



国家出版基金资助项目 · “十二五”国家重点图书

航天科学与工程专著系列

FORMING THEORY AND TECHNOLOGY OF NANO MATERIALS

纳米材料成形理论与技术

● 张凯锋 卢振 王长文 蒋少松 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目 · “十二五”国家重点图书
航天科学与工程专著系列

FORMING THEORY AND TECHNOLOGY OF NANO MATERIALS

纳米材料成形理论与技术

• 张凯锋 卢振 王长文 蒋少松 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容提要

本书阐述了纳米材料制备和成形技术的进展与发展方向,详细介绍了纳米复相陶瓷、纳米晶 $\text{NiAl-Al}_2\text{O}_3$ 粉体和复合材料、纳米镍和镍基纳米复合材料制备及塑性成形以及纳米陶瓷粉末注射成形等方面的理论与技术问题。本书从材料制备和塑性成形一体化的角度进行阐述。本书既注重纳米材料以及成形技术的基本概念,又具有较强的实用性。

本书主要供从事材料与成形技术相关的高等院校、科研院所的师生和研究人员,以及与材料成形技术有关的企业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料成形理论与技术/张凯锋等著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2012.8

国家出版基金资助项目·“十二五”国家重点图书
(航天科学与工程专著系列)

ISBN 978-7-5603-3470-7

I. ①纳… II. ①张… III. ①纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 172353 号

责任编辑 许雅莹

封面设计 高永利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 22.25 字数 542 千字

版 次 2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-3470-7

定 价 49.80 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

纳米材料的发现为材料与材料加工领域打开了一扇窗,通过这扇窗我们终将能看到哪里尚未可知。虽然纳米材料未知甚多,但是不乏吸引力,各国学者趋之若鹜,政府部门规划迭出,隐然成为材料科学与工程学科的制高点之一。从微米级到纳米级,材料微观尺度的缩小产生了质变,这一质变带来了不可尽数的课题,当然还有困惑。众多困惑中有尺度效应,再有是应用的拓展,这二者均与成形技术密切相关。简言之,纳米材料的成形必然具有尺度效应,成形技术又是纳米材料与应用之间的一道桥梁,这也是本书撰写的初衷。但是,纳米材料与成形技术毕竟尚属年轻,还有很多尚未解明之处,这是本书的局限。

本书第1章介绍了纳米材料成形技术的作用与地位、国内外研究现状与发展方向,第2~5章详细介绍了纳米复相陶瓷、纳米晶 $\text{NiAl-Al}_2\text{O}_3$ 粉体和复合材料、纳米镍和镍基纳米复合材料制备及塑性成形以及纳米陶瓷粉末注射成形等方面的理论与技术问题。其中,纳米复相陶瓷、纳米镍和镍基纳米复合材料制备及塑性成形等方面的研究都是和国际上该领域研究同步的工作。

本书是我和助手卢振、王长文副教授、蒋少松博士共同撰写的,内容主要取材于我们在哈尔滨工业大学的科研工作和我指导的进行纳米材料制备与成形技术领域研究的博士研究生的学位论文工作。在此特向博士生陈国清、王长丽、骆俊廷、丁水、李细锋、卢振、王非、徐桂华、王长瑞等在学位论文工作中做出的创造性贡献致以谢意。书中还引用了国内外学者的研究工作与成果,也向他们致以谢意。

本书的部分研究工作是在国家自然科学基金项目(项目批准号 50375037、50575049、50775052、51205081)的支持下完成的,谨致谢意!

本书既注重纳米材料与成形技术的基本概念又具有较强的实用性,而且体现了材料制备与成形一体化的研究路线。本书主要供从事材料与成形技术相关的高等院校、研究院所的师生和研究人员,以及与材料成形技术有关的企业技术人员参考。

纳米材料与成形技术是新兴领域,仍在迅速发展,一些概念、理论、技术在不断更新,加之作者水平所限,不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

张凯锋

2012年6月于哈尔滨工业大学

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 纳米材料成形技术的作用与地位	1
1.2 纳米材料相关技术国内外研究现状	1
1.2.1 纳米陶瓷材料制备及成形技术	1
1.2.2 纳米晶金属材料制备及成形技术	8
1.2.3 金属基纳米复合材料制备及成形技术	20
1.3 纳米材料的主要发展方向	25
1.3.1 纳米材料的微纳成形技术	25
1.3.2 纳米材料构件的批量快速制造技术	30
1.3.3 纳米材料成形技术的产业化	31
1.3.4 纳米材料的变形机制	33
参考文献	35
第2章 纳米复相陶瓷制备及塑性成形	46
2.1 概 述	46
2.2 纳米陶瓷复合粉体的制备	46
2.2.1 Y_2O_3 及 Al_2O_3 纳米陶瓷粉体的制备及表征	46
2.2.2 $Al_2O_3-ZrO_2$ 纳米复合粉体的制备及表征	53
2.3 纳米复相陶瓷粉体的烧结	61
2.3.1 3Y-TZP/ Al_2O_3 复相陶瓷粉体烧结	61
2.3.2 $Si_2N_2O-Si_3N_4$ 复相陶瓷粉体烧结	67
2.3.3 内晶型结构及形成机理探讨	76
2.4 陶瓷塑性成形中的摩擦与流动应力	81
2.4.1 坯料与模具间的摩擦分析	81
2.4.2 陶瓷高温变形中的流动应力分析	89
2.5 复相陶瓷超塑成形	91
2.5.1 3Y-TZP/ Al_2O_3 复相陶瓷超塑挤压	91
2.5.2 $Si_2N_2O-Si_3N_4$ 复相陶瓷的塑性变形	97
2.5.3 $Si_2N_2O-Sialon$ 复相陶瓷的塑性变形	99
2.6 复相陶瓷的变形织构	106
2.6.1 压缩变形	106
2.6.2 高温变形织构化	107

