

21世纪新型材料应用技术系列

纳米

陶瓷技术

曾令可 李秀艳 编著

华南理工大学出版社



· 21 世纪新型材料应用技术系列

纳米陶瓷技术

曾令可 李秀艳 编著

华南理工大学出版社
· 广州 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米陶瓷技术/曾令可, 李秀艳编著. —广州: 华南理工大学出版社, 2006. 8
(21 世纪新型材料应用技术系列)
ISBN 7-5623-2476-X

I. 纳… II. ①曾… ②李… III. 纳米材料-陶瓷 IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 105741 号

总发行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

营销部电话: 020-87113487 87110964 87111048 (传真)

E-mail: scutcl3@scut.edu.cn http://www.scutpress.com.cn

责任编辑: 袁 泽

印刷者: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 13 字数: 325 千

版 次: 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 28.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

纳米科技是 20 世纪 80 年代末逐步发展起来的前沿性交叉学科领域, 它将与信息技术和生物技术一样, 对经济、国防等产生重大影响, 并可能引导一场工业革命。

陶瓷材料作为材料业的三大支柱之一, 在很多领域中有着广泛的应用。但是, 陶瓷存在脆性(裂纹)、均匀性差、韧性和强度较差等缺陷, 因而使其应用受到了一定的限制。如何改善陶瓷材料的这些弱点, 一直是陶瓷材料研究者所关心的问题。随着纳米技术的广泛应用, 希望以纳米陶瓷来克服陶瓷材料的脆性, 使陶瓷具有像金属一样的柔韧性和可加工性。

纳米粉体技术是随着近代科技的发展而发展起来的一门新技术, 是材料科学的一个重要组成部分, 在理论研究与工程应用上都具有十分重要的意义。利用纳米技术开发的纳米陶瓷材料是利用纳米粉体对现有的陶瓷进行改性, 通过往陶瓷中加入或生成纳米级颗粒、晶须、晶片纤维等, 使晶粒、晶界以及它们之间的结合都能达到纳米水平, 从而使材料的强度、韧性和超塑性得以大幅度提高。它克服了陶瓷的许多不足, 并对材料的力学、电学、热学、磁光学等性能产生重要影响, 为陶瓷的应用开拓了新的领域。

本书在大量查阅资料的基础上, 结合作者多年的研究经验, 全面、系统地介绍了纳米陶瓷粉体及纳米陶瓷的研究现状, 并深入地分析了纳米陶瓷的影响因素。通过许多具体的实例, 从纳米陶瓷原料着手介绍了纳米陶瓷粉体及纳米陶瓷的制备原理、制备方法及表征手段。本书内容丰富, 层次分明。其内容包括两个部分: 第一部分, 介绍了纳米陶瓷粉体的制备、表征、团聚、分散及改性; 第二部分, 介绍了纳米陶瓷的成型、烧结及表征。

书中内容特别是关于纳米陶瓷粉体制备, 是作者和同事们多年来从事研究工作的成果。书中也应用了一些国内外学者的著作和论文的观点、论述及成果, 在此谨对他们的工作致以深深的谢意。本书不仅在相关理论上能给读者以启示, 而且在工艺实践上更具有重要的实用参考价值。

纳米陶瓷粉体及纳米陶瓷技术涉及面很广, 是一种多学科交叉的新技术, 由于作者知识水平有限, 书中难免存在疏漏和错误之处, 但希望本书的出版能对纳米陶瓷粉体及纳米陶瓷科技的发展起到积极的促进作用。另外, 纳米材料领域发展迅速, 许多新的知识和成果在书中反映得不够全面及时, 敬请读者原谅并给予批评指正。

编者

2006 年 4 月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 纳米技术与纳米材料	1
第二节 纳米材料的特性	2
第三节 纳米陶瓷	5
第四节 纳米陶瓷的特性	6
第五节 纳米陶瓷制备影响因素	7
第六节 现代陶瓷粉体应有的特性	9
第二章 纳米陶瓷粉体的制备	11
第一节 气相法	11
第二节 液相法	15
第三节 固相法	41
第四节 其它方法	46
第三章 纳米陶瓷粉体制备中的新技术	56
第一节 计算机模拟技术	56
第二节 红外热成像技术	58
第四章 纳米陶瓷粉体干燥技术	61
第一节 传统的干燥方法	61
第二节 超临界干燥法	61
第三节 冷冻干燥法	62
第四节 共沸蒸馏	63
第五节 微波干燥法	65
第六节 喷雾干燥法	65
第五章 纳米陶瓷粉体的测试分析技术	67
第一节 粒度及粒度分布测试	69
第二节 显微镜分析	77
第三节 光谱分析	87
第四节 比表面积测定	96
第五节 热分析	98
第六节 能谱分析	107
第七节 粒子表面电性测量技术	113
第六章 纳米陶瓷粉体的团聚及分散	116
第一节 纳米陶瓷粉体团聚的原因	116
第二节 团聚体的表征	118
第三节 粉体团聚对陶瓷材料烧结的影响	121

