

纳米材料与应用技术丛书

纳米陶瓷

高濂 李蔚 著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米材料与应用技术丛书

纳 米 陶 瓷

高 濂 李 蔚 著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

纳米陶瓷/高濂,李蔚著. --北京:化学工业出版社,
2001.12

(纳米材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-3467-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 081477 号

纳米材料与应用技术丛书

纳 米 陶 瓷

高 濂 李 蔚 著

责任编辑:顾南君 裴桂芬

责任校对:郑捷

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850×1168毫米 1/32 印张 5¼ 字数 138千字

2002年1月第1版 2002年3月北京第2次印刷

ISBN 7-5025-3467-9/TQ·1439

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

出版者的话

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的新兴学科领域。它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有的工业领域产生一场革命性的变化。我国政府和广大科技工作者对于纳米科技的重要性已经有较高的认识，我国的纳米科技研究，特别是在纳米材料方面已经取得了重要的进展，并引起了国际上的关注。

在国家政策向高新技术倾斜和提倡知识创新的大气候下，为满足广大读者对新知识新技术的迫切需要，我社邀请国内有关专家编写了一套《纳米材料与应用技术丛书》。该丛书各分册如下：

纳米塑料

纳米建材

纳米陶瓷

纳米粉体合成技术与应用

纳米纤维

纳米金属

纳米复合材料

纳米催化技术

纳米制备技术

纳米碳管

聚合物-无机纳米复合材料

纳米材料化学

国外纳米材料技术进展与应用

出版这套丛书的目的是为了有效地推动纳米材料和技术研究领域的发展步伐，从而促进我国经济发展。从前瞻性、战略性和基础性来考虑，目前应更加重视纳米材料应用技术与产业化前景的研究。因此，该丛书的特点是以技术性为主，兼具科普性和实用性，同时体现前瞻性。

相信本丛书的出版对于广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员会有所帮助。

化学工业出版社

2001 年 12 月

序

在 21 世纪，纳米科技的发展将会起到举足轻重的作用。随着我国社会经济的进步，对高科技的需求不断增大，纳米材料作为纳米科技的重要组成部分，将发挥越来越重要的影响。纳米陶瓷是纳米材料的重要内容，同时又在先进陶瓷材料中占有重要的地位。纳米陶瓷不仅具有一般先进陶瓷材料耐磨损、耐腐蚀、耐高温、耐高压、硬度大、不易老化等优良性质，而且具有很多潜在的如高韧性与超塑性等独特特性，因此有着很大的发展潜力，有可能在将来的社会生产上充当越来越重要的角色。在这种情况下，让更多的人了解纳米陶瓷、掌握其基本知识和发展趋势，是很有必要的。

《纳米陶瓷》一书的出版，为人们了解纳米陶瓷这一新型材料提供了很好的帮助。作为国内第一本介绍纳米陶瓷的专著，本书概述了纳米陶瓷的发展历程，系统、深入地介绍了纳米陶瓷从粉体制备、材料成型、烧结、结构性能到表征方法等主要方面的知识。其中，不仅有作者多年从事纳米陶瓷研究所获得的成果，也有大量国内外纳米陶瓷研究方面的最新发现。在结构上，本书摒弃了通用的“理论-实例-结论”的模式，而是将理论知识分散、融入到每一个实例中，从而使得书中的每一个实例与理论的结合更紧密，因而不仅分析更为透彻，而且在工艺实践上也更具指导价值。