2.6.3	极图分析	110
2.6.4	陶瓷变形过程中组织形态演变机理	111
2.7	复相陶瓷的织构与力学性能	118
2.7.1	织构化复相陶瓷的力学性能	119
2.7.2	织构化陶瓷显微组织和力学性能的关系	120
	参考文献	123
第3章	纳米晶 NiAl-Al₂O₃ 粉体及其复合材料的制备与成形	130
3.1	概 述	130
3.2	纳米晶 NiAl-Al ₂ O ₃ 复合粉体制备	140
3.2.1	纳米晶 NiAl 粉体的机械合金化	141
3.2.2	纳米 NiAl 基复合粉体制备	152
3.3	NiAl-Al ₂ O ₃ 纳米复合粉体的热压烧结	156
3.3.1	热压烧结工艺	156
3.3.2	热压烧结块体材料的显微组织	160
3.4	NiAl-Al ₂ O ₃ 纳米复合粉体的电脉冲烧结	162
3.4.1	电脉冲烧结工艺	162
3.4.2	电流烧结块体材料的显微组织	165
3.4.3	电流烧结块体材料显微组织特点	165
3.5	NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料前缘模拟件的烧结-锻造	168
3.5.1	成形工艺	168
3.5.2	前缘模拟件的显微组织分析	169
3.6	NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料的力学性能	169
3.6.1	概 述	169
3.6.2	NiAl-Al ₂ O ₃ 的力学性能及其强化机制	170
3.6.3	NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料的压缩变形行为	174
3.7	NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料抗氧化性能	177
3.7.1	NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料的高温氧化性能	178
3.7.2	抗氧化性能的增强机制	184
3.7.3	前缘模拟件的氧化测试	185
3.7.4	稀土元素钇对 NiAl-Al ₂ O ₃ 复合材料抗氧化性能的影响	185
	参考文献	189
第4章	纳米镍及其复合材料的制备与成形	198
4.1	概 述	198
4.2	脉冲电沉积制备纳米镍及其复合材料	198
4.2.1	脉冲电沉积制备纳米 Ni 和 ZrO ₂ /Ni 纳米复合材料	198
4.2.2	脉冲电沉积制备 SiC _p /Ni 纳米复合材料	211
4.2.3	脉冲电沉积制备 Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃ /Ni 层状复合材料	215

4.3	纳米镍及镍基纳米复合材料的室温性能	218
4.3.1	纳米 Ni 和 ZrO_2/Ni 纳米复合材料室温性能	218
4.3.2	$Fe_{78}Si_9B_{13}/Ni$ 层状复合材料的室温性能	225
4.4	纳米镍及其复合材料的超塑性能	228
4.4.1	纳米 Ni 和 ZrO_2/Ni 复合材料的超塑性能	228
4.4.2	纳米 Ni 和 ZrO_2/Ni 复合材料的超塑变形机理	243
4.4.3	SiC_p/Ni 纳米复合材料的超塑性能	247
4.4.4	SiC_p/Ni 纳米复合材料的超塑变形机理	259
4.4.5	SiC_p/Ni 纳米复合材料变形后力学性能	262
4.5	镍基纳米复合材料的超塑成形	268
4.5.1	ZrO_2/Ni 纳米复合材料的超塑胀形	268
4.5.2	ZrO_2/Ni 纳米复合材料的微拉深	275
4.5.3	$Fe_{78}Si_9B_{13}/Ni$ 层状复合材料的超塑成形	277
	参考文献	284
第 5 章	纳米陶瓷粉末注射成形	292
5.1	概 述	292
5.2	纳米陶瓷喂料制备及性能分析	292
5.2.1	纳米陶瓷喂料的混炼造粒	292
5.2.2	纳米陶瓷喂料均匀性分析	300
5.2.3	纳米陶瓷喂料流变特性分析	301
5.3	纳米陶瓷粉末注射成形工艺过程	305
5.3.1	纳米陶瓷生坯注射成形	306
5.3.2	热脱脂分析及脱脂实践	308
5.3.3	纳米陶瓷无压烧结机理及烧结实验	313
5.4	纳米陶瓷烧结制品质量控制	315
5.4.1	纳米陶瓷烧结制品尺寸精度控制	315
5.4.2	纳米陶瓷制品显微组织分析	321
5.4.3	纳米陶瓷制品力学性能分析与测试	330
5.5	微孔构件的纳米陶瓷粉体微注射成形	333
5.5.1	陶瓷微注射成形的发展	333
5.5.2	陶瓷微小零件注射成形实例	334
	参考文献	344
索 引		348

第 1 章 绪 论

1.1 纳米材料成形技术的作用与地位

材料是划分文明时代的标志和现代文明的重要物质基础之一。从人类认识世界的精度来看,人类的文明发展进程可以划分为模糊时代(工业革命之前)、毫米时代(工业革命到 20 世纪初)、微米和纳米时代(20 世纪 40 年代开始至今)。纳米材料是指晶粒(或颗粒)特征尺寸在纳米数量级(通常指 $1 \sim 100 \text{ nm}$) 的固体材料。从广义上讲,纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米量级的材料,通常分为零维材料(纳米微粒)、一维材料(直径为纳米量级的纤维)、二维材料(厚度为纳米量级的薄膜与多层膜)以及基于上述低维材料所构成的固体材料。自 20 世纪 80 年代初,德国科学家 Gleiter 提出“纳米晶体材料”的概念,此后制备并获得纳米晶体,纳米材料已引起世界各国科技界及产业界的广泛关注。虽然目前许多纳米材料仍处于研制和开发阶段,但它所带来的影响将是其他材料所无法与之比拟的^[1~4]。纳米技术已成为科技发展的一个新领域,是 21 世纪的前沿学科之一^[5,6]。

材料的性能取决于材料的结构和成分,但材料的应用最终取决于材料的制备、成形与加工,新的材料制备工艺和过程的研究对纳米材料的微观结构和性能具有重要影响。制备出清洁、成分可控、高密度且粒度均匀的纳米材料是制备与合成工艺研究的目标。因此,如何控制纳米材料尤其是界面的化学成分、均匀性以及晶粒尺寸是制备工艺的主要课题。而材料的成形加工技术是制造高质量、低成本产品的中心环节,是材料科学与工程中的关键要素,也是促进新材料研究、开发、应用和产业化的决定因素^[7,8]。作为新的结构与功能材料的纳米材料,其应用将在很大程度上取决于相关成形技术的发展,如何将现有的高效率、高精度、短周期、低成本、无污染、近无余量等成形技术应用于纳米材料的加工,同时,在成形过程中保证纳米结构的稳定性,保留成形加工后的制品良好的机械、电学、磁学、催化性能等,是促进其应用化进程的关键所在^[9,10]。