第四节 陶瓷纳米粉体的分散·····	124
第五节 超细粉体分散稳定性的表征·····	130
第七章 纳米陶瓷粉体的表面改性·····	135
第一节 表面改性方法·····	135
第二节 表面改性剂·····	137
第三节 纳米陶瓷粉体表面改性的表征·····	149
第四节 纳米陶瓷粉体改性实例·····	157
第八章 纳米陶瓷的成型方法·····	161
第一节 冷等静压成型·····	163
第二节 超高压成型·····	164
第三节 橡胶等静压成型·····	165
第四节 其它成型方法·····	167
第九章 纳米陶瓷的烧结方法·····	170
第一节 放电等离子烧结 (SPS) ·····	170
第二节 预热粉体爆炸烧结法·····	173
第三节 热等静压烧结·····	175
第四节 微波烧结·····	178
第五节 激光选择性烧结 (SLS) ·····	182
第六节 热压烧结·····	185
第七节 气氛压力烧结·····	186
第八节 无压烧结·····	187
第九节 超高压烧结·····	187
第十节 原位加压成型烧结法·····	188
第十一节 烧结-锻压法 ·····	189
第十二节 快速无压烧结·····	189
第十三节 震动压制烧结·····	189
第十章 纳米陶瓷性能的分析测试·····	193
第一节 陶瓷材料的形貌特征分析·····	193
第二节 成分分析·····	194
第三节 坯体气孔分布·····	195
第四节 纳米陶瓷材料的无损检测·····	196
第五节 纳米陶瓷性能分析·····	198

第一章 绪 论

第一节 纳米技术与纳米材料

纳米 (nanometer) 是一个长度单位, $1\text{nm} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-9}\text{m}$, 通常界定 $1 \sim 100\text{nm}$ 的体系为纳米体系。由于这个微尺度空间约等于或略大于分子的尺寸上限, 恰好能体现分子间强相互作用, 因此具有这一尺度的物质粒子的许多性质均与常规物质的相异, 甚至发生质变。正是这种性质特异性引起了人们对纳米的广泛关注。

纳米技术是 20 世纪 80 年代末诞生并崛起的、以许多现代先进科学技术为基础的科学, 是现代科学 (量子力学、分子生物学) 和现代技术 (微电子技术、计算机技术、高分辨显微技术和热分析技术) 相结合的产物。它的基本涵义是指在纳米尺寸范围内研究物质的组成, 通过直接操纵和安排原子、分子而创造新物质。纳米技术的出现标志着人类的认知领域已拓展至原子、分子水平。

纳米技术在不断渗透到现代科学技术的各个领域的同时, 形成了许许多多的与纳米技术相关的研究纳米自身规律的新兴学科, 如: 纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学及纳米力学等, 正是这些新兴学科构成了纳米科技的主要内容。

纳米材料是纳米科技发展的重要基础, 也是纳米科技最为重要的研究对象。自 1861 年以来, 随着胶体化学的建立, 人们开始了对直径 $1 \sim 100\text{nm}$ 的粒子系统即胶体的研究, 但是, 真正有意识地把纳米粒子作为研究对象则始于 20 世纪 60 年代。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料, 即纳米材料是物质以纳米结构按一定方式组装成的体系, 或纳米结构排列于一定基体中分散形成的体系, 包括纳米超微粒子、纳米块体材料和纳米复合材料等。组成纳米材料的基本单元在维数上可分为三类^[1]: ①零维。指在空间三维尺寸均在纳米尺度内。如纳米尺度颗粒、原子簇等。②一维。指在空间有两维处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等。③二维。指在三维空间中有一维处于纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。构成纳米材料的物质的类别可以有多种, 分为金属纳米材料、半导体纳米材料、纳米陶瓷材料、有机-无机纳米复合材料及纳米介孔固体与介孔复合体材料等。

纵观纳米材料的发展历史, 大致可以分为三个阶段, 第一个阶段限于合成纳米颗粒粉体或合成块体等单一材料和单相材料; 第二个阶段则集中于各类纳米复合材料的研究; 到第三个阶段表现为对纳米自组装、人工组装合成的纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜镶嵌体系等纳米结构材料的关注。纳米材料的研究内涵也从最初的纳米颗粒以及由它们所组成的薄膜与块体, 扩大至纳米丝、纳米管、微孔和介孔材料等范畴。

第二节 纳米材料的特性

处于纳米尺度下的物质，其电子的波动性以及原子之间的相互作用将受到尺度大小的影响，诸如熔点、磁学性能、电学性能、光学性能、力学性能和化学活性都会出现与传统材料迥然不同的性质^[2-6]，表现出的独特性能无法用传统的理论体系加以解释^[7]。

一、体积效应

纳米粒子体积小，所包含的原子数很少，相应的质量极小，因此许多现象不能用通常有无限个原子的块状物质的性质加以说明。当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，其磁性、光吸收、热阻及催化性能等与普通粒子相比都有很大变化，这就是纳米粒子的体积效应，该效应为纳米粒子的应用开拓了广阔的新领域。例如，纳米晶粒小的结果导致纳米晶粒的熔点远低于块状本体，因而为粉末冶金工业提供了新工艺；利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质，可通过改变颗粒尺寸来控制吸收边的位移，从而制造出具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

