省自然科学基金资助

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

最近铃木等[2]采用多相悬浮的胶体工艺制备出固相含量达 45Vol% Al_2O_3-15Vol% ZrO_2 细颗粒均分散悬浮液。高固相含量可减小因颗粒不同和重力造成的悬浮液不均匀。

1.2 溶胶-悬浮液混合法[3]

作者最近制备出 ZrO_2 纳米相在 Al_2O_3 基质中分布较为理想的纳米复合陶瓷。先用微波加热水解锆盐制得单分散纳米水合氧化锆溶胶,再与氧化铝稳定悬浮液混合。由于纳米溶胶的悬浮性不受液体 pH 值影响,极大地方便了与其它悬浮液的均匀混合。当两种液体的固相含量均较高时,可搅拌加热或气流干燥,以获得混合较好的纳米复合陶瓷。

1.3 液相分散包裹法

分散的纳米颗粒外层包裹一层基质组分(或其前驱物)或其他组元,可保证纳米相在混合以及其后的烧结过程中不再团聚。近期文献报道了 SiO_2 包覆 Al_2O_3[4], SiO_2 包覆 3Y-TZP[5] 等。也可采用此法制得 Y_2O_3 包覆 ZrO_2, Al_2O_3 包覆 SiC 等纳米包团结构。

另外,侯耀永等采用"异相形核"的方法制备出 $Al(OH)_3$ 溶胶包覆纳米 SiC 的复合结构,此法制作周期短,原料简单,价廉,包裹层均匀。其主要过程是,在 PMAA-NH_4 为分散剂的溶液中使 SiC 纳米颗粒充分分散,在剧烈搅拌下加入一定浓度 $Al(NO_3)_3$ 溶液,同时加入 NH_4OH 溶液,控制体系 pH 值,使得 SiC 纳米颗粒成为 $Al(OH)_3$ 溶胶生成的"核心",得到的 $Al(OH)_3$ 溶胶层包裹 SiC 的复合粒子经煅烧可得 Al_2O_3 包覆 $SiC_{(n)}$ 结构。

2 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。

2.1 气相法

可通过化学气相沉积法(CVD)制取纳米复合陶瓷的前驱物——粒径约 0.2 μm 的 Si-C-N 复合粉体,经热压得到纳米 SiC 位于 Si_3N_4 晶内、较大 SiC 粒子位于 Si_3N_4 晶界的复合陶瓷[6]。也可以利用高温下 $[Si(CH_3)_3]_2NH + NH_3 + N_2$ 系统的气相反应制取 Si-C-N 复合粉体[7];另外,利用气相法也可直接制取 SiC-Si_3N_4 超细粉末[8],如 $Si(CH_3)_4$-NH_3-H_2 的混合气体在 700~900℃发生气相反应生成具有 Si_3N_4 核心、SiC 外壳的复合粉末,粒度 50~70 nm;在 1100℃反应生成具有 SiC 核心、Si_3N_4 外壳结构的复合粉末,粒度约 20 nm;把 SiH_4-NH_3-C_2H_4-H_2 混合气体系统作为反应气体,通过控制反应压力、气体流量和各气体组分浓度,获得颗粒呈球形、两相均匀混合、分散性好的 SiC-Si_3N_4 复合粉末,最小颗粒尺寸达 8.9 nm。

2.2 气-固相反应法

有气相参与(或气氛保护下)的固相反应工艺设备相对简单,生成的纳米复合粉体虽不及气相反应产物均匀、粒小,但成本较低,效率高。例如以廉价炭黑和气凝氧化硅为原料,在高温炉氮气氛下进行碳热还原反应,生成纳米 SiC-Si_3N_4 复合粉体[9]。文献[10]介绍以具有不同交联度的含 Si、C、N 元素的有机前驱体聚八甲基环四硅氮烷为主要原料,使其在 900~1200℃下的氮气或氩气中分解,制得 Si-C-N 复合粉末,可获得 SiC 体积含量从 5% 到 80% 的纳米复合陶瓷。

2.3 液相法(湿化学法)