本书内容丰富，素材翔实，层次分明，颇具特色。可作为从事纳米科技的高年级大学生，研究生和科技工作者的参考书，也可作为纳米产业界的普及读物。

我相信，本书的出版对于我国的陶瓷科技和纳米科技的发展，都会起到积极的推动作用。

中国科学院院士
中国工程院院士

严车生

2001 年 9 月 10 日

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 纳米粉体的制备和表征	10
2.1 乳浊液法制备纳米 $ZrO_2(3Y)$ 粉体	10
2.2 醇-水溶液加热法制备纳米 $ZrO_2(3Y)$ 粉体	14
2.3 四氯化钛水解法制备纳米 TiO_2 粉体	22
2.4 高分子网络凝胶法制备纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体	30
2.5 水解-共沉淀法制备纳米莫来石粉体	34
2.6 溶胶-凝胶法制备纳米 $BaTiO_3$ 粉体	38
2.7 沉淀法制备纳米 ZnO 粉体	45
2.8 二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体	48
2.9 高能球磨法制备 Li 铁氧体纳米粒子	50
2.10 微波等离子体法制备纳米 ZrN 粉体	55
2.11 炭黑包裹燃烧法制备纳米 $ZrO_2(6Y)$ 粉体	57
参考文献	60
第 3 章 纳米陶瓷素坯的成型	61
3.1 冷等静压成型制备纳米 Y-TZP 陶瓷	61
3.2 超高压成型制备纳米 Y-TZP 陶瓷	64
3.3 橡胶等静压成型制备纳米 Y-TZP 陶瓷	68
3.4 原位成型制备纳米 TiO_2 陶瓷	72
3.5 离心注浆成型制备纳米 $ZrO_2(6.5Y)$ 陶瓷	73
3.6 凝胶直接成型制备纳米 TiO_2 陶瓷	75
3.7 凝胶浇注成型制备纳米 Y-TZP 陶瓷	77
3.8 渗透固化制备纳米 ZrO_2 陶瓷	80
参考文献	82
第 4 章 纳米陶瓷的烧结	83
4.1 无压烧结制备纳米 Y-TZP 陶瓷	83
4.2 两步烧结法制备纳米 Y_2O_3 陶瓷	87

4.3	相变辅助烧结制备纳米 TiO_2 陶瓷	89
4.4	热压烧结制备纳米 Y-TZP 陶瓷	91
4.5	烧结煅压制备纳米 ZrO_2 陶瓷	93
4.6	超高压烧结制备纳米 Al_2O_3 陶瓷	95
4.7	高温等静压烧结制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷	98
4.8	放电等离子烧结制备纳米 ZnO 陶瓷	101
4.9	预热粉体爆炸烧结制备纳米氧化铝陶瓷	106
4.10	真空烧结制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷	109
4.11	液相热压烧结制备纳米 SiC 陶瓷	113
	参考文献	114
第 5 章	纳米陶瓷的结构和性能	116
5.1	纳米 Y-TZP 陶瓷断裂表面的超塑性形变	116
5.2	纳米 ZnO 晶界的阻抗谱	120
5.3	纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷的室温断裂韧性	124
5.4	纳米 TiO_2 陶瓷的硬度分析	125
5.5	纳米 TiO_2 陶瓷的低温蠕变性能	128
	参考文献	130
第 6 章	纳米粉体和纳米陶瓷的表征	131
6.1	纳米颗粒的表征	131
6.1.1	X 射线小角度散射法	133
6.1.2	X 射线衍射线线宽法	133
6.1.3	沉降法	134
6.1.4	激光散射法	135
6.1.5	比表面积法	135
6.2	团聚体的表征	136
6.2.1	团聚系数法	136
6.2.2	瓶颈数法	136
6.2.3	素坯密度-压力法	137
6.2.4	压汞法	138
6.2.5	多状态比较法	139
6.3	显微结构分析	140
6.3.1	透射电子显微镜	140
6.3.2	扫描电子显微镜	141

6.3.3	高分辨电子显微镜	141
6.3.4	扫描隧道显微镜	142
6.4	成分分析	143
6.4.1	化学分析法	143
6.4.2	特征 X 射线分析法	143
6.4.3	原子光谱分析法	144
6.4.4	质谱法	145
6.4.5	中子活化分析	145
6.5	表面分析	146
6.6	晶态的表征	148
6.6.1	X 射线衍射法	148
6.6.2	电子衍射法	148
6.7	纳米陶瓷的谱学表征	149
6.7.1	红外光谱	149
6.7.2	拉曼光谱	150
6.7.3	紫外-可见吸收光谱	151
6.8	坯体气孔分布	151
6.8.1	氮吸附法	151
6.8.2	压汞仪法	152
	参考文献	153
第 7 章	纳米陶瓷的应用前景和展望	155