二、表面效应

表面效应是指纳米晶粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。随着纳米晶粒的减小、表面原子所占百分数迅速增加，如表 1-1 所示。

表 1-1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米粒子尺寸 (nm)	包含总原子数	表面原子所占比例 (%)	比表面积 (m ² /g)
10	3×10^4	20	90
4	4×10^3	40	225
2	2.5×10^2	80	450
1	30	99	900

从表 1-1 可以看出，当纳米微粒粒径为 1nm 时，其表面原子所占百分数增大到 99%，此时组成该纳米晶粒的所有约 30 个原子几乎全部集中在其表面。因为表面原子所处环境与内部原子不同，它周围缺少相邻的原子，存在许多悬空键，具有不饱和性，易与其它原子相结合而稳定下来，所以纳米晶粒尺寸减小的结果，是导致其表面积、表面能及表面结合能都迅速增大，进而表现出很高的化学活性；并且表面原子的活性也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化，从而给予纳米粒子低密度、低流动速率、高吸气体、高混合性等特点。

三、量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到一定值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续能级变为离散能

级的现象, 以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级, 能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。早在 20 世纪 60 年代, Kubo 采用一电子模型求得金属纳米晶粒的能级间距 δ 为:

$$\delta = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_f}{N} \quad (1-1)$$

式中: δ ——能级间距;

E_f ——费米势能;

N ——微粒中的原子数。

该公式说明: 能级间距发生分裂时, 能级的平均间距与组成物体的微粒中的自由电子总数成反比。宏观物体中原子数 $N \rightarrow \infty$, 显然自由电子数也趋于无限多, 则能级间距 $\delta \rightarrow 0$, 表现在吸收光谱上为一连续光谱带; 而纳米晶粒所含原子数 N 少, 自由电子数也较少, 致使 δ 有一确定值, 其吸收光谱是向短波方向移动的具有分立结构的线状光谱。

纳米材料中处于分立的量子化能级中的电子的波动性带来了纳米材料的一系列特殊性质, 如高度光学非线性、特异性催化和光催化性质、强氧化性和还原性 (如随着半导体纳米晶粒粒径的减小, 分立能级增大, 其光生电子比宏观晶态材料具有更负的电位, 相应地表现出更强的还原性; 而光生空穴因具有更正的电位, 表现出更强的氧化性)。

四、小尺寸效应

当微粒尺寸减小到纳米粒子尺寸时, 这时它与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等特征尺寸相当或更小, 晶体周期性的边界条件被破坏, 非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近原子密度减小, 导致声、光、电、磁、热力学等特性均会呈现新的特性, 这种现象叫纳米材料的小尺寸效应。

例如: 光吸收显著增加, 并且产生吸收峰的等离子共振频移; 磁有序态转变为磁无序态; 超导相向正常相转变; 声子谱发生改变等。这些小尺寸效应为实用技术开拓了很多新领域, 如纳米尺寸的强磁性颗粒, 当颗粒为单磁畴临界尺寸时, 可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等, 通过改变颗粒尺寸, 控制吸收力的位移, 还可制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料, 可用于微波屏蔽飞机等。

五、宏观量子隧道效应

将微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观量, 如微粒的磁化强度、量子相关器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应, 它们可以穿越宏观系统的势阱而产生变化, 故称之为宏观量子隧道效应。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用技术都有着重要的意义。它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础, 或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。

六、库仑堵塞与量子隧穿

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域所表现的极其重要的物理现象之一。当体系的尺度进入到纳米级 (一般金属粒子为几个纳米, 半导体粒子为几十纳米), 体系是电荷

“量子化”的，即充电和放电过程是不连续的，充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$ ， e 为一个电子的电荷， C 为小体系的电容，体系越小， C 越小，能量 E_c 越大。人们把这个能量称为库仑堵塞能。换句话说，库仑堵塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能。这就导致了对一个小体系的充放电过程，电子不能集体传输，而是一个一个单电子的传输。通常把小体系这种单电子输运行为称库仑堵塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来，一个量子上的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为称为量子隧穿。为了使单电子从一个量子点隧穿到另一个量子点，在一个量子点上所加的电压 ($V/2$) 必须克服 E_c ，即 $V > e^2/C$ 。通常，库仑堵塞和量子隧穿都是在极低温情况下观察到的，观察到的条件是 $(e^2/2C) > k_B T$ 。有人已作了估计，如果量子点的尺寸为 1nm 左右，我们可以在室温下观察到上述效应。当量子点尺寸在十几纳米范围，观察上述效应必须在液氮温度下。原因很容易理解，体系的尺寸越小，电容 C 越小， $e^2/2C$ 越大，这就允许我们在较高温度下进行观察。

由于库仑堵塞效应的存在，电流随着电压的上升不再是直线上升，而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。