1.2 纳米材料相关技术国内外研究现状

1.2.1 纳米陶瓷材料制备及成形技术

1. 纳米陶瓷发展概况

纳米陶瓷是纳米材料的一个分支。1987 年,美国科学家 Siegel 制备了纳米二氧化钛陶瓷,并将这种材料命名为纳米相材料;但是直到 1989 年才正式提出了纳米结构材料的概念,并很快得到发展^[11]。纳米陶瓷属于三维的纳米块体材料,其晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分

布、缺陷尺寸等都是在纳米量级的水平^[12]。

纳米粉体具有许多特殊性质,比如尺度效应、表面和界面效应、量子尺度效应等^[13],因此,纳米陶瓷粉体具有烧结温度低、流动性大、渗透性强、烧结收缩大等烧结特性,可以作为烧结过程中的活化剂使用,以加快烧结过程,缩短烧结时间,降低烧结温度。同时,纳米陶瓷粉体在较低温度下烧结就可以获得性能优异的烧结体,不用添加剂也可具有良好的性能。纳米陶瓷的优越性主要体现在保持常规陶瓷材料原有断裂韧性的同时提高强度,降低烧结温度,大幅度提高烧结速率,提高塑性等方面^[13]。在纳米陶瓷的表征方面,以研究分析纳米陶瓷的晶界结构为出发点,高分辨电子显微镜、电子衍射、中子散射、X 射线光电子能谱、扫描隧道显微镜等先进技术已得到了越来越广泛的应用。

纳米复相陶瓷也称纳米陶瓷基复合材料,是指异相纳米颗粒均匀地弥散在陶瓷基体中所形成的复合材料。若按纳米颗粒的分布情况一般可分为晶内型、晶界型和纳米-纳米复合型三种;若按基体与分散相颗粒大小划分,纳米复相陶瓷又可分为微米级颗粒构成的基体与纳米级分散相的复合、纳米级颗粒构成的基体与纳米级分散相的复合两种。纳米复相陶瓷现已成为提高陶瓷材料性能的一个重要途径。国内外对纳米复相陶瓷的研究表明,在微米级基体中引入纳米分散相进行复合,针对某些材料可使其断裂强度、断裂韧性提高 2 ~ 4 倍,最高使用温度提高 400 ~ 600 °C,同时还可提高材料的硬度和弹性模量,提高抗蠕变性和抗疲劳破坏性能^[14],从而使陶瓷材料能够在航空航天等高技术领域中得到广泛应用。如果在传统结构陶瓷中加入功能性的纳米分散相,还可以得到兼有结构和功能性的纳米复相陶瓷。例如将导电性良好的纳米 TiN 加入到传统的结构陶瓷 Al_2O_3 中,可以获得具有高力学性能,又具有高电导率的 TiN/ Al_2O_3 纳米复相陶瓷^[15]。

1987 年,德国的 Karch 等人首次报道了所研制的纳米陶瓷具有高韧性 with 低温超塑性行为,为解决长期困扰人们的陶瓷的脆性问题提供了一条新的思路,给材料学家很大的鼓舞。英国著名材料学家 Kahn 在《自然》杂志上撰文说:“纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径”。此后,世界各国对解决陶瓷材料脆性和难加工性寄予厚望,做了很多研究,也取得了相当显著的成果。最近研究已经发现纳米 TiO_2 陶瓷在室温下具有优良的韧性,在 180 °C 经受弯曲而不产生裂纹^[16],这表明这种陶瓷具有良好的塑性。许多专家认为,如能解决单相纳米陶瓷烧结过程中抑制晶粒长大的技术问题,从而控制陶瓷晶粒尺寸在 50 nm 以下的纳米陶瓷,则它将会具有高硬度、高韧性、低温超塑性、易加工等传统陶瓷无与伦比的优点^[17]。

除了简单拉伸外,许多学者还进行了 Y-TZP、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 等纳米陶瓷的压缩、挤压、锻造、弯曲等研究^[18-22],为纳米陶瓷将来的应用打下了很好的基础。利用陶瓷材料的超塑性可以实现复杂形状零件的“近净成形”^[23]。Shen 认为陶瓷的超塑性打开了陶瓷制造复杂零件的可能性,并有可能实现像金属锻造一样的工业应用^[24]。纳米陶瓷材料由于其结构特点最有可能实现低温下的高应变速率超塑性加工,已经成为研究热点^[25]。

2. 纳米陶瓷粉体制备

(1) 按合成粉体的不同条件分

为了制得具有特殊性能的陶瓷,必须采用纯度高、颗粒团聚少、性能好的粉体。根据粉体制备的原理不同,制备方法可分为物理法和化学法。而现在更普遍的是根据合成粉体的不同条件来区分,可分为固相合成法、液相合成法和气相合成法三类。

① 固相合成法。固相合成法就是从固体原料出发,通过一定的物理与化学过程制备陶

瓷粉体的一种粉体制备方法。其具有成本低、产量高以及制备工艺简单易行等优点,但也存在能耗大、效率低,所得粉末不够细,杂质易于混入,粒子易于氧化或产生变形等问题。

② 液相合成法。液相合成法也称湿化学法或溶液法,其过程为选择一种或多种合适的可溶性金属盐类,按所制备的材料的成分计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子态,再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作,将金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀或结晶物脱水或者加热分解而制得超微粉。该法还包括沉淀法、溶液蒸发法、溶胶-凝胶法、水解法等。

③ 气相合成法。气相合成法是直接利用气体或者通过各种方式将物质变成气体,使之在气体状态下发生物理或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成超微粉的方法。气相合成陶瓷粉体的方法有物理气相沉淀法(PVD)、化学气相沉淀法(CVD),从气态前驱体沉积而析出产物,通常以薄膜、结晶态颗粒或微细粉体形态出现。

