

# 纳米陶瓷复合材料研究进展

闫联生 余惠琴 宋麦丽 王涛

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

**摘 要** 介绍了纳米陶瓷复合材料的研究进展,包括纳米陶瓷复合材料的制备工艺、材料性能、纳米补强增韧机理以及纳米与传统补强增韧方法并用技术。

**关键词** 纳米陶瓷复合材料,性能,制备工艺

## Research Development of Ceramic Nanocomposites

Yan Liansheng Yu Huiqin Song Maili Wang Tao

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

**Abstract** Mechanical properties of ceramic nanocomposites, such as strength, toughness and creep, are superior to that of traditional ceramics. Ceramic nanocompositing has become an effective way to improve the mechanical properties of traditional ceramics. Research development fields of ceramic nanocomposites are reviewed, which include processing and properties of the ceramic nanocomposites, reinforced/ toughened mechanism of nanoparticles, and commingled reinforced/ toughened techniques of the nanoparticles and traditional reinforcements.

**Key words** Ceramic nanocomposite, Property, Fabrication

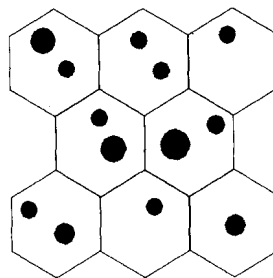
### 1 前言

纳米技术一经出现,便在改善传统陶瓷材料性能方面显示出极大的优势。加入纳米相复合后陶瓷材料的室温强度和韧性大为提高,高温强度和抗蠕变性能也有显著改善,如加入 15% 纳米 SiC,可使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的强度由 350 MPa 提高到 1 500 MPa<sup>[1]</sup>,引起了世界的高度重视,在世界范围内兴起纳米陶瓷复合材料研究热潮,纳米陶瓷复合材料的基础研究和应用研究都取得了重大进展。

### 2 纳米陶瓷复合材料的分类

根据纳米相在复合材料中的分布情况,纳米陶瓷复合材料分晶内型、晶间型、晶内—晶间混杂型和纳米—纳米型,如图 1 所示。通常制备的纳米陶瓷复合材料多为晶内—晶间混杂型[图 1(c)],纳米颗粒分散在基体的晶粒内和晶界上。纳米—纳米型复合材料是由纳米颗粒分散剂和纳米基体晶粒组成如

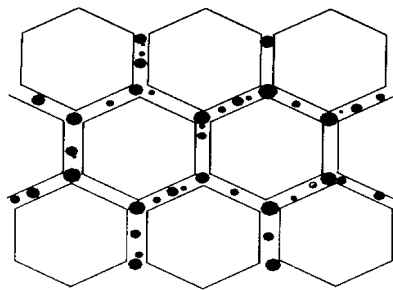
[图 1(d)],将使复合材料产生一种全新的性能,如具有象金属材料一样的可加工性和超塑性等,但有关这种纳米—纳米型陶瓷复合材料的研究还未见报道,目前仅见过超塑性单相纳米陶瓷材料的报道,如纳米 SiC 材料在 1 800 的拉伸变形可达 140%<sup>[2]</sup>,纳米 ZrO<sub>2</sub> 材料的室温拉伸变形可达 300%<sup>[1]</sup>,远高于传统的陶瓷材料。



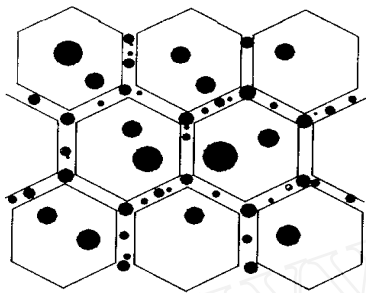
(a) 晶内型

收稿日期:2001-04-18

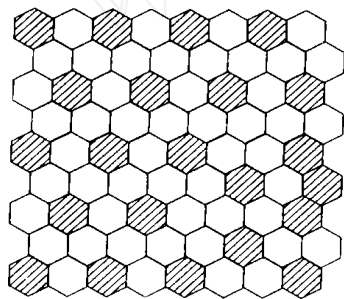
闫联生,1968 年出生,硕士,主要从事复合材料的应用研究工作



(b) 晶间型



(c) 晶内—晶间混杂型



(d) 纳米—纳米型

图 1 纳米陶瓷复合材料的分类

Fig. 1 Classification of ceramic nanocomposites

### 3 纳米陶瓷复合材料的制备技术

#### 3.1 机械混合法<sup>[3]</sup>

机械混合法是最早出现的一种纳米陶瓷复合材料制备技术,制备方法是將纳米粉末和基质粉末混合,球磨后烧结成型;其优点是工艺简单,但由于球磨本身不能完全破坏纳米颗粒之间的团聚,不能保证纳米相和基质相的均匀分散,同时由于球磨介质的磨损,会带入一些杂质,给纳米复合材料性能带来不利影响。为此在机械混合的基础上使用大功率超声振荡以破坏团聚,并使用适量分散剂,提高分散均匀性。球磨介质采用与基质相同的材料,可减少因球磨带来的杂质,如制备纳米 SiC 粉末增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基

