摘要

碳纳米管具有优异的力学性能,是用作陶瓷增韧的理想一维材料,然而要 达到增韧的目的,首先需要陶瓷体具备较高的密实度。传统方法往往利用高温 长时烧结来实现这一目的,但在陶瓷达到致密的同时也会导致碳纳米管的严重 破坏。本文选用两种快速烧结方法来制备碳纳米管增强氧化铝陶瓷材料。

放电等离子体烧结方法(Spark Plasma Sintering, SPS)由于具有升温速度快 (100-600℃/min),烧结温度低,时间短等特点,是碳纳米管增强陶瓷材料制备的 较为理想的方法。本文系统研究了利用SPS方法来进行CNTs/Al₂O₃陶瓷的烧结, 添加0.2wt%CNTs,当烧结温度为1300℃,不保温时,断裂韧性提高约20%。延 长保温时间,晶粒迅速长大,碳纳米管破坏加重;提高烧结温度,在高温下原 分散于晶粒间的碳纳米管容易聚集在多个晶粒形成的孔隙处,呈絮状形态,严 重影响力学性能,分析表明此种现象与SPS工艺的特殊烧结机理相关。提高SPS 烧结的升温速率(500℃/min)可以较好的抑制碳纳米管絮状形态的形成,有利于 力学性能的提高。

燃烧反应/快速加压法(Self-propagating High-temperature Synthesis/Quick Pressing, SHS/QP)是本文中采用的另一种方法,该法将燃烧反应的超快速升温过程(1000-3000℃/min)与快速机械加压结合起来,制备CNTs/Al₂O₃陶瓷材料。当掺加CNTs1wt%时,采用280g自蔓延燃烧体系,在加压120MPa的条件下可以制得断裂韧性明显提高的致密陶瓷基复合材料,相比相同条件下纯氧化铝提高近50%。碳纳米管的主要增韧机制有桥联作用,拔出效应等。

对比分析两种快速烧结方法,SHS/QP工艺虽然瞬时温度高,但升温速度更快,烧结过程更短(不超过5min),可以更为有效的避免碳纳米管的破坏,且 在瞬时高温高压下晶粒塑性流动使氧化铝与碳纳米管间形成良好界面结合,为 碳纳米管的增韧作用提供了有力保障。

关键词:碳纳米管,氧化铝,放电等离子体烧结,自蔓延燃烧/快速加压,力学性能

I

Abstract

Carbon nanotubes are ideal toughening agents for their excellent mechanical properties. But to show the high properties, the ceramic matrix composites should own high relative density. In the traditional methods, the high temperature and long sintering duration to densify the ceramics would lead to serious destruction of the nanotubes. So in this article, two fast sintering methods were chosen to fabricate the nanotubes reinforced alumina composites.

Spark plasma sintering technique is a relatively ideal method to fabricate nanotubes related ceramics matrix composites for its relatively lower temperature, shorter high-temperature duration and faster heating rate compared with the common ways. In this article, the sintering method was systematic studied to achieve relatively high properties. When sintered at 1300°C for 0min, under pressure of 30MPa, the fracture toughness of 0.2wt%CNTs/Al₂O₃ composites increase about 20% compared with the pure alumina. When prolonging the holding duration, the grains grow quickly and the nanotubes break down quickly. Raising the sintering temperature, the grains grow obviously, and the nanotubes tend to gather in the gaps surrounded by three or more grains in a flocculent state, which lead to the decreasing of fracture toughness. This phenomenon may be connected with the unique densification mechanism in the spark plasma sintering course. High heating speed in the SPS course may prohibit the formation of flocculent state, which may be beneficial to the improving of mechanical properties.

Self-propagating High-temperature Synthesis/Quick Pressing (SHS/QP) is another method chosen to fabricate to composites. It makes use of the heat generated from combustion reaction and combines it with the quick mechanical pressing to realize the densification of CNTs/Al₂O₃ ceramics. With 280 gram combustion system, under 120MPa mechanical pressure, the fracture toughness of the 1wt% CNTs/Al₂O₃ composites prepared increases about 50%. The main toughening mechanism is mainly CNTs pulled-out and bridging mechanism.

Compared with the SPS method, though owning instantaneous high temperature,

the SHS/QP method possesses much faster heating rate and much shorter sintering duration, which is beneficial to protect the nanotubes from destruction. What is more, the high mechanical pressure under instantaneous high temperature may cause plastic flowing of alumina grains happen and good interfacial bonding forms, which is the base of efficient toughening function of nanotubes.

Keyword: carbon nanotubes, alumina, Spark Plasma Sintering, Self-propagating High-temperature Synthesis/Quick Pressing, mechanical properties

独创性声明

本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及 取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外, 论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得 武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一 同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说 明并表示了谢意。

签 名: _____日 期: _____

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即: 学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的 全部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制 手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有 关机构或论文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息 服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名): 导师(签名): 日期

第1章 绪 论

1.1 碳纳米管增强陶瓷材料的研究背景

1.1.1 碳纳米管的优异性能

碳纳米管^{[11}(CNTs)是一种主要由碳六边形(弯曲处为碳五边形或碳七边形) 组成的单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构,相邻层间距与石 墨的层间距相当,约为0.34nm。根据构成管壁碳原子的层数不同,可将其分为 单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)。一般单壁碳纳米管的直径为 0.4-2nm,是理想的分子纤维,多壁碳纳米管的直径也不超过50nm;碳纳米管长 度一般为几十纳米至微米级,也有超长碳纳米管,长度达2mm^[2],因而具有很大 的长径比。碳纳米管,尤其是单壁碳纳米管,构成它的碳原子基本上都处在表 面位置,故应具有较大的比表面积。理论计算表明,碳纳米管的比表面积可以 在50-1315m²/g的较大范围内变化^[3]。

碳纳米管由C-C共价键结合而成,理论计算和实验均表明碳纳米管具有极高的强度和韧性,MWNTs的弹性模量理论估计可高达5TPa,实验测得其弹性模量 平均为1.8TPa^[4],弯曲强度为14.2GPa^[5]。由于碳纳米管是中空的笼状物并具有封闭的拓扑构型,能通过体积变化来呈现其弹性,故能承受大于40%的张力应变, 而不会呈现脆性行为、塑性变形或键断裂^[6]。

在纳米碳管的拉伸过程中,当应力超过弹性变形以后,纳米碳管通过较为 特殊的塑性变形来改变形状以消除外来应力,即通过碳纳米管管壁的2个六边形 网格向成对的五边形和七边形转变,即Stone-Wales变形^[7]。Stone-Wales形变在 碳纳米管释放应力过程中起着重要作用,是碳纳米管可发生较大塑性变形的原 因。因此碳纳米管不仅具有很高的强度,而且具有良好的塑性。在透射电子显 微分析中^[8],可以发现具有很大弯曲程度的纳米碳管,尽管在其截面上发生了极 大的扭曲变形但仍然未发生断裂,主要原因就是纳米碳管通过其管壁外侧的拉 伸和内侧的压缩塌陷甚至折叠来消除外来应力。

Slavelat等研究发现碳纳米管的力学性能与其结构有关^[9]。结构规则的碳纳 米管具有更好的力学性能,而结构的无序对其力学性能有较大的影响。单壁碳 纳米管以其十分完美的结构具有极高的力学性能和极大的纵横比,成为制备超 强复合材料的极限形式。

1.1.2 碳纳米管增强复合材料研究

理论上利用碳纳米管来制备性能优异的复合材料是完全可行的。碳纳米管 具有超强力学性能,高的化学和热稳定性,良好的导电性能及其独特的一维纳 米结构所特有的纳米效应,这些优异性能可以使其在复合材料中得到多方面应 用。例如,其超强的力学性能可以极大改善复合材料的强度和韧性;其独特的 导电和光电性能可以改善复合材料的电导率和制备新型的光电复合材料等。

高性能碳纳米管复合材料的研究己成为碳纳米管研究领域的一个重要方 向,具有重要的基础理论研究意义和广泛的应用前景。

1.1.2.1. 碳纳米管增强聚合物基复合材料

目前,碳纳米管复合材料的研究中研究最多的即是碳纳米管/聚合物基复合 材料,主要是针对导电聚合物材料,目的是为了改善导电聚合物的力学和导电 等性质。

例如,在PMMA中添加碳纳米管,通过热压工艺,可制得性能优异的复合 材料,碳纳米管与基体间形成牢固的界面结合,使PMMA的力学性能得到大幅 度提高^[10]。在环氧树脂中加入1wt%的碳纳米管就可使环氧树脂的玻璃化转变温 度从63℃提高到88℃,弹性模量提高30%^[11]。

由于碳纳米管具有很好的导电性能以及电致发光性能,因此可制备碳纳米 管/聚合物功能复合材料。将少量的碳纳米管掺入到共轭发光聚合物中,可使碳 纳米管/聚合物的电导率提高8个数量级,用较小的电流密度可使材料发出萤光 ^[12]。在环氧树脂中添加仅0.1vol%的碳纳米管,即可使其电导率达到10⁻²S/m,可 用作防静电材料^[13]。Fan^[14]等以碳纳米管为模板,采用原位聚合法制备了管状的 PPY-CNTs复合材料,改善了PPY的电导率和热稳定性,这种新型的导电聚合物 复合材料可以作为电池和电化学超级电容器的电极材料。

若将经化学修饰的碳纳米管衍生物与聚合物共混纺制碳纳米管复合纤维, 则该种复合纤维不仅具有导电或抗静电性能,而且由于纺丝过程中聚合物流体 使碳纳米管沿纤维轴向取向,从而起到纤维增强的作用,可大大提高合成纤维 的强度和模量,该类复合纤维可应用于特殊领域的防护服,穿着轻便舒适的防 弹衣等。

目前聚合物碳纳米管复合材料的研究已取得了许多进展,但仍然存在着许 多共性问题尚待解决,其中碳纳米管在基体中的分散问题和碳纳米管与基体间 界面问题等仍需进一步解决。

1.1.2.2. 碳纳米管增强金属基复合材料

在碳纳米管增强复合材料中,金属基复合材料是重要的研究领域之一,已 进行的研究包括CNTs/Fe^[15]、CNTs/Cu^{[16][17]}、CNTs/Al^[18]等。复合方法一般有快 速凝固法和粉末冶金法。

马仁志^[15]等采用直接融化方法合成CNTs/Fe复合材料,由于碳纳米管弥散分 布在复合材料中,起到强化作用,在适当的工艺条件下就能够使合成的复合材 料硬度达到HRC65。成会明^[19]等通过在室温下冷压成型后再真空热压处理制备 了SWNTs/Al复合材料。当热压温度为380℃时,制备的复合材料的硬度达到 2.21GPa,是纯铝的15倍左右,比同样温度下热压制备的铝块体材料硬度提高 36.4%。董树荣^[20]等制备的10-14vol%CNTs/Cu复合材料具有较好的摩擦性能。

Kuzumaki^[21]等用热压-热挤出工艺制备了碳纳米管增强铝基复合材料,其热稳定性较纯铝相比有明显改善。但也有研究^[18]发现在传统的热加工制备铝-碳纳米管复合材料过程中,由于碳纳米管与金属在高温复合过程中形成的脆性界面削弱了界面的结合强度,降低了复合材料的力学性能。

利用碳纳米管作为添加相,在金属基复合材料的热学性能、电学性能和磁 学性能研究等方面也获得了一些成果。Li Y. B.^[22]等用快速凝固工艺制备1-2wt% CNTs/Fe₈₀P₂₀复合材料,CNTs的加入大大提高了复合材料的热稳定性和电阻,降 低了其饱和磁力矩。

由于碳纳米管的尺寸与金属晶格相比太大,只能被排斥在晶界上。因而, 当碳纳米管加入量超过一定值时,就在晶界上集聚成团,削弱晶格间连接力, 反而降低基体的强度。另外,在复合过程中部分碳纳米管与高温液态金属化合 形成金属碳化物,将碳纳米管与金属基体割裂开,在碳纳米管与金属基体之间 形成一层脆性界面。这些问题都会影响到复合材料的力学性能,因此在材料设 计和制备时应选择合适的分布和合理的工艺。

1.1.2.3. 碳纳米管增强陶瓷基复合材料

用碳纳米管增韧陶瓷材料,目前已经进行了广泛的研究。Zhan等人^[23]在纳

米Al₂O₃基体中添加SWNTs,得到的复合材料断裂韧性达到9.7MPa·m^{1/2},。Hwang G. L. 等^[24]用表面活性剂辅助分散CNTs,加入的SiO₂溶胶以此为模板,形成 SiO₂-CNTs微米棒,再用这种微米棒增强SiO₂陶瓷,当CNTs含量为6%时,其硬 度比纯SiO₂增加100%。Balazsi等^[25]研究了碳纳米管与碳纤维、碳黑和石墨复合 Si₃N₄陶瓷的增韧效果,发现Si₃N₄/CNT的力学性能比其他碳材料复合Si₃N₄提高很 多。

碳纳米管引入到陶瓷中,在改善了基体的力学性能同时也可改善材料的其他物理性能。Zhan等人后续的研究^[26]结果表明,SWNT/A1₂O₃的导电性能随着碳纳米管含量的增加而提高,15vol%SWNT/A1₂O₃的电导率达到3345s/m。Ning等人^[27]采用热压法制备CNTs/SiO₂复合材料,发现加入5%和10%CNTs时,SiO₂的热导率分别提高16.3%和20.6%。梁彤祥等^[28]利用聚碳硅烷裂解在CNTs表面涂覆一层SiC,该复合材料显示出较好的电磁吸收特性,并表现出复合效应。Gong等^[29]采用气相沉积法制备出定向排列CNTs/C复合材料,但其热导率是C/C的35倍。

虽然在制备高性能碳纳米管增强陶瓷材料的研究方面,已经取得了一些进 展,但仍然有很多问题需要解决。其一,大掺量碳纳米管的分散问题,只有CNTs 均匀地分散到基体中去,才能最大程度地发挥CNTs的增强作用,均匀分散是制 备高性能碳纳米管/陶瓷复合材料的前提;其二,碳纳米管/陶瓷复合材料的致密 化技术。足够的致密度是获得高力学性能碳纳米管/陶瓷复合材料的前提,目前报 道的致密化技术大都是高温高压烧结技术,它不仅会破坏CNTs的结构,减少CNTs 的数量,而且当CNTs体积含量较高,分散均匀性较差时,高温高压烧结技术很 难获得高致密度,从而严重削弱CNTs的增强效果。虽然已有利用SPS技术制备 出高致密度CNTs/陶瓷复合材料的报道,但该法在较高温度下也会造成碳纳米管 的破坏^[30]。第三,碳纳米管/陶瓷基体界面结构设计与控制,CNTs是一种纳米尺 度的增强相,具有独特的表面特性和非常大的比表面积,这就决定了CNTs与基 体的接触面积很大,其界面结构也较为特殊。因此,界面结构对碳纳米管/陶瓷 复合材料性能有着非常大的影响。

1.2 碳纳米管增强陶瓷的研究现状

2002年, Zhan^[23]等在纳米氧化铝基体中添加了10vol%的单壁碳纳米管,于 1150℃放电等离子体烧结3min,得到的复合材料的维氏硬度达到了16.1GPa,断 裂韧性达到了9.7MPa·m^{1/2},约为纳米氧化铝陶瓷的3倍,为迄今增韧效果最佳的 报道,其韧性的提高归因于碳纳米管在基体中形成的网络结构和单壁碳纳米管 的完美结构。

Wang^[31]等人利用相同的原料和类似的制备工艺来进行烧结,制得的样品的 断裂韧性相比较纯Al₂O₃基本无提高,由此判断用压痕法来测定该系列复合材料 的断裂韧性是不可取的,但该实验中制备样品所采用的工艺制度相比Zhan等人 的研究有所差别,导致微观结构不一样,其晶粒大小为1-2μm,致密度低,必然 导致力学性能较差^[32]。

A.Peigney等人^[33,34,35,36,37,38,39,40]用原位自生长的方法制得了碳纳米管均匀分散的CNT-Fe-A1₂O₃, CNT-Fe/Co-MgA1₂O₄, CNT-Co-MgO纳米复合粉体,随后进行真空热压烧结,得到致密块状陶瓷材料。但是复合材料的力学性能没有得到改善,源于热压烧结对碳纳米管的破坏。

孙静等人^[41,42,43,44]利用添加表面活性剂的方法(杂凝聚法)制得碳纳米管均 匀分散的复合粉体,利用放电等离子体烧结,制得断裂韧性有效提高的陶瓷体, 但该法中所含碳纳米管含量较低(0.1wt%),要制得高碳纳米管含量的复合材料, 还有一定困难。同时,大量的表面活性剂存在于陶瓷基体中,其对陶瓷的性能 的影响也有待研究。

另外, Seung I. Cha等人^[45]利用化学方法得到碳纳米管分散均匀的无定型氧化铝复合粉体,经SPS烧结后样品的力学性能虽有提高,但效果不佳,且当碳纳米管含量超过2wt%左右时,碳纳米管的团聚也开始严重。

碳纳米管与陶瓷基体间的界面结合的改善一直以来很少有相关的报道,近 年来,Kantesh Balani等人^[46,47]利用等离子喷涂的方法在金属表面得到碳纳米管/ 氧化铝涂层,氧化铝与碳纳米管之间形成了良好的界面结合,该法中使用温度 极高,氧化铝涂层的断裂韧性显著提高,但该法不能用于陶瓷材料的烧结。

国内外学者关于碳纳米管增强陶瓷的大部分研究表明,碳纳米管可以提高 陶瓷材料的力学性能,但其增韧效果一直未获得突破性进展。在该种材料的制 备中仍然有三方面的问题需要解决^[48]:碳纳米管在基体中的均匀分散;碳纳米 管与陶瓷基体之间良好的界面结合;避免碳纳米管在烧结过程中的破坏。这三 个方面的问题一直未获得较好的解决。