(2) 按纳米弥散相颗粒的分散方式分

制备陶瓷基纳米复合材料的关键是使纳米粒子均匀地弥散在基体陶瓷结构中。制取混合均匀的、团聚少的复合粉体是获得性能优异和显微结构均匀的纳米复相陶瓷的前提。按纳米弥散相颗粒的分散方式归纳制备纳米复相陶瓷材料粉体的方法有机械混合法、复合粉体法、原位生成法和液相分散包裹法四类^[26]。

① 机械混合法。机械混合法是一种较直接、简便的方法,主要过程是将基体粉体与纳米相粉体进行混合、球磨,得到复合粉体。在机械混合分散法的基础上,配合使用大功率的超声波,可以破坏团聚;调整体系的 pH 值,使两种粉体颗粒表面带同种电荷而相互排斥,使其具有静电稳定性;还有使用适当的分散剂,都可以使最终的分散得到一定的改善。

② 复合粉体法。复合粉体法是经化学、物理过程直接制备基体粉体与弥散相均匀分散的复合粉体。溶胶-凝胶法、CVD 法等都可以用来制备复合粉体。

③ 原位生成法。原位生成法是将基体粉体分散于含可生成纳米相组分的前驱体的液相中,经干燥、浓缩、预成形,最后在热处理或烧结过程中生成纳米相颗粒。这种合成法的特点是可以保证两相的均匀分散,且热处理或烧结过程中生成的纳米颗粒不存在团聚等问题。

④ 液相分散包裹法。液相分散包裹法的全称为液相分散包裹-热反应陶瓷粉体制备法,是制备纳米复合粉体的一种有效方法。液相分散包裹法制备粉体一般包括以下三个步骤:分散纳米粉体于基体组分的溶液中;使混合溶液体系沉淀、凝胶、聚合;经过一定的热处理得到纳米复合粉体。

3. 纳米晶陶瓷块体制备

对纳米级粉体加压成形,然后通过一定的烧结过程使之致密化,可获得纳米晶陶瓷块体材料。随着对纳米陶瓷制备研究的深入,素坯的成形方面也有许多新的进展。首先,传统的干压成形方法得到进一步发展,如利用包膜技术减小颗粒间的摩擦,以利于提高素坯的密度;又如采用连续加压的工艺,使粉体团聚破碎、晶粒重排在不同的加压过程中完成,使素坯的密度更高。另外,在新的成形方法方面,大量的湿法成形也成为研究的热点,如利用离心注浆成形方法,可获得相对密度高达 74%、颗粒分布极均匀的纳米 Y-TZP 坯体。还有诸如渗透固化(Osmoticcon-Solidation)、直接凝固注模成形(DCC)、凝胶注模成形(Gel-Casting)

以及挤压成形(Extrusion)、注射成形(Injection-Molding)等成形方法也得到了广泛研究。

陶瓷材料的烧结是指素坯在高温下的致密化过程,或者称为使材料固结和致密以至不发生形状改变的过程。随着温度的上升和时间的延长,固体颗粒相互键联,晶粒长大,孔隙和晶界渐趋减少,通过物质的传递,其总体积收缩,密度增加,最后成为坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体。由于纳米陶瓷粉体具有巨大的比表面积,使作为粉体烧结驱动力的表面能剧增,扩散速率增大,扩散路径变短,烧结活化能降低,烧结速率加快。这就降低了材料烧结所需的温度,缩短了材料的烧结时间。由于晶粒在烧结过程中极易长大,所以对于纳米陶瓷而言,烧结更是极其关键的一步。几乎所有关于纳米陶瓷烧结的研究,最重要的问题都是如何控制晶粒的长大,也就是如何使陶瓷在晶粒不长大或长大很少的前提下实现致密化。由于纳米颗粒表面能大,晶粒生长迅速,即使在快速烧结的条件下或很低的温度下,也很容易长到 100 nm 以上。因此,当前纳米陶瓷研究中,人们从烧结动力学的观点出发,采取多种手段控制晶粒的长大,除了使用性能良好的粉体、采用超高压等新型成形方法外,可供选择的途径还有选择适当的添加剂、采用新型的烧结方法和烧结工艺等。适当的添加剂可有效降低陶瓷烧结的温度,抑制晶粒的长大,但也可能引入不希望出现的杂相,因此寻求新的烧结方法和烧结工艺便成为研究的重点。

在纳米陶瓷的制备过程中,传统的烧结方法如无压烧结、热压烧结等依然得到广泛使用,但在具体的烧结工艺上则有很多创新,如无压烧结中的多阶段烧结等。同时,新的纳米陶瓷的烧结方法也在不断出现,这些方法都是通过采用新的加热或加压方式,以期达到促进致密化、控制晶粒生长的目的。新的加热方式包括,微波烧结(Microwave Sintering)、等离子烧结(Plasma Sintering)、等离子活化烧结(Plasma Activated Sintering)、放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering)等,在加压方式上的发展主要有超高压烧结(Ultra-High-Pressure Sintering)、冲击成形(Shock Compaction)、爆炸烧结(Explosive Sintering)等。

我国已制备出尺寸较大的,可供检测试验的纳米氧化锆和纳米氧化硅陶瓷试样。不需要添加任何助剂,12 nm 的 TiO_2 粉可以在低于常规烧结温度 400 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行烧结^[27]。其他的实验也表明,纳米结构材料烧结温度的降低是普遍现象。但是纳米材料的特点也给材料的烧结带来了很多困难,例如,利用传统的烧结方法易出现坯体开裂等现象;用传统的陶瓷烧结方法很难使纳米陶瓷致密,且出现晶粒的异常长大,严重影响纳米陶瓷所具有的独特性能。另外在成形工艺中由于纳米粉体比表面积大,常规的陶瓷成形方法应用于纳米粉体会出现很多意想不到的问题,诸如需要过多的黏结剂、压块分层和回弹,湿法成形中所需介质过多、双电层状态改变、流变状态变化、素坯密度降低,等等。因此,纳米陶瓷的新成形方法还有待研究。

