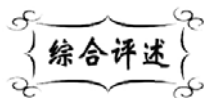


中图分类号: TQ17
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 06-0391-21
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.02.001



纳米陶瓷无压烧结研究进展

周 茂^{1,2}, 黄章益^{1,3}, 齐建起^{1,2}, 何 捷^{1,3}, 卢铁城^{1,2,3}

¹ 四川大学物理科学与技术学院, 四川成都 610064

² 辐射技术及应用教育部重点实验室, 四川成都 610064

³ 高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘 要: 纳米陶瓷是由纳米晶粒构成的比传统陶瓷具有更加优良理化性能的陶瓷材料。如何在陶瓷致密化过程中有效控制晶粒长大, 从而制备高致密度纳米陶瓷一直是陶瓷制备中的重点和难点。在纳米陶瓷的众多制备方法中, 通过压力辅助烧结或快速加热烧结抑制晶粒生长的方法较为普遍, 而无压方法烧结作为工艺最为简单和最具商业价值的方法, 近年来也受到国内外的广泛关注。本文综述了无压烧结致密纳米陶瓷的研究现状和进展, 从纳米粉体的制备、团聚消除、素坯成型、纳米陶瓷烧结等四个方面进行了讨论, 评述了目前无压烧结技术所面临的困难并进行了展望, 以期在无压烧结技术对高致密度纳米陶瓷的制备提供有益参考。

关键词: 纳米陶瓷; 纳米粉体; 无压烧结

多晶陶瓷是一种由晶粒和晶界组成的材料, 具有理化性能佳、制备工艺简单、烧结成本低等特点, 目前已经广泛应用于工业、国防等领域。纳米陶瓷是晶粒尺寸处于纳米范围 ($< 100 \text{ nm}$) 的多晶材料。和传统粗晶粒陶瓷相比, 纳米陶瓷具有高耐热性、高断裂韧性、低温超塑性、抗腐蚀性、耐磨性等特有性质^[1-3]。由于塑性变形最易发生于晶界处, 降低晶粒尺寸有利于获得具有高屈服强度的陶瓷材料; 另外, 气孔的存在会降低材料的抗压强度, 提高致密度可有效防止陶瓷在应用过程中强度较低带来的开裂问题。因此, 提高致密度并同时降低晶粒尺寸是制备高性能纳米陶瓷的关键。

提高陶瓷致密度的传统方法是高温烧结, 而高的烧结温度会促进陶瓷晶粒的长大, 两者相互矛盾。为解决上述问题, 目前研究了多种易于烧结纳米陶瓷的方法, 包括热压烧结^[4]、放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS)^[5-8]、超高压烧结^[9,10]、微波烧结^[11,12]、真空烧结^[13]等。但这些烧

收稿日期: 2017-02-16

收到修改稿日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (11505122; 91326103); 四川省青年科技创新团队 (15CXTD0025)。

第一作者: 周 茂 (1992 -), 女, 四川成都人, 硕士研究生。E-mail: 770708617@qq.com。

通讯作者: 齐建起 (1981 -), 男, 山东济宁人, 副教授。E-mail: qijianqi@scu.edu.cn。

通讯作者: 卢铁城 (1970 -), 男, 河南洛阳人, 教授。E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn。

结方式所需设备较为复杂、烧结环境要求高、耗材较贵, 因而难以应用到工业领域。

无压烧结方法虽难度较大, 但经济、环保、耗材较少、所需设备简单, 因而近年来受到了国内外的广泛关注。已有学者通过调节烧结过程中的升降温速率、保温时间、烧结温度等烧结参数, 在无压条件下成功制备了高致密的纳米陶瓷。如 Chen 等人首次在 *Nature* 期刊上撰文报道无压条件下采用两步烧结法可获得晶粒尺寸为 60 nm 的高致密度陶瓷^[14]。虽然无压烧结已成功用于纳米陶瓷的制备, 但目前只有少数特定的陶瓷材料得到了较为充分的研究, 总体上仍处在探索和研究阶段。

高致密的纳米陶瓷制备不仅与烧结的氛围条件有关, 还与纳米粉体的性质和素坯性能有较大关系。获得高性能纳米粉体的方法因材料不同而不同, 但不同方法中最为关键的均是消除纳米粉体的团聚^[15-17]。此外, 素坯成型方式, 素坯密度以及孔隙率等也将会影响纳米陶瓷的烧结^[18-20]。

本文综述了目前无压烧结方法制备高致密度纳米陶瓷的研究进展, 重点介绍了纳米粉体的制备、纳米粉体的团聚与消除、素坯成型以及无压烧结方法, 并对无压烧结制备纳米陶瓷的技术进行了简要的总结和展望。

1 纳米粉体的制备

纳米粉体是指尺寸为 1 nm ~ 100 nm 的超细微粒。粉体的性质决定了陶瓷烧成后的宏观性能和微观结构^[21]。为在无压条件下获得高质量的纳米陶瓷, 纳米粉体需满足以下几个条件: (1) 纯度高; (2) 颗粒均匀, 粒径分布窄; (3) 形状规则; (4) 分散性好, 无团聚或团聚少。