下面从复合粉体的制备到陶瓷体的烧结来详细介绍碳纳米管增强陶瓷的研 究现状。

1.2.1 碳纳米管复合粉体的制备

碳纳米管由于比表面积大,表面能高,碳管之间往往以较强的范德华力团 聚在一起,尤其是有机物催化裂解法制备的碳纳米管经常弯曲缠绕在一起,这 将会减小碳纳米管的长径比,影响碳纳米管增强复合材料的增强效果。因此, 如何将碳纳米管引入并均匀分散在基体中非常关键,碳纳米管的引入方式较多, 下面简要介绍常用的几种方法。

原位自生法: Peigney^[33,34]等首先在Al₂O₃粉末基体上通过催化反应原位生长 出碳纳米管网状束,发现在粉末中碳纳米管长约几十微米,呈网络状较均匀的 分布在粉末颗粒周围,经热压烧结后碳纳米管含量比原始粉末中有所减少。该 方法生产出来的碳纳米管的结晶性较差。

物理分散法:物理分散法指利用物理作用力将碳纳米管分散开,包括超声 波法,球磨法,研磨法,高速剪切法等。但有学者认为物理方法只能分开碳纳 米管的团聚体,而且会破坏碳纳米管。如超声波法会使纳米管变短,随着分散 时间延长碳管外壁会剥落,导致管壁变薄,且该法不能分散大团聚体。在实际 的碳纳米管增强陶瓷材料的制备过程中,利用球磨法来得到碳纳米管均匀分散 的复合粉体却是比较常见的,在一定程度上是可以满足分散均匀性要求的^{[23, 26,}

化学分散法:化学分散法是指利用表面活性剂、表面改性剂或表面功能化 来改变碳纳米管的表面能,提高其润湿或粘附特性,降低其在连续溶剂中的团 聚倾向。

(1)酸处理:采用浓H₂SO₄/HNO₃混合溶液酸处理可以将碳纳米管完全分散 开,原因是碳纳米管在酸处理过程中会变短而且增加亲水性官能团如羟基官能 团等^[50];如果采用浓硝酸处理后,碳纳米管的长度变短,管身变直,管壁上有-OH, -COOH等功能性官能团吸附,碳管在溶液中分散很均匀。Shaffer等也发现通过 对催化裂解生长的碳纳米管进行酸氧化处理(V_{HNO3}:V_{H2SO4}=1:3)会给纳米管表面 增加酚基和羟基官能团,这些官能团的存在可以使碳管以较高的浓度在水中稳 定分散^[51]。

(2)添加表面活性剂:添加表面活性剂如次乙亚胺或者十二烷基硫酸钠(SDS) 可以将碳纳米管在水溶液中均匀分散,同时在陶瓷粉体的悬浊液中也添加不同 种表面活性剂,通过溶胶杂凝聚的工艺,由于不同成分间静电相互作用,可以

得到粉体颗粒包覆的碳纳米管。该过程中分散的碳纳米管表面是否全部为陶瓷 粉体颗粒所包覆,表面活性剂的引入对复合陶瓷的性能有无影响等均较难以分 析。

物理化学分散法:物理化学分散法是将物理方法(如超声波法、球磨法等) 与化学方法(如酸处理、添加表面活性剂等)进行组合,以达到将纳米管更加 均匀分散在基体中的目的。

1.2.2 碳纳米管增强陶瓷基复合材料的烧结成型

碳纳米管增强陶瓷基复合材料一般采用烧结成型,烧结气氛必须是真空或 惰性气体保护,以防止碳纳米管的氧化破坏,碳纳米管在陶瓷烧结后基体中的 存活状况非常重要。

(1)热压烧结(HP):这是碳纳米管增强陶瓷中用的较多的一种。Siegel R. W. 等人^[52]较早采用该法制备CNTs/Al₂O₃材料,使陶瓷断裂韧性提高约24%。法国 Peigney A.^[33, 34, 35]等人采用原位自生法得到了碳纳米管均匀分散的陶瓷粉体,采 用热压烧结的方法得到致密复合材料。研究发现,虽然CNTs的含量明显提高且 分散均匀,但复合材料的力学性能却低于不含CNTs的金属-氧化物复合材料,原 因是高温高压破坏了CNTs的结构,同时使其含量大大减少,不仅没有起到增强 作用,CNTs的存在反而阻碍了复合材料的致密化。

(2)放电等离子体烧结(SPS):放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering,简称 SPS)是近年来发展起来的一种新型的烧结工艺,该法利用脉冲能、放电脉冲压 力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结,它在粉末之间能瞬时产生放电等离 子体,使被烧结体内部每个颗粒均匀的自身发热,并且使颗粒表面活化更易于 烧结;同时,烧结时在样品两端施加轴向压力,可以使烧结体更加致密,同时 烧结温度降低。因此该法可以在极快的升温速度、低的烧结温度、极短的保温 时间、较高的烧结压力下制得致密的块状纳米材料。放电等离子烧结是非常有 发展前景的制备碳纳米管增强陶瓷基复合材料的工艺。Zhan G. D. 等人^[23, 26,53] 采用该工艺在1150℃下进行CNTs/Al₂O₃陶瓷的烧结,压痕法测定断裂韧性比纯 氧化铝基体提高2倍左右。但最近研究表明,用SPS烧结,当烧结温度超过1150 ℃时,碳纳米管也开始发生破坏,性能发生下降。

1.3 自蔓延快速加压技术及工艺特点

自蔓延快速加压技术是一种自蔓延反应和静态快速加压致密化技术的结 合。将反应物压坯埋入装满沙子的钢模中,由瞬间电脉冲将压坯点燃,使之发 生自蔓延反应,在反应完成后的几秒钟内,样品中仍有液相存在或仍处于塑性 状态时,用大吨位油压机加压进行致密化。沙子起到保护模具、排放杂质气体 和以等静压向样品传递压力的作用,电脉冲启动和断开时间,加压和卸载时间 由单片机自动控制。特点是^[54]:(1)制备时间短,总时间不超过5min;(2)压力-时间关系可自由调节、自动控制;(3)整个过程(预压、点火、高压、完成)通过一 次按钮,由单片机控制完成;(4)使用通用设备进行改装,成本低;(5)产品尺寸 可较大。图1-1为试验设备装置图。



图1-1 燃烧反应/快速加压制备装置 Fig.1-1 Experiment equipment of SHS/QP technique



图1-2 SHS/QP过程的温度-时间曲线 Fig.1-2 The curve of temperature versus time during SHS/QP course

自蔓延快速加压技术的工艺参数控制中存在以下两个关系: (1)温度-时间关系; (2)压力-时间关系;

可以利用温度-时间图^[55]来分析材料达到致密化的条件,确定燃烧反应/快速 加压(SHS/QP)过程中主要控制参数压制延迟时间和陶瓷层厚度的取值范围,如 图1-2所示。压坯点燃后发生燃烧反应,伴随着化学反应的进行,发生热量散失 和气体逸出。逸出气体主要来自原始粉末表面所吸附与杂质分解所产生的气体, 而非反应产生的气体。研究发现,在SHS过程中无论是否经过除气处理,都将有 气体逸出。当气体大部分已排出而压坯仍保持较高温度并处于塑性状态时,对 其施加压力,可使压坯达到致密。 如图1-2所示,当t=0时, 压坯开始燃烧,随着燃烧过程的进行, 压坯温度迅速升高, 当反应结束时,试样温度达到最高值T_c,随后由于热量散失,试样温度随时间延长而降低。一般情况下,由于反应速度很快,当燃烧反应结束时,热量来不及散失,试样所达到的最高温度T_c接近于反应的理论绝热温度T_{ad}。与T_c所对应的时间t_c,称为燃烧终了时间或燃烧持续时间。将0冬t冬t_c区域称为燃烧区(图1-2中 I 区)。由于SHS过程中的气体逸出会对反应物的致密化产生影响,因此必须留有适当的时间,使压坯中的气体排除,以免因为过早加压导致气体滞留于反应产物中形成孔隙。气体排出结束的时间为t_g,称为气体逸出终了时间。 对应于t_c冬t 冬t_g的区域则称为气体排出区(图1-2中 I 区)。

t_{p0}为开始加压时间,加压致密化不可能在任意低的温度下实现,而存在着一 个临界温度T_p,称为最低可压制温度。只有当温度高于T_p时,才可以通过加压使 反应产物达到致密化。与T_p相对应的时间t_p,称为压制时间上限,只有在t<t_p的 时间内加压才可能使材料达到致密。对应于t_g<t≤t_p的区域称为可压制区(图1-2 中Ⅲ区),而对应于t>t_p的区域,则称为非致密化区(图1-2中Ⅳ区),此时加压也 不可能使材料致密化。一般情况下,提高反应物的绝热燃烧温度和燃烧波速度, 改善压坯保温条件,压坯预先排气处理,以及在反应物中加入低熔点粘结相均 有助于材料致密化,并有利于放宽工艺参数(特别是压制延迟时间t_d)的控制范 围,便于工艺控制。对于弱放热、燃烧波速较慢的体系,散热会造成样品温度 分布不均匀,当反应结束时,先发生燃烧的部位温度会显著低于T_{ad},使样品整 体加压达到致密化更加困难,甚至无法实现。







图 1-4 SHS/QP系统参数调节示意图 Fig.1-4 Schematic representation of parameter adjustment for SHS/QP 温度-时间曲线可通过实验测定,该法直观、准确、有效。也可根据反应热 效应、压坯周围介质的导热系数、热容量,通过理论计算获得。

SHS/QP压力-时间过程示意图如图1-3所示。其中P₁为预压压力,P_b为高压压力,t_c为燃烧波通过样品的时间,t_d为高压延迟时间,t_p为高压持续时间。

由于高压电信号送出后,系统的油压上升需要一定的时间,造成高压的电 信号送出后延迟2-3秒钟,实际的机械高压才作用于模具上。

SHS/QP的系统参数调节示意图如图1-4所示,工作线路图如图1-5所示。在 半自动时,当被压件安装好后关好安全门,按压头下行按钮,压机按照预压下 行→持续预压→差压下行→全压下行→保压→保压延时→压头回程→回程停止 的顺序依次完成一个循环。其中持续预压的时间和保压时间可以通过编程器对 PC内部的时间继电器进行调节。



图1-5 SHS/QP工作线路图 Fig.1-5 Working process of SHS/QP

1.4 本课题研究的目的和意义

碳纳米管增韧陶瓷材料要获得优异的性能,首先需要陶瓷体必须具备较高 密实度,传统方法往往利用高温、长时烧结来实现这一目的。但在该种陶瓷的 烧结中,高温、长时间烧结必然导致碳纳米管的严重破坏。放电等离子体烧结 虽然也是一种快速烧结工艺(50-600℃/min),但是有研究表明在烧结温度超过 1150℃时,碳纳米管也开始发生破坏。

本研究中将燃烧反应的超快速升温过程(1000-3000℃/min)与快速机械加压结合起来,制备碳纳米管增韧陶瓷材料。由于极高的升温速度和短的烧结时间(1-5min),碳纳米管在烧结中有望不被破坏,同时辅以高的机械压力

(100-200MPa),在短时高温高压条件下碳纳米管与陶瓷晶粒之间有可能形成较好的结合界面,陶瓷材料的断裂韧性可能得到有效提高。

本文中将这种制备工艺与放电等离子体烧结工艺进行对比研究,分析比较 工艺的不同对显微结构及性能的影响,同时此种制备工艺的提出也将为碳纳米 管增强陶瓷材料的应用提供有益的借鉴。

1.5 本课题的研究内容

首先,通过实验对比分析,确定合适的复合粉体制备工艺过程;在此基础 上,利用制得的复合粉体进行陶瓷样品的烧结。

研究自蔓延燃烧/快速加压工艺(SHS/QP)过程,确定制备致密复相陶瓷的关键控制因素,包括保温时间,机械压力等实验条件,制备出性能优异的碳纳米管增强陶瓷复合材料。

利用放电等离子体工艺(SPS)进行烧结实验,确定致密复相陶瓷的关键控制 因素,包括合适的烧结温度、保温时间等,制备出性能相对优异的碳纳米管增 强陶瓷复合材料。

测试样品的力学性能,采用各种分析手段,如SEM、TEM、Raman光谱等, 对复相陶瓷的结构及碳纳米管的状态进行表征,比较不同制备工艺下样品的微 观结构差异,并分析结构与性能之间的关系。

第2章 复合粉体的制备

2.1 引言

碳纳米管之间存在较强的范德华作用力,巨大的比表面积和很高的长径比, 极易形成团聚或缠绕,这种特性将严重影响碳纳米管在复合材料中的均匀分散, 进而影响到其增韧作用。如何将碳纳米管均匀的分散到陶瓷粉体中非常关键。 目前文献报道的方法有:原位自生长法^[33, 34, 35],物理分散方法^[23, 26, 30],化学分 散方法^[41, 42, 43]等。本文中尝试了多种分散方法,如球磨法、杂凝聚法、物理化 学分散法等来实现复合陶瓷粉体的制备,在此基础上选用一种比较好的分散方 法。

2.2 实验原料

实验用碳纳米管(简称CNTs,购自中国科学院成都有机化学研究所),长 度3-50μm,碳管含量>90%,其中含单壁碳纳米管90%,其余为多壁碳纳米管。 选用氧化铝粉粒径为200nm或500nm,纯度99.8%。

2.3 杂凝聚法

杂凝聚法又可称为异质絮凝法,指带正电荷颗粒与带负电荷颗粒相遇后, 由于静电作用彼此吸引,形成中性聚集体迅速聚沉的现象。

利用异质絮凝现象可以对纳米粉体的表面性质进行改性。Kong等^[56]利用异 质絮凝现象使勃母石AlOOH吸附在四方相氧化锆TZP的表面,将复合粉体煅烧 后,AlOOH转变为Al₂O₃。将包覆Al₂O₃的TZP粉体复合到羟基磷灰石HAp中,大 大抑制了HAp与TZP之间形成磷酸三钙(TCP)的趋势,显著提高了材料的力学性 能。ZrO₂和AlOOH的等电位点为5.5和8.7之间,如果控制悬浮液的pH值在5.5和 8.7之间,ZrO₂和AlOOH颗粒间就会发生异质絮凝。通过选择pH值在7.5左右, ZrO₂颗粒带负电,AlOOH颗粒带正电,因此可以在ZrO₂颗粒表面包覆上AlOOH。 AlOOH还可用于包覆SiC^[57]及Si₃N₄^[58],以改善粉体的流变性质或提高其烧结能 力。

上述异质絮凝法包覆纳米粉体的例子都是通过控制体系pH值来实现的,为 了改善包覆层的形貌、致密度等,也可以引入不同的分散剂来调节粉体的表面 带电情况,进而提高颗粒间的静电吸引作用。Wang等^[59]为了在ZnO表面得到较 好的SiO₂的包覆层,以聚乙烯亚胺(PEI)为分散剂,提高ZnO表面所带的正电荷, 得到均匀致密度SiO₂包覆层。

2.3.1 悬浊液体系的稳定

采用杂凝聚法时,首先要求两种颗粒对应的悬浊液比较稳定。这里需要借 用胶体理论的知识^[60]。

悬浊液体系为了达到胶体化学意义上的稳定状态,有两条途径:使颗粒带 上相同符号的电荷,彼此相互排斥;通过在颗粒表面吸附某种物质如高分子, 阻止颗粒的相互接近。第一种方法被称为"静电稳定作用",第二种方法被称 为"空间位阻稳定作用"。很多情况下,将两种作用机制结合起来被称为"静 电空间位阻稳定作用"。

首先介绍一下静电稳定作用。从扩散双电层的观点来说明溶胶的稳定性已 普遍为人们所采用。其基本观点是胶粒带电(有一定的ζ电位),使粒子间产生 静电斥力。同时,胶粒表面水化,具有弹性水膜,它们也起排斥作用,从而阻 止粒子间的聚结。胶粒间除了静电斥力外,还存在范德华引力。关于溶胶稳定 性的DLVO理论认为,溶胶在一定条件下是稳定存在还是聚沉,取决于粒子间的 相互吸引力和静电排斥力两者间的竞争。若斥力大于引力则溶胶稳定,反之则 不稳定。

第二种方法(空间位阻稳定作用)是指防止颗粒相互接近,使它们不能接 近到有强大吸引力的范围。通过非离子性物质吸附在颗粒周围建立起一个物质 屏障,吸附层越厚,颗粒中心距离就越大,因此分散体系也就越稳定。这种物 质的屏障效应被称为吸附层的位阻效应或者是空间位阻效应,这种稳定作用被 称为空间位阻稳定作用。

2.3.2 悬浊液体系的絮凝

向胶体中添加电解质会引起胶体的聚结(coagulation)。如果将少量的高分子

化合物添加到胶体中,可能引起絮凝(flocculation)。在胶体化学中,聚结一词通 常用来描述由于双电层的变化引起的颗粒的紧密连接,而絮凝用来形容由于高 分子化合物的加入而使颗粒形成松散的团聚体。聚合物的吸附可以提高悬浮体 的稳定性,但若改变操作条件,又可能使悬浮体发生聚沉。了解聚合物对胶体 絮凝作用,对选择适宜的分散剂和工艺条件以获得稳定的分散体是十分重要的。 高聚物对胶体的絮凝作用的机理有:静电中和、桥连作用及电荷补丁絮凝三种。 加入与粉体带相反电荷的高聚物会中和颗粒表面电荷使体系絮凝;中性聚合物 或与粉体带相同电荷的高聚物间可能因相互搭桥而使体系絮凝。

(1)电荷中和 当把具有相反电荷的高聚物加入到由静电排斥作用所稳定的 分散体系中时,高聚物通过静电引力立即吸附到颗粒表面,并中和颗粒表面的 电荷,导致静电排斥作用下降,因而分散体系发生絮凝,被称为电荷中和机理。 低分子量聚电解质引起絮凝过程中主要是电荷中和机理。