七、介电限域效应

介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象，这种介电增强通常称为介电限局，主要来源于微粒表面和内部局域强的增强。当介质的折射率比微粒的折射率相差很大时，产生了折射率边界，这是导致微粒表面和内部的场强比入射场强显剧增加的原因，这种局域强的增强称为介电限域。一般来说，过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等有重要的影响。因此，我们在分析这一材料光学现象的时候，既要考虑量子尺寸效应，又要考虑介电限域效应。下面从布拉斯 (Brus) 公式分析介电限域对光吸收带边移动 (蓝移、红移) 的影响。

$$E(r) = E_g(r = \infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon r} - 0.248 E_R \quad (1-2)$$

式中： $E(r)$ ——纳米微粒的吸收带隙；

$E_g(r = \infty)$ ——体相的带隙；

r ——粒子半径；

μ ——粒子折合质量； $\mu = \left[\frac{1}{m_{e-}} + \frac{1}{m_{h+}} \right]^{-1}$ 。

其中 m_{e-} 和 m_{h+} 分别为电子和空穴的有效质量。第二项为量子限域能 (蓝移)，第三项表明，介电限域效应导致介电常数 ϵ 增加，同样引起红移。第四项为有效里德伯能。

过渡族金属氧化物，如 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Mn_2O_3 等纳米粒子分散在十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 中出现了光学三阶非线性增强效应。 Fe_2O_3 纳米粒子结果表明，三阶非线性系数 $\chi(3)$ 达到 $90m^2/V^2$ ，比在水中高两个数量级，这种三阶非线性增强现象归结于介电限域效应。

第三节 纳米陶瓷

普通陶瓷（或称传统陶瓷）是由天然硅酸盐矿如黏土、石英、长石，或人工合成的粉状原料包括氧化物、碳化物、氮化物在高温下烧结而成的固体材料。作为普通陶瓷材料，其不足在于脆性大（易产生裂纹）、均匀性差、韧性强度不高、可靠性低等，因而使其应用受到了限制。这是因为普通陶瓷中气孔、粗大粉体原料和呈不规则网状的张裂纹等造成了材料的不均匀性，影响了陶瓷的性能。要解决这些问题，方法较多，如传统的韧性改性方法中的相变增韧和纤维增韧，但纳米材料和技术的改性则是一种对各项性能均可兼顾的有效途径^[8]。

随着许多领域对材料提出了更高的要求 and 纳米材料及技术的广泛应用，纳米陶瓷应运而生，人们希望这种陶瓷不但要保持普通陶瓷的优点，而且还要具有类似金属的柔韧性和可加工性。对此，英国材料学家 Cahn 就指出，纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径。之所以依靠纳米材料技术来改进传统陶瓷材料的功能，就是因为纳米材料所具有的独特特性，这是常规材料或微米级材料所不具备的。如烧结温度，纳米 Al_2O_3 （1 200 ~ 1 300℃）比常规晶粒的 Al_2O_3 （> 1 800℃）低 600 ~ 700℃， TiO_2 则可降低 800℃；当把 SiC 和 Si_3N_4 细化至纳米级则产生蓝移与红移现象和很宽频率吸收谱；当 TiO_2 被细化到纳米级颗粒时就会产生光催化性能等。随着纳米材料及技术的不断发展，纳米陶瓷的性能日趋完善，其优越性将得到充分体现。

所谓纳米陶瓷是指显微结构中的物相具有纳米级尺度的陶瓷材料，也就是说，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上。由于界面占有可与颗粒相比拟的体积百分比，小尺寸效应以及界面的无序性使它具有不同于传统陶瓷的独特性能^[9]。

决定陶瓷性能的主要因素是：组成和显微结构，即晶粒、晶界、气孔或裂纹的组合性状，其中最主要的是晶粒尺寸问题，晶粒尺寸的减小将对材料的力学性能产生很大影响。图 1-1 是陶瓷材料的晶粒尺寸与强度的关系图，其中的实线部分是现在已达到的，而延伸的虚线部分则是希望达到的^[10]。

从图 1-1 中可见晶粒尺寸的减小将使材料的力学性能有数量级的提高，同时由于晶界数量级的大大增加，使可能分布于晶界处的第二相物质的数量减小，晶界变薄使晶界物

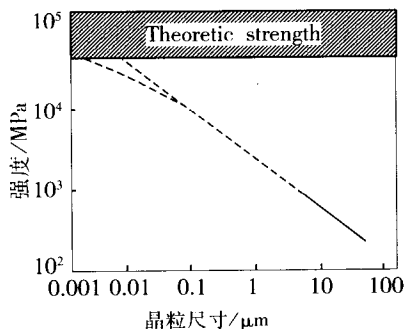


图 1-1 陶瓷的晶粒尺寸与其强度的相关性

质对材料性能的负影响减小到最低程度；其次，晶粒的细化使材料不易造成穿晶断裂，有利于提高材料韧性；再次，晶粒的细化将有助于晶粒间的滑移，使材料具有塑性行为。因此，纳米陶瓷将使材料的强度、韧性和超塑性大大提高，长期以来人们追求的陶瓷增韧和强化问题在纳米陶瓷中可望得到解决^[11]。