纳米粉体的制备方法主要分为固相法、液相法、气相法等几类。

1.1 固相法

固相法是一种传统的制粉工艺, 分为机械粉碎法和固相反应法。其中固相反应法应用较多, 通常是将金属盐化合物均匀混合, 经研磨再煅烧后获得目标粉体。廖莉玲和刘吉平以草酸和醋酸镁为原料, 在室温下采用固相法合成了平均粒径为 15 nm 的氧化镁粉体^[22]。Sarabadani 等人^[23]采用固相法在碱性条件下将原料混合球磨 30 min 后获得了平均粒径为 70 nm 的氧化锡纳米粉体。

固相法工艺简单、成本低、产量大, 但具有合成温度高、制备过程中易引入杂质等缺点。此外, 固相法合成的大多数粉体即使是球磨也很难完全破坏粉体的团聚, 其最终烧结制备的陶瓷晶粒尺寸均为几百纳米甚至微米级, 因此改善固相法以在大气中烧结晶粒尺寸低于 100 nm 的陶瓷还需进一步探索。

1.2 液相法

液相法主要包括沉淀法、水热法、溶胶凝胶法以及微乳液法等, 是制备氧化物纳米粉体的主要方法, 也是近年来在制备超细粉体中研究和应用最多的方法。

沉淀法: 沉淀法分为直接沉淀法、化学共沉淀法和均匀沉淀法。

直接沉淀法操作较为简单, 将沉淀剂加入到金属盐溶液中, 经反应后析出目标沉淀物。沉淀过程不易引入杂质, 产品纯度高, 成本较低, 但获得的粉体分散性较差、颗粒粒径分布较宽^[15]。

化学共沉淀法是向含有两种或两种以上的阳离子金属盐溶液中加入沉淀剂, 经共同沉淀后使原料均匀混合而析出沉淀物。化学共沉淀法制备条件易于控制, 获得的粉体分散性较好且颗粒粒径分布窄, 但制备周期较长。

Labuz 等^[24]以氧化锆和氧化钙为原料, 用氨水做沉淀剂, 采用共沉淀法成功制备了晶粒尺寸为 10 nm 的复合氧化物纳米粉体, 并在无压条件下烧结得到了晶粒尺寸接近 100 nm 的纳米陶瓷。图 1

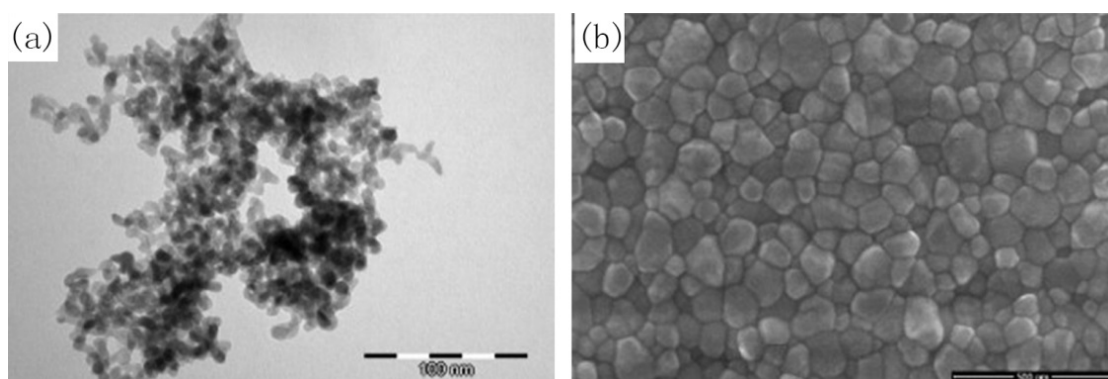


图 1 (a) 化学共沉淀法制备的 4 mol% CaO-ZrO₂ 纳米粉的 TEM 照片以及 (b) 1200°C 烧结得到的纳米陶瓷 SEM 照片^[24]

Figure 1 (a) Transmission electron micrograph of the 4 mol% CaO-ZrO₂ nanopowders synthesized by chemical co-precipitation and (b) SEM image of the 4 mol% CaO-ZrO₂ ceramic sintered at 1200°C^[24]

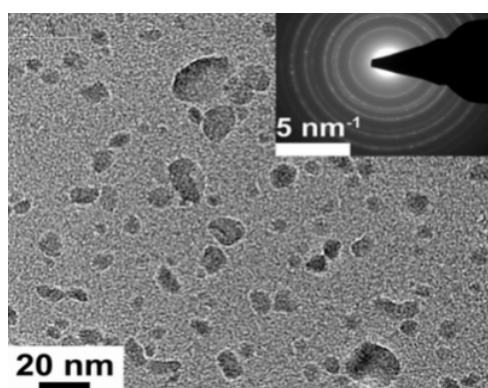


图 2 均匀沉淀法制备的 α -Al₂O₃ 纳米粉体在 700°C 焙烧 2 h 后的透射电镜照片^[25]