(2)桥连作用 高分子化合物在溶液中的链环和链轨结构很容易将两个颗粒 桥连在一起,引起絮凝,被称为桥连作用。由于桥连机理引起的絮凝可以两种 形式进行。一种是两个或多个颗粒由同一个高聚物分子桥连引起的絮凝:要求 聚合物分子具有两个以上的吸附链段;分子链足够长,可以吸附到两个以上的 颗粒上;而且聚合物吸附的表面覆盖度低,有更多的机会使吸附的高聚物链从 一个颗粒上伸展到另一颗粒上,所以这种桥连絮凝只有在聚合物浓度很低时才 发生。另一种是通过被吸附到不同颗粒表面上的高聚物链之间的相互作用进行 桥连而引起絮凝,要求链节之间相互作用能必须足够大,足以克服由于链段自 由度减少引起的熵排斥位能;另一个要求是聚合物链很长,且吸附聚合物的表 面覆盖度高,以至于剩下的可吸附点很少。若聚合物浓度更高,还可能出现这 样一种搭桥效应:溶液中自由聚合物分子的不同链节分别与吸附在两个不同胶 粒表面的吸附聚合物分子搭桥。

(3)电荷补丁絮凝 高电荷密度的阳离子高分子(高分子的电荷密度>颗粒 表面电荷密度)吸附在带负电的颗粒上形成阳离子补丁。当第二个带负电的颗 粒接近荷正电的补丁时,颗粒发生聚结。可以看出补丁的尺寸应该和颗粒的尺 寸相当,反过来说明絮凝剂尺寸应该较大。中等分子量的聚乙烯亚胺(PEI)是很 好的补丁絮凝剂。补丁絮凝形成的絮凝体有刚性的开放结构,其强度介于桥连 和电荷中和所形成的絮凝体之间,适合压滤方面的应用。

纳米粉体在水介质中的分散是一个分散与絮凝平衡的过程,尽管物理方法

可以较好地实现纳米颗粒在水等液相介质中的分散,但一旦机械力的作用停止, 颗粒间由于范德华力度作用,又会相互聚集起来。而采用化学法,即在悬浮体 中加入分散剂,使其在颗粒表面吸附,可以改变颗粒表面的性质,从而改变颗 粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用,使颗粒间有较强的排斥力,这种抑 制浆料絮凝的作用更为持久。实际生产中常将物理分散与化学分散结合起来, 利用物理手段解团聚,加入分散剂实现浆料稳定化,可以达到较好的分散效果。

2.4 杂凝聚法制备CNTs/Al₂O₃复合粉体

2.4.1 稳定悬浊液的制备

氧化铝颗粒可以通过球磨的方法,可使其表面带上一定电荷,形成悬浊液^[61],其Zeta电位值见图2-1。当PH值小于5时,其Zeta电位均超过40mv,可形成 较为稳定的悬浊液。



图2-1 Al₂O3球磨处理后Zeta电位值

Fig. 2-1 The Zeta potential of ball-milled alumina

原始的碳纳米管由于长径比太高,极易缠绕在一起,要形成稳定的悬浊液 必须先进行表面的化学处理。

十二烷基硫酸钠(SDS)是一种常用的阴离子表面活性剂。图2-2为原始碳纳米 管含量为2wt%的氧化铝复合粉体的SEM图片,通过在碳纳米管悬浊液中添加 0.25wt%、0.5wt%、1wt%的SDS表面活性剂后,与氧化铝的悬浊液进行超声混合, 干燥后得粉体。

从图2-2中可以看出,虽然提高表面活性剂的用量,但碳纳米管仍然严重团 聚,碳纳米管长度过长,无法分散开来。因此要采用杂凝聚法来制备碳纳米管



均匀分散的复合粉体,首先必须进行碳纳米管的短切处理[62,63,64]。

图2-2 2wt%CNTs/Al₂O₃添加不同含量SDS复合粉体图片
(a) 0.25wt%SDS;
(b) 0.5wt%SDS;
(c) 1wt%SDS
Fig.2-2 2wt%CNTs/Al₂O₃ composite powders with different SDS content:
(a) 0.25wt%SDS;
(b) 0.5wt%SDS;
(c) 1wt%SDS.

2.4.2 碳纳米管的酸处理

配置H₂SO₄/HNO₃混酸(V_{H2SO4}:V_{HNO3}=3:1)溶液,将一定量碳纳米管置入到混 酸溶液中,超声处理2h后,碳纳米管在混酸中呈粘稠状黑色。将混酸溶液稀释 后,抽滤,清洗碳纳米管至PH=7,干燥,研磨备用。



图2-3 不同酸料比碳纳米管SEM图片 V_{acid}(ml)/M_{CNTs}(mg) = (a)4:1; (b)1:1; (c)1:4. Fig.2-3The CNTs after acid treatment with V_{acid}(ml)/M_{CNTs}(mg) = (a)4:1(b)1:1 (c)1:4.

图2-3为碳纳米管在不同酸料比的混酸溶液条件下的长度分布结果。由图可 知,当混酸用量较多时,混酸分子如H₂SO₄、HNO₃等与碳纳米管管壁的接触点 变多,经过强酸的剧烈作用,碳纳米管的长度迅速变短,大部分小于1µm。当酸 料比较小时(V_{acid}(ml)/M_{CNTs}(mg) = 1:4),经过酸处理的碳纳米管的长度在1-2µm, 比较适合于作为增强相。同时大量强酸长时间对碳纳米管进行腐蚀,必然会使 其管壁结构逐渐破坏^[65,66],比较而言较少量混酸的使用造成的破坏也会较小。

2.4.3 碳纳米管的分散

碳纳米管经过酸处理后,其长径比较小(相比原始碳纳米管),但在水中 仍无法形成均匀分散的悬浊液,经过超声处理一定时间后再静置,碳纳米管仍 然会絮凝下来,其表面电荷仍无法提供其悬浊状态稳定存在的相互排斥力,要 实现此目的须添加表面活性剂,本实验中采用常用的十二烷基硫酸钠(SDS)。



图2-4 不同SDS含量的CNTs悬浊液的UV-vis光谱 (a) 0wt%SDS; (b) 1.5wt%SDS; (c) 0wt% and 1.5wt%SDS Fig. 2-4 UV-vis spectrums of CNTs in aqueous solution (a) 0wt%SDS; (b) 1.5wt%SDS; (c) 0wt% and 1.5wt%SDS

利用紫外-可见光吸收光谱^[67]可以判断碳纳米管在悬浊液中的分散效果:在 碳纳米管的水系悬浊液中,分散的碳纳米管会在253nm附近进行光的吸收,其吸 收强度与分散良好的碳纳米管的浓度呈正比例关系。

未添加表面活性剂的碳纳米管的悬浊液中,随着超声时间的延长,该吸收 峰的强度逐渐提高,当超声120min时,峰的强度基本稳定。添加表面活性剂后, 碳纳米管在253nm处的吸收明显加强,其强度随超声时间的延长变化很小,说明 超声15min作用已达到最佳分散效果。实验表明,要得到碳纳米管稳定分散的悬 浊液,分散剂的使用是必须的。

2.4.4 Zeta 电位的测定

获得表面电荷的粉体在外加电场的作用下做定向移动称为电泳。每个颗粒 周围都存在双电层结构。颗粒周围的液体被分成两部分:反号离子紧紧束缚在 颗粒周围的内Stem层及松散结合的扩散层。当在电场的作用下,固液之间发生 电动现象时,移动的切动面所对应的电势称为ζ电位(Zeta potential)。

在利用杂凝聚法来制备均匀分散的复合粉体时,首先需制备两种均匀稳定

的悬浊液,其Zeta电位值越高,表明两种粉体表面电荷越多,当两种悬浊液均匀 混合在一起时,发生电荷的相互作用(相互吸引或相互排斥)就越强烈,分散 效果越佳。



图2-5 酸处理CNTs与球磨Al₂O₃的Zeta电位 Fig.2-5 Zeta potential of acid treated CNTs and ball-milled Al₂O₃

图2-5为经过酸处理的碳纳米管,添加1.5wt%的表面活性剂(SDS)后的Zeta 电位,以及球磨后氧化铝粉体的Zeta电位。由图可知,碳纳米管的Zeta电位随PH 值得变化较小,都在-40mv左右;同时,氧化铝粉末的Zeta电位随PH值变化较大, 当PH值<6时,Zeta的值在40mv以上。因此,可以选择在PH值在酸性条件下进 行杂凝聚工艺的实施。

2.4.5 酸处理碳纳米管的杂凝聚工艺



图2-6 1wt% CNTs/Al2O3粉体SEM图片 Fig. 2-6 SEM image of 1wt% CNTs/Al2O3 composite powders.

将一定量经过酸处理2h的碳纳米管分散于1.5wt%SDS溶液中,超声2h;将球 磨后氧化铝浆料也超声2h;将两种悬浊液混合在一起,超声0.5h。由杂凝聚法得 到干燥后的复合粉体,其SEM图片如下所示,碳纳米管可以较为均匀的分散在 氧化铝粉体中。

2.5 机械球磨法

球磨法是陶瓷粉体混料中最常用的方法之一。目前碳纳米管/陶瓷基复合材 料采用直接混合法比较成功的实现分散良好的复合粉体^[23, 26, 30],为此本实验采 用了超声分散、机械球磨混合相结合工艺来制备CNTs/Al₂O₃复合粉体,可使碳 纳米管在氧化铝基体中分散良好。其具体实施过程如下所述。

将CNTs分散于酒精中,超声波处理2h,加入氧化铝粉体,继续超声0.5h; 将所得的浆料球磨24h(球磨介质为玛瑙球,球料比为4:1);旋转蒸发去除酒精, 得干燥粉体,研磨备用。

图2-7显示了球磨不同时间(6h, 24h, 48h)时碳纳米管的分散效果。由图可知, 当球磨6h时,碳纳米管还呈现出一定程度的团聚,延长到24h,碳纳米管在基体 中分散较为良好;当继续球磨到48h时,碳纳米管开始出现明显的破坏^[68]。



图2-7 球磨法制备1wt%CNTs/Al₂O₃粉体的SEM图片 (a)6h;(b)24h;(c)48h Fig. 2-7 SEM image of 1wt%CNTs/Al₂O₃ powders after ball-milling for (a) 6h (b) 24h (c) 48h.

因此,由以上实验结果可知,当对复合粉体球磨24h,球料比4:1时,可以达 到最佳混料效果。

2.6 混料方案的确定

比较上面两种混料方案,从理论上讲,采用杂凝聚法是可以获得碳纳米管

均匀分散的粉体的。杂凝聚法利用颗粒表面的Zeta电位,使同种颗粒相互排斥, 异种颗粒相互吸引,因此有可能实现碳纳米管束的进一步细化。但在该过程中 需要将碳纳米管进行酸处理,以及添加表面活性剂,一方面对碳纳米管的完整 结构造成破坏,另一方面表面活性剂的引入可能影响整个陶瓷体的性能。

而对于球磨法制备的复合粉体,有报道表明碳纳米管在球磨过程中可能发 生破坏:另一方面,这种机械球磨的方法很难将碳纳米管分散成较小的束状。 但在本实验中,通过控制球磨工艺,可以保证碳纳米管在球磨过程中较少破坏, 而且碳纳米管最后形成20-50nm大小束状,基本满足分散要求,而且该法操作起 来较为简单,工艺可控性较高。

为了分析比较两种混料方法的优劣,称取两种复合粉体(1wt%CNTs/Al₂O₃) 各3g,初压成片状,然后冷等静压(CIP 200MPa),置于SPS模具中,在同样的条 件下进行放电等离子体烧结,分析比较样品的微观结构及性能。烧结条件为在 1300℃下保温2min,升温速度为200℃/min。球磨法得到的粉体制得的陶瓷的断 裂韧性为2.8MPa·m^{1/2},而利用杂凝聚法制得的陶瓷,其断裂韧性也只有 3.0MPa·m^{1/2}。

较低的力学性能可能与样品的致密度有很大关系(详见后续研究)。另一 方面,复合材料的性能与碳纳米管的状态也是联系在一起的。如图2-8(a)所示, 碳纳米管分布于氧化铝晶粒间,可看出大量碳纳米管处于晶界处:而图2-8(b)中, 从晶界处拔出的碳纳米管不多,可是在氧化铝晶粒上有很多杂质类的物质,应 为碳纳米管的碎片^[69],其长度极短,广泛分布于基体中,由于长度过短,起不 到增韧的作用,这与断裂韧性的结果比较也是较为吻合的。



图2-8 1wt%CNTs/Al₂O₃陶瓷断面SEM (a)球磨法(b)杂凝聚法 Fig.2-8 SEM image of the fracture surface of 1wt%CNTs/Al₂O₃ composites from powders prepared by (a) ball-milling; (b) Colloidal Processing

关于碎片的来源,对碳纳米管的处理过程进行了细致的研究,发现在碳纳 米管的酸处理过程中,由于碳纳米管中存在一定量的多壁碳纳米管,其缺陷较 多,耐强酸作用较弱,在酸处理的过程中,多壁碳纳米管首先被短切成很小的 100nm作用的小段,纠结在单壁碳纳米管的周围,无法清洗出来(如图2-9)。



图2-9 碳纳米管(a)及酸处理2h后(b-c)TEM图片 Fig. 2-9 TEM image of CNTs (a) and acid treated CNTs (b-c)

经过以上分析,在碳纳米管的酸处理过程中,容易形成大量细小碳物质, 对于由CVD法生产出来的碳纳米管,这种现象很常见,且这些细小碳物质极难 除去,对陶瓷材料的性能必然造成一定影响。本课题的研究重点在烧结部分, 球磨法制备的复合粉体可以满足实验需要,综合以上情况,本文中选用球磨法 来制备复合粉体。

2.7 本章小结

采用杂凝聚法和球磨法制备了碳纳米管均匀分散于氧化铝的复合粉体。在 杂凝聚法中需将碳纳米管酸处理,当酸料比为 1(mv):4(mg)时,混酸处理 2h,碳 纳米管长度为 1-2µm,适合作为增强相,但经过酸处理过程,碳纳米管原料中多 壁碳纳米管容易被短切成小段,其中一部分离散在粉体中,另一部分聚集成团, 吸附在单壁碳纳米管周围,可能会对陶瓷体的性能造成一定影响。采用球磨法, 球料比为 4:1,当球磨 24h 时碳纳米管较为均匀的分散在复合粉体中,延长球磨 时间,碳纳米管发生明显破坏。

第3章 CNTs/Al₂O₃的自蔓延燃烧/快速加压法制备

3.1 引言

在碳纳米管增强陶瓷材料的烧结工艺中,研究较多的是热压烧结和放电等 离子体烧结。热压烧结升温速率慢,高温持续时间较长,有报道表明对碳纳米 管的破坏较为严重,陶瓷断裂韧性基本无提高。要更好避免对碳纳米管的破坏, 降低烧结温度或缩短高温时间均是可行途径。

自蔓延燃烧/快速加压的方法是制备陶瓷材料的一种新方法,该过程升温速 度极快(约为1600℃/min),整个致密过程约为5min,高温持续时间较短^[70,71], 可以较大限度地避免碳纳米管被破坏。

3.2 陶瓷基复合材料的力学性能

3.2.1 硬度及其测量

硬度是衡量材料力学性能的一项重要指标,是结构陶瓷一种重要的力学性 能,与材料的强度、耐磨性、韧性等有着密切的关系。陶瓷材料的硬度是其内部 结构牢固性的表现,主要取决于其内部化学键的类型和强度。其中形成原子晶体 的共价键型硬度最高,然后依次是离子键、金属键。原子价态和原子间距决定了 化学键的强度,因而也是决定材料硬度大小的重要因素。

陶瓷及矿物材料常用的一种硬度表示方法就是莫氏硬度,它是由划痕来表示硬度由小到大的顺序,即后面的矿物可划破前面的矿物表面,但没有具体数值。要想得到陶瓷材料硬度的具体数值,常用的表示方法有维氏硬度、努普硬度和洛氏硬度,它们都是通过将压头压入陶瓷表面而测得硬度值。

(1) 维氏硬度法^[72]

维氏硬度法适用于较硬材料,对陶瓷材料尤为常用。该法采用对面角为136°的金刚石四棱锥体作压头,在1-100kg的载荷作用下,压入经过抛光的材料表面,保持一定时间后卸掉压力,材料表面便留下一个正方形的压痕(indentation)。测量压痕对角线的长度并计算压痕的表面积,求出单位面积上的载荷-应力,即为维氏硬度值Hy。

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2P\sin(\theta/2)}{d^2} = 1.8544\frac{P}{d^2}$$
(3-1)

式中,P为载荷(N);S为压痕面积(mm²); θ为金刚石压头对面角(136°);d为 压痕对角线长度的平均值(mm)。硬度的国际制单位为GPa或MPa。

对于本质上为脆性的无机材料来说,在制造维氏压痕时,经常在压痕的角 上沿对角线延长线方向产生裂纹,有时压痕的边缘容易破碎剥落,不易得到形 状规则的压痕,给对角线的测量带来不便。所以在制备试样时,对其上下表面 的平行的载荷,避免过大。

与常规的维氏硬度法相对应,还有一种主要用于测定显微组织中不同相或 不同晶粒等微区的维氏硬度法,即维氏显微硬度法。其原理与普通的维氏硬度 法一样,只是载荷较小,仅为1-200gf(0.01-2N),其d值只有几个微米,较适用于 测量脆性材料。

(2) 努氏硬度(努普硬度或克氏硬度)

努氏硬度法是一种显微硬度的实验方法,它所采用的金刚石压头四棱锥体 所得到的压痕为菱形。与维氏硬度计算的是压痕表面上承受的应力不同,努氏 硬度值对应的是压痕投影面积上的应力,其计算式为

$$HK = \frac{P}{A} = \frac{P}{Cd^2} = 14.229 \frac{P}{d^2}$$
(3-2)