溶胶-凝胶法是制备纳米粉末的有效手段。利用该法除了能形成前述纳米包团结构外,还可制备超细多相陶瓷粉体。近期报道了以无机盐硝酸氧锆 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$、硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为主要原料,将两种先驱体溶液混合,加入六次甲基四胺获得溶胶,水浴得凝胶,陈化、干燥后,经过煅烧或烧结后得到 50Vol% Al_2O_3-50Vol% ZrO_2 超细晶复合陶瓷[11]。

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

沉淀法是将多种可溶性盐溶液混合, 经加入沉淀剂或水(热)解形成单相沉淀或多相共沉淀。$ZrOCl\cdot 8H_2O$ 和 YCl_3 混合溶液中加入沉淀剂 NH_4OH, 便有 $Zr(OH)_4$ 和 $Y(OH)_3$ 的沉淀粒子形成, 煅烧后可得到具有良好烧结活性的 ZrO_2-Y_2O_3 纳米粒子[12]。此法还可制备 Al_2O_3-$SiC_{(n)}$ 复合粉体[13]。也可热解乙酸锆和水合硝酸铝混合溶液, 形成一种 ZrO_2-Al_2O_3 复相陶瓷的前驱体——介稳相 $Zr_{1-x}Al_xO_{2-x/2}$ ($x <= 0.57$), 高温煅烧后即得所需纳米多相粉末[14]。

3　反应烧结法

反应烧结法是指混合均匀的粉体(或素坯)在烧结过程中, 组分之间或组分与烧结气氛发生化学反应, 获得预期设计组成的、纳米相均匀分布的复相瓷体, 新相往往于原位生成。这种方法的原材料成本低, 不必加入纳米颗粒便可在烧结体中获得纳米相, 大大简化了制备过程。最近在此方面的研究取得了很大进展。其具体方法主要有:

3.1　先驱体分解法

先使 Al_2O_3 颗粒包覆一层 SiC 先驱体——含硅聚合物涂层, 烧结过程聚合物热解生成纳米尺度的 SiC 粒子, 并均匀分布在 Al_2O_3 基体上[15]; 同样方法制取的 $MoSi_2$/$SiC_{(n)}$ 复合陶瓷室温及高温强度较单相 $MoSi_2$ 提高 5～7 倍[16]。国内学者[17]用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 SiC 纳米相自然进入 Si_3N_4 基体中。

3.2　其它方法

通过致密化过程形成纳米复合陶瓷的途径很多。例如[18], 采用复合碳酸盐矿石——天然白云岩(dolomite 主要组成 $CaMg(CO_3)_2$) 粉(粒径 $<= 75\ \mu m$) 为原料, 1400～1500℃在石墨模中热压形成 CaO/MgO 纳米-纳米复相陶瓷; 若热压白云石/ZrO_2 粉可得到 $CaZrO_3$/MgO 纳米-纳米陶瓷。上述过程的基本反应式为:

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2\uparrow$$

$$CaO + ZrO_2 \rightarrow CaZrO_3$$

另外, Sakka 等[19]将微米级 Al_2O_3-SiC 混合粉压实后烧结, 部分 SiC 粒子表面生成 SiO_2, 使 SiC 颗粒缩小为纳米级; SiO_2 又与 Al_2O_3 结合为莫来石从而获得 Al_2O_3-莫来石-$SiC_{(n)}$ 纳米多相陶瓷。其结构变化过程如图 1 所示:

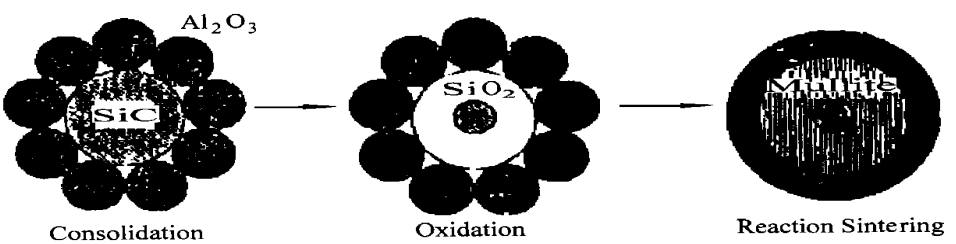

图 1　反应烧结生成纳米 SiC 过程

Fig. 1　Schematic illustration of the process steps to produce nanocomposites by reaction sintering