Figure 2 TEM micrograph of the α -Al₂O₃ nanoparticles obtained by calcining the precursor particles at 700°C for 2 h^[25]

所示为所制得的 CaO-ZrO₂ 纳米粉体及纳米陶瓷的显微形貌。

在化学共沉淀法基础上又发展出了均匀沉淀法,其沉淀剂先发生水解等化学反应,而不是先和溶液离子直接反应,该方法的本质是通过控制沉淀剂浓度而在沉淀达到平衡后获得均匀析出的沉淀物。常用于均匀沉淀的沉淀剂有尿素、甲酰胺等。Guo 等人^[25]将硫酸铝和硝酸铁混合后,以甲酰胺为沉淀剂,经均匀沉淀后获得晶粒尺寸为 8 nm 的高分散氧化铝粒子(图 2),再在无压条件下烧结得到了晶粒尺寸仅为 55 nm 的接近全致密的氧化铝陶瓷(图 3)。目前,此方法制备的粉体用于无压烧结纳米陶瓷还较少,均匀

沉淀法获得的粉体分散性较好、晶相稳定,是一类值得加以深入研究的纳米粉体制备方法。

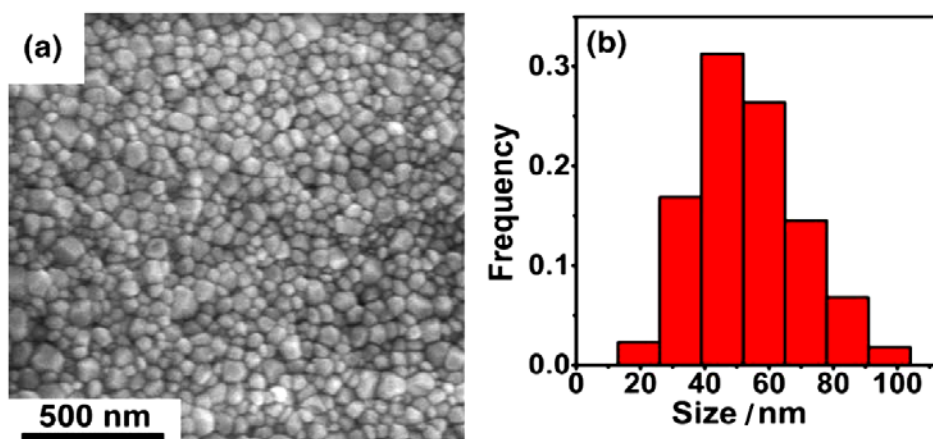


图 3 无压烧结得到的 α -Al₂O₃ 纳米陶瓷的 (a) 微观形貌照片以及 (b) 晶粒尺寸分布图^[25]

Figure 3 (a) SEM micrograph and (b) grain size distribution histogram of the nanocrystalline α -Al₂O₃ ceramic sintered by pressureless method^[25]

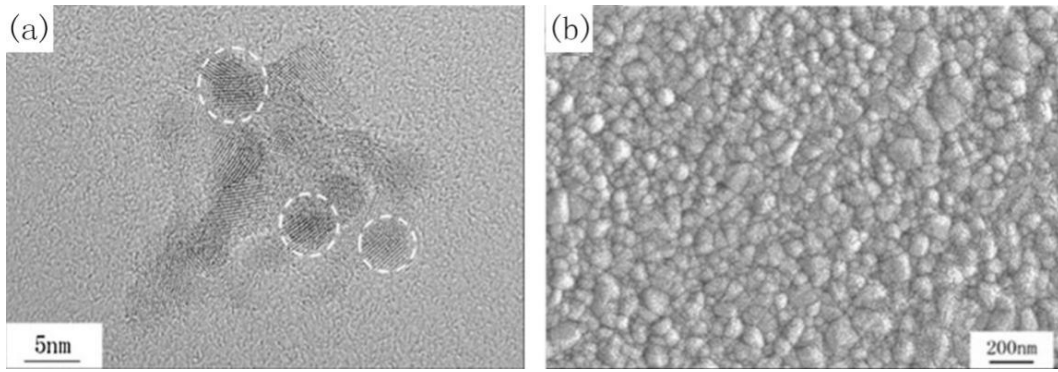


图 4 (a) 溶剂热合成的 $Gd_2Zr_2O_7$ 纳米粉体的透射电镜照片以及 (b) 无压两步烧结得到的 $Gd_2Zr_2O_7$ 纳米陶瓷的扫描电镜照片^[28]

Figure 4 (a) Transmission electron micrograph of $Gd_2Zr_2O_7$ nano-powder and (b) SEM image of the $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics sintered at 1382°C followed by 1213°C for 10 h^[28]