式中,P为载荷(N);A为压痕投影面积(mm²);d为压痕对角线长度(mm);C 为压头常数(无量纲)。努氏硬度的单位与维氏硬度相同,为GPa或MPa。

务氏硬度法适用于测定较硬度材料,如金属表面的淬硬层或渗层、镀层等 薄层区域的硬度测定,但在陶瓷材料方面的应用不如维氏硬度法普遍。

(3) 洛氏硬度(劳克维尔硬度或劳氏硬度)

洛氏硬度法所采用的金刚石压头为圆锥体,圆锥角为120°,锥体尖端曲率半径为0.2mm。与前两种硬度测试方法中通过测定压痕对角线的长度来计算硬度不同,洛氏硬度是首先加上基准载荷,再加实验载荷,然后回到基准载荷,测出两次载荷下压头的压入深度差,再根据定义式求出硬度值。

除以上介绍的方法外,还有布氏硬度等。由以上介绍可知,各种硬度法之 间没有统一的物理意义,各种利用静载压入实验评判材料硬度的方法,由于压 头结构形式和计算方法等的差异,所得结果也各不相同,彼此之间没有固定的 换算关系。

要准确地评价材料的硬度,除了要选择合适的测试方法与载荷大小,并严

格按操作规程执行外,在试样制备等方面还需注意以下几点:

试样厚度和径向尺寸要足够大;试样上下表面平行度要好,以获得形状规则的压痕;试样表面平整光滑,最好为镜面,以便于压痕对角线的准确测量; 测定点要均匀分布于试样表面上,压痕与压痕、压痕与试样边缘足够远,避免 边缘应力的影响或防止试样压裂;测量点足够多(一般在6点以上),取算术平. 均值作为最终值。

3.2.2 断裂韧性 Krc 及其测量

绝大部分工程陶瓷材料断裂方式为脆性断裂,其断裂行为较好地符合线弹 性力学所要求的裂纹尖端平面应变条件。预测结构材料的力学性能所必需的一 个重要参数是断裂韧性。断裂韧性是描述材料瞬间断裂时的裂纹尖端临界应力 强度,即瞬间断裂裂纹扩展阻力,是 I 型裂纹系统所能承受的外加应力场强度 的极限值,在数值上等于 I 型裂纹所在平面上材料的连结单元间的连接力在裂 纹尖端处引起的应力场强度的负值,即材料的本征韧性^[73]。

陶瓷材料断裂韧性的评定方法主要有单边切口梁法、山形切口法、压痕法、 双扭法、双悬臂梁法和压痕强度法等^[74]。长期以来,这些方法中没有哪一种被 优先选用,因为它们中的每一个都有明显的缺点,这限制了它们的应用。直接 压痕法和单边切口梁法较其它测试方法具有试样尺寸小、试样加工及操作简单 迅速的优点,而对具有低的K_{IC}值的脆性材料尤其有用。下面简要介绍上述两种 方法。

(1) SENB法

SENB^[75,76](single edge notched beam)法试样为矩形断面。在中央一侧开有缺口,并由缺口预制出尖锐裂纹,用三点弯曲或四点弯曲法施加应力,K_I由下式计算:

$$K_{13b} = Y \frac{3PL}{2bW^2} \sqrt{a} \tag{3-3}$$

$$K_{I4b} = Y \frac{3P(L_1 - L_2)}{2bW^2} \sqrt{a}$$
(3-4)

四点弯曲时,L₁及L₂分别为外部及内部跨距;Y为一无量纲系数,与a/W及 加载速率有关,在0≤a/W≤0.6范围内,可用下列a/W的指数多项式表示

$$Y = A_0 + A_1 \frac{a}{W} + A_2 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + A_3 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + A_4 \left(\frac{a}{W}\right)^4$$
(3-5)

其中,A_i为与样品尺寸相关的系数。SENB法是陶瓷韧性测试采用的最普遍 方法,试样加工比较简单,同时也适用在高温或气氛中测试。但预制尖锐裂纹 很难控制,而且用这种试样来测定裂纹的稳态扩展也很难做到,这是该方法的 不足之处。目前多数研究者用SENB法测试K_{IC}时,试样尺寸一般为2mm×4mm ×36~40mm(W=4mm, b=2mm, L=20mm)。试样的缺口大多是用金刚石刀片切出 宽约0.2mm的缺口,尖端曲率半径在0.1~0.2mm之间。

(2) IM法(压痕法)

压痕法(IM法)^[77]是在测试维氏硬度的同时,由压痕及其四角产生的裂纹 长度、E及维氏硬度值H求得K_{IC}的方法。目前,压痕断裂已经被确立为决定陶瓷 断裂韧性的一种简单且重要的技术。压痕断裂机理的出现为分析陶瓷对受约束 的尖锐接触点的明显复杂的形变/断裂反应提供了一个基础。

在固体中,由Vickers压头引起的裂纹模式可以分为两种截然不同的裂纹系统:一种是中位裂纹系统,由两个半月形裂纹组成;另一种是Palmqvist裂纹系统,由四个半椭圆形裂纹组成。对大多数有低的断裂韧性值的陶瓷而言,通过Vickers压痕法只有中位裂纹系统可以得到明显的发展。对于不同形式的裂纹,计算K_{IC}的公式不同,即使对于同种类型的裂纹,也有数种不同的计算方程提案。这种方法的最大优点是用小试样即可测试,即在测Vickers硬度的同时获得K_{IC}值。缺点^[78]是测得的K_{IC}值随材料的性质不同会产生一定的误差,导致了这些方程的应用有一定的局限性,计算出的K_{IC}值有时会有很大差异,因此正确选用压痕方程^[79],找出适合特定材料的压痕方程就成为影响K_{IC}值准确度的关键。

3.2.3 陶瓷断裂韧性的影响因素

陶瓷材料的断裂韧性一般会受到材料显微结构、温度和加载条件等因素的 影响。首先是材料的显微结构因素^[80]。

提高材料的纯度和晶体完整性,改善晶界状况,优化晶粒尺寸和形状,提高致密度、降低气孔率等,都有利于改善陶瓷的断裂韧性^[81]。与金属有类似的规律,晶粒越细小,强度和韧性越高,即存在所谓的细晶强韧化现象。例如氧化铝陶瓷,晶粒越细小,晶界比例越大,虽然多晶氧化铝晶粒的断裂表面能(46J/m²)高于晶界表面能(18J/m²),但由于裂纹沿晶扩展路径更加迂回曲折,加之裂纹表面上晶粒的桥接咬合作用还要消耗部分多余能量,最终导致强度和断裂 韧性均得到改善。 晶粒形状对韧性的影响可归结为晶粒长径比(或长宽比)的影响。一般而 言,晶粒长径比增大,断裂韧性增加。材料中气孔率、气孔的形状和尺寸等对 断裂韧性有很大影响。通常情况下,气孔率越高,弹性模量和断裂表面能越低, 断裂韧性下降越明显。

脆性断裂往往是在拉应力作用下,裂纹自材料表面萌生扩展导致的。如果 在其表面造成一层残余压应力层,则在材料服役过程中,表面受到拉应力破坏 之前,首先需要克服表面上的残余压应力,从而起到强韧化效果。

3.3 SHS/QP系统烧结条件的控制

3.3.1 烧结体系的选择(烧结温度控制)



图3-1 燃烧反应/快速加压装置图 Fig. 3-1 Schematic representation of sintering process

燃烧反应/快速加压工艺利用自蔓延燃烧放出的热量来提供陶瓷烧结所需的 热量。一般而言,自蔓延燃烧体系的选择是基于待烧结陶瓷的一般烧结温度来 考虑的,所选体系的燃烧温度与样品的一般烧结温度相近即可。本实验所采用 的自蔓延反应固体燃烧体系为:

 $3Cr_2O_3 + 6Al + 4C \rightarrow 2Cr_3C_2 + 3Al_2O_3$

该体系的燃烧温度在1700℃左右,适合作为氧化铝陶瓷基复合材料的烧结 用体系。将3Cr₂O₃+6Al+4C按摩尔比3:6:4的比例称取一定量的原料,原料如表3-1 中所示。根据我们设备的模具体积,称量合适质量的混合SHS物料(如280g), 再以球料比4:1的比例混料2个小时,混料用球为玛瑙球,直径范围为0.5~10mm 之间。将混和好的原料压制成圆柱状试样,SHS反应合成过程在本实验室自己研 制的SHS研究装置(见图3-1)中进行,点火源是平面钨丝发热圈。点火源位于 试样上端对试样点火,钨铼热电偶的测温头放在试样上,测量整个过程的燃烧 温度并记录燃烧时间。

| Tab.3-1 The purity of raw materials | | | | |
|-------------------------------------|----------|--------|-------------|--|
| 原料 | 产地 | 粒度 | 纯度 | |
| C 粉 | 武汉鸿源碳素公司 | >180 目 | 99% | |
| Cr ₂ O ₃ | 上海国药集团 | | 98% | |
| Al 粉 | 鞍钢铝业公司 | 4μm | 98 % | |

表 3-1 原料粒度纯度表

在一般的烧结工艺(如热压烧结等)中,温度的调节是通过程序来控制的, 由于自蔓延燃烧反应的特殊性,其温度很难精确调整,但可以通过在自蔓延体 系(如Cr₂O₃+Al+C等)中添加不同含量的稀释剂(如Al₂O₃)进行温度的调节, 从而实现工艺的可控性。图3-2为不同稀释剂(Al₂O₃)添加量与燃烧温度曲线关系 图。从图3-2中可以看出,随着氧化铝添加量的提高,体系温度逐渐降低。在添 加量为0wt%时,体系最高燃烧温度为1760℃。当添加量在35wt%时,温度有了 明显的下降,在1500℃左右。当添加量达到40-45wt%时,温度降低为1400℃左 右;但继续添加稀释剂后,燃烧很难顺利进行下去。燃烧速率同时也随着质量 的增加而降低,缓慢螺旋状燃烧。





Fig.3-2 Temperature-time curve during the combustion process of Cr_2O_3 +Al+C system with different content of diluting agent

3.3.2 燃烧时间的控制

在常规的烧结方法中,烧结体的微观结构(如密度,晶粒尺寸等)可以通 过在一定的烧结温度下直接调节烧结时间来控制。而在我们采用的自蔓延烧结/ 快速加压(SHS/QP)工艺中,燃烧时间只能通过增加或减少自蔓延反应体系的用 量来调节。在增加或减少SHS粉料质量的过程中,由于原始粉料的组成以及颗粒 尺寸没有变化,因此最大的燃烧温度以及升温速率基本没有变化,仍然是相等 的。因此,我们可以通过不同质量的Cr₂O₃+Al+C粉来进行烧结时间的控制。



图3-3 待烧结陶瓷原坯中心温度随时间变化曲线 Fig.3-3 the temperature-time curve in the center of the ceramics prepared

在常规烧结中,一定温度下的时间调节是很容易设定和控制的,而在自蔓 延过程中,由于反应过程快速,且难以控制,使得在某个烧结温度下的时间不 容易控制,因此我们采取了近似的方法,我们把烧结过程中处于1550℃以上的 时间区间设定为烧结时间。即为从升温阶段开始,当温度升到1550℃开始计时, 然后温度继续升高到最大值后开始降温,直到温度降到1550℃结束为止,这段 时间就是我们假设的1550℃烧结温度下的保温时间。

| Table 3-2 Adjustment of sintering time of combustion reaction | | | |
|---|-----------|----------------|--|
| SHS 物料质量(Kg) | 高温时间(min) | 参考温度 | |
| 0.1 | 1.1 | 1823K~1823K之间 | |
| 0.2 | 1.5 | 1823K~1823K 之间 | |
| 0.25 | 2 | 1823K~1823K 之间 | |
| 0.28 | 2.5 | 1823K~1823K 之间 | |
| 0.6 | 4.1 | 1823K~1823K之间 | |

表3-2 烧结时间的调节

前面所介绍的温度测量部分,我们确定了280g自蔓延体系(Cr₂O₃+Al+C)的温 度曲线,但是由于氧化铝在烧结过程中热导的变化,因此在氧化铝内部的温度 将不同于自蔓延体系的温度,因此氧化铝内部的温度需要测量。如图3-3所示为 280g自蔓延燃烧物料条件下氧化铝中心部分的温度时间变化曲线。其中最高温 度为1660℃,升温速率为1600℃/min,在1550℃区间的烧结时间约为2.5min。到 达最高温度后开始降温,其中降温速率约180℃/min。不同量的自蔓延反应体系 下Al₂O₃内部的温度测量结果表明,最高的烧结温度是相同的,在1660±20℃的 范围内,同时升温速率保持在1600℃/min。

3.3.3 施加压力的控制

本实验采用 SHS 体系包裹陶瓷样品进行烧结,在烧结过程中施加在样品上的压力大小直接由机械压力来调节,在此过程中传递到样品的压力大小可能会不同于原始压力大小,该压力大小直接关系到致密化过程,因此有必要进行测量。砂子呈颗粒状,流动性难以与液体介质相比,因此模具中的应力分布不可能达到各向同性,其轴向应力高于径向压力。

本课题组研究人员^[71]采用应力应变传感器对未燃烧状态下 SHS 中部的压力 情况进行了测量,见图 3-4。



图 3-4 (a)压力测量分布示意图 (b)不同位置不同压力条件下的压力测量曲线 Fig. 3-4 (a) Schematic representation of experiment pressure-measurement process (b) Pressure curves of sands and alumina at different points under different pressure

实验结果表明,在机械压力为 40MPa 条件下,1,2 和 4 点的压力损失不大,基本都为 40MPa。3 点压力约为 35MPa。在机械压力为 80MPa,1,2 和 4 点压力在 80-77MPa 范围内。而 3 点的压力相比于 40MPa 机械压力条件损失变的大

了, 变为 65MPa。在机械压力为 120MPa, 1, 2 和 4 点压力在 120-110MPa 范围内。而 3 点相比 40 和 80MPa 时变化更大了, 变为 80MPa。无论 40 还是 80 和 120MPa 条件, 砂子中的压力为 1 点压力最大, 3 点最小。

这些结果证明了砂子在加压过程中的作用是作为压力传递介质作用,并且 是重新对压力进行分布并达到一个近似等静压的分布的结果。Shigu^[82]等测量结 果与我们测量的砂子中的结果有相似的结果。图 3-5 为参考文献结果,模压时砂 子中的压力分布。他们的结果为在 70mm 轴向压力范围内有 8%的压力损失。同 时也说明了砂子起到的作用为等静压传递压力作用。



图 3-5 模压过程中砂子中的压力分布(上模压力 30t)

Fig.3-5 Pressure distribution of alumina at different points under 30T pressure

对于燃烧体系中包裹样品处的压力可以做以下分析。首先相比于未燃烧的 SHS 原料块体, Cr₂O₃和 Al 和 C 之间的屈服应力在常温条件下是比较大的,因 此传递压力的能力是有限的,但其燃烧反应产物在高温条件下(1700℃)的屈服应 力很小,同时在燃烧后保持多孔的网状结构并具有延展状态。因此在一定压力 条件下,其燃烧产物更易于压缩同时传递压力的能力更高,可以认为在高温条 件下的压力必然高于未燃烧状况下的 80MPa,同时又低于 120MPa。基于这种考 虑,采取近似的方法来评估,取两个值的平均值 100MPa,为真正的通过砂子和 通过 SHS 燃烧物料后传递给氧化铝的值。其他近似结果: 120MPa—100MPa, 100MPa—90MPa, 80MPa—60MPa, 40MPa—40MPa, 20MPa—20MPa。

3.4 自蔓延燃烧/快速加压工艺可行性

要获得性能良好的碳纳米管增强陶瓷材料,除了要得到碳纳米管分散均匀 的粉体外,还需保证在烧结过程中碳纳米管的完好性,其结构要避免被破坏。



图3-6 自蔓延燃烧/快速加压工艺下CNTs的SEM图片

Fig. 3-6 SEM image of CNTs after heating and pressing treatment

致密度是陶瓷烧结中极为重要的因素。传统的烧结方法需要高温长时的条件以获得致密度高的陶瓷体。而在这个过程中碳纳米管极易受到破坏。

利用自蔓延燃烧/快速加压工艺,整个烧结过程在5min以内可以完成,而致 密化过程在3min左右可以实现,这种超快速烧结过程有利于避免碳纳米管在烧 结过程中的破坏。

图3-6中为碳纳米管经过自蔓延燃烧/快速加压出来后的形貌SEM图片,由图可知,在该工艺的高温高压条件处理下,碳纳米管的管状结构仍然保持完好,没有变为片层或者无定型形态^[83]。



图3-7碳纳米管TEM图片(a)原始CNTs(b)自蔓延燃烧/快速加压处理CNTs Fig.3-7 TEM image of CNTs (a) raw CNTs; (b)CNTs treated by combustion reaction /quick pressing method

图3.7(a)为原始碳纳米管的TEM图片,从图中看出碳纳米管以20nm左右束状 形态呈现,本实验中所使用碳纳米管含量为95wt%,其中单壁碳纳米管的含量为 90wt%。单壁碳纳米管由于管径很小,1-2nm,极易团聚呈束状。经过加热加压 处理后,碳纳米管的形态基本无变化,其管壁结构比较完整(图3.7(b))。



图 3-8 碳纳米管燃烧反应/快速加压处理前后 Raman 光谱图 Fig. 3-8 Raman spectrums of raw and treated CNTs