第 1 章 绪 论

“纳米”(nm)是一个尺度的度量, $1\text{nm} = 0.000000001\text{m}$, 即 10^{-9}m 。纳米材料就是材料的组成中至少有一相的晶粒尺寸小于 100nm 的材料。长期以来, 人类对物质世界的认识一直是从宏观和微观两个层次上展开的。直到 20 世纪 80 年代介观概念的提出, 才使人类对自然的认识进入了一个新的阶段。介观是指介于宏观和微观之间的领域, 包括团簇、纳米和亚微米体系。其中的纳米体系就是指 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间的范围。不过, 纳米材料并非是人类在近几十年才“发明”的神奇材料, 事实上, 纳米材料在自然界早就存在, 例如, 动物的牙齿、骨骼、海底的藻类、天上的陨石都是由纳米材料构成的。人类对纳米材料的制备和利用也已有很长的历史。我国古代就知道收集蜡烛燃烧的烟尘来制造精墨, 这种烟尘就是具有纳米尺寸的炭黑。我国古代铜镜表面的防锈层则是由纳米 SnO_2 颗粒构成的一层薄膜。而在一百多年前建立起来的胶体化学, 其研究的对象其实也是纳米颗粒。但是, 人类真正开始对纳米材料进行系统研究则是近几十年的事。人工纳米微粒是在 20 世纪 60 年代初期由日本科学家首先在实验室制备成功的。纳米金属固体则是德国科学家 Gleiter 在 1984 年首先制备成功, 他把这种材料称为纳米尺寸材料。1987 年美国科学家 Siegel 制备了纳米二氧化钛陶瓷, 他将这种材料称为纳米相材料。到 1989 年, 纳米结构材料的概念被正式提出, 并很快得到确立和发展。现在, 人们认为, 纳米结构材料具有以下三个特征: 具有尺寸小于 100nm 的原子区域(晶粒或相), 显著的界面原子数, 组成区域间相互作用。

按照空间维数, 纳米结构材料可以分为以下四种, 如图 1-1 所示。

按照组成相的数目可以分为纳米相材料 (nanophase materials)

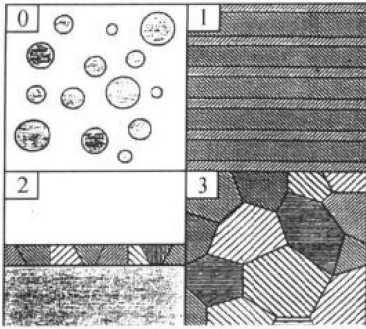


图 1-1 纳米结构材料分类
 0—零维的原子簇和原子簇的集合；
 1—一维的多层薄膜；
 2—二维的超细颗粒覆盖膜；
 3—三维的纳米块体材料

和纳米复合材料 (nanocomposite materials)。纳米相材料是指单相纳米颗粒组成的固体，纳米复合材料是指两相或多相构成，其中至少有一相为纳米级的固体材料。纳米复合材料是由 Roy 等人在研究溶胶-凝胶法制备的陶瓷-金属复合材料时首次提出来的。纳米复合材料涉及面较宽，可以分为 0-3、1-3、2-2、3-3 等多种复合，其中 0-0 复合是指不同成分、不同相或者不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体。0-2 复合是把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中，0-3 复合，即把纳米粒子分散到三维固体中，例如，把纳米陶瓷粒子放入常规的金属、高分子及陶瓷中。

纳米材料之所以在近几十年来受到世界各国多方面的广泛关注，特别是近年来纳米热潮更是一浪高于一浪，其根本原因是人们在研究中发现，纳米材料存在小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应及量子隧道效应等基本特性，这些特性使得纳米材料有着传统材料无法比拟的独特性能和极大的潜在应用价值。例如，通过纳米材料处理，可在物体表面形成一层稳定的气体薄膜，使油或水无法与材料的表面直接接触，这样物体表面既不沾水，也不沾油。经过这种技术处理过的纺织材料（如棉、麻、丝、毛、绒、混纺、化纤等）不仅具有防水、防油的功能，也防墨水、果菜汁、酱油等液体，大大减少洗涤废水排放对环境的污染。通过不同种类纳米材料的处理，还可增加各种意想不到的性能，如使纺织物具有杀菌、防辐射、防霉等特殊效能。又如，有人发现，某些纳米材料可杀死癌细胞，有效抑制肿瘤生长，而对正常细胞组织丝毫无损。权威机构做的细胞生物学试验表明，具备一定的超微尺度、分布均匀的羟