第四节 纳米陶瓷的特性

纳米陶瓷是 20 世纪 80 年代中期发展起来的先进材料，由于纳米陶瓷中晶粒的细化，晶界数量大幅度增加，可使材料的强度、韧性和超塑性大幅度提高，并对材料诸多性能产生重要影响，从而使纳米陶瓷比传统陶瓷具有优异的性能，拓宽了陶瓷材料的应用领域，因而纳米陶瓷材料的研究成为近年来材料研究的热点。与普通陶瓷相比，纳米陶瓷具有以下特点。

一、高强度

陶瓷的性能取决于其微观组织结构，其中晶粒尺寸和气孔率是两个主要的因素，陶瓷强度随气孔率的增加按指数级下降，同时，强度与晶粒尺寸的平方根成反比，纳米陶瓷中晶粒尺寸与气孔尺寸都是纳米级，因而具有较高的强度和韧性，一般比普通陶瓷高出 3 ~ 5 倍^[12]。

纳米陶瓷材料在压制、烧结后，其强度比普通陶瓷材料高出 4 ~ 5 倍，如在 100℃ 下，纳米 TiO_2 陶瓷的显微硬度为 $13\,000\text{kN/mm}^2$ ，而普通 TiO_2 陶瓷的显微硬度低于 $2\,000\text{kN/mm}^2$ ^[13]。日本的新原皓一制备了纳米陶瓷复合材料，并测定了其相关的力学性能，研究表明，纳米陶瓷复合材料在韧性和强度上均比原来基体单相材料有较大程度的改善，对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 系统来说，纳米复合材料的强度比单相氧化铝的强度提高了 3 ~ 4 倍。

二、增韧性

传统的陶瓷由于其粒径较大，在外表现出很强的脆性。而由于纳米陶瓷的晶粒尺寸极小，纳米材料具有极大的晶面，晶面的原子排列混乱，纳米晶粒易在其它晶粒上运动，使纳米陶瓷在受力时易于变形而不呈现脆性。例如，室温下的纳米 TiO_2 陶瓷表现出很高的韧性，压缩至原长度的 1/4 仍不破碎；在陶瓷制品中添加适量的纳米 SiO_2 ，不但大大降低了陶瓷制品的脆性，而且使其韧性一跃几倍甚至几十倍，光洁度明显提高，如若在陶瓷制品表面喷涂薄薄一层纳米 SiO_2 ，其光洁度倍增，防污与自洁功能也大大增强，制品档次将大大地提高。

三、低温超塑性

所谓超塑性是指在拉伸试验中，在一定的应变速率下，材料产生较大的拉伸形变^[14]。一般陶瓷中，并不具备金属那样的晶格滑移系统，很难具备超塑性；在纳米材料中利用晶界表面众多的不饱和键，造成沿晶界方向的平移，超塑性就可能实现。

陶瓷的超塑性是由扩散蠕变引起的晶格滑移所致，扩散蠕变速率与扩散系数成正比，与晶粒尺寸的三次方成反比，普通陶瓷只有在很高的温度下才表现出明显的扩散蠕变。而

纳米陶瓷的扩散系数提高了三个数量级,晶粒尺寸下降了三个数量级,因而其扩散蠕变速率较高,在较低的温度下,因其较高的扩散蠕变速率而对外界应力做出迅速反应,造成晶界方向的平移,表现出超塑性,使其韧性大为提高。纳米 TiO_2 陶瓷在 900°C 可发生无裂纹形变,裂韧性提高了 50%。

Tatsuki 等人对制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 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,从而增强了晶界滑动的阻力,也即提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 纳米复相陶瓷的蠕变能力^[15]。

纳米陶瓷材料产生超塑性的机理尚不太清楚,一般认为陶瓷具有超塑性应具有较小的粒径和快速的扩散途径两个条件^[16]。因此,随着晶粒的进一步减小,陶瓷的室温超塑性将成为可能。

四、扩散及烧结性能

由于纳米材料中有大量的界面,这些界面为原子提供了短程扩散途径及较高的扩散速率,并使得材料的烧结驱动力也随之剧增,这大大加速了整个烧结过程,使得烧结温度大幅度降低,烧结速率大幅度提高。纳米陶瓷烧结温度约比传统晶粒陶瓷低 600°C ,烧结过程也大大缩短。颗粒尺寸为 10nm 的陶瓷粉体比 $10\mu\text{m}$ 的粉体的烧结速度提高近 12 个数量级,这是因为纳米陶瓷低温下烧结过程主要受晶界扩散控制,因此,烧结速率与晶粒尺寸密切相关,正比于 $1/d^4$ ^[17]。通过对 Y_2O_3 浓度为 3% 的 ZrO_2 纳米粉末的致密化和晶粒生长这两个高温动力学过程进行研究,表明,由于晶粒尺寸小、分布窄,晶界与气孔的分离区减小以及烧结温度的降低使得烧结过程中不易出现晶粒的异常生长。控制烧结的条件,已获得晶粒分布均匀的陶瓷体^[18]。