为了进一步确定碳纳米管的结构有无破坏,用Raman光谱^{[84][85][86]}进行表征 (图3-8)。碳物质在拉曼光谱中的主要特征峰为由碳原子无序结构引起的D峰 (位于1350cm⁻¹附近)和与石墨完美片层结构相联系的G峰(位于1580cm⁻¹附近)。 与原始碳纳米管相比,经过加压加热处理的碳纳米管在拉曼光谱中的D峰和G峰 的比值大小前后基本一致,说明经过处理后,碳纳米管的结构基本未发生变化。 在1570cm⁻¹附近的肩峰是单壁碳纳米管的特征峰,由于本实验中所用碳纳米管含 约5wt%左右的多壁碳纳米管,且该肩峰的形状影响因素很多,图谱中肩峰不强, 但在加热加压处理前后均出现,证明了单壁碳纳米管的存在。由图谱还可看出, G峰的位置相比原始碳纳米管有略微偏移,应该是由经过处理后碳纳米管间的相 互作用加强引起的。

此前期研究分析表明,采用自蔓延燃烧/快速加压工艺来制备碳纳米管增强 陶瓷是可行的。由于超快升温速度和极短高温持续时间,碳纳米管在该过程中 保持完好,为其在陶瓷基体中发挥增韧作用提供前提保障。
3.5 CNTs/Al₂O₃复合材料的SHS/QP烧结

3.5.1 原料和烧结

所使用复合粉体用球磨法制备,其组成成分如表3-3。将所得复合粉体压成 原坯,将原坯用自蔓延燃烧"化学炉"的反应物料(一定质量)包裹起来。选取 Cr₂O₃+Al+C自蔓延反应体系充当"化学炉",该实验装置见图3-1。具体实验过程 见下。

表3-3 CNTs/Al₂O₃复合材料的组成

| Table 3-3 Component of CNTs/Al ₂ O ₃ composites | | | | | | |
|---|------------------|-----------------------|----------------|----------------|--|--|
| Sample | C _{0.5} | C ₁ | C ₂ | C ₃ | | |
| CNTs (wt%) | 0.5 | 1 | 2 | 3 | | |
| Al_2O_3 (wt%) | 99.5 | 9 9 | 98 | 97 | | |

将所得复合粉体压制成Φ20mm×3mm圆片状,得CNTs/Al₂O₃陶瓷原坯;用固 体燃烧反应物料将待烧结陶瓷原坯包裹起来,然后压制成柱状坯料备用。将柱 状坯料置于装满石英砂的钢模中,以钨丝点燃固体燃烧反应物料,引发燃烧反 应,热量被迅速传递给待烧结陶瓷原坯,待烧结陶瓷原坯获得1600℃/min的升温 速度;待自蔓延反应体系达到最高燃烧温度时,对待烧结陶瓷原坯施加压力, 后保压一定时间;保压过程中固体燃烧反应物料持续高温30s-120s;自然冷却后 取出碳纳米管增强陶瓷样品。

3.5.2 相对密度的测试

烧结后的样品经抛光后,采用阿基米德(Archimedes)方法测样品的密度,并 由此计算相对密度试样密度的计算公式为:

$$\rho_{\mathbb{H}} = m_1 \rho_1 / (m_1 - m_2) \tag{3-6}$$

其中ρ_m为试样的体积密度(g/cm³); ρ₁为实验温度下试样浸渍的密度,一般采 用蒸馏水; m₁为干燥试样的质量(g), m₂为液体中饱和试样的表观质量(g)。测试 前要将试样反复清洗干燥、烘干。

材料的相对密度可以表示为:

$$\rho = \rho_{\Re} / \rho_{\Xi} \times 100\% \tag{3-7}$$

3.5.3 力学性能的测试

将烧结过后的样品经过3μm金刚石抛光液抛光后,利用维氏硬度计在样品表面不同位置产生5-6个压痕,其中压头施加压力为5kg,保压时间为15s,测量裂 纹及对角线长度,利用Antis equation 计算复合材料的断裂韧性(如下):

$$K_{IC} = 0.0154 \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \cdot P_V \cdot c^{-3/2}$$
 (3-8)

其中,E为材料的弹性模量(GPa),取E_{Al203}=390GPa,H为材料的维氏硬度 (GPa),PV为维氏压头施加的压力大小(N),c为表面裂纹半长(m)。

维氏硬度Hv可由下列公式计算:

$$H_{v} = 1854.4 \bullet \frac{P_{v}}{d^{2}} \bullet 10^{-6} \tag{3-9}$$

其中,Pv为维氏压头施加的压力大小(N),d为压痕对角线长度(m)。

3.5.4 材料显微结构分析

采用FEI-Sirion200场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)观 察样品的断面形貌,观察样品的致密度及碳纳米管的存在状态,研究维氏压痕 形成裂纹的扩展情况,在此基础上分析碳纳米管的增韧机理。

采用JEM-2010F透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察碳纳 米管与氧化铝基体间的界面结构。透射样品的制备方法如下:将样品切成小于 1mm的薄片,研磨到100μm,用凹坑机减薄到10μm,然后用氩离子减薄仪对样 品减薄、穿孔。操作电压为200kV。

3.6 自蔓延燃烧/快速加压工艺中SHS体系及温度确定

通过调节自蔓延燃烧体系稀释剂的用量,可以调整燃烧体系的燃烧温度, 为陶瓷烧结提供不同温度。对于以氧化铝作为基体材料的复合材料的烧结,要 获得致密样品,一般其热压烧结温度在1600℃以上。当未添加稀释剂时,自蔓 延燃烧反应体系所能提供样品的温度为1660℃,适合进行氧化铝基复合材料的 烧结。在该温度下,碳纳米管也未发生结构的变化,故本文中选用未添加稀释 剂的Cr₂O₃+Al+C体系来烧结碳纳米管增强氧化铝陶瓷材料。

3.7 自蔓延燃烧/快速加压工艺保温时间研究

3.7.1 自蔓延体系保温时间对样品致密度的影响

通过调整燃烧体系的用量,可改变陶瓷烧结所需的保温时间。本实验中选 用燃烧体系100g、150g、200g、280g、400g来包裹陶瓷原坯进行烧结实验。图 3-9为陶瓷致密度随燃烧体系用量变化曲线。

由图3-9可知,当燃烧体系用量为100g时,样品的致密度仅有87%左右,当 用量提高到200g以上时样品均可获得较高的致密度。当用量为280g时,样品获 得最高致密度,为98.07%。



图 3-9 1wt%CNTs/Al₂O₃样品致密度随燃烧体系用量变化曲线 Fig.3-9 Density of the 1wt%CNTs/Al₂O₃ versus the mass of combustion system

3.7.2 自蔓延体系保温时间对样品力学性能的影响



前面提到,通过改变自蔓延燃烧体系的质量,可以调节陶瓷烧结的保温时间。利用Vickers压痕法,我们测得了0.2wt%CNTs/Al₂O₃、1wt%CNTs/Al₂O₃在不同保温时间下样品的断裂韧性与硬度值。

图3-10为CNTs/Al₂O₃陶瓷样品断裂韧性及维氏硬度随燃烧体系质量变化的 相关情况。图(a)中所示陶瓷材料含碳纳米管0.2wt%,当燃烧体系质量较少时, 如150g,200g时,烧结所得样品的断裂韧性均较低,且低于一般纯氧化铝陶瓷 的断裂韧性(3.2MPa·m^{1/2}),碳纳米管没有起到增韧的作用,当燃烧体系质量增大 到280g时,样品的断裂韧性发生较大的提高(3.6MPa·m^{1/2}),此时样品的致密度较 高,碳纳米管可以有效的起到增韧的作用。同样的结果在1wt%CNTs/Al₂O₃中也 出现了。当燃烧反应体系用量达到280g时,样品的断裂韧性及硬度值均达到最 大值,其断裂韧性达到4.9MPa·m^{1/2},达到明显的增韧效果,相比纯相,提高约 50%。当继续增大燃烧反应体系用量时,样品的断裂韧性及硬度值开始发生下降。 这与样品的微观结构变化也是密切相关的。

3.7.3 自蔓延体系保温时间对样品显微结构的影响

图3-11所示为不同燃烧反应物料下1wt%CNTs/Al₂O₃样品的断面图片。当所 用反应物料为200g时,样品的晶粒大小平均为0.5-0.7μm,在基体断裂的过程中, 碳纳米管从晶界处拔出,落回到断面颗粒表面,其长度较长,在拔出的过程中 碳纳米管未承受有效的应力,没有起到很好的增韧作用。主要原因在于采用的 自蔓延燃烧体系质量较少,所提供的保温时间较短,在此情况下,陶瓷样品致 密度较低,见图3-9,而且低密度样品中孔隙较多,碳纳米管与氧化铝晶粒间结 合也较弱,在陶瓷发生断裂的情况下无法承受应力。

当反应物料为280g时,样品致密度较高,碳纳米管大部分从晶界处拔出, 与前面不同,其拔出长度较短,100-200nm之间,碳纳米管在拔出的过程中受到 了很大的作用力,起到了很好的增韧作用,其断裂韧性相比纯氧化铝提高约50%。

继续增加反应物料用量到400g,氧化铝晶粒快速长大,其大小约为3-4μm, 此时样品的致密度反而有所减小,其力学性能均出现下降趋势。从图中可以看 出,当高温时间较长时,相比用280g燃烧体系制备得到样品,其致密度略有下 降,应该源于在高温长时保温条件下,晶粒的异常长大导致的,其直接影响是 导致陶瓷微观结构不均匀,致密度下降,性能变差。

36



图3-11 不同燃烧体系用量下CNTs/Al₂O₃样品断面SEM (a)200g,(b)280g,(c)400g Fig.3-11 SEM image of the fracture surface of CNTs/Al₂O₃ samples with different mass of combustion system (a) 200g, (b) 280g, (c) 400g

3.8 自蔓延燃烧/快速烧结机械压力的影响

3.8.1 自蔓延燃烧/快速加压工艺压力大小对致密度影响

如前面图 3-3 所示为整个实验过程燃烧包裹体系中样品内部温度随时间变 化曲线,所采用的自蔓延燃烧体系质量为 280g。当温度达到最大值时开始加压, 压力值范围为 20MPa 到 100MPa,其中加压时间为 3min。该过程的从开始到最 高温升温时间约为 1min,自蔓延高温反应达到的最高温度接近 1660℃,而在烧 结温度 1550℃的高温条件下的保温时间约为 2.5min。即该实验的烧结条件为: 高温 1550℃时间为 2.5min,保压时间为 3min。





图 3-12 为烧结过程中在不同的机械压力下所得到的致密度曲线。该机械压力值为压力传感器测量结果的校正值。从图中可以看出,在施加的压力为 0MPa时,烧结体的密度约为 85%。随着压力的增加,密度值有个明显增加过程,机

械压力从 20MPa 增大到 100MPa 时,样品相对致密度由 91%增加到 98.07%。明显可以看出压力在烧结过程中起到了排除气孔作用,对于致密化过程提供了附加驱动力的作用。

3.8.2 自蔓延燃烧/快速加压工艺压力大小对力学性能的影响

陶瓷材料的力学性能与样品的致密度密切相关, 致密度较低的样品, 其硬 度值及断裂韧性值也会偏低。自蔓延燃烧/快速加压工艺中压力的大小对材料的 致密度的影响极大(如图3-12),对其力学性能必然造成较大的影响。在低的致 密度下,碳纳米管与氧化铝晶粒间结合较弱,受到微小应力作用后,碳纳米管 就从基体中拔出,基体无法把外界载荷传递给纤维,纤维不能成为承受载荷的 主体,因此强韧化效果差,甚至可能因结合疏松,纤维的存在类似空洞,反而 会降低强度和断裂韧性。表3-14显示了不同压力下样品的力学性能。

| Table 3-4 Mecl | hanical prope | rties of samp | es sintered und | der different pressure |
|-------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|---|
| 样品 | 机械压力 (MPa) | 相对密度 (%) | 维氏硬度 HV(GPa) | 断裂韧性 K _{IC} (MPa·m ^{1/2}) |
| CNTs-Al ₂ O ₃ | 20 | 91.2 | | |
| CNTs-Al ₂ O ₃ | 40 | 93.2 | 10.4 ± 0.2 | |
| CNTs-Al ₂ O ₃ | 60 | 96.4 | 12.6 ± 0.3 | 3.4 ± 0.3 |
| CNTs-Al ₂ O ₃ | 80 | 97.5 | 13.8 ± 0.2 | 4.2 ± 0.2 |
| CNTs-Al ₂ O ₃ | 100 | 98.1 | 14.4 ± 0.3 | 4.9 ± 0.3 |

表3-4 不同机械压力下样品力学性能

表3-4反映了不同施加压力情况下的样品力学性能的变化。当施加压力为 20MPa和40MPa时,样品的致密度较低,导致维氏压痕的形状很不规则,很难准 确量出裂纹长度,进而计算断裂韧性及硬度值。当施加压力为40MPa时,样品维 氏压痕的两条对角线长度基本可以量出,但硬度值很低,为10.4GPa,当压力提 高到60MPa时,样品比较致密,但其断裂韧性接近于纯相氧化铝陶瓷;继续提高 机械压力到80-100MPa,样品的致密度进一步提高,其断裂韧性得到显著提高, 碳纳米管起到良好的增韧作用。这与样品不同机械压力下的微观结构是相关的。

3.8.3 自蔓延燃烧/快速加压工艺压力大小对显微结构的影响

当未施加机械压力时,虽然烧结已经发生,但氧化铝晶粒的形状多为球形,

晶粒间孔隙较多,碳纳米管呈网状分布于晶粒之间(图 3-13);当施加机械压力 (100MPa)后,致密度明显提高,碳纳米管多数从晶界处拔出,且长度较短,体 现出良好的增韧效果^[87]。



图 3.13 不同压力下样品 SEM 图片(a)OMPa, (b)80MPa, (c)100MPa Fig.3-13 SEM image of the fracture surface for the samples sintered at (a) 0MPa, (b)80MPa, (c)100MPa

从图中还可以明显的看到,当机械压力为80MPa时,与100MPa时相比,虽 然致密度相差不大(见图3-12致密度曲线),但碳纳米管从基体中的拔出长度都 较长,断裂时落回到断裂面上;与之相比,在较高的机械压力下,碳纳米管的 拔出长度较短,起到很好的增韧作用。这种情况可以解释为在高温下施加高的 机械压力,氧化铝发生较大的塑性流动^[88.89],碳纳米管与氧化铝间有可能形成好 的界面结合,使其增韧效果得到很好的体现。

3.9 碳纳米管掺加量对陶瓷烧结的影响

3.9.1 碳纳米管掺加量对复合材料致密度的影响

碳纳米管具有优异的力学、电学、热学等方面的性能,理论上讲,在基体 内如果含量较低,碳纳米管很难形成网络结构,在基体内的电荷传递,热传导 等方面必然无法体现碳纳米管的特点,在力学增韧方面也无法达到理想的效果。 因此,我们需要制备具有较大含量碳纳米管^[90]的陶瓷基复合材料。

由于碳纳米管管壁较为光滑,它与氧化铝晶粒间的界面结合较差,在陶瓷的烧结过程中一定程度上会阻碍烧结的进行,随着碳纳米管含量的提高,这种效应会加剧。图3-14为不同CNTs掺量下样品的致密度曲线。烧结所使用燃烧体系为Cr₂O₃+C+Al系统,其用量为280g。



图 3-14 SHS/QP 样品致密度随 CNTs 含量变化曲线 Fig.3-14 Relative density of SHS/OP samples versus the CNTs contents

由图3-14可知,随着碳纳米管含量从0.5wt%提高到3wt%,样品的致密度逐 渐下降,特别是当含量超过2wt%时,致密度显著下降,说明碳纳米管的存在确 实阻碍了陶瓷的致密化进程。首先,碳纳米管的存在一定程度上影响了氧化铝 晶粒的传质过程,有研究表明,当碳纳米管含量较大时,可以显著抑制氧化铝 晶粒的生长^[91];其次,当含量较大时,碳纳米管的分散问题比较严重,碳纳米 管很难得分散开来,以一种疏松的状态团聚在一起,存在于晶粒间。这些均可 导致复合材料致密度的下降。



图 3-15 2wt%CNTs/Al2O3 的 TEM 图片 Fig.3-15 TEM image of 2wt%CNTs/Al2O3 samples

图3-15中所示为碳纳米管含量为2wt%的TEM图片,碳纳米管分布于氧化铝 晶粒周围,形成几百纳米大小的疏松团聚体,纳米管之间存在明显空隙,这种 状态将显著影响陶瓷体的致密度。

3.9.2 碳纳米管掺量对复合材料力学性能的影响

由于碳纳米管的优异的力学性能,当其在基体中的含量较低时也可起到很

好的增韧作用。若提高碳纳米管的含量,理论上讲其性能可能得到更加有效的 提高。但在该过程中,由于碳纳米管长径比极高,在混料过程中极易发生团聚, 影响其力学性能的发挥。



图3-16 CNTs/Al₂O₃样品力学性能随CNTs含量变化曲线

Fig.3-16 Mechanical properties of CNTs/Al₂O₃ samples versus the CNTs content

图3-16显示了不同碳纳米管掺加量下样品的力学性能曲线。随着碳纳米管含量的增加,其断裂韧性逐渐增大,当掺加量达到2wt%时,陶瓷体的断裂韧性可以达到5.7MPa·m^{1/2},但其硬度值迅速下降到11.8GPa左右,其主要是由碳纳米管在较高含量时的团聚造成的(见图3-15),当碳纳米管含量为1wt%时,复合材料的断裂韧性值为4.9MPa·m^{1/2},相比纯氧化铝陶瓷提高约50%,同时维氏硬度为14.4GPa,综合比较为力学性能较优样品,但相比纯相,其硬度值还是偏低,主要是由碳纳米管与氧化铝间的界面结合相比氧化铝晶粒之间的结合较弱引起的。

3.10 自蔓延燃烧/快速加压样品碳纳米管的增韧机理

3.10.1纤维增强陶瓷基体材料的增韧机理

纤维强韧化是目前陶瓷强韧化方法中效果最为显著的一种方法,不仅能提高材料的韧性,而且大多数情况下还能同时提高材料的强度,这是除细晶强化 外其他强化方法所不及的。它利用高强度、高模量的陶瓷纤维与陶瓷基体构成 陶瓷基复合材料,靠纤维桥联、裂纹偏转和纤维拔出等机制,来达到提高陶瓷 韧性和强度的一种方法,这样的复合材料称为纤维增强陶瓷基复合材料(CMC)。