基磷灰石纳米粒子，可以杀死人的肺癌、肝癌、食道癌等多种肿瘤细胞。再如，目前日本出现许多抗菌的日常用品，就是将抗菌物质进行纳米化处理，在生产过程中加进去，抗菌内衣、抗菌茶杯等便生产出来了；如果在玻璃表面涂一层掺有纳米氧化钛的涂料，那么普通玻璃马上变成具有自清洁功能的“自净玻璃”，不用人工擦拭了；而一些固体变成纳米化微粒后，不仅粘附力增强，还新添了对紫外线光的吸收性质，除了可制成抗掉色的口红，还可开发出防灼的高级化妆品。此外，如纳米氧化铝、纳米氧化硅的悬浮液，可用于高级光学玻璃、石英晶体及各种宝石的抛光；用纳米氧化铁、氧化钛、氧化铬、氧化锌做成的静电屏蔽涂料不仅有很好的静电屏蔽特性，也克服了炭黑静电屏蔽涂料只有单一颜色的单调性；在化纤制品中加入少量金属纳米微粒，就会使静电效应大大降低，使化纤衣服和化纤地毯由于静电效应而容易吸引灰尘、容易摩擦放电等缺点得到有效解决；纳米银、纳米氧化钛、纳米氧化锌具有极好的抗菌效果。最突出的例子是碳纳米管的发现。碳纳米管是约为人体头发 5 万分之一粗细的能自组装的碳原子群系。科学家通过理论计算认为：碳纳米管所制备的材料的强度将是钢铁的 100 倍、导电性优于铜、导热性优于钻石。用这种纤维的薄膜有望研制出可再充电的电池，它要比今天的电池耐用许多，而且体积更小。为此，1996 年诺贝尔化学奖授予了一组科学家，以表彰他们在“碳纳米管”方面所取得的成果……。所有这些都表明，纳米材料具有广泛的应用前景。表 1-1 列出了纳米材料的应用领域。美国国家科学基金会的纳米技术高级顾问 Mihail Roco 说：“因为纳米技术，我们在今后 30 年中看到的我们这个文明世界发生的变化，将比整个 20 世纪期间出现的还要多。”我国著名科学家钱学森院士也预言“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点，会是一次技术革命，从而将是 21 世纪又一次产业革命。”纳米材料的优异性能，还引起了各国政府的高度重视。美国、日本以及西欧等先进国家的政府纷纷制定出纳米材料的发展计划。中国政府也非常重视纳米材料的发展。2000 年 12 月 14 日，国家科技教育领导小组在中南海举办

表 1-1 纳米材料的应用领域

性能	用途
磁学性能	磁记录, 磁流体, 永磁, 吸波材料、磁光元件, 磁存储, 磁探测器, 磁致冷材料, 磁传感器
电学性能	导电浆料, 绝缘浆料, 电极, 超导体, 量子器件, 压敏和非线性电阻材料
热学性能	低温烧结材料, 热交换材料, 耐热材料
燃烧性能	固体火箭和液体燃料的助燃剂, 阻燃剂
悬浮性能	各种高精度抛光液
力学性能	超硬, 高强, 高韧、超塑性材料, 高性能陶瓷和高韧、高硬涂层
光学性能	吸波隐身材料, 光反射材料, 光通信, 光存, 光开关, 光过滤材料, 光导体, 发光材料, 光学非线性元件, 红外传感器, 光折变材料
敏感特性	湿敏, 温敏、氧敏, 热释电
显示、记忆特性	显示装置(电光学装置, 电泳装置)
催化性能	催化剂
流动性	固体润滑剂, 油墨
其他	医用材料(药物载体, 细胞染色, 细胞分离, 医疗诊断, 消毒杀菌)过滤器, 能源材料(电池材料, 氢材料), 环保用材(污水、废物、废料处理)

科技知识讲座, 邀请中国科学院副院长、中科院纳米科技重大项目首席科学家白春礼院士作“纳米科技及其发展前景”的报告。朱镕基总理在出席该讲座时表示, 中国政府将积极支持纳米科技的发展, 尽快制定纳米技术近期和中长期发展计划。2001年7月3日, 江泽民主席在会见“2001国际纳米材料高层论坛与技术应用研讨会”的部分与会代表时指出: 发展纳米材料与技术应用对发展我国高科技和国民经济建设具有战略性意义。他要求进一步明确我国发展思路, 促进纳米材料产业跨越式发展。

纳米陶瓷是纳米材料的一个分支, 是指平均晶粒尺寸小于100nm的陶瓷材料。根据前面所述的有关概念, 我们可以知道, 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。