Al_2O_3 是化学键力很强的离子键化合物,纯 Al_2O_3 陶瓷具有高脆性和高烧结温度(一般无压烧结均在 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右或更高),除在烧结成形工艺上采用热压、热等静压方法外(这些方法将大幅度提高成本),主要是采取加入添加剂来降低烧结温度,促进烧结过程^[28]。大量实践证明,适量添加剂可促进坯体的致密化和控制晶粒的长大。添加剂在烧结中所起的作用,一般分为以下几方面:① 改变点缺陷浓度,从而改变某种离子的扩散系数;② 在晶界附近富集,影响晶界的迁移速率,从而减小晶粒长大;③ 提高表面能/界面能的比值,直接提高

致密化的驱动力;④在晶界形成连续第二相,为原子扩散提供快速途径;⑤第二相在晶界的钉扎作用,阻碍晶界迁移。

4. 纳米陶瓷超塑成形技术

超塑性是指材料在一定的内部和外部条件下,呈现出异常低的流变抗力、超高延伸率的现象^[29,30]。超塑性现象由于在成形形状复杂部件方面有很好的应用前景而受到极大关注,并在20世纪80年代得到商业应用。

陶瓷材料超塑性研究的起步要比金属晚得多。最早进行陶瓷材料较大拉伸变形量的观察,可以追溯到1966年Day和Stokes^[31]关于多晶MgO变形的研究,在1800℃下多晶MgO获得约100%的延伸率;但因为变形产生颈缩和晶粒粗化,所以这并不是真正的超塑性变形。一般认为,首次发现陶瓷材料的超塑性是1986年日本名古屋工业技术研究所的F. Wakai和他的合作者^[32]发现并报道了多晶陶瓷的拉伸超塑性,他们发现3%Y₂O₃(摩尔分数)稳定ZrO₂多晶体(粒径<300nm)能产生大于120%的均匀拉伸变形,在此基础上他们又加入20%Al₂O₃(质量分数),制成平均粒径500nm、超塑性达200%~500%的陶瓷材料^[33]。美国Lawrence Livermore国家实验室的T. G. Nieh^[34]则研究了利用双向加压使细粒20%Al₂O₃/Y-TZP(质量分数)变形的超塑性行为。在1450~1500℃施加345~680kPa的气压下,片状试样变成半球形帽状,并研究了体积分数为20%SiC晶须增强Y-TZP复相陶瓷的高温变形行为。大量研究表明,Al₂O₃、尖晶石、Si₃N₄、Ni₃Al、多铝红柱石等陶瓷均可实现超塑性^[35]。

超塑性有两种类型:一种是相变超塑性^[36],也称内应力超塑性^[37],它是由于温度变化经过相变点或由于材料具有明显的热膨胀各向异性而产生的超塑性行为。这类超塑性变形通常具有牛顿流型的特征。尽管ZrO₂^[38]、尖晶石^[39]等都发现具有相变超塑性的特征,但是到目前为止真正意义上的陶瓷大延伸率相变超塑性还没有发现。另一种是结构超塑性,也称细晶超塑性。这种超塑性行为是在晶粒具有等轴形状的均匀细晶材料中产生,通常具有非牛顿流型的特征。能产生结构超塑性变形的陶瓷材料包括离子键多晶体、共价键多晶体、单相陶瓷和多相复合陶瓷。由于陶瓷材料主要是由离子键或共价键组成的化合物,并不具备金属化合物那样的晶格滑移系统,位错产生和运动困难,而且有沿晶界分离的倾向,使得它本质上是一种脆性材料,在常温下几乎不产生塑性变形。但是陶瓷是多晶物质,晶界是它很重要的组成部分。利用晶界表面众多的不饱和键,来造成沿晶界方向的平移,超塑性就有可能实现。在结构超塑性陶瓷中,Y-TZP、Al₂O₃等材料比较典型。就技术应用来说,结构超塑性才是重要的。

陶瓷材料产生超塑性的条件为:①具有较大的晶格应变能力;②微晶且变形时能保持颗粒尺寸稳定性,一般为等轴状晶粒,尺寸小于1μm,典型的晶粒尺寸为0.3~0.5μm^[40];③较高的变形温度,通常要达到绝对熔点温度的一半以上,即 $T > 0.5T_m$;④具有较高的 m 值,一般大于0.3。由陶瓷超塑性的条件可以看出陶瓷和金属超塑性的一些区别和共同点,具体的细晶陶瓷材料与金属材料超塑性的比较见表1.1^[41]。

表 1.1 金属与陶瓷超塑性的比较^[41]

	金 属	陶 瓷
最大延伸率	5 500%	2 510%
临界晶粒尺寸	$< 10 \mu\text{m}$	$< 1 \mu\text{m}$
临界温度	$\geq 0.5T_m$	$\geq 0.5T_m$
塑性极限	对应变速率敏感	Zener-Hollomon 参数
晶间有无玻璃相	无	有
失效原因	穿晶、晶界和空洞断裂	沿晶界断裂
激活能	晶界扩散	晶界扩散

纳米陶瓷具有较小的晶粒及快速的扩散途径(增强的晶格、晶界扩散能力),因此这个问题有望通过使晶粒尺寸降到纳米级来实现。最近研究发现,随着粒径的减少,纳米 TiO_2 和 ZnO 陶瓷的应变速率敏感性明显提高。已经发现纳米 TiO_2 陶瓷在室温下具有优良的韧性,在 180°C 经受弯曲而不产生裂纹^[42]。由于这些试样气孔很少,可以认为这种趋势是细晶陶瓷所固有的。有文献认为,如能解决单相纳米陶瓷的烧结过程中抑制晶粒长大的技术问题,从而控制陶瓷晶粒尺寸在 50 nm 以下的纳米陶瓷,则它将具有高硬度、高韧性、低温超塑性、易加工等传统陶瓷无与伦比的优点。通过自蔓延燃烧合成的两相晶粒均为纳米级且均匀分散的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 多晶体,在 1200°C 等静压后,室温下硬度为 4.45 GPa ,断裂韧性达到 $8.38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,有望实现低温超塑性。相关学者通过原子力显微镜(AFM)发现纳米 $3\text{Y} - \text{TZP}$ 陶瓷(100 nm 左右)在经室温循环拉伸试验后,其样品的断口区域发生了局部超塑性变形,变形量高达 380% ,并从断口侧面观察到了大量通常出现在金属断口的滑移线。已有研究对制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 纳米复相陶瓷进行拉伸蠕变实验,结果发现伴随晶界的滑移, Al_2O_3 晶界处的纳米 SiC 粒子发生旋转并嵌入 Al_2O_3 晶粒之中,从而增强了超塑性,即提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 纳米复相陶瓷的蠕变能力。研究表明:纳米级氧化锆陶瓷在 1250°C 下($0.47T_m$, T_m 为熔点),施以较小的力就可达到 400% 的延伸率。