水热/溶剂热法: 水热法是在以水为溶剂的反应体系中, 通过无机合成以无机物或有机物重结晶的形式得到产物, 经过滤、洗涤、煅烧后获得均匀超细粉体的过程^[26]。近年来, 在水热反应的基础上发展出了一种用其他有机化合物代替水作为溶剂而制备超细纳米粉体的方法, 称为溶剂热反应^[27]。溶剂热反应与水热反应的区别在于溶剂的性质以及产物形成的机理不同。两者的反应环境压力通常为 1 MPa ~ 100 MPa, 温度则控制在 100°C ~ 1000°C 范围内。水热/溶剂热在反应过程中处于高温高压气氛, 能够合成常温常压下难以反应的材料。此方法可直接获得高结晶度的粉体, 和共沉淀法相比减少了焙烧粉体的程序, 同时可避免焙烧过程中的晶粒长大或相转变。水热/溶剂热法制备的粉体具有纯度高、结晶性好、团聚少、粒径分布窄等特点, 目前已广泛应用于金属氧化物、复合氧化物等纳米粒子的制备。Zhou 等人^[28]以无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备了晶粒尺寸仅为 4 nm 的超细纳米粉体, 最后在无压条件下两步烧结得到了晶粒尺寸为 83 nm 且致密度为 93% 的 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷 (图 4)。

水热/溶剂热法仍存在一些弊端, 由于反应是在密闭条件下进行而无法观察反应过程, 至今为止提出的反应机理也很难全面概括并且难以用实验证实, 因而难以在制备过程中通过改变条件来调控粉体的晶粒尺寸。

溶胶凝胶法: 溶胶凝胶法是通过控制 pH 值和反应温度, 将高化学活性的化合物在液相下均匀

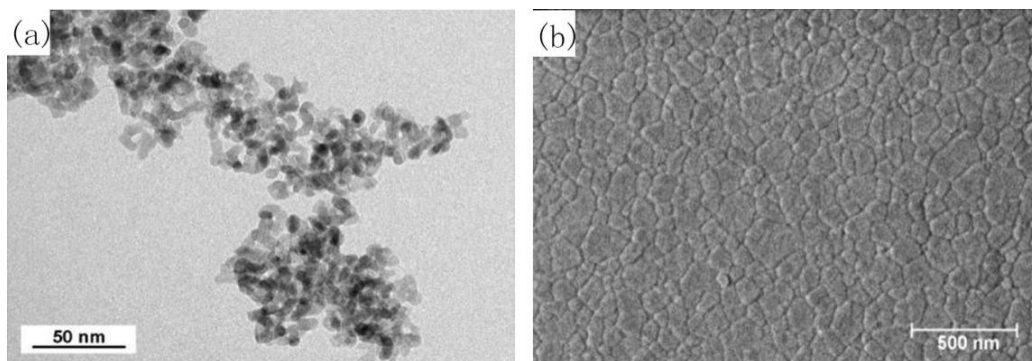


图 5 (a) 溶胶凝胶法制备的氧化锆纳米粉体的透射电镜照片以及 (b) 1100°C 无压烧结 4 h 后获得的氧化锆陶瓷的扫描电镜照片^[29]

Figure 5 (a) Transmission electron micrograph of Zirconia powder synthesized by sol-gel method and (b) Scanning electron micrograph of zirconia ceramic sintered at 1100°C for 4 h^[29]

混合, 经水解、缩合等反应后, 获得网状结构凝胶的方法。凝胶经干燥、烧结后即可制得纳米结构的粉体。溶胶凝胶方法中的原料可在分子水平上分散到溶液中形成低粘度溶液, 因而凝胶过程中反应合成温度较低, 反应容易进行。但溶胶凝胶法制备的粉体在干燥时容易产生团聚, 溶胶凝胶原料较贵, 且有机物对人体也有一定危害。Trunec 等人^[29]用异丙醇辅助溶胶凝胶法制备了粒径为 10 nm、形状为单一椭圆形的氧化锆纳米粉体, 经冷等静压成型后在无压 1100°C 下烧结 4 h 得到了晶粒尺寸为 85 nm 的高致密度纳米陶瓷 (图 5)。

溶胶凝胶法能够制备高纯度、晶粒尺寸较小且分散性好的粉体, 已有很多学者用此方法获得的粉体在无压条件下成功烧结了氧化物纳米陶瓷。

微乳液法: 微乳液由溶剂、水、表面活性剂、助表面活性剂组成, 是表面活性剂分子在油/水界面形成的有序组合体, 可分为 O/W 型 (油滴在水中形成的胶塑) 和 W/O 型 (水滴在油中形成的胶塑) 两种。微乳液法是在表面活性剂的作用下使两种互不相溶的溶剂形成乳液, 并在微泡中成核、聚集、热处理后得到纳米粒子的方法。微乳液可通过控制纳米粒子的成核、生长、聚结等来精确调控纳米粒子的粒径和稳定性, 因此, 微乳液法制备的颗粒通常都是包裹了表面活性剂、具有凝聚形态的纳米粒子^[30-34]。