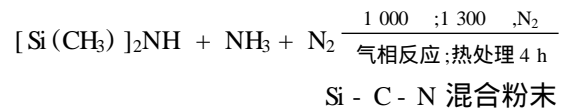
宇航材料工艺 2003 年 第 1 期

陶瓷复合材料采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 磨球。

#### 3.2 复合粉末法<sup>[4~12]</sup>

复合粉末法是目前最常用的一种方法,制备过程是先经化学、物理过程制备含有基质和弥散相均匀分散的混合粉末,然后烧结成型,得到纳米陶瓷复合材料。该法多用于制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料<sup>[4~7]</sup>,其技术关键在于复合粉末的制备。制备复合粉末通常采用的方法有化学气相沉积(CVD)<sup>[8]</sup>、先驱体转化法<sup>[9]</sup>、激光合成法<sup>[10,11]</sup>等。许宇庆等<sup>[8]</sup>人采用高纯硅烷(10%SiH<sub>4</sub>,90%H<sub>2</sub>)、高纯乙烯(99.99%)和高纯氨气(99.9%)通过气相反应制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 复合粉末,研究了反应条件(反应气体摩尔比、气体浓度、温度等)对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 复合粉末组成及粉末粒径的影响。

Xiaoqing Pan 等人<sup>[6]</sup>采用复合粉末法制备工艺过程如下:



Si - C - N 混合粉末中含有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiC 及少量 C,加入烧结助剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 磨球,加入分散剂乙醇球磨 10 h,干燥后在 N<sub>2</sub> 气氛中 1800 热压烧结,制得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料。复合材料中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体平均粒径 0.5 μm, SiC 相的含量约 25% (质量分数),粒径小于 100 nm 的 SiC 晶粒存在于基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒内,粒径在 100 nm ~ 200 nm 的 SiC 晶粒存在于基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶界。

原位生成法是将基体粉末分散于可生成纳米颗粒的先驱体溶液中,经干燥、预成型、热处理生成含纳米颗粒的复合粉末,最后热压成型<sup>[9,13]</sup>。该法特点是可保证两相均匀分散,且热处理过程中生成的纳米颗粒不发生团聚。通过热解有机先驱体聚六甲基环四烷,得到含 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合粉末,经烧结成型可制得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 纳米陶瓷复合材料<sup>[13]</sup>。

#### 3.3 溶胶—凝胶法<sup>[14]</sup>

溶胶—凝胶法也称为液相分散包裹法,该法分四个步骤:第一,先把基体粉末和溶剂配成溶液,然后加入纳米粉末,采用超声波、分散剂及调节溶液 pH 值等方法,实现均匀分散、破坏原有的团聚结构;

第二,通过调节工艺参数,在不发生析晶、团聚、沉降的情况下,使体系凝胶聚合;第三,经热处理制得复合粉末;第四,复合粉末烧结成型制成纳米复合材料。由于基体粉末均匀分散在纳米颗粒周围,在热处理过程中成核、长大,容易生成“晶内型”结构。

#### 4 纳米陶瓷复合材料的性能评价

从纳米技术出现开始,人们就对其改性陶瓷复合材料产生极大兴趣,加入一定量的纳米粉末制成纳米陶瓷复合材料,不仅可大幅度提高单相陶瓷材料的强度、韧性和使用温度(表1)<sup>[15,16]</sup>,而且可提高抗蠕变性能和高温强度保留率<sup>[17]</sup>,使高温蠕变性能提高一个数量级。

研究表明<sup>[18~20]</sup>,纳米颗粒对单相陶瓷材料的增韧效果远不如提高强度那样明显,甚至还会出现韧性降低的现象。如文献<sup>[17]</sup>报道,加入SiC颗粒后强度有所提高,但韧性降低,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料的强度和韧性分别为637 MPa和6.76 MPa·m<sup>1/2</sup>; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC纳米复合材料的强度和断裂韧性分别为701 MPa和6.16 MPa·m<sup>1/2</sup>。