对典型的CMC材料断裂行为的研究表明,材料的断裂过程一般为:基体中

出现裂纹、纤维与基体发生界面解离(亦称作"脱黏")、纤维断裂和拔出。 纤维增韧的机制有纤维桥联、裂纹偏转(或分岔)和纤维拔出等三种方式。纤 维强韧化的效果不仅仅取决于纤维和基体本身的性质,而且还和它们之间性能 的对比关系以及界面的结合状态密切相关。因此,要想获得良好的强韧化效果, 还必须要考虑纤维与基体之间的物理相容性和化学相容性。选材时应尽量选择 相容性好的纤维与陶瓷基体的组合,若条件无法满足时,可通过对基体性能进 行调整或对纤维表面进行适当的涂层处理等办法来改善相容性。

(1) 桥联增韧

桥联增韧是指当基体出现裂纹后,纤维像"桥梁"一样,牵拉两裂纹面, 抵抗外力,阻止裂纹进一步扩散,从而提高材料的韧性和强度。此外桥联还是 高温增韧补强的重要机制之一。

(2) 裂纹偏转增韧

当裂纹尖端遇到弹性模量比基体大的纤维时,裂纹偏离原来的前进方向(或 分岔),沿纤维与基体的结合面(引起纤维与基体界面发生解离)或在基体内 扩展,这种改变了扩展方向的非平面裂纹具有比平面裂纹更大的表面积和表面 能,因而可以吸收更多的断裂功,从而起到增韧的作用。裂纹偏转增韧机制也 是高温增韧的一种有效方法。

(3)拔出效应^[92]

拔出效应是指纤维在外力作用下从基体中拔出时,靠界面摩擦吸收断裂功 而增韧。拔出效应不随温度的升高而变化,因此这也是一种有效的高温增韧机 制。如果纤维与基体间的结合太弱,稍受力纤维就从基体中拔出,基体无法把 外界载荷传递给纤维,纤维不能成为承受载荷的主体,因而强韧化效果差,甚 至可能因结合稀松,纤维的存在类似于孔洞,反而会降低强度和韧性;反之如 果纤维与基体的界面结合强度过高,则不能发生纤维与基体的界面解离(裂纹 偏转的一部分)和纤维的拔出,材料将以灾难性的脆性方式断裂而不是以韧性 方式断裂,虽然可以提高强度但不能提高韧性。因此,影响增韧效果最关键的 问题之一是界面强度,此界面强度应适中,不能高于纤维的断裂强度。界面脱 黏是保证纤维拔出的条件,为使界面脱黏须满足以下关系: $E_i/E_f \leq 1/4$;式中, E_i 一界面断裂能; E_f 一纤维断裂能。

纤维与基体的界面结合有两种,一种是物理结合,一种是化学结合。当界 面为物理结合时,界面两相仅为机械咬合,界面结合强度较低,这时只须考虑

42

弹性模量和线膨胀系数的匹配性即可,而无须考虑化学相容性。一般而言,纤 维材料的弹性模量和线膨胀系数都不基体高时,纤维可以起到好的增韧作用。 而当界面为化学结合时,界面有新相生成,且两相间为化学键相接,界面结合 强度较高,不易发生界面解离和纤维拔出,有利于增强、增韧。但若界面结合 过强(超过纤维强度),不能发生界面解离和纤维拔出,只能导致纤维断裂。 过多的纤维断裂,必将导致材料以脆性方式断裂,虽然可提高强度,但却不能 提高韧性。

3.10.2燃烧反应/快速加压工艺下碳纳米管的增韧机理



图3-17 lwt%CNTs/Al₂O₃陶瓷断面扫描照片 (a)CNTs在基体中的分布; (b)CNTs从晶粒中的拔出; (c)CNTs在晶界处的分布 Fig.3-17 SEM image of fracture surface in lwt%CNTs/Al₂O₃ (a) distribution of CNTs in matrix; (b) pulled-out of CNTs from grains (c) CNTs in the grain boundary

采用燃烧反应/快速加压法制备CNTs/Al₂O₃陶瓷,当掺加1wt%碳纳米管后, 氧化铝陶瓷的断裂韧性从3.2MPa·m^{1/2}提高到了4.9MPa·m^{1/2},约提高50%,说明碳 管起到了明显的增韧作用。下面取该工艺条件下的样品,进行微观结构分析, 进一步研究碳纳米管的增韧机理^[93,94,95,96]。

图3-17为烧结陶瓷(1wt%CNTs)的断面形貌,可以看出大量碳纳米管从基体中拔出,碳纳米管在晶粒中(图3-19(a),(b))和晶界处(图3-19(c))均有分布。

从图3-17(b)中可以清楚的看到,碳纳米管从氧化铝晶粒中拔出,在箭头所 示处有一孔洞,应为碳纳米管拔出后留下的,碳纳米管拔出长度较短,约为100nm 左右,说明碳纳米管在晶粒内与氧化铝之间的结合力较强,两相之间良好的界 面结合(如图3-18中界面HRTEM图片)。此时碳纳米管的拔出可以有效消耗裂 纹扩展的能量,有利于增韧;图3-17(c)所示碳纳米管处于晶界处,多呈弯曲形态, 应是从晶界拔出的,其与氧化铝基体之间的结合不如晶内的碳纳米管,但也应 有一定强度,其拔出也有利于陶瓷的增韧^[97]。



图3-18 CNTs/Al₂O₃陶瓷CNTs与Al₂O₃晶粒间界面结合 Fig.3-18 HRTEM image of Interfacial structure in CNTs/Al₂O₃ ceramics (a-b)

为了进一步研究该材料的增韧机理,对压痕法产生的裂纹(图3-19)进行研究。从图3-19(b)中可以清楚得看到碳纳米管在裂纹两边形成的桥联结构,这种结构可以较好的抑制裂纹的扩展;同时从图3-19(c)中可观察到碳纳米管在裂纹扩展过程中的断裂,在断裂过程中碳纳米管承受了拉应力的作用,起到了增韧的作用。



图3-19 压痕产生裂纹的SEM图片

(a)裂纹扩展情况, (b)桥联结构, (c)CNTs的断裂, (d)CNTs颈部结构形成 Fig.3-19 SEM images of crack on the surface of composite by indentation (a) CNTs in the crack, (b) the crack-bridging structure, (c) the fracture of CNTs (d) the neck structure of CNTs 图3-19(d)所示为一种特殊的颈状结构,这种结构在整个样品中较为常见(如 图3-19(b)),说明该工艺下两相间良好的界面结合,该结构在等离子体喷涂工 艺中有相似的报道,在该工艺中高温条件事氧化铝对碳纳米管有良好的浸润作 用。但该法只适合作为表面涂层,无法用于制备陶瓷样品。

3.11本章小结

本章系统研究了燃烧反应/快速加压法制备碳纳米管增强氧化铝陶瓷材料的 过程中,工艺参数(如保温时间、压力等)对样品显微结构、性能的影响。当 掺加碳纳米管用量1wt%时,采用280g自蔓延燃烧体系,机械压力100MPa的条件 下可以得到断裂韧性明显提高的致密复合材料,相比相同条件下纯相氧化铝提 高近50%。研究表明该工艺条件由于升温速度极快,高温时间短,碳纳米管在该 过程中可以避免破坏,同时瞬时高温下施加高压有利于良好界面结合的形成。 碳纳米管的主要增韧机制有桥联作用,拔出效应等。

第4章 CNTs/Al₂O₃样品的SPS烧结

4.1 SPS烧结工艺简介

为了与SHS/QP烧结CNTs/Al₂O₃技术过程进行比较,本文也开展了SPS(Spark Plasma Sintering)技术制备CNTs/Al₂O₃的研究。SPS工艺是一种远离平衡状态的制备方法。SPS生产效率高,制备的材料结构致密、精细,并且可以实现材料的相组成与结构的调控。广泛应用于金属、陶瓷、金属间化合物、磁性材料、复合材料、梯度功能材料以及纳米材料等各种新材料的制备。

SPS烧结中,脉冲电流直接通过模具或样品进行加热,可以获得很高的升温 速率(100-600℃/min),脉冲电流断电后又可迅速降温冷却,速度可达300℃/min 以上。整个烧结过程一般可在10min左右完成。

烧结过程中, 通入的脉冲电流在瞬间产生放电等离子体使烧结体内部各颗 粒均匀产生焦耳热并使颗粒表面活化,利用粉末自身发热而进行烧结。除加热 和加压两个促进烧结的因素外,颗粒间的有效放电产生的局部高温可使颗粒表 面局部融化,表面物质剥落,产生的高温等离子体又可清除颗粒表面的杂质和 吸附气体,从而促进烧结致密化。因此,放电等离子烧结不仅热效率极高,而 且利用放电点的弥散分布实现均匀加热,因而容易制备出均质、致密、高质量 的烧结体。

SPS(Spark Plasma Sintering)工艺由于具有升温速度快(100-600℃/min),烧结 温度低,高温持续时间短等特点,对碳管破坏较小,可以起到避免碳纳米管遭 受破坏的作用。近年来关于SPS方法用于该系列陶瓷烧结的研究很多,该法在避 免碳纳米管遭受破坏方面确实相比热压等烧结工艺要优异很多。但据最新研究 表明,当SPS烧结温度超过1150℃时,碳纳米管也开始发生结构的破坏。尽管如 此,该方法确实是烧结碳纳米管增强陶瓷的一种有效的方法。

46

4.2 CNTs/Al₂O₃样品的SPS烧结及测试

4.2.1 SPS 工艺下 CNTs/Al₂O₃样品

将球磨法所得复合粉体(1wt%CNTs/Al₂O₃)压成Φ20mm×3mm原坯,经冷等静 压成型后,置于Φ20模具中进行放电等离子烧结(SPS),烧结温度范围为1150℃ —1600℃,升温速度为200℃/min-500℃/min,保温时间为0、2、5min,所施加 压力为30MPa。

4.2.2 样品性能测试

SPS烧结所得样品,对其相对密度、力学性能以及材料显微结构进行分析, 方法参照第3章所述。

4.3 烧结温度对样品显微结构及性能的影响

4.3.1 烧结温度对样品力学性能的影响



图4-1 0.2wt%CNTs/Al₂O₃力学性能随温度变化曲线

Fig.4-1 Mechanical properties of 0.2wt%CNTs/Al₂O₃ versus sintering temperature

图4-1为碳纳米管含量为0.2wt%的氧化铝陶瓷的断裂韧性及维氏硬度曲线。 当保温时间为2min时,随着烧结温度的升高,样品的断裂韧性呈现增大的趋势, 当温度达到1350℃时,K_{IC}达到最大值,为3.33MPa·m^{1/2},继续升高温度,断裂韧 性开始下降,当烧结温度提高到1500℃时,样品的断裂韧性有一个小幅度的提 高。关于材料的维氏硬度也有一个相类似的变化。随着烧结温度的提高,样品 的致密度逐渐升高,导致其硬度的升高,当继续增加烧结温度时,虽然材料的 致密度变化不大,但由于碳纳米管在高温下SPS烧结所呈现的特殊结构,最后导 致其硬度值的下降。这些可以从下面的显微结构来进行分析。

4.3.2 烧结温度对样品微观结构的影响

图4-2(a)为SPS烧结温度为1250℃的样品,从图中可以看出致密度不高,碳 纳米管处在晶界的位置,可以看到与基体间有明显的空隙,其基本上起不到增 韧的作用;当温度上升为1350℃时,致密度提高,碳纳米管与晶界间无明显的 孔洞,有一定的界面结合;随着温度进一步升高,当达到1450℃时,碳纳米管 与氧化铝之间的结合增强,可以看到碳纳米管从氧化铝晶面拔出后留下的痕迹 ^[98],如图4-2(c)箭头所示,但同时碳纳米管聚集的状态增多,氧化铝晶粒显著增 大,导致断裂韧性的下降。



图 4-2 0.2wt%CNTs/Al₂O₃样品的断面 SEM 图片 (a) 1250℃, (b) 1350℃,(c)1450℃,(d)1500℃ Fig.4-2 Scanning Electron Microscope of fracture surface of CNTs/Al₂O₃ ceramics (a)1250℃, (b)1350℃,(c)1450℃,(d)1500℃

当温度继续升高时,氧化铝晶粒大小已经增大到4μm左右,同时随晶粒的增 长,碳纳米管明显聚集在晶界位置,呈絮状形态。从图4-2(d)还可看出,氧化铝 的断裂模式已经由沿晶断裂转变为穿晶断裂模式,在氧化铝断裂面上可以看到 少量碳纳米管束处于晶粒中靠近边界的位置,这是因为随着烧结传质过程的进 行,氧化铝临近的颗粒之间发生部分的结合,一定量碳纳米管束处在结合的位 置,但由于与晶粒间的结合较弱,当一个大的应力作用在复相陶瓷上时,陶瓷 即从结合较弱的位置发生断裂,故形成了穿晶断裂的形貌。同时陶瓷的断裂韧 性有一个小的波动,可能是由于穿晶断裂引起的,但此时其绝对值相对还是不 高。同时由于碳纳米管大量聚集在晶界处,呈絮状,断面上很少观察到有拔出 的碳纳米管的存在,这些结构特征使碳纳米管的增韧效果无法体现,同时陶瓷 的硬度值也显著下降。

图4-3为1350℃和1500℃下样品的透射图片。由图中可以看出,当烧结温度 比较低时,碳纳米管分布于氧化铝晶界上,形成网络结构;当烧结温度比较高 时,氧化铝晶粒迅速长大,在这过程中伴随着大晶粒的不断长大,小晶粒的消 失。碳纳米管在晶界的运动过程中,聚集在一起,分布于多个晶粒形成的空隙 中,影响陶瓷的致密化过程,使硬度下降,碳纳米管也无法起到增韧的作用。



图4-3 1350℃和1500℃下样品中CNTs形貌的TEM图片 Fig.4-3 TEM image of CNTs morphology in the sample (a)1350℃;(b) 1500℃

4.3.3 不同温度下 CNTs/Al2O3 样品压痕裂纹扩展研究

图4-4为不同烧结温度下样品的裂纹扩展微观形貌。图(a)中可以明显观察到 碳纳米管从氧化铝晶粒中的拔出,其长度较长,可以起到一定的增韧的作用; 图(b)中很难观察到有大量碳纳米管的拔出或桥联结构,在裂纹旁边可以看到絮 状的碳纳米管束,该结构与相应样品的断面扫描及透射照片是一致的,说明了 在高温下,利用SPS烧结时,碳纳米管容易聚集在一起,起不到增韧的作用。



图 4-4 0.2wt%CNTs/Al₂O₃样品表面裂纹 SEM 图片(a)1300℃,(b)1600℃ Fig.4-4 SEM images of crack on the surface of 0.2wt%CNTs/Al₂O₃ by indentation (a) 1300℃, (b)1600℃

4.4 保温时间对样品力学性能及显微结构的影响

4.4.1 保温时间对样品力学性能影响

如图4-5所示为改变SPS烧结时间后,样品的力学性能随温度变化曲线。由 图可知,缩短保温时间到0min,由图可以看出其断裂韧性相比2min、5min得到 有效提高,当烧结温度为1300℃时,保温0min,压力30MPa,样品的K_{IC}值从 3.2MPa·m^{1/2}提高到3.8MPa·m^{1/2}。



图 4-5 0.2wt%CNTs/Al₂O₃力学性能随温度制度变化曲线

Fig.4-5 Fracture toughness of 0.2wt%CNTs/Al₂O₃ versus sintering temperature

由图 4-5 可以看出, SPS 烧结时保温时间对样品的力学性能具有很大的影响。 当缩短保温时间时,从 5min 到 2min,再到 0min,其力学性能在一定程度上均 有较大提高。

4.4.2 保温时间对样品显微结构的影响

缩短保温时间到0min,由图4-5可以看出其断裂韧性相比2min、5min得到有 效提高,当烧结温度为1300℃时,保温0min,压力30MPa,样品的K_{IC}值提高到 3.8MPa·m^{1/2}。如图4-6所示,为在1350℃和1450℃条件下不同保温时间的显微图 片。相比保温2min的样品,保温0min时,1350℃下的样品的晶粒大小变化不大, 碳纳米管从晶界处拔出,管壁较直,起到了很好的增韧作用。对于1450℃下烧 结的样品,保温0min时,在晶粒大小相比保温2min时样品明显减小的同时,致 密度变化不大。一般而言,陶瓷晶粒比较小时,其力学性能相比晶粒较大时要 优异。而这一点在较低烧结温度下(如1300℃)体现不大。但性能的较大差异 依然存在,只能缘于烧结温度对碳纳米管本身结构的影响。



图 4-6 0.2wt%CNTs/Al₂O₃样品断面 SEM 图片 (a)1350°C/2min,(b)1350°C/0min,(c) 1450°C/2min(d) 1450°C/2min Fig.4-6 SEM image of the fracture surface in 0.2wt%CNTs/Al₂O₃ (a)1350°C/2min,(b)1350°C/0min,(c) 1450°C/2min(d) 1450°C/0min

图4-7为1350℃不同保温时间下样品的Raman光谱图。图为烧结温度为1350 ℃,保温时间不同时的Raman光谱图,在碳纳米管的Raman光谱中,表征C物质 无序结构的D峰与表征石墨片层结构的G峰顶比值D/G是说明碳纳米管是否破坏 的重要证据。



图 4-7 1350℃下烧结 CNTs/Al₂O₃ 陶瓷的 Raman 光谱 Fig. 4-7 Raman spectrum of CNTs/Al₂O₃ ceramics sintered at 1350℃