陶瓷是人类最早使用的材料之一, 在人类发展史上起着重要的

作用，直至现在，陶瓷仍是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济的各个领域。不仅在人们日常生活中不能没有陶瓷，就是在工业生产、科学研究中也同样不能缺少陶瓷。这是因为陶瓷材料有着许多其他材料无法比拟的优异性能，如耐磨损、耐腐蚀、耐高温高压、硬度大、不会老化等，能够在其他材料无法承受的恶劣环境条件下正常工作。但是，陶瓷材料有一个主要特点，也是最大的弱点，就是它们的脆性。具体表现为：在外力作用下，不发生显著变形即告破坏，这一严重弱点使得陶瓷材料在实际使用过程中很容易造成灾难性的后果，因此在很大程度上限制了其应用范围。如何克服陶瓷材料的脆性、提高陶瓷材料的韧性便成为长期以来科学家们的一个努力方向。根据 Griffith 的理论，脆性材料断裂强度的提高只能通过提高断裂韧性和减小临界裂纹尺寸来达到。因此，研究者在合成工艺方面进行了大量的工作，都是围绕着如何减少由于制备工艺而导致的裂纹的尺寸和数量，同时设计韧性更高、可靠性更强的陶瓷而展开的。在传统上，陶瓷断裂韧性的提高有三条途径：一是通过在陶瓷微观结构中加入能量吸收单元如片晶、晶须、颗粒等来实现，利用裂纹偏转和提供桥联单元来阻止裂纹的进一步扩展；二是在陶瓷基体中加入金属丝，通过塑性形变来吸收能量，三是加入能够相变的第二相，通过相变来吸收裂纹扩展的能量。这些方法对提高陶瓷的韧性起到很大的作用，但是，想彻底解决陶瓷的脆性问题依然十分困难。

除了脆性这一最大的弱点外，陶瓷材料还存在其他方面的一些弱点。例如，陶瓷材料的加工极困难。由于陶瓷是脆性材料，同时硬度又比其他材料大，很难像普通材料一样对陶瓷材料进行切割、刨磨、钻孔等操作。又如，陶瓷的烧结温度很高，设备贵、能耗大，很不利于环境的保护。如何使陶瓷材料能在较低温度下完成烧结，并具有较好的可加工性，也是中外的研究者长期以来试图解决但却一直未能解决的问题。

纳米陶瓷的出现，为所有这些问题的解决带来了新的希望。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

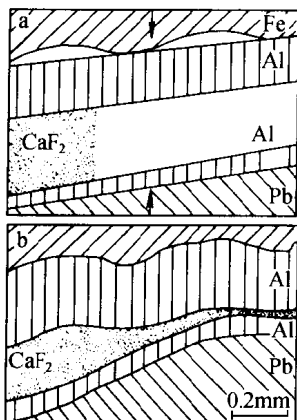


图 1-2 纳米 CaF_2 的塑性形变

性与低温超塑性行为。图 1-2 是他们进行纳米 CaF_2 塑性形变的示意图。首先将平展的方形样品置于两块铝箔之间，沿箭头方向加压力使上下闭合，结果发现，纳米 CaF_2 由于塑性形变导致样品的形状发生正弦弯曲，并通过向右侧的塑性流动而成为细丝状。他们还将平均粒径约 8nm 的氧化钛纳米粒子真空压制得到的非致密的纳米陶瓷，置于特制的模具中，在 180°C 下加载 1s，结果平板状试样弯曲 180° 而不发生裂纹扩展。这些研究结果第一次向世界展示了纳米陶瓷潜在的优异性能，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，对材料学家有很大的鼓舞。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，世界各国对发展纳米陶瓷以解决陶瓷材料脆性和难加工性寄予厚望，并作了大量的研究，在结构、性能等方面都获得了丰硕的成果。如很多研究结果都证明纳米陶瓷粉体的烧结性能极佳，其烧结温度比普通陶瓷粉体的烧结温度降低好几百度；还有人发现：纳米 TiO_2 陶瓷的硬度极高，在 100°C 下，纳米 TiO_2 陶瓷的显微硬度为 $1300\text{kgf}^\bullet/\text{mm}^2$ ，而普通 TiO_2 陶瓷的显微硬度低于 $200\text{kgf}/\text{mm}^2$ 。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。

对纳米陶瓷方面的研究最主要集中在纳米陶瓷的制备上，包括纳米粉体的合成、素坯的成型到纳米陶瓷的烧结等方面。虽然从基本的工艺上看，纳米陶瓷的制备与普通陶瓷的制备并没有太大的区