第五节 纳米陶瓷制备影响因素

纳米陶瓷的制备工艺主要包括纳米陶瓷粉体的制备、成型和烧结。与微米陶瓷相比,由于原料粒度变小,将引起纳米粉体的团聚、成型素坯的开裂以及烧结过程中的晶粒长大,从而影响纳米陶瓷的结构和性能。解决纳米粉体的团聚、素坯的干裂以及烧结过程中的晶粒长大等问题已成为提高纳米陶瓷质量的关键^[19]。

一、纳米陶瓷粉体制备技术

制备纳米陶瓷首先要制备优良的纳米陶瓷粉体,纳米陶瓷粉体性能的好坏直接影响纳米陶瓷最终产品的性能。传统的制备方法只能制备出微米级以上的颗粒,而采用现代先进的制备技术则可制备出符合要求的纳米陶瓷粉体。目前,纳米陶瓷粉体的制备技术已日趋成熟,现已发展了多种纳米陶瓷粉体制备方法,如化学沉淀法,溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法等。这些方法各有优缺点,为了便于控制反应的条件及粉末的产率、粒径与分布等,有时采用两种或多种制备技术相结合。

评价纳米陶瓷粉体制备方法的优劣主要有以下几个标准:颗粒成分分布应均匀、粉料应尽可能具备成品所需的物相、颗粒的尺寸分布要窄、反应活性要高、粉体无团聚或团聚程度低等。

二、纳米陶瓷粉体中团聚问题

纳米陶瓷粉体的团聚对纳米陶瓷性能的影响主要表现为：由于颗粒之间的相互作用，使制备出的纳米级颗粒聚集变大。团聚在成型时将导致坯体的堆积密度降低和形态不均匀，同时会引入大量的缺陷和气孔；在烧结时将加速粉体在烧结过程中的二次再结晶，而大气孔的排出需要较高的烧结温度和较长的保温时间，从而导致低的致密度和形成较大的晶粒尺寸，使陶瓷晶粒尺度达不到纳米级要求，从而严重影响了烧结体的致密度、强度、韧性、可靠性以及其它特有性能。因此，纳米陶瓷粉体中团聚体的抑制和消除，是实现纳米陶瓷成功制备的前提。

防止纳米粉体团聚可在粉体制备中进行，也可在制备后进行^[20]。在粉体制备中抑制粉体的团聚可以采用以下措施：

- (1) 选择合适的温度、pH 值、浓度、反应时间等工艺参数。
- (2) 在反应体系中加入适量的添加剂、矿化剂、分散剂等。
- (3) 在粉体制备的后期处理时可采用有机溶剂洗涤、阴离子脱除等，以避免或减轻粉体的团聚，同时选择采用适宜的干燥方式、最佳的干燥温度和时间等及最佳焙烧条件的控制选择。

在团聚体形成后消除团聚的方法有：沉积或沉降、研磨处理、超声波分散、加入分散剂及采用高的生成压力等。在粉体制备过程中，有效防止粉体的团聚，保证颗粒细小、均匀，可大大改善纳米陶瓷的整体性能。

三、成型技术

不同的成型方法制备的素坯的性能不同，其烧制的陶瓷性能就会有很大差别。素坯的致密度对后续的烧结具有重要的影响，高堆积密度的素坯中气孔率较低，颗粒接触紧密，烧结中粒子扩散距离变短，可使坯体在较低的温度下致密化，从而获得较小的晶粒尺寸。

由于纳米粉体晶粒尺寸较小，具有巨大的表面积，在材料成型烧结过程中易出现诸如开裂等不同于常规微粉制备的现象，因而，用传统的陶瓷成型方法成型纳米陶瓷会出现一些问题。如需要过多的粘结剂，压块容易产生分层和回弹，湿法成型所需介质过多，素坯的密度降低，坯体容易干裂等。这样烧制的陶瓷在强度方面达不到纳米陶瓷的要求，因而需采用新型的成型方法，以避免上述问题的发生。

现代新型成型技术可有效提高陶瓷坯体的成型质量，为纳米陶瓷的烧结奠定坚实的基础。

四、烧结技术

纳米陶瓷烧结的特点是小的晶粒尺寸及大量晶界的存在，使纳米陶瓷的烧结与普通陶瓷有一定的差异，主要表现在以下两个方面：

(1) 烧结温度较低。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。

(2) 烧结初期变短。晶粒生长与致密化几乎同时开始，烧结的推动力来自于颗粒的表面能，由于纳米陶瓷颗粒的纳米化，使得其表面能剧增，从而使颗粒的生长在烧结初期

便开始进行, 纳米陶瓷低温下烧结的过程主要受晶界迁移控制, 这导致烧结速率由晶粒尺寸来决定, 即烧结速率正比于 $1/d^4$, 例如, 10nm 的陶瓷微粒比 10 μ m 的烧结速率提高了 12 个数量级。