Andreas<sup>[19]</sup>等人研究了纳米填料用量对纳米SiC增强Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料性能的影响,结果见表2。8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数)、不含纳米SiC的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷的强度最高(1 GPa);5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数)、不含纳米SiC的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷的断裂韧性最高(8.3 MPa·m<sup>1/2</sup>)。纳米SiC的种类对断裂韧性有影响,加入量对韧性的影响不大。纳米SiC可提高材料抗蠕变性能,最多可使蠕变速率减小三个数量级(从10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>减小到10<sup>-9</sup>s<sup>-1</sup>)。

表1 各种纳米陶瓷复合材料性能的改善<sup>[15]</sup>

Tab.1 Property improvement of ceramic composites by nanograins

材料	断裂韧性 /MPa·m <sup>1/2</sup>		弯曲强度 /MPa		最高使用 温度/	
	未加 填料	加 填料	未加 填料	加 填料	未加 填料	加 填料
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /纳米SiC	3.5	4.8	350	1 520	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /纳米Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.5	4.7	350	850	800	1 300
MgO/纳米SiC	1.2	4.5	340	700	600	1 400
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /纳米SiC	4.5	7.5	850	1 550	1 200	1 400

表2 纳米填料用量对纳米SiC增强Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料性能的影响<sup>[19]</sup>

Tab.2 Properties of nano-SiC grains reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composites

材料 <sup>1)</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 助剂/ % <sup>2)</sup>	纳米 SiC <sup>2)</sup>	成型 工艺	断裂 韧性 /MPa·m <sup>1/2</sup>	弯曲强度/MPa	
					室温	1 400
8Y	8		热压	-	1 050	1 077
5Y	5		热压	8.3	966	767
5Y30SC <sub>p</sub>	5	30 %SC80	热压	7.8	950	750
7Y30SC <sub>p</sub>	7	30 %SC80	热压	7.5	925	700
8Y30SC <sub>p</sub>	8	30 %SC80	烧结	6.3	894	600
8Y30SC <sub>p</sub>	8	30 %SC80	热压	7.6	835	860
8Y30SC <sub>p</sub> (t)	8	30 %SC80	热压	7.6	805	795
8Y25SC <sub>p</sub>	8	25 %SC80	热压	7.6	855	680
8Y25SC <sub>p</sub> (t)	8	25 %SC80	热压	7.8	795	650
8Y15SC <sub>p</sub>	8	15 %SC80	热压	7.6	905	865
8Y30SC <sub>b</sub> (t)	8	30 %B20	热压	6.8	718	-
8Y30SC <sub>b</sub> (T)	8	30 %B20	热压	4.4	594	540
8Y20SC <sub>b</sub>	8	20 %B20	热压	6.3	837	560
8Y20SC <sub>b</sub> (T)	8	20 %B20	烧结	5.2	630	565
8Y30SC <sub>PR</sub>	8	30 %PR	热压	4.9	460	-

注:1) (t)为经1 800 ×2 h处理;(T)为经1 900 ×1.5 h处理;SC80、B20和PR分别代表不同种类纳米SiC粉。

2) %为质量分数。

#### 5 纳米陶瓷复合材料增韧强化机理

有关纳米陶瓷复合材料的增韧强化机理目前不很清楚,说法不一,归纳起来大致有以下几种。

第一种是“细化理论”,该理论认为纳米相的引入能抑制基体晶粒的异常长大,使基体结构均匀细化,是纳米陶瓷复合材料强度韧性提高的一个原因。

第二种是“穿晶理论”,该理论<sup>[1,21]</sup>认为由于纳米颗粒与基体颗粒粒径存在着数量级的差异以及纳米相的烧结活性温度通常高于基体,在一定温度下基体颗粒以纳米颗粒为核发生致密化而将纳米颗粒包裹在基体晶粒内部,因此在纳米复合材料中,存在“晶内型”结构,而纳米复合材料性能的提高与“晶内型”结构的形成及由此产生的次界面效应有关。“晶内型”结构能减弱主晶界的作用,诱发穿晶断裂,使材料断裂时产生穿晶断裂而不是沿晶断裂。