4　直接成形法

纳米颗粒在干燥、致密化过程中的再团聚或异常长大是制备纳米材料的难点之一。文献[17]用凝胶铸法制备纳米复合陶瓷——即将 Al_2O_3 + $SiC_{(n)}$ 分散于分散剂和交联剂的水溶液中, 制成高固相含量泥浆, 直接注入模中成形, 在引发剂作用下体系快速聚合制得坯体, 再行烧

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

制。避开烘干时的颗粒再团聚,且可制成形状复杂的陶瓷件,是陶瓷成形方法的一大进步。

参 考 文 献

1 王昕, 孙康宁, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展. 复合材料学报, 1999, 16(1): 105～110

2 铃木 达, 目 义雄, 平贺启二郎. Al_2O_3-15Vol% ZrO_2 微粒子系のコロイドプロセス. 粉体および粉末冶金, 1997, 44(4): 356～360

3 王昕, 尹衍升, 李镇江, 等. 溶胶-悬浮液混合法制备 ZrO_2-Al_2O_3 纳米复合陶瓷. 化工学报, 1999, 50(3): 363～368

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

5 王士维, 黄校先, 郭景坤. SiO_2 包裹 3Y-TZP 粉体的制备工艺. 第九届全国特种陶瓷学术会议论文专辑. 泰安: 1996. 27～30

6 新原皓一, 平野 刚, 中平 敦, 等. Si-C-N フしカ—サ—粉末から制造した Si_3N_4/SiC 复合体のナノ构造と热机械的性质. 粉体および粉末冶金, 1989, 36(2): 243～246

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

8 许宇庆, 胡国君, 丁子上. 纳米 SiC-Si_3N_4 复合超细粉末的研制. 硅酸盐学报, 1994, 22(3): 239～245

9 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

10 徐利华, 丁子上, 黄勇. 先进复相陶瓷的研究现状和展望. 硅酸盐通报, 1997, 16(2): 56～59

11 张大海, 杨辉, 余瑞莲, 等. 无机盐先驱体溶胶-凝胶法制备 50%Al_2O_3-50%ZrO_2 细晶复相陶瓷. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 594～596

12 张立德, 牟季美著. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994. 76～77

13 王宏志, 高濂, 归林华, 等. 晶内型 Al_2O_3-SiC 纳米复合陶瓷的制备. 无机材料学报, 1997, 12(5): 671～674

14 Balmer M L, Lange F F, Jayaram V, *et al*. Development of nano-composite microstructures in ZrO_2-Al_2O_3 via the solution precursor method. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(6): 1489～1494

15 Sternitzke M, Derby B, Brook R J. Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructures and mechanical properties. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(1): 41～48

16 Lee J I, Hecht N L, Tai-Il Mah. In situ processing and properties of SiC/$MoSi_2$ nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(2): 421～424

17 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

18 Suzuki Y, Morgan P E D, Sekino T, *et al*. Manufacturing nano-diphasic materials from natural dolomite: In situ observation of nanophase formation behavior. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(11): 2949～2953

19 Sakka Y, Bidinger D D. Processing of silicon carbide-mullite-alumina nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(2): 479～486

PREPARATION OF UNIFORMLY MIXED CERAMIC NANOCOMPOSITES

Wang Xin Zhang Jingde Sun Kangning Yin Yansheng
(College of Material Science and Technology, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

*Hou Yaoyong **Zhou Yu
(*Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042) (**Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The key to prepare uniformly mixed ceramic nanocomposites is that nanophases are dispersed uniformly in matrix. The authors review some new techniques of dispersing and mixing nanophases in matrix.

Key words ceramic nanocomposites, preparation, dispersing, mixing

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