Sanchez 等人^[35]在以表面活性剂、石油、去离子水为主的水包油微乳液体系中, 用氨水调节 pH 为 10~11, 获得了分散性很好的 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 等纳米粒子, 晶粒尺寸分别为 3.4 nm、2.5 nm、2.1 nm、2.6 nm (图 6)。Xu 等^[36]采用浸入法、溶胶凝胶法以及油包水体系的微乳液法等三种方法分别制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体, 其中微乳液法制备的粉体晶粒尺寸最小, 仅为 3 nm, 并且分散性和稳定性也最好。

和传统制备方法相比, 微乳液法制备的纳米粒子粒径分布更窄、分散性和稳定性更好。此外, 由于表面活性剂对颗粒的包覆可以优化纳米粒子的性能, 因而微乳液制备的粉体也不受材料本身性质的影响^[37]。但目前为止, 尚未有将此方法与无压烧结方法结合用于制备纳米陶瓷材料的例子。

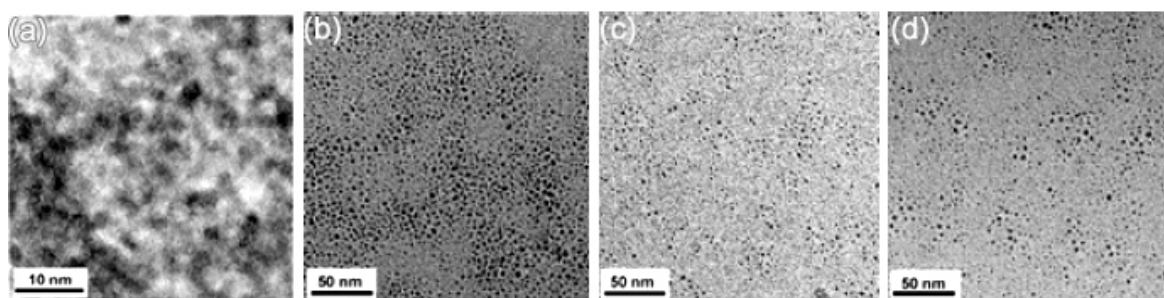


图 6 微乳液法制备的纳米粒子 TEM 照片: (a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$; (c) ZrO_2 ; (d) TiO_2 ^[35]
Figure 6 Transmission electron microscopy micrographs of nanoparticles synthesized by micro-emulsion method: (a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$; (c) ZrO_2 ; (d) TiO_2 ^[35]

1.3 气相法

气相法是直接利用气体或将物质转化为气体, 待气体间发生物理或化学反应后经冷却而形成纳米粒子的方法。气相法制备的粉体具有纯度高、颗粒分散性好等优点。其中, 化学气相沉积法和物理气相沉积法在近年来已逐渐应用于制备纳米粉体以及半导体薄膜。

气相沉积法制备纳米粉体的过程是, 在高于临界反应的温度下, 通过气体之间发生热化学反应并形成饱和蒸气压从而使生成物大量凝聚成核, 在高温区不断长大后, 经气流作用, 颗粒由高温区流向低温区后完全结晶, 最终获得所需纳米粉体。Azar 等^[38]采用物理气相法制备了平均粒径为 20 nm

的 Al_2O_3 粉体, 得到的粉体颗粒分散性较好、形状单一呈球形且粒径分布窄 (图 7)。到目前为止, 已有大量的氧化物纳米材料的合成采用了气相法, 如 MgO [39-41]、 Ga_2O_3 [42]、 SnO_2 [43-46]、 ZnO [47-53]、 CuO [54]、 WO_3 [55]、 In_2O_3 [56-58] 等。

1.4 小结

以上方法都已成功用于纳米粉体的制备。其中液相法应用最为广泛, 液相法制备的粉体纯度高、粉体晶粒尺寸小, 团聚较少, 但易出现难以消除的硬团聚而造成粉体分散性较差。固相法制备的粉体团聚较为严重, 还需要改善工艺以进一步制备纳米晶粒的陶瓷。而气相法获得的粉体硬团聚少、分散性较好, 是制备纳米陶瓷粉体值得探索的一个方向。

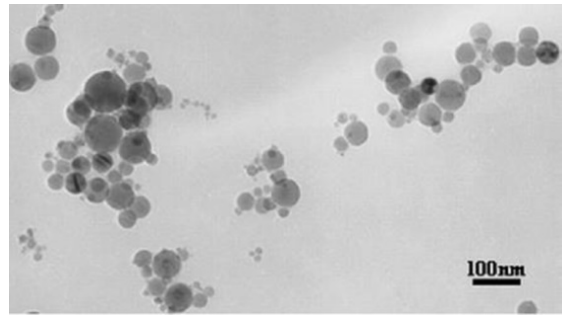


图 7 气相法合成 Al_2O_3 纳米粉的 TEM 图^[38]
Figure 7 Transmission electron microscopy image of the Al_2O_3 powders synthesized by vapor deposition method^[38]