第三种是“钉扎”理论,该理论<sup>[15,21]</sup>认为存在于宇航材料工艺 2003年 第1期

基体晶界的纳米颗粒产生“钉扎”效应,从而限制了晶界滑移和孔穴、蠕变的发生。氧化物陶瓷高温强度衰减主要是由于晶界的滑移、孔穴的形成和扩散蠕变造成的,因此“钉扎”效应是纳米颗粒改善氧化物陶瓷高温强度的主要原因。Tschernikova<sup>[7]</sup>在研究 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 纳米复合材料微观结构时发现,在基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶界处仍存在 SiC 颗粒,有时 SiC 也与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒一起形成许多晶面,在它们之间不存在无定形态物质,复合材料蠕变性能的改善与晶界处 SiC 颗粒钉扎限制晶界的滑移有关。但他同时发现, SiC 粉中的杂质对复合材料蠕变性能也有一定影响,这表明粉料杂质引起 SiC 颗粒周围性质变化(如使晶界相粘度提高),此外 SiC 的加入增加了烧结过程中 SiO<sub>2</sub> 的消耗量(SiC + SiO<sub>2</sub> → SiO + CO),这些都可能是改善复合材料蠕变性能的原因。

## 6 纳米并用技术

纳米技术作为复合材料领域的一项新兴技术,以其独特的尺寸、表面效应,可能引起复合材料的一场革命,作为提高单一陶瓷材料强度和韧性一种有效途径,成为国内外研究的重点。但是,也有不少研究表明,纳米颗粒对提高单相陶瓷材料韧性的效果并不十分显著,甚至还会导致韧性降低。

另一方面,传统的补强增韧方法,包括最初的相变增韧、晶须增韧、短切纤维增韧,直到连续纤维增强和中间相界面增韧,对提高陶瓷材料韧性的作用有目共睹,特别是连续碳纤维增强可使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料的断裂韧性由 5 MPa·m<sup>1/2</sup> ~ 7 MPa·m<sup>1/2</sup> 提高到 25 MPa·m<sup>1/2</sup> 以上,提高幅度达 350% 以上,材料呈现明显的韧性断裂模式。因此,纳米技术与传统补强增韧技术并用提高陶瓷材料的强度和韧性成为人们关注的一个方向,已经有一些学者致力于这方面的工作,并取得较大进展。

Koh 等人<sup>[22]</sup>采用晶须与纳米并用技术,制备出纳米 SiC 粉和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶须补强增韧的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基复合材料,强度和韧性均比 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单相陶瓷材料有较大幅度的提高。加入纳米 SiC 相抑制了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体晶粒的生长,基体结构精细,是强度大幅度提高的原因。加入 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶须有助于形成细长的大晶粒,是韧性大幅度提高的原因。同时加入纳米 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶须形成了精细晶粒中掺杂细长晶粒的基体结构,因此

强度和韧性大幅度提高。

Fai 等人<sup>[23]</sup>将纳米 SiC 相引入到连续纤维增强 C/SiC 复合材料中,以改善复合材料的高温性能。结果表明,常温下加纳米 SiC 的连续纤维增强 C/SiC 复合材料和不加纳米 SiC 的 C/SiC 复合材料弯曲强度相当,但在高温条件下,前者的强度比后者高 80% 以上。

文献<sup>[13]</sup>报道了纳米 SiC 粉和连续碳纤维增强 Sialon 复合材料的强度和韧性分别为 705 MPa 和 23.5 MPa·m<sup>1/2</sup>,比不加纳米 SiC 粉的连续碳纤维增强 Sialon 复合材料明显提高。SiC 粉的粒径对复合材料性能有较大影响,纳米级 SiC 粉的增韧补强效果明显优于微米级 SiC 粉。

## 7 结束语

由于纳米技术在改善传统陶瓷材料性能方面显示出极大的优势,使得纳米陶瓷复合材料研究成为陶瓷复合材料研究的热点,纳米弥散技术成为改善传统陶瓷材料室温和高温性能的方向。纳米陶瓷复合材料的强度比传统单相陶瓷材料提高 3~5 倍,抗蠕变性能显著改善,但纳米增韧效果并不十分显著。纳米技术与传统补强增韧技术并用将是提高陶瓷材料韧性的一个重要方向。