由图4-7可见,当保温时间延长时,D/G值明显变大,说明碳纳米管开始发 生破坏。由此导致了复合材料的力学性能的显著下降。

4.5 升温速度对CNTs/Al₂O₃样品性能及显微结构的影响

前面提到,在高温下进行SPS烧结时,氧化铝晶粒迅速长大,碳纳米管容易 聚集成絮状,存在于氧化铝颗粒形成的空隙处,严重影响复合材料的力学性能。 本节中重点研究SPS烧结的升温速度对样品显微结构及性能的影响。

4.5.1 升温速度对样品性能的影响

图4-8中为烧结温度在1600℃下,不同升温速度(100、200、500℃/min)样品的致密度。由图可知在3种升温速度下样品的致密度均在98%以上,当升温速度为500℃/min时其致密度虽然有所下降,但其变化也不明显。



图 4-8 1wt%CNTs/Al₂O₃样品相对密度(a)与力学性能(b)随升温速度变化图示 Fig. 4-8 Relative density (a) and mechanical properties (b) as a function of heating rates in 1wt%CNTs/Al₂O₃ samples

当升温速度为100℃/min时,样品的维氏硬度为9.8GPa,维氏硬度形成的压 痕不清晰,裂纹长度无法准确测量;当升温速度为200℃/min时,样品的断裂韧 性为3.26MPa·m^{1/2},硬度变化不大,压痕较为清晰;当升温速度继续增大到500℃ /min时,硬度增大到11GPa,样品的断裂韧性显著提高到4.7MPa·m^{1/2}。

4.5.2 升温速度对显微结构的影响

如上节所述,不同的升温速度下制备的样品的力学性能有较大的差异,这 与材料的微观结构是有很大差异相联系的。

如图4-9所示为不同升温速度下样品的断面显微结构图片。当升温速度较低时,碳纳米管容易积聚在多个氧化铝晶粒之间的空隙内,呈絮状形态;当增大升温速度到500℃/min时,碳纳米管并未出现在低升温速度时出现的聚集状况, 而仍然是均匀分布在晶界的位置,碳纳米管起到很好的增韧的作用,使断裂韧 性得到明显提高。快速的致密化过程有利于抑制碳纳米管的聚集现象。



图4-9 1600℃下不同升温速度烧结1wt%CNTs/Al₂O₃样品断面SEM图片 (a)100℃/min(b) 200℃/min(c)500℃/min

Fig.4-9 SEM image of fracture surface in 1wt%CNTs/Al₂O₃ samples sintered at 1600°C with a heating rate of(a)100°C/min(b) 200°C/min(c)500°C/min

采用放电等离子体烧结工艺在高温下进行碳纳米管增强陶瓷的烧结时,碳 纳米管容易在多个晶粒间聚集成絮状,这种现象不是由升温速度单方面引起的。 因为采用热压烧结时,升温速度较慢,温度较高,碳纳米管也未出现此种特殊 结构;而采用本实验中的燃烧反应/快速加压工艺,升温速度超快,碳纳米管仍 为出现聚集形态,说明升温速度并不是碳纳米管聚集的决定因素。放电等离子 体烧结是一种特殊的烧结工艺,除了焦耳热和压力作为烧结驱动力外,其等离 子体活化作用等因素也会影响陶瓷的烧结^[99],这些未知因素很可能与碳纳米管 的聚集密切相关。关于这方面的问题有待进一步研究。

4.6 本章小结

本章系统研究了放电等离子烧结工艺中工艺参数的变化对CNTs/Al₂O₃显微 结构及力学性能的影响。添加0.2wt%CNTs,当烧结温度1300℃,不保温时,断 裂韧性提高约20%。延长保温时间,晶粒生长迅速,碳纳米管破坏加重;提高烧 结温度,在高温下原分散于晶粒间的碳纳米管容易聚集在多个晶粒形成的孔隙 处,呈絮状形态,严重影响力学性能,分析表明此种现象与放电等离子体烧结 的特殊烧结机理相关。在SPS烧结中提高升温速度(如500℃/min)可以较好的 抑制碳纳米管此种状态的形成,有利于力学性能的提高。

第5章 SHS/QP工艺与SPS工艺对比研究

5.1 引言

在碳纳米管增强陶瓷材料的烧结工艺中,放电等离子体烧结一直是该领域 内研究人员的研究热点。该工艺升温速度较快(相比无压烧结,热压烧结等), 烧结温度低,高温时间短,确实有利于碳纳米管在烧结过程中的避免破坏。

自蔓延燃烧/快速加压工艺是一种较新的烧结方法,利用燃烧反应产生的热 量来提供陶瓷烧结所需的高温,同时辅以高度机械压力,可以在极短短时间内 实现陶瓷的致密化。在高温下施加高的机械压力可以使氧化铝晶粒发生一定程 度的塑形流动,使氧化铝基体与碳纳米管间形成良好的界面结合。

总的来说,两种制备工艺各有特点,由于工艺本身的特点不同,制备出的 陶瓷样品的性能及微观结构也会有较大差别。

5.2 工艺参数对比分析



图 5-1 燃烧反应/快速升温工艺及 SPS 烧结温度曲线

Fig.5-1 Temperature-Time curve in combustion reaction/quick pressing process and Spark Plasma Sintering technology

陶瓷材料的烧结中,最为重要的因素即是烧结温度。如图所示为自蔓延燃烧与放电等离子体烧结的温度曲线,自蔓延燃烧体系用量为280g,升温速度约为1600℃/min,在1500℃以上温度持续约3min作用。而放电等离子体烧结升温速

度100℃/min-500℃/min,从开始升温到保温过程结束(开始降温)总共需要 9min-15min^[100],相比自蔓延燃烧加压工艺过程还是较长。

陶瓷烧结中另一个重要因素即为施加压力。SPS烧结所采用模具多为石墨模 具,因为受到模具所能承受最高压力的限制,采用该法烧结时压力不能太高(多 为20-40MPa),对陶瓷烧结的致密化贡献受到限制;而燃烧反应/快速加压工艺 所采用模具为金属材质,可以承受很高压力(100-300MPa),可以为陶瓷烧结起到 很好的附加推动力的作用。

要制得性能优异的碳纳米管增强陶瓷材料,在获得碳纳米管均匀分散的复 合粉体的基础上,选择一种好的烧结工艺便极为重要。它对碳纳米管本身结构 的完好程度,碳纳米管在基体中的存在状态均有很大影响,对复合材料的性能 具有决定性作用。

5.3 碳纳米管在烧结过程中的结构变化

在碳纳米管增强陶瓷材料的烧结中,碳纳米管如何避免破坏一直是该领域 的一大难题。采用热压烧结,很多研究已经报道该法由于烧结温度高,升温速 度慢,高温持续时间长等原因,对碳纳米管会造成极大的破坏,严重影响其增 韧效果的发挥。

近年来,利用SPS技术来进行碳纳米管增强陶瓷的烧结,由于该方法升温速 度快,烧结温度低,保温时间短,对碳纳米管的破坏小,成为碳纳米管增强陶 瓷材料制备的首选方法。但有学者研究表明,该法在低温下(如1150℃以下) 可以保证碳纳米管保持完好,但在高温下(超过1150℃),碳纳米管便开始发 生破坏,影响复合材料的力学性能。

本文在研究中也发现,利用SPS工艺来进行复合材料的烧结,在高温下(1350 ℃以上),延长保温时间(如2min),碳纳米管也明显发生破坏(见第4章)。

利用自蔓延燃烧/快速加压法,由于升温速度极快(1600℃/min),高温持续时间极短(3-5min),碳纳米管可以较好的保持其结构不受破坏,为其发挥增 韧作用提供基础。(见第3章)

5.4 实验过程

(1) 将氧化铝粉体与碳纳米管原料用球磨法获得CNTs含量为1wt%的复合 粉体,冷等静压后得1wt%CNTs/Al₂O₃原坯。

(2) 自蔓延燃烧/快速加压工艺:称取280g自蔓延燃烧体系(Cr₂O₃+Al+C),将CNTs/Al₂O₃原坯包裹起来,施加机械压力为120MPa下进行点火烧结;

(3)放电等离子体烧结工艺:采用烧结温度制度为:升温速度200℃/min, 烧结温度范围为:1150-1600℃,保温时间为2min,在真空下进行烧结。

5.5 不同工艺下样品性能及微观结构分析

5.5.1 样品的力学性能

表5-1 不同工艺下1wt%CNTs/Al2O3样品力学性能

| Table5-1 Mech | anical propertie | of 1wt%CNTs/Al ₂ O | 3 with different | technologies |
|---------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------|
| | 1 1 | _ | | |

| 样品 | 烧结工艺 | 相对密度(%) | 晶粒尺寸 (μm) | 维氏硬度 (GPa) | 断裂韧性 (MPa·m ^{1/2}) |
|--------|-------------|---------|--------------|----------------|---------------------------------|
| SPS | 1150°C/2min | 92.12 | 0.5 | | |
| SPS | 1300°C/2min | 97.9 | 0.7 | 15.6 ± 0.2 | 2.8 ± 0.2 |
| SPS | 1450°C/2min | 98.34 | 1-2 | 15.3 ± 0.3 | 3.8 ± 0.3 |
| SPS | 1600°C/2min | 97.21 | 3-4 | | |
| SHS/QP | 280g 燃烧体系 | 98.07 | 1-2 | 14.4 ± 0.3 | 4.9±0.3 |

如表5-1所示,为相应样品的断裂韧性及维氏硬度值。用SPS烧结时,当烧 结温度较低时,如1150℃,样品的相对密度较低,压痕模糊,无法测定硬度及 断裂韧性;当温度太高时,如1600℃,如前面所讨论的,虽然致密度不低,但 是高温下碳纳米管容易聚集呈絮状,所形成压痕不清晰,力学性能难以测量。

5.5.2 同等温度烧结不同工艺样品性能及微观结构分析

如图5-2所示为SHS/QP样品和SPS样品的压痕形状。利用自蔓延燃烧/加压工 艺制备的样品,其压痕形状规则;而在1600℃下利用放电等离子体工艺制备的 陶瓷样品,形状极不规则,多个晶粒呈颗粒状从表面剥落,压痕边缘模糊不清。



图 5-2 SHS/QP 样品(a)和 SPS1600℃下烧结样品(b)的维氏压痕 Fig.5-2 Crack profile of Vicker Indentation for SHS/QP(a)and SPS1600℃(b) samples

图5-3为相应样品(1wt%CNTs/Al₂O₃)的断面扫描图片,由图对比可知,利用 自蔓延燃烧/快速加压工艺时,烧结最高温度为1660℃,样品的晶粒大小在1-2μm 左右,碳纳米管大部分分布在晶界的位置,它们从晶界处拔出,起到增韧的作 用。



图 5-3 SHS/QP 样品(a)和 SPS1600℃样品(b)的断面 SEM 图片 Fig.5-3 SEM image of the fracture surface in SHS/QP(a)and SPS1600℃(b)samples

SPS样品在1600℃下保温2min制得,其晶粒尺寸长大到3-4µm,且碳纳米管 并不是保持束状形态,而是形成了500nm-1000nm左右大小的絮状物质,处在多 个晶粒形成的空隙中,无法起到增韧补强的作用,且处于空隙处的碳纳米管结 构疏松,与氧化铝晶粒间界面结合较弱。当受到外力作用时,极易在这些空隙 处发生破碎断裂现象,这些应该是导致压痕形状模糊的原因。

图5-4为相应样品的TEM图片,图(a)中碳纳米管沿晶界分布,与氧化铝晶粒 间界面结合较好;而图(b)中,碳纳米管团聚成500nm左右大小的絮状物质,分布 于多个氧化铝晶粒间的空隙中,且氧化铝晶界较为光滑,界面清晰,基本无碳 纳米管的存在。这种结构与断面扫描及表面压痕形状是相一致的。其力学性能



的差异基本也是此种微观结构特点所决定的。

图 5-4 SHS/QP 样品(a)和 SPS1600℃样品(b)的 TEM 图片

Fig.5-4 TEM image of the CNTs in SHS/QP samples (a) and SPS1600°C samples(b)

5.5.3 不同工艺下性能优异样品对比分析

选取SPS工艺下1450℃条件烧结样品与自蔓延燃烧/加压样品(280g自蔓延反应物料)进行对比。如图5-5所示为两种样品的断面图片。



图 5-5 1wt%CNTs/Al₂O₃样品的断面 SEM 图片 (a)SHS/QP 样品和(b)SPS 样品(1450℃) Fig.5-5 SEM image of the fracture surface in 1wt%CNTs/Al₂O₃ samples from (a) SHS/QP and (b) SPS(1450℃)

图5-5(a)为SHS/QP烧结陶瓷(1wt%CNTs)的断面形貌,可以看出大量碳纳米 管从基体中拔出,碳纳米管在晶粒中和晶界处均有分布,且其拔出长度一般较 短,说明碳纳米管在晶粒内与氧化铝之间的结合力较强,两相之间良好的界面 结合。此时碳纳米管的拔出可以有效消耗裂纹扩展的能量,有利于增韧。图5-5(b) 中碳纳米管主要分布于氧化铝晶界位置,其拔出长度较长,呈弯曲形态,在基 体断裂的过程中搭附在断面上,其拔出在一定程度上也有利于增韧,但相比 SHS/QP产物,碳纳米管的增韧效果不高。

图5-6为两种样品的维氏硬度压痕形成的裂纹的微观结构。图5-6(b)为SPS工 艺在1450℃下烧结样品,可以明显看出碳纳米管在裂纹两边形成的桥联结构, 但碳纳米管表面比较光滑,且其拔出长度较长;图5-6(a)为SHS/QP样品,碳纳米 管同样在裂纹两边形成桥联结构,与图5-6(b)不同,碳纳米管的拔出长度较短, 且部分碳纳米管已经发生断裂,说明碳纳米管与氧化铝晶粒间形成了较强的界 面结合强度。



图 5-6 1wt%CNTs/Al₂O₃ 的裂纹扩展 SEM 图片(a)SHS/QP (b)SPS1450℃样品 Fig.5-6 SEM image of the crack profile in 1wt%CNTs/Al₂O₃ samples from (a)SHS/QP (b)SPS1450℃

由于燃烧反应/快速加压工艺采用的是在高温下施加较大的机械压力来瞬间 实现陶瓷的致密化,此过程中氧化铝晶粒容易发生一定程度的塑性变形,在高 温下与碳纳米管之间形成强的界面结合,在拔出的碳纳米管的表面形成了一种 颈部结构(如图5-7所示)。



图 5-7 1wt%CNTs/Al₂O₃样品中 (a) CNTs 颈状结构的 SEM 图片及 (b)CNTs-Al₂O₃界面状态 HRTEM 图片

Fig.5-7 (a) SEM image of the CNTs neck structure and (b)HRTEM image of the CNTs-Al₂O₃ interfacial combination in the 1wt%CNTs/Al₂O₃ samples

该种结构Balani K.等人^[46]曾经报道过,在该文献中,利用等离子体喷涂的方法,在金属表面形成一层碳纳米管/氧化铝膜,氧化铝与碳纳米管间具有良好的界面结合。本文中,在高温下施加大的机械压力也实现了这种结构,使两者之间界面结合达到很大改善。

5.6 本章小结

SHS/QP 工艺由于具有极快的升温速度和极短烧结时间,碳纳米管可以在烧结过程中避免破坏,而 SPS 烧结随着烧结温度的提高(1300℃以上)和烧结时间的延长,易使碳纳米管发生破坏;由于 SPS 特殊的烧结机理及过程,在高温下(1600℃),碳纳米管容易聚集在晶粒间形成的空隙处,呈絮状,严重影响其力学性能。利用燃烧反应/快速加压法可以提供较高的烧结压力(100MPa),在高温下施加高压可使氧化铝晶粒发生一定的塑性流动,有利于碳纳米管和氧化铝晶粒间良好界面结合的形成。在同样的前期粉体制备工艺条件下,由燃烧反应/快速加压法制得样品的力学性能明显优于放电等离子体烧结样品。

第6章 结论

1、确定了CNTs处理及混料工艺。碳纳米管在酸处理的过程中,在被混酸短 切成1-2μm段的同时,会产生很多细小的100nm-300nm左右大小的残留物,经分 析表明是多壁碳纳米管的短束积聚在一起形成的。采用原始碳纳米管,借用球 磨法,球料比为4:1,当球磨24h时碳纳米管较为均匀的分散在复合粉体中,延长 球磨时间,碳纳米管发生明显破坏。

2、确定了SPS烧结工艺。当烧结温度为1300-1350℃,不保温时,0.2wt%CNTs 样品的断裂韧性达到最大值。延长SPS保温时间,碳纳米管破坏加剧。在高温下 (1500℃以上)进行SPS烧结碳纳米管增强氧化铝陶瓷时,随着大晶粒不断长大和 小晶粒的消失,在晶界的移动过程中,碳纳米管容易聚集成絮状,严重影响材 料的力学性能。此种现象的发生,其根本原因可能与SPS的特殊烧结机制相关, 单纯升温速度的升高只会起到抑制的作用。

3、SHS/QP最佳烧结工艺。采用280g自蔓延体系提供热量,可制得断裂韧性 为4.9MPa•m^{1/2}的复相陶瓷(1wt%CNTs/Al₂O₃)。CNTs在氧化铝晶界和晶粒中均 有分布。SHS/QP工艺由于具有极快的升温速度和短的致密化过程,可以有效的 保护碳纳米管不受破坏。同时在瞬时高温下施加高的机械压力,可以引起氧化 铝晶粒一定的塑性变形,使碳纳米管和氧化铝之间形成良好的界面结合。当质 量分数超过2wt%时,由于碳纳米管的团聚严重,材料的断裂韧性虽然提高,但 同时维氏硬度显著下降。

4、烧结工艺对比分析。在高温(1600℃左右)下烧结,采用SPS工艺时, 碳纳米管容易破坏,且聚集到晶粒间隙处,呈絮状,严重影响力学性能;而SHS/QP 的快速密实化过程中碳纳米管可以很好的避免破坏,由于不存在电流脉冲等因 素,在致密化过程中碳纳米管不会聚集成絮状。相比SPS烧结,SHS/QP高温高 压的条件可以使氧化铝和CNTs间形成紧密结合的界面,CNTs起到良好增韧作 用,增韧机制主要包括碳纳米管的拔出及桥联机制。

62

参考文献

[1] Iijima S., Helicalmicrotubules of graphitic carbon. Nature, 1991. 354: 56~58

[2] Pan Z.W., Xie S. S. Very long carbon nanotubes. Nature, 1998. 394: 631~633

[3] Peigey A., Laurent C., Flahaut et al. Specific surfurce area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. Carbon, 2000. 39: 507~514

[4] Treacy M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M.. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 1996. 381: 678~682

[5] Wong W. E., Sheehan P. E., Lieber C. M., Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science, 1997. 277: 1971-1975

 [6] Ruoff R. S., Lorents D. C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. Carbon, 1995. 33: 925~930

[7] Stone A. J., Wales D.J.. Theoretical studies of icosahedra C60 and some related species. Chem Phys Lett., 1986. 128:501~503

[8] Iijima S., Brabec C., Maiti A, et al. Structural flexibility of carbon nanotubes. J Chem Phys, 1996. 104(5):2089~2092

[9] Salvetat J. P., Kulik A. J., Bonard J. M., et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. Adv. Mater., 1999. 11(2):161~165

[10]Song L., Zhang H., Zhang Z., et al. Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites. Composites: Part A, 2007. 38: 388~392

[11] Gong X. Y., Liu J., Baskaran S., et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotubes/polystyrene composites. Chem. Mater., 2000. 12: 1049~1054

[12] Curran S. A., Ajayan P. M., Blau W. J., et al. Controlled adsorption of carbon nanotubes on chemically modified electrode arrays. Adv. Mater., 1998. 10:1091~1095

[13] Sandler J., Shaffer M. S. P., Prasse T., et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Polymer, 1999. $40:5967 \sim 5971$

[14]Fan J., Wan M., Zhu D., et al. Synthesis. Characterizations and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole. J.Appl.Polym.Sci, 1999. 74:2605~2610

[15]马仁志,朱艳秋,魏秉庆等.铁-巴基管复合材料的研究.复合材料学报,1997.14:92~99 [16]董树荣,涂江平,张孝彬.碳纳米管增强铜基复合材料的力学性能和物理性能.材料研究 学报,2004.14:23~26.