2 纳米粉体的团聚及消除

团聚是粉体制备中备受关注和亟需解决的问题。前面的讨论已经提及, 气相法制备纳米粉体的过程中团聚较难形成, 而固相法和液相法则很容易形成团聚体。由于团聚的存在会使坯体结构不均匀且气孔较多, 陶瓷的烧结性能降低, 也大大增加了在无压烧结条件下获得纳米陶瓷的难度。因此, 如何消除团聚是粉体制备的关键问题。

团聚的形成通常发生在反应成核长大阶段和固液分离阶段。目前消除团聚的方法包括以下几种。

2.1 液相环境控制以及有机物清洗法

在湿法制备纳米粉体过程中, 溶液的 pH 值^[59]、母液浓度、沉淀剂^[60]等造成的液相环境会对颗粒的分散状态产生影响。在合成过程中加入分散剂可降低颗粒表面张力, 阻止颗粒聚集, 有效抑制粉体的团聚^[61]。而对于纳米颗粒表面与金属离子羟基结合所形成的硬团聚, 有很多学者采用简单的有机物清洗湿凝胶以及改变溶液 pH 的方法, 通过减少颗粒表面的金属离子之间非架桥羟基结合的机会来降低硬团聚。如 Ramanujam 等人^[61]采用共沉淀法以无水乙醇作为湿凝胶清洗剂, 在不同的

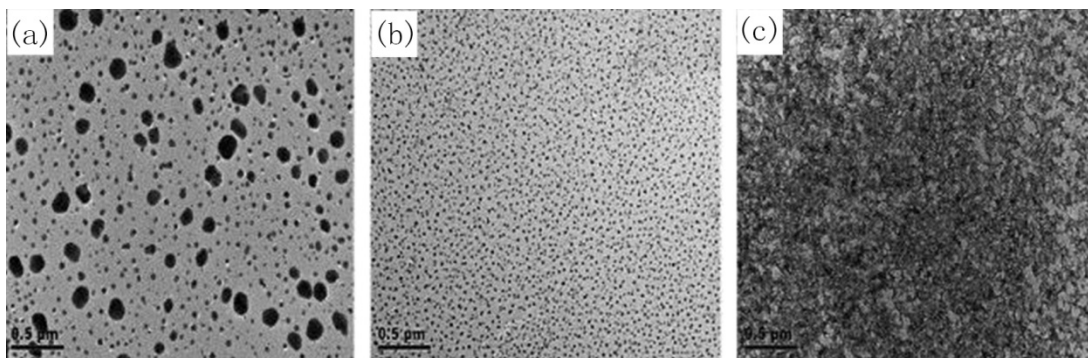
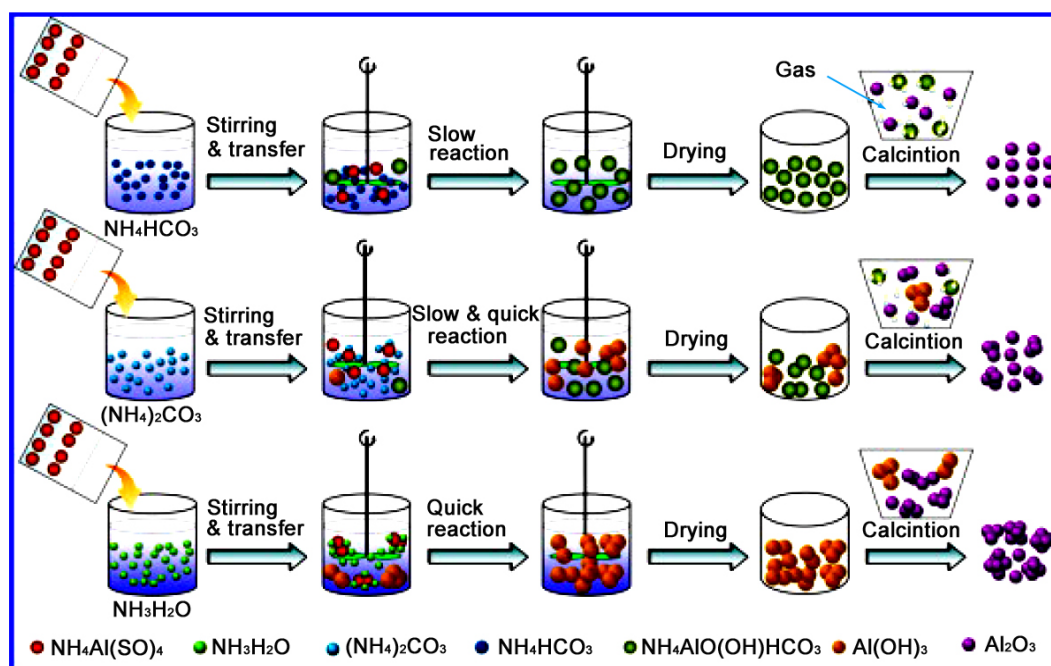
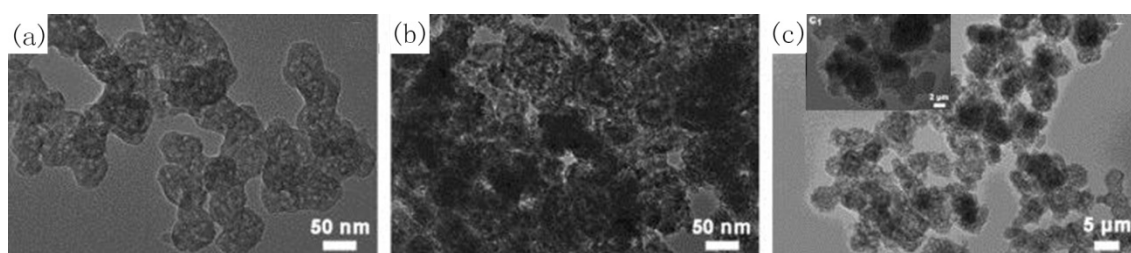