Kim 和 Hiraga 等^[43]研究了分散有 10% ZrO_2 (体积分数)和 20% (体积分数)镁铝尖晶石($\text{MgO} \cdot 1.3\text{Al}_2\text{O}_3$)颗粒的 Al_2O_3 基复合陶瓷。结果表明,多相颗粒分散大大降低了变形过程中 Al_2O_3 基体晶粒的长大速度,导致了超塑性的大幅提高。该陶瓷在 1500°C 和 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 应变速率条件下最大拉伸延伸率达 850% (见图 1.1),并且变形过程中的晶粒长大机制符合晶界扩散机制模型。伴随晶粒生长的应力指数为 2.2 ,晶粒尺寸指数为 3.2 ,激活能为 751 kJ/mol 。随后他们又研究了分散有 40% ZrO_2 (体积分数)和 30% (体积分数)镁铝尖晶石($\text{MgO} \cdot 1.85\text{Al}_2\text{O}_3$)颗粒的 Al_2O_3 基复合陶瓷。该陶瓷在 1650°C 和 0.085 s^{-1} 应变速率下最大拉伸延伸率达 2510% ,这是目前陶瓷发现的最大延伸率。即使在 1 s^{-1} 的高应变速

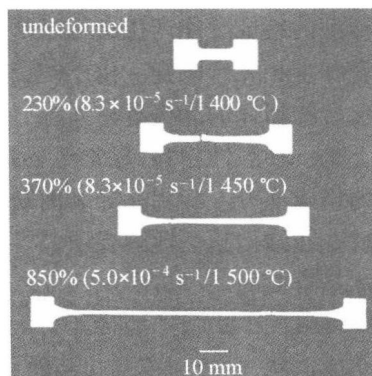


图 1.1 $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷在 1500°C 和 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时的超塑拉伸变形^[43]

率下该陶瓷的延伸率也能达到390%,这对于陶瓷超塑成形的工业应用来说是令人振奋的。

目前人们对陶瓷超塑性的研究不仅仅局限于对超塑性现象的观察上,随着技术的进步,陶瓷材料的超塑性将会越来越成熟,如果利用纳米陶瓷超塑性变形特性,使纳米陶瓷如同金属,用锻压、挤压、拉伸、弯曲和胀形等成形方法直接制成精密尺寸的陶瓷零件,这对于实现其工业应用具有重要意义。

陶瓷的加工成形和陶瓷的增韧问题一直是人们关注的且亟待解决的关键问题,陶瓷超塑性的发现为解决这个问题找到了新途径。随着对陶瓷超塑性拉伸研究的不断深入,利用陶瓷的超塑性,用现有的金属成形方法(如胀形、挤压、拉深、弯曲、锻造等)来成形陶瓷零件已经开始受到关注。

日本早在陶瓷超塑性的发现之初,就开始了陶瓷超塑性成形的研究。最早进行陶瓷超塑成形研究的也是Wakai。1986年,Wakai和他的合作者报道了3Y-ZTP陶瓷鼓胀成形的实例^[44]。在3Y-ZTP陶瓷管中,上下压头之间为SiC和BN粉,当在应力作用下,上下压头被挤压时,管壁逐渐进入SiC模具中。长为30 mm,内外径分别为7.0 mm和10.7 mm的TZP陶瓷管在压头速率为0.2 mm/min、1450℃的条件下成功地进行了胀形试验。1995年Wakai和他的合作者又再次报道了3Y-ZTP薄板在1450℃的条件下超塑性弯曲成形的实例^[45]。此外,1994年,Wittenauer和他的合作者^[46]报道了对Y-ZTP陶瓷管材在1550℃,坯料晶粒尺寸为150 nm的条件下,超塑胀形了壳体零件。

1990年,瑞典的B. J. Kellett等人^[47]在1500℃下对3Y-ZrO₂陶瓷进行轴向挤压变形。通过采用不同的模具形状和挤压工艺设计,调整挤压模具的挤压角,使用石墨纸作为润滑材料,成功地进行了圆柱棒料的挤压试验。结果还表明,除了材料本身的优良性能外,摩擦条件和模具设计也起到至关重要的作用(见图1.2)。

1998年,德国的Winnubst和Boutz^[48]报道了对Y-ZTP陶瓷材料在1160℃的条件下,超塑性拉深的研究(见图1.3),测得了力和行程的关系曲线,并研究了Y-ZTP陶瓷的超塑成形性能与晶粒尺寸的关系。采用晶粒尺寸直径为125 nm的原始坯料,在温度为1210℃、冲头速率为0.6 mm/min的条件下获得了拉深高度为10 mm的帽形零件(见图1.3中C1)。此试验采用拉深的方法,从成形角度再一次验证了如果晶粒尺寸降低到纳米级,在较低的温度下,陶瓷材料也具有较好的超塑性。

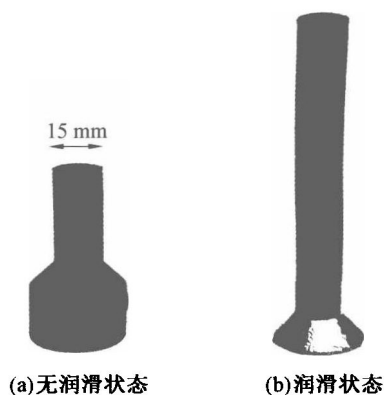


图1.2 3Y-ZrO₂陶瓷的圆棒挤压^[47]