纳米陶瓷烧结质量的好坏将直接影响纳米陶瓷的显微结构, 从而影响其性能。提高纳米陶瓷的致密度, 增强其断裂韧性, 通常采用两个途径: 一是进行烧结, 二是加入添加剂提高烧结致密化。

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, 扩散距离变短, 烧结势垒降低, 烧结速率加快, 烧结温度降低。传统的烧结方法, 由于其温度梯度小、升温速度慢、烧结时间长, 很难抑制晶粒在烧结过程中的长大, 而晶粒尺寸的过分长大, 有可能失去纳米陶瓷的特性。因此, 要保证纳米陶瓷的特性, 应采用一些特殊的烧结技术, 如放电等离子烧结、微波烧结, 激光选择性烧结等。采用现代先进的烧结技术, 可有效促进烧结的致密化, 降低烧结温度, 提高烧结速率, 大大提高纳米陶瓷的强度、韧性、塑性等整体性能。

第六节 现代陶瓷粉体应有的特性

粉体对制备现代陶瓷材料的质量是十分重要的, 这里的“质量”, 除了指产品性能优良、一致性好之外, 还应该加上工艺性能优良, 且稳定性高、重复性好。为了能达到这种状态, 现代陶瓷粉体应具有以下一些特性^[21]。

(1) 化学组成精确。这是一项最基本的要求, 因为对现代陶瓷材料而言, 化学组成直接决定了产品的晶相和性能, 若化学组成产生偏离, 其结果将难以预测, 甚至会面目全非。

(2) 化学组成均匀性好。即化学组成分布均匀一致, 因为化学组分不均匀将会导致局部化学组成的偏离而产生局部晶相的偏离, 进而产生局部晶相的偏析和显微结构的差异与异常, 从而导致最后烧结体性能的下降, 复杂性与一致性差。

(3) 纯度高。即要求粉体中杂质含量低, 特别是有毒的杂质含量应尽可能地低, 因为杂质的存在将会影响到粉体的工艺性能和烧结体的物理、化学性能。为了保证陶瓷粉体的纯度, 在选用原料时, 应该严格控制; 另外, 在制备过程中, 也应尽量避免有害杂质的引入。

(4) 适当小的颗粒尺寸。粉体颗粒尺寸的大小是决定其烧结性能的重要因素, 当颗粒尺寸适当小时, 不但可降低烧结温度, 拓宽烧结温度范围, 而且可以有效降低烧结体的颗粒尺寸。对于不同的陶瓷材料, 其适当的颗粒尺寸不尽相同。当粒度过小时, 会引起表面活性的急剧增大, 并吸附过多的空气和有害气体, 导致表面“中毒”。此外, 粒度越细, 颗粒越容易产生团聚, 严重时会影响到成型质量, 导致烧结体内晶粒的异常长大。

(5) 球状颗粒, 且尺寸均匀单一。粉体颗粒最理想的外形应该是球形, 因为球形颗粒粉体的流动性好, 颗粒堆积密度高 (理论计算值为 74%), 气孔分布均匀, 从而在成型与烧结致密化过程中可对晶粒的生长和气孔的排除与分布进行有效的控制, 以获得显微结构均匀、性能优良、一致性好的产品。此外, 粉体颗粒尺寸应均匀单一, 因为颗粒尺寸大小不一, 其烧结性能也就有差异, 大小相差越大, 这种差异也越大, 并使烧结后产品内部的显微结构极不一致, 易形成异常长大的颗粒。实际上, 粉体颗粒尺寸均匀单一的要求是

很难达到的,只能在颗粒分布曲线上使其颗粒尺寸分布尽量窄,尽力达到近似的均匀单一。

(6) 分散性好,团聚少。理想的粉体都是由单个的一次颗粒组成。所谓“一次颗粒”,是指粉体中最基本颗粒——晶粒。而团聚体则是晶粒因静电力、电子引力、表面张力等作用形成的二次颗粒、三次颗粒……由于团聚体中一次颗粒间作用力的大小不同,团聚体又有软团聚与硬团聚之分,前者容易被破坏而分散为一次颗粒,而后者比较难被破坏,需要用比较苛刻的手段,如加入分散剂、球磨、强超声处理等,才能使其分散,因而无团聚或团聚较少的粉体是分散性好的粉体。

以上对粉体提出的要求是理想化的,实际操作中很难完全达到,有些要求却又是相互制约的。因此,人们只能在实践中不断创新与改进粉体制备技术与方法,以努力去接近这些理想化的要求,并在复杂的相互制约中寻找平衡点。