图 8 不同 pH 环境下制备的 YAG 粉体的透射电镜照片^[61]
Figure 8 TEM micrographs of the CP-nYAG precipitates formed under different pH conditions: (a) 8.10 ± 0.05 ; (b) 8.20 ± 0.05 ; (c) 8.30 ± 0.05 ^[61]

图 9 不同沉淀剂制备 Al_2O_3 粉体机理示意图^[62]Figure 9 Formation mechanism of the Al_2O_3 powders prepared with different precipitants^[62]图 10 (a) 冷冻干燥法、(b) 微波干燥法和 (c) 喷雾干燥法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米粉 TEM 照片^[62]Figure 10 TEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nano-powders synthesized by (a) freeze drying, (b) microwave drying and (c) spray drying^[62]

pH 环境下制备了 YAG 纳米粉体, 发现 pH 过高或过低都不利于粉体制备, 在中间值 pH 为 8.2 时制备的粉体分散性好且晶粒尺寸最小为 25 nm (图 8)。Han 等人^[62]采用 NH_3HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 三种物质作为沉淀剂在相同条件下分别制备了 Al_2O_3 粉体 (图 9), 其中 NH_3HCO_3 做沉淀剂时反应过程慢且产生大量的 CO_2 气体, 因而得到的粉体最分散; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 做沉淀剂时, 反应速度较快, 获得的粉体有部分团聚; 而 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 做沉淀剂时, 反应速度最快, 得到的粉体团聚也最严重。

2.2 干燥方法

采用普通干燥方式干燥纳米粉体时, 由于传热方式是从外到内, 粉体表面的液体首先受热挥发, 而粉体内部的液体是通过颗粒之间形成的毛细管状孔隙蒸发到材料外部, 内部毛细管力的存在是导致颗粒之间出现硬团聚的重要原因。近年来已有学者采用微波干燥法、冷冻干燥法、喷雾干燥法^[25-27]等通过改变传质方式来有效地抑制颗粒的团聚。微波干燥法是由内到外的加热方式, 液体蒸发从内部进行, 从而降低了材料内部毛细管力作用, 减少了纳米颗粒间的硬团聚。冷冻干燥法主要是利用水蒸发时的膨胀力使颗粒与颗粒之间分开, 形成冰块后又进一步阻止颗粒聚集, 冰块升华后没有表面张力的存在从而避免了颗粒的团聚。Han 等人^[62]采用冷冻干燥法、微波干燥法、喷雾干燥法分别

干燥了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体 (图 10), 发现冷冻干燥法处理后的粉体颗粒最小且分散性均匀, 喷雾干燥法虽然能得到分散的颗粒但是颗粒粒径较大, 而微波干燥法干燥后的纳米颗粒团聚严重、晶粒尺寸也比冷冻干燥法的大。

2.3 共沸蒸馏

共沸蒸馏是在湿凝胶中加入高沸点的有机溶剂并充分混合, 胶体表面羟基将被溶剂中的官能团替代, 经共沸蒸馏后水分以共沸物的形式从胶体中分离, 最后得到团聚较少的纳米颗粒。溶剂通常需要满足沸点低、能和水形成共沸物、共沸时蒸馏相中水含量较多三个特点。共沸蒸馏法能够有效减少团聚, 得到分散均匀的纳米颗粒, 但此方法干燥时间较长、能耗较大。钱红梅等人^[63]采用共沸蒸馏法制备了分散性好, 晶粒尺寸仅为 7 nm 的超细 TiO_2 粉体。

除此之外, 近年来发展起来喷雾热解法^[64,65]、超声辐射沉淀法^[66]、超声凝胶溶剂法^[67]等也能够有效避免湿法制备过程中的团聚问题, 得到分散性较好的纳米粉体, 具有在无压条件下烧结高致密纳米陶瓷的前景, 但目前相关研究少有报道。