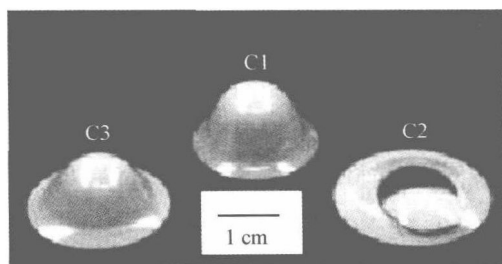


图1.3 Y-TZP陶瓷在1210℃的超塑拉深^[48]

1999 年,日本的 Hayashi 和他的合作者^[49]报道了 Al_2O_3 复相陶瓷的超塑成形情况。在温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、应变速率为 $1 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 的条件下,进行了涡轮盘模拟件的锻造(见图 1.4)。分析发现,变形后材料的晶粒尺寸变大,但密度显著增加,弯曲强度保持不变。

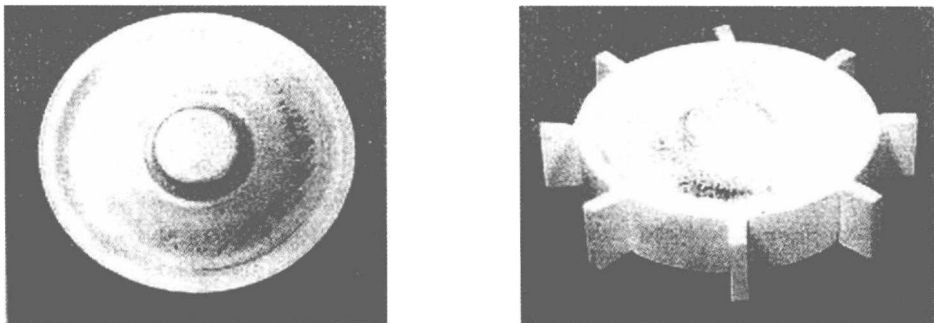


图 1.4 Al_2O_3 复相陶瓷涡轮盘模拟件在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时的锻造^[49]

2003 年,瑞典斯德哥尔摩大学的 Shen^[50]研究了 Sialon 陶瓷在电场中的超塑挤压(见图 1.5)。在较高的应变速率下,成形出了形状较为复杂的零件,这使得陶瓷超塑成形技术在实际生产中的应用更具可能性。

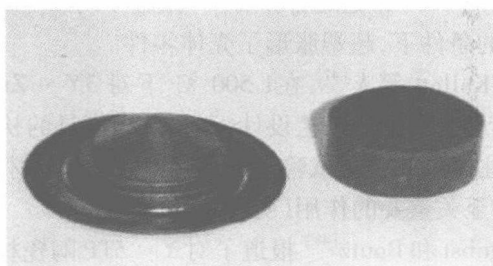


图 1.5 Sialon 陶瓷的超塑挤压成形^[50]

1996 年,南京航空航天大学的林兆荣及其合作者^[51]报道了在温度为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 、应变速率为 $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 的条件下,弯曲成形制备了环形陶瓷件。1998 年无锡冶金机械厂的李良福^[52]报道了氧化锆陶瓷超塑性等温冲压超薄外科解剖刀毛坯的情况,并提出了氧化锆陶瓷超塑变形的最佳变形温度区间为 $1250 \sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 。在该区间选择温度时,还应该考虑模具的材料强度和工艺润滑特性。

1.2.2 纳米晶金属材料制备及成形技术

1. 纳米晶金属材料特性

(1) 纳米金属材料强度

普通多晶材料的强度是随着晶粒尺寸的减小而升高的,遵循 Hall - Petch(H - P) 公式^[53]:

$$\sigma = \sigma_0 + k_h d^n \quad (1.1)$$

式中 d ——晶粒尺寸;

σ ——0.2% 屈服强度或硬度;

σ_0 ——移动独立位错需要克服的点阵摩擦力或者单晶材料的强度;

n ——应力指数,通常取 $-1/2$;

k_h ——正常数。

但 H - P 理论是建立在位错塞积理论基础上,纳米晶体材料的尺寸已经接近点阵中位错的平衡距离,多表现为少位错或者无位错,因此在纳米材料的强度研究中发现了反 H - P 关系^[54,55],即随着晶粒尺寸的减小,强度降低,这是晶粒尺寸细化到纳米级后出现的一种特殊的性能变化,明显偏离 H - P 关系的推断。

多晶纯金属的强度等力学性能与晶粒尺寸的变化关系可分为图 1.6 所示的三个区域: I 区代表晶粒尺寸大于 $1\ \mu\text{m}$,这一晶粒范围的材料已经被广泛研究。此区域的材料有着共同的特点,即强应变硬化、低强度以及高延伸率。塑性变形主要受晶粒内部位错运动控制,材料的强度变化符合 H - P 关系,拉伸断口常出现颈缩现象,而且断裂形式多为沿晶断裂。II 区代表晶粒尺寸大于 $20\ \text{nm}$ 而小于 $1\ \mu\text{m}$ 。晶粒尺寸在这一区的材料仍遵循 H - P 关系,强度随着晶粒尺寸的减小而增加。但此时的材料在变形过程中应变强化和拉伸延伸率均明显降低。断裂也从沿晶断裂转变为穿晶断裂,还出现了局部剪切变形。随着晶粒尺寸的进一步减小,材料进入 III 区。该尺度下材料的实验研究并不多,但计算机模拟结果表明该区域强度与晶粒的关系即为反 H - P 关系。材料的应变硬化过程极其微弱,塑性变形的主要机理为原子面的滑移。

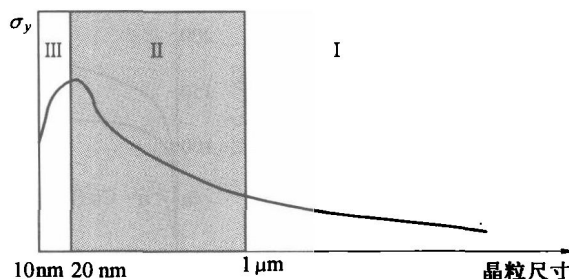


图 1.6 屈服强度与晶粒尺寸关系^[53]