参考文献

- 1 方云,杨澄宇,陈明清,等. 纳米技术与纳米材料 (I) ——纳米技术与纳米材料简介. 日用化学工业, 2003, 33 (1): 55 ~ 59
- 2 李维芬. 纳米材料的性质. 现代化工, 1999, 19 (6): 44 ~ 47
- 3 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- 4 刘伯元,黄锐,赵安赤. 非金属纳米材料. 中国粉体技术, 2001, 7 (1): 12 ~ 18
- 5 杨咏来,徐恒泳,李文钊. 纳米粒子催化剂及其研究进展. 材料导报, 2003, 17 (2): 12 ~ 14
- 6 高新,李稳宏,王峰,等. 纳米材料的性能及其应用领域. 石化技术与应用, 2002, 20 (3): 199 ~ 201
- 7 Eychmuller A. Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals. J Phys Chem B, 2000, 104: 6514 ~ 6528
- 8 林冠发. 纳米陶瓷材料及其制备与应用. 陶瓷, 2002, 159 (5): 18 ~ 21
- 9 高春华,黄新友. 纳米陶瓷性能及制备技术. 云南大学学报 (自然科学版), 2002, 24 (1A): 49 ~ 52
- 10 郭景坤,徐跃萍. 纳米陶瓷及其进展. 硅酸盐学报, 1992, 20 (3): 286 ~ 291
- 11 田明原,施尔畏,郭景坤. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末. 无机材料学报, 1998, 13 (2): 129 ~ 137
- 12 李嘉,尹衍升,张金升,等. 纳米陶瓷研究进展. 济南大学学报 (自然科学版), 2002, 16 (2): 92 ~ 96
- 13 高谦,李蔚. 纳米陶瓷. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 14 李涛. 影响纳米陶瓷性能因素分析. 佛山陶瓷, 2000, 13 (11): 4 ~ 7
- 15 Tatsuki D, Atsushi N. Tensile creep behavior of alumina/silicon carbide nanocomposite. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (12): 3259 ~ 3262
- 16 李湘洲. 纳米陶瓷材料的现状与前景. 佛山陶瓷, 2002, 12 (1): 36 ~ 38
- 17 Höfler H J, Averbach R S, In: Komareni S, Parker J C, Thomas G J, Nanophase and Nanocomposite Materials (MSR symposium proceedings). Boston USA, 1992, 9 (286)
- 18 Chem D J, Mayo M J. Rapid rate sintering of nanocrystalline ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 . J Am Ceram Soc, 1996, 79: 906 ~ 912
- 19 梁忠友. 纳米陶瓷制备中的几个问题. 耐火材料, 1999, 33 (3): 173 ~ 175
- 20 Kricchbaum G W et al. Superfine oxide powders-flame hydrolysis and hydrothermal synthesis. Angew Chem Int End Engl, 1989, 28: 1416 ~ 1423
- 21 李承恩,薛军民,殷之文,等. 功能陶瓷粉体制备液相包裹技术的理论基础与应用. 上海: 上海科学普及出版社, 1997

第二章 纳米陶瓷粉体的制备

纳米材料的制备可以追溯到1 000多年前,例如中国古代利用燃烧蜡烛的烟雾收集炭黑作为墨的原料及染料,这可能是最早的纳米颗粒材料;我国古代铜镜表面的防锈层,经证实是纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜,这大概是最早的纳米薄膜材料^[1]。

纵观纳米材料发展的历史,纳米材料制备研究的发展可以划分为三个阶段:第一阶段(1990年以前),主要在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索其不同于常规材料的特殊性能,研究的对象一般局限于单一材料和单相材料。第二阶段(1990—1994年),研究重点是如何利用纳米材料奇特的物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料(如纳米塑料等)。该阶段纳米复合材料的合成及物性的探索成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段(从1994年至今),研究的重点是纳米组装体系、人工组装合成纳米结构材料。主要研究内容是以纳米颗粒以及纳米丝、纳米管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系^[2-4]。

要想评价纳米陶瓷粉体制备方法的优劣,主要有以下几条标准^[5]:①粒子的几何形状均一,晶相稳定性好;②粉体无团聚或团聚程度低;③粒子纯度及表面的清洁度高;④粒子粒径及粒度分布应可控制。

纳米陶瓷粉体制备技术的核心问题是要研究出一种“尺寸可控、表面清洁、不易团聚而又易大量合成纳米陶瓷粉体”的方法,以实现纳米陶瓷粉体的工业化生产。目前发展的制备方法,大致按原料起始状态可分为气相法、液相法(即湿化学法)和固相法3类方法^[6-7]。

第一节 气相法

气相法是直接利用气体或通过各种手段将物质变成气体,使之在气态下发生物理变化或化学变化,最后在冷凝过程中凝聚长大形成纳米粒子的方法^[8-10]。气相法制备纳米粉体的特点是:

- ①原料金属化合物具有挥发性,提纯较容易,生成物纯度高,不需要粉碎;
- ②气相中物质浓度小,生成粉末的凝聚较少;
- ③控制生成条件,容易制得粒径分布窄,粒径小的微粒;
- ④气氛容易控制,除氧化物外,用液相法直接合成困难的金属、氮化物、碳化物、硼化物均可合成。

一、基本原理

在任何化学合成粉体的工艺中,粉体的形成过程都包括成核和长大两个阶段,对于气相合成也不例外^[11]。