● $1\text{kgf} = 9.81\text{N}$ 。

别（一般都遵循制粉——成型——烧结的工序），但是，从具体的技术上看，二者有着明显的不同，前者比后者对工艺上的要求严格得多。为了获得纳米陶瓷，人们在普通陶瓷制备工艺的基础上进行了多方面的研究。

传统的天然原料不经处理基本上无法用于纳米陶瓷的制备。纳米粉体的合成是纳米陶瓷制备的第一步，这是因为粉体的性能，如化学成分配比、粉体纯度、成分分布、粉体颗粒大小、颗粒尺度分布、团聚状态等等对下一步成型、烧结及最后纳米陶瓷的性能都有极大的影响。

自从 1981 年德国的 Gleiter 采用惰性气体冷凝法制备出纳米尺寸的金属颗粒以来的二十年间，纳米粉体的合成已取得很大的发展，出现了大量新工艺、新方法，而更新的方法还在不断涌现。根据粉体制备的原理不同，这些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条件不同区分，可分为气相法、液相法、固相法三类，其中每一类又包括多种。如气相法中包括惰性气体冷凝法、溅射法、化学气相合成法、激光诱导气相沉积法、等离子气相合成法等；固相法包括高能机械球磨法、深度塑性变形法等。液相法包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、喷雾热解法、微乳法等等。

气相法、液相法、固相法都可用于纳米陶瓷粉体的制备。不过，这三类方法在制备纳米粉体方面还是有一些区别的。一般而言，气相法所得纳米陶瓷粉体纯度较高、团聚较少，烧结性能也往往较好。其缺点是设备昂贵、产量较低，不易普及。固相法所用设备简单、操作方便，但所得粉体往往不够纯，粒度分布也较大，适用于要求比较低的场合。液相法介于气相法与固相法之间，与气相法相比，液相法具有设备简单、无需高真空等苛刻物理条件、易放大等优点，同时又比固相法制得的粉体纯净、团聚少，很容易实现工业化生产，因此最有发展前途。

成型就是将粉体转变成具有一定形状、体积和强度的坯体。素坯的密度和素坯中显微组织的均匀与否，对于陶瓷在烧结过程中的

致密化有极大的影响。纳米粉体由于自身的特点，使得达到较高的素坯密度和较均匀的颗粒堆积更加困难。因为纳米颗粒之间很容易因 London-Van der Waals 吸引力而形成团聚，这些团聚会使素坯中的颗粒堆积的不均匀性增加，同时坯体的密度也较低；另外，即使不考虑团聚的作用，由于纳米粒子小，单位体积中颗粒间的接触点大大多于普通粉，因此在成型时，每个接触点都会因摩擦力的作用而阻碍颗粒间的滑动，这同样会影响均匀化，同时还容易在素坯中留下残余应力，使坯体在烧结时破碎。此外，纳米颗粒表面吸附的杂质也有可能对成型造成影响。

随着对纳米陶瓷制备研究的深入，素坯的成型方面也有许多新的进展，最主要的表现是：首先，传统的干压成型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。而提高成型压力则是最主要的发展趋势。如利用电磁脉冲等特殊手段，将成型压力提高到 2~10GPa，从而使素坯的密度可提高到 60%~80% 左右，比普通的等静压成型高出 20%~40%。其次，在新的成型方法方面，大量的湿法成型也成为研究的热点。如利用离心注浆成型方法，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)、直接凝固注模成型 (DCC)、凝胶注模成型 (gel-casting) 以及挤压成型 (extrusion)、注射成型 (injection-molding) 等成型方法也得到了广泛的研究。

陶瓷材料的烧结是指素坯在高温下的致密化过程。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。烧结是陶瓷制备过程中最关键的一步。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，换句话说，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（如 1200℃），也很容易长到 100nm 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，采取了多种手段控制晶粒的长大，除了前面已叙述的包括使用性能良好的粉体、采用超高压等新型成型方法外，可供选择的途径还有选择适当的添加剂和采用新型的烧结方法和烧结工艺等。适当的添加剂可有效地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，传统的烧结方式如无压烧结、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。采用新的加热方式，包括微波烧结（Microwave sintering）、等离子体烧结（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）、冲击成型（Shock compaction）、爆炸烧结（Explosive sintering）等。