关于反 H - P 关系偏离的物理本质目前尚无统一认识,先后出现了一些理论来解释: Nieh^[56] 等人认为在纳米尺度,位错晶内塞积不再可能,因此产生的强化作用消失; Scattergood^[57] 等人则认为纳米金属中当晶粒尺寸小于某一数值时,位错活动主要以 Frank 方式从晶界发射,向晶内弯曲,因此,导致强度对晶粒尺寸的不同依赖关系;还有一些理论认为当晶粒尺寸减小时,晶界扩散和晶界滑移逐渐占优,所产生的软化作用使晶粒尺寸效应由强化逐渐过渡为弱化作用。

除了变形机理上的解释外,影响材料强度测试结果的因素也很多,材料制备方法、处理方法、应力状态、微观结构、材料的致密度、合金及合金和化合物的相组成、成分分布及界面组态等都会影响材料的强度。加之完全理想的纳米材料实验上难以获得,因此对纳米材料强度与晶粒尺寸的内在关系的研究还远未完成。

(2) 纳米金属材料塑性

材料的塑性是指用其承受塑性变形而不断裂的能力,通常用拉伸试件的长度或延伸率来表征。与普通材料相比,纳米材料内部组织均匀,少有应力集中,这对材料的塑性是有益

的。对于普通材料,晶粒尺寸影响屈服和断裂强度,随晶粒尺寸减小,断裂强度增加得比屈服强度高,材料塑性增加,如图 1.7 所示^[58]。基于这种设想,人们认为当材料的晶粒尺寸降低到纳米量级时,塑性也会有所提高。

然而,迄今为止的实验结果没有证实这种预想的趋势,绝大多数纳米材料的塑性很小。例如,晶粒尺寸小于 25 nm 的纳米 Cu 延伸率低于 10%,比微米晶材料小很多,而且随着晶粒尺寸的减小而减少,如图 1.8 所示^[59]。目前对

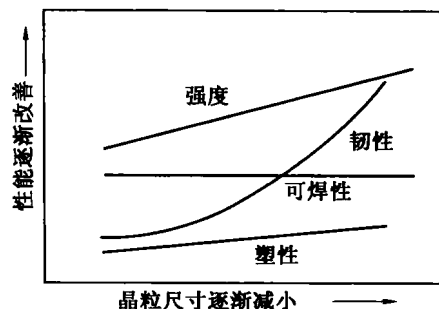


图 1.7 减小晶粒尺寸与材料性能的影响^[58]

纳米材料室温脆性的解释一般认为是与晶体内部缺少位错或者制备过程中存在缺陷有关。Wu 等人^[60]研究了非清洁界面纳米 Cu(即采用暴露于空气后的金属 Cu 纳米粉体按相同温压工艺制备的纳米金属铜块材)的拉伸应力应变曲线,并与清洁界面的纳米 Cu 和微米晶或具有更大晶粒尺寸的 Cu 进行了比较,发现非清洁界面纳米 Cu 弹性模量最低、断裂强度最低和在屈服前发生脆性断裂,如图 1.9 所示,认为界面对纳米材料的力学性能有重要影响,界面原子被氧化或污染将使纳米材料丧失其高强度力学特性。

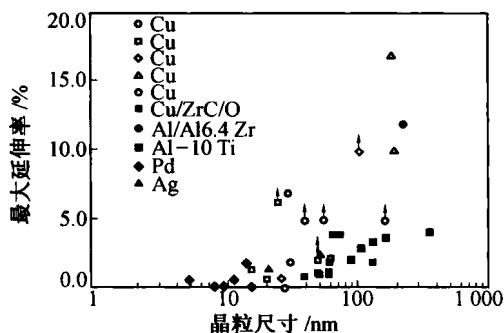


图 1.8 纳米材料拉伸延伸率与晶粒尺寸的关系^[59]

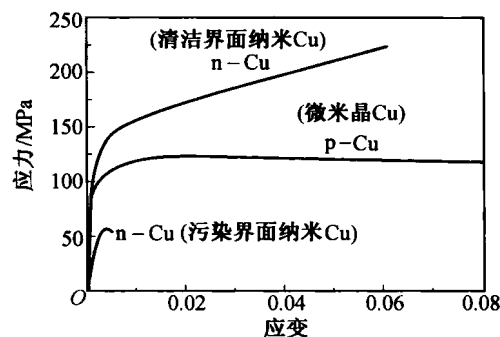


图 1.9 清洁界面纳米 Cu、污染界面纳米 Cu 与微米晶 Cu 的应力-应变曲线^[60]

内部具有双峰分布的材料却表现出了塑性能力的提高。Wang 等人^[61]在液氮温度下对纯铜(99.99%)进行单一的轧制变形,经 93% 的轧制及随后 200 °C 和 3 min 退火处理,获得了微米晶/纳米晶的双峰组织,屈服强度、拉伸强度分别达到 330 MPa 和 420 MPa,延伸率高达 65%。Lu 等人^[62]采用脉冲电沉积获得了平均晶粒尺寸 400 nm 的超细孪晶铜,屈服强度、拉伸强度分别高达 900 MPa 和 1 068 MPa,延伸率 13.5%,这也说明纳米材料内部的组织状态是影响其塑性的一个重要因素。

(3) 纳米金属材料超塑性

超塑成形一般要求材料具有如下组织及变形条件:晶粒通常应小于 10 μm ,一般为等轴晶;存在第二相,第二相的强度通常应与基体的强度相当,并以细小颗粒均匀分布于基体,细小的硬颗粒在超塑流动时其附近的许多恢复机理可阻止孔洞的形成;晶界结构特性,两相临基体晶粒间的晶界应是大角晶界(不共格),并具有可动性;低的应变速率,通常在 10^{-2}s^{-1} 以下;适当的变形温度,一般为 $(0.5 \sim 0.8)T_m$ (T_m 为熔点)。