## 参考文献

- 1 张立德. 纳米材料研究的新进展及在 21 世纪的战略地位. 中国粉体技术, 2000; 6(1): 1
- 2 Takayuki Nagano et al. Super-plasticity of silicon carbide. J. Am. Ceram. Soc., 1999; 82(10): 2 916
- 3 中平敦, 新原皓一. 粉体 および粉末冶金, 1989; 36(2): 239
- 4 Jzaki K et al. Ultrastructure processing for advanced ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1988: 891
- 5 Niihara K et al. Nanostructure and thermomechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composites fabricated from Si-C-N precursor powders. J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 1990; 36(2): 243
- 6 Xiaoqing Pan et al. Silicon nitride based ceramic nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 79(3): 585
- 7 Tschernikova E. Structural development and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composites from amorphous Si-C-N powder precursors. In: Baxter J ed. Eur. ceramics. V. Pt. 3, Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1997: 1 917
- 8 许宇庆等. 纳米 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超细粉末的研制. 硅酸盐学报, 1994; 22(3): 239

(下转第 32 页)

— 9 —

## 4 结论

(1) TGA 分析表明,惰性气氛下,纯交联聚二甲基硅氧烷比含有少量苯基硅氧链段的交联聚二甲基硅氧烷有更加的耐热性,苯基硅氧链段的引入并不能提高聚硅氧烷的热稳定性。

(2) 在氮气气氛下,交联聚硅氧烷的主要热降解产物为环三硅氧烷(D<sub>3</sub>)以及环四硅氧烷(D<sub>4</sub>),聚硅氧烷的热裂解反应既在分子链内发生也在分子链间发生。

### 参考文献

1 Kricheldorf H R. Silicon in polymer synthesis. Springer

Verlag, Berlin Heidelberg, 1998 :289

2 李光亮编著. 有机硅高分子化学. 科学出版社, 1998 : 141

3 Grassie N. The thermal degradation of polysiloxanes. Part 4. poly (dimethyl/ diphenyl siloxane). European Polymer Journal, 1979;15 :415 ~ 420

4 [英]贝拉米 L J 著,黄维垣,聂崇实译. 复杂高分子的红外光谱. 科学出版社, 1975 :217

5 薛奇编著. 高分子结构研究中的光谱方法. 高等教育出版社, 1995 :223

6 柯以侃,董慧茹主编. 分析化学手册,第三分册,光谱分析. 化学工业出版社, 1998 :354

(编辑 任涛)

(上接第 9 页)

9 Riedel R et al. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. J. Euro. Ceram. Soc., 1989;(5) :113

10 Suzuki M et al. Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite ultrafine particles using a carbon dioxide laser. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 76(5) :1 195

11 Cauchetier M et al. Nanocomposite Si/ C/ N powder production by laser-aerosol interaction. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 77 (4) :993

12 Mathias Herrmann et al. Silicon nitride-silicon carbide nanocomposite materials: , fabrication and mechanical properties at room temperature. J. Am. Soc., 1998;81(5) :1 095

13 梁忠友. 纳米复相陶瓷研究进展. 陶瓷, 1999; (4) :2

14 Dennes P G, Taupin C. Fabrication of alumina nanocomposites by Gel-Sol methods. J. Phy. Chem., 1982;86(2) :2 294

15 斯温 M V(澳大利亚)主编,郭景坤等译. 陶瓷的结构与性能. 科学出版社, 1998 :486

16 Becher P F, Sun E Y. Microstructural design of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with improved fracture toughness: . effects of grain shape and size. J. Am. Ceram. Soc., 1998;81(11) :2 831

17 Sternitzke M. Review: structural ceramic nanocomposites.

J. Eur. Ceram. Soc., 1997;(12) :1 061

18 Chheda M S, Flinn B D. Influences of nano-particles on properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-matrix composite. In: Baxter J ed. Advances in ceramic-matrix composites , Switzerland : Trans. Tech. Publications, 1997 :223

19 Andreas Rendtel et al. Silicon nitride/ silicon carbide nanocomposite materials: , hot strength, creep, and oxidation resistance. J. Am. Soc., 1998;81(5) :1 109

20 Jan Dusza, Pazol Sajgalik. Fracture toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ SiC nanocomposites at 1 350 . J. Am. Ceram. Soc., 1999; 82 (12) :3 613

21 新原皓一. Nanostructure design and mechanical properties of ceramic composites. 粉体 および粉末冶金, 1990;37(2) : 348

22 Koh Y H et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC (nanoparticle)-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (whisker) composite. J. Mater. Res., 2000;15(2) :364

23 Fai N H et al. Processing and characterization of carbon fiber reinforced ceramic nanocomposites. In: Niihara K, Nakano K eds. High temperature ceramic matrix composites . Proc. 3rd. Int. Conf., Osaka : Trans. Tech. Publications, 1998 :105 ~ 108

(编辑 李洪泉)