[17] Dong S. R., Tu J. P., Zhang X. B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes. Mater.Sci.Eng A, 2001.313: 83~87.

[18]Xu C. L., Wei B.Q., Ma R. Z., et al. Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electronical properties, Carbon, 1999.37:855~858

[19]钟蓉,丛洪涛,成会明等.单壁纳米碳管增强纳米铝基复合材料的制备.材料研究学报,2002.14:344~348

[20] 董树荣,张孝彬.纳米碳管增强铜基复合材料的滑动磨损特性研究,摩擦学学报,1999. 19:1~6

[21] Kuzumaki T., Miyazawa K., Ichinose H., Ito K.. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite. J.Mater.Res, 1998.13:2445~2449

[22] Li Y. B., Xu C. L., Wei B. Q., et al. Physical properties of $Fe_{80}P_{20}$ glass/carbon nanotubes composites. J. Mater. Sci., 1999. $34(21):5281 \sim 5284$

[23]Zhan G. D., Kuntz J. D., Wan J., et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. Nat. Mater., 2003. 2: 38~42.

[24]Hwang G. L., Hwang K.Ch. Carbon nanotube reinforced ceramics, J.Mater.Chem. 2001.11: 1722~1725

[25]Balazsi C., Bonya Z., Weber F., et al. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composite. Chem.Phys.Lett., 2002. 352:20~25

[26] Zhan G. D., Kuntz J. D., Garay J. E., et al. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett., 2003. 83: 1228~1230.

[27]Ning J. W., Zhang J., Pan Y., et al. Fabrication and thermal properties of carbon nanotube/SiO₂ composites. J.Mater.Sci.Lett, 2003. 22:1019~1021

[28]梁彤祥,赵宏生,张岳. SiC/CNTs纳米复合材料吸波性能的研究.无机材料学报, 2006. 21 (3):659~663.

[29]Gong Q. M., Li Z., Bai X. D., et al. Thermal properties of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites. Mater. Sci. Eng, 2004. A384:209~214

[30]Jiang D. T., Thomson K., Kuntz J. D., et al. Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite. Scripta Mater., 2007. 56:959~962

[31] Wang X. T., Padture N. P. and Tanaka, H.. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. Nat. Mater.,2004.3:539~544

[32]Padture N. P., Curtin W.A., Comment on "Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite". Scripta Mater., 2008.58:989~990

[33]Peigney A., Laurent C., Dobigeon F., et al. Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method. J. Mater. Res., 1997. 12: 613~615.

[34] Laurent C., Peigney A. and Rousset A.. Synthesis of carbon nanotube– Fe–Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ solid solutions. J. Mater. Chem., 1998. 8: 1263~1272.

[35] Govindaraj A., Flahaut E., Laurent. C., et al. An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$ spinel catalysts. J. Mater. Res., 1999, 14: 2567~2576.

[36] Laurent C., Peigney A., Dumortier, O., et al. Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part II. Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. J. Eur. Ceram. Soc., 1998. 18: 2005~2013.

[37]Peigney A., Laurent C., Flahaut E., et al. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceram. Int., 2000. 26: 677~683.

[38]Flahaut E., Peigney A., Laurent C., et al. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. Acta Mater., 2000. 48:3803~3812.

[39]Rul S., Lefevre-schlick F., Capria E., et al. Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. Acta Mater., 2004. 52: 1061~1067.

[40]Rul S., Laurent C., Peigney A., et al. Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method. J. Eur. Ceram. Soc., 2003. 23: 1233~1241.

[41]Sun J., Gao L., and Li W.. Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites, Chem. Mater., 2002. 14: 5169.

[42]Sun J. and Gao L.. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation. Carbon, 2003, 41:1063.

[43]Gao L., Jiang L. Q. and Sun J.. Carbon nanotube-ceramic composites. J Electroceram, 2006. 17:51~55.

[44]Sun J., Gao L. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. Ceram. Int., 2005. 31: 893~896

[45]Cha S. I., Kim K. T., Lee K. H., et al.. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite by molecular level mixing process, Scripta Mater., 2005, 53: 793~797.

[46]Balani K., Zhang T.. In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating, Acta Mater., 2008, 56: 571~579.

[47]Balani K., Bakshi S. R.. Role of Powder Treatment and Carbon Nanotube Dispersion in the Fracture Toughening of Plasma-Sprayed Aluminum Oxide-Carbon Nanotube Nanocomposite, J. Nanosci. Nanotechnol., 2007. 7:3553~3562.

[48]Peigney A., Composite materials: Tougher ceramics with nanotubes. Nat. Mater., $2003.2:15 \sim 16$

[49]Thomson K. E., Jiang D. T., A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Appl. Phys. A, 2007. $89:651 \sim 654$

[50] Wang Y., Wu J., Wei F. A treatmentmethod to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. Carbon, 2003. 41: $2939 \sim 2948$.

[51] Shaffer M. S. P., Fan X., Windle A. H. Dispersion and Packing of Carbon Nanotubes. Carbon, 1998. 36(11): 1603~1612.

[52]Siegel R. W., Chang S. K., Ash B. J., et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. Scripta Mater, 2001. 44: 2061~2064

[53] Zhan G. D., Mukherjee A. K.. Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties. J. Appl. Ceram. Technol., $2004.1(2):161 \sim 171$.

[54] 傅正义. TiB2系金属陶瓷的 SHS/QP 制备.硅酸盐学报, 1996. 24(6): 654~659

[55]Risbud S. H., Shan C. H., Mukherjee A. K., et al. Retention of Nanostructure in Aluminum Oxide by very rapid Sintering at 1150°C. J. Mater. Res., 1995. 10: 237~239

[56] Kong Y. M., Kim S., Kim H. E., et al. Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of ZrO₂ Coated with Al₂O₃. J. Am. Ceram. Soc., 1999. 82(11):2963~2968

[57] Yang C. Y., Shih W. Y. and Shih W. H.. Effects of Boehmite-Coating Thickness on the Consolidation and Rheological Properties of Boehmite-Coated SiC Suspensions. J.Am. Ceram. Soc., 2001.84(12):2834~2840.

[58] Han K. R., Lim C. S., Hong M.J., et al. Surface Modification of Silicon Nitride Powder with Aluminum. J.Am.Ceram.Soc.,1996.79(2):574~576

[59] Wang H. Z., NaKamura H., Yao K., et al. Effect of Polyelectrolyte Dispersants on the Preparation of Silica-Coated Zinc Oxide Particles in Aqueous Media. J.Am.Ceram.Soc., 2002. 85 (8):1937~1940.

[60] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性. 化学工业出版社, 2003. 23~40

[61] Singh B. P., Menchavez R., Takai C., et al. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions, J Colloid. Interface. Sci.,2005. 291:181~186

[62]Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubos. J Phys Chem. B, 2001. 105(6):1157~61.

[63]Zhang J., Zou H., Qing Q., et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem. B, 2003. $107(16):3712 \sim 8$.

[64]Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., et al. Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid. Chem. Phys Lett., 1998. 288:481~6.

[65]Zhang Y., Shi Z., Gu Z., et al. Structure modification of single-wall carbon nanotubes. Carbon, 2000. 38(15):2055~9.

[66] Cinke M., Li J., Chen B., et al. Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes. Chem. Phys Lett., 2002. 365:69~74.

[67] Jiang L. Q., Gao L., Sun J.. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, J Colloid Interface Sci., 2003, 260:89~94

[68] Ahn J. H., Shin H. S., Kim Y. J., et al.. Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling. J. Alloys. Compd., 2007. 434-435: 428~432

[69] Liu Y. Q., Gao L., Sun J., et al. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. Carbon, 2007. 45:1972~1978

[70]Meng F. C., Fu Z. Y., Zhang J. Y., et al. Rapid Densification of Nano-Grained Alumina by High Temperature and Pressure with a Very High Heating Rate. J.Am.Ceram.Soc., 2007. 90:1262~1264.

[71]Meng F. C., Fu Z. Y., Zhang J. Y. Study on the structure and properties of fine-grained alumina fast sintered with high heating rate. Mater. Res. Bull., 2008. 43:3521~8

[72]周玉. 陶瓷材料学. 北京: 科学出版社, 2004. 246~250.

[73] 龚江洪.陶瓷材料断裂力学.北京:清华大学出版社, 2001.45~60

[74]George A., Gogotsi. Fracture toughness of ceramics and ceramics composites. Ceram. Int., 2003. 29:777~784

[75]Awaji H., Sakaida Y.. V-notch technique for single-edge notched beam and chevron notch methods. J. Am. Ceram. Soc. 1990. 73 (11): 3522~3523.

[76]Nose T., Fujii T.. Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by single-edge-precracked-beam method. J. Am. Ceram. Soc., 1988, 71 (5): 328~333.

[77]Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B. R., et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc., 1981. 64: 533~538.

[78]Kelly J. R., Cohen M. E., Tesk J. A.. Error propagation biases in the calculation of indentation fracture toughness for ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1993.76 (10):2665~2668.

[79]Ponton C.B., Rawlings R. D.. Vickers indentation fracture toughness test, Part 1 review of literature and formulation of standardised indentation toughness equation, Mater. Sci. Technol., 1989, 5:865~872.

[80]Lee S. K., Kim C. H. Effects of _-sic versus _-sic starting powders on microstructure and fracture toughness of sic sintered with $Al_2O_3-Y_2O_3$ additives, J. Am. Ceram. Soc., 1994.77(6): 1655~1658.

[81]Jones S. L., Norman C. J., Shahani R.. Crack profile shapes formed under a Vickers indent pyramid. J. Mater. Sci. Lett., 1987. 6:721~723.

[82]Shigu P. H., 1st US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. Tokyo, 1990: 65

[83]Yamamoto G., Sato Y., Takahashi T.. Single-walled carbon nanotube-derived novel structural material. J. Mater. Res., 2006. 21:1537~1542 [84]Hennrich F., Krupke R., Lebedkin S., et al. Raman Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Various Sources. J. Phys. Chem. B, 2005, 109:10567~10573

[85]Graupner R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. J. Raman Spectrosc., 2007. 38:673~683

[86]Son H., Samsonidze G. G., Kong J., et al. Strain and friction induced by van der Waals interaction in individual single walled carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett., 2007. 90: 253113

[87]黄利伟,傅正义,孟范成等. 燃烧反应超快升温热压制备碳纳米管/氧化铝复合材料. 材料研究学报,2009.23(1):59~63.

[88] Chaim R. and Margulis M.. Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics. Mater. Sci. Eng. A, 2005. 407:180~187

[89] Cannow R. M., Rhodes W. H. and Heuer A. H.. Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (A1₂O₃): I, Interface-Controlled Diffusional Creep. J.Am.Ceram.Soc., 1980. 63: 46~53
[90] An J. W., You D. H.. Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites. Wear, 2003.255:677~681.

[91] An J. W., Lim D. S., Effect of carbon nanotube additions on the microstructure of hot-pressed alumina. J Ceram. Process. Res., 2002, Vol3(3):201~204

[92] Evans A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram.Soc., 1990. 73(2):187.

[93] Fan J. P., Zhao D. Q., Wu M. S., et al. Preparation and microscructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al₂O₃ composite. J. Am. Ceram. Soc., 2006. 89: 750~753.

[94] Fan J. P., Zhuang D. M., Zhao D. Q.. Toughening and reinforcing alumina matrix composite with single-wall carbon nanotubes, Appl.Phys.Lett., 2006. 89:121910.

[95]范锦鹏,赵大庆,许则宁. 多壁碳纳米管-氧化铝复合材料的制备及其力学、电学性能研究. 中国科学 E 辑工程材料材料科学, 2005. 35(9): 934~945.

[96]范锦鹏,赵大庆. 多壁碳纳米管/氧化铝复合材料的制备及增韧机理研究. 纳米 技术 与精密工程, 2004. 2(3): 182~186.

[97] Wei T., Fan Z. J.. The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite, Mater. Res. Bull., 2008, 43: 2806~2809.

[98] Estili M. and Kawasaki A.. An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions. Scripta Mater., 2008. 58: 906~909

[99] Hulbert D. M., Anders A., Andersson J., et al. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, Scripta Mater., 2009, 60:835~838

[100]Gao L., Hong J. S., Miyamoto H., et al. Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering. J. Eur. Ceram. Soc., 2000.20: 2149 \sim 2152
作者攻读硕士学位期间发表论文及专利

1 黄利伟,傅正义,孟范成,张金咏,燃烧反应超快升温热压制备碳纳米管/氧 化铝复合材料,材料研究学报,2009,23(1):59-63。

2 Liwei Huang, Zhengyi Fu, Jinyong Zhang, Weimin Wang, Hao Wang, Yucheng Wang, Koichi Niihara, Soo Wohn Lee, Effect of Sintering Schedule on The Microstructure of Carbon Nanotubes Reinforced Alumina Fabricated by SPS Method, Advanced Materials Research, 2009, Vol. 66:288-291.

3 Liwei Huang, Zhengyi Fu, Jinyong Zhang, Fancheng Meng, Weimin Wang, Hao Wang, Yucheng Wang, Richard Todd and Qingjie Zhang, Ultra-fast Densificaton of CNTs Reinforced Alumina Based on Combustion Reaction and Quick Pressing, J. Am. Ceram. Soc, (submitted)

4 Liwei Huang, Zhengyi Fu, Jinyong Zhang, Fancheng Meng, Weimin Wang, Hao Wang, Yucheng Wang, Microstructures of Nanotubes Reinforced Alumina Fabricated by Two Fast-Sintering Methods, Scripta Mater.,(submitted)

5 发明专利. 傅正义,黄利伟,张金咏,王玉成,王为民,王皓,张清杰.一种 制备碳纳米管增强陶瓷的超快烧结方法. 2009. 申请号: 200910060613. 3

致 谢

本论文是在导师傅正义教授的认真指导和热情关怀下完成的。傅老师活跃 的学术思想、渊博的学术知识、严谨的治学态度和勤勉朴实的工作作风是我学 习的楷模。在研究生三年的学习生活中,我有幸聆听傅老师的教诲,不仅学会 了如何进行科学研究,还懂得了很多为人处事的道理,在此向傅老师致以衷心 的感谢!

实验和论文写作过程中,得到了SHS课题组王为民教授、王皓教授、王玉 成副教授、张金咏副教授、李琳老师的热心指导、鼓励和帮助,在此表示衷心 的感谢。同时,感谢SHS课题组孟范成博士、贾铁昆博士、黄飞博士、冯军博士、 杨章富博士、张魁宝博士、张帆博士,以及郑霞硕士、杨玉硕士、郭伟硕士、 马秀华硕士、燕来琪硕士、彭丁硕士、孙歌硕士、刘江昊硕士、朱晓琴硕士、 李静硕士、龚雪硕士、姜妮硕士、汪敏硕士、商青琳硕士、魏巍硕士、解晶晶 硕士等各位兄弟姐妹的帮助,非常感谢这个团结的集体!

在材料的显微结构分析方面,华中科技大学的陈霞老师,武汉大学电镜中 心的赵东山教授,武汉理工大学国家重点实验室的童国秀博士等人都给予了大 力的支持和帮助,在此一并表示诚挚的谢意!

特别感谢我的父母及家人,他们对我学业一如既往的支持和无微不至的关 怀,是我前进的动力!

最后,衷心地感谢所有在生活、学习上支持和帮助过我的老师、同学和朋友!

黄利伟

2009年4月于武汉理工大学

70