3 纳米陶瓷的素坯成型

除纳米粉体的性质以外, 素坯的结构和密度也是影响高致密纳米陶瓷制备的关键因素。而成型方式则是影响素坯结构、气孔大小及分布, 进而影响陶瓷烧结性能的关键。在相同烧结条件下, 密度高的素坯烧结得到的陶瓷致密度高; 而在制备相同致密度陶瓷时, 密度高的素坯所需烧结温度低且获得的陶瓷晶粒尺寸也较小。因此, 为在无压条件下烧结纳米陶瓷, 素坯应具有均匀的结构以及较高的密度^[68]。

素坯的成型方法可分为干法成型和湿法成型^[69]。

3.1 干法成型

干法成型在陶瓷领域一直应用较为广泛, 主要分为干压 (模压) 成型、冷等静压成型、橡胶等静压成型、超高压成型等。

在普通干压成型过程中, 颗粒受到了四周不均匀的摩擦力, 因而得到的坯体密度和结构也不均匀。近年来, 有众多学者对干法成型工艺进行改进, 采用分段加压、结合两种加压方法进行连续加压来提高素坯的密度, 最后烧结得到高致密度陶瓷。

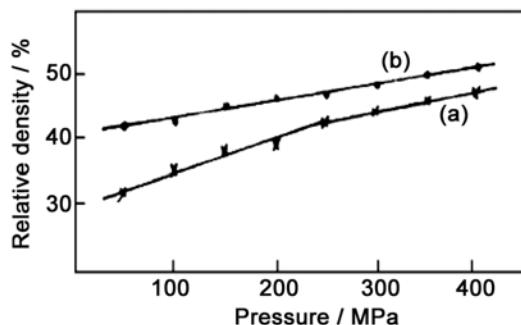


图 11 粉料素坯密度随成型压力的变化:

(a) 一次成型; (b) 二次成型^[70]

Figure 11 Density of green pellets as a function of pressure: (a) once compacting and (b) continues compacting^[70]

由于一次干压成型后素坯体内往往还存在未破坏的团聚体, 将坯体磨碎后再次加压则可以破坏原始粉末软团聚所形成的二次团聚体。因此, 二次加压成型可使颗粒重排而得到结构均匀且密度高的素坯体。袁望志等人^[70]以氧化锆为原料, 在相同压力下一次加压成型和二次加压成型, 发现二次加压成型的素坯密度远高于第一次加压成型的素坯密度 (图 11); 而且, 两次加压后的素坯在无压条件下 1300°C 烧结即可得到致密度为 99% 的纳米陶瓷, 而一次加压的素坯体在 1300°C 烧结得到的陶瓷致密度仅为 94%。

除此之外, 一次干压成型后再用冷等静压二

次成型也可使素坯在各个方向上受力均匀,得到结构较为均匀的陶瓷。橡胶成型是橡胶受到上下方向施加的压力而发生形变,进而使粉体受到来自橡胶形变产生的上下左右的压力而快速成型的方法。与干压(模压)成型相比,橡胶成型的素坯由于受力均匀,密度和结构也较为均匀^[71]。

对于某些材料,普通成型方式压力太小,获得的素坯很难烧结得到高致密的陶瓷。由于素坯致密度和压力在一定范围内成正比,为得高密度的素坯体,研究者们发展了超高压成型工艺^[72]。高廉等人^[73]分别采用 3 GPa 和 450 MPa 的压力对素坯成型,研究发现超高压成型的素坯体密度为 60%,而普通压力成型的素坯体密度仅为 47%。在相同烧结条件下,与普通成型方式制备的陶瓷相比,超高压成型可显著提高陶瓷密度并降低陶瓷烧结温度(图 12)。此外,通过超高压成型后的素坯在低温 1050°C 烧结 5 h 后即可得到致密度为 98%、晶粒尺寸为 80 nm 的 Y-TZP 纳米陶瓷。

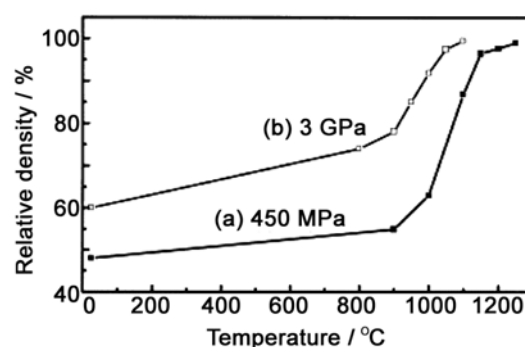


图 12 (a) 普通压力成型与 (b) 超高压成型后陶瓷的烧结温度与致密度的关系^[73]

Figure 12 Relativity density of the ceramics as a function of sintering temperature. Green pellets were fabricated by (a) ordinary pressure and (b) ultrahigh pressure, respectively^[73]

3.2 湿法成型

干法成型已成功应用于纳米陶瓷的制备,但干法成型对磨具的损耗较大,素坯中容易有大气孔存在,陶瓷在烧结过程中也容易产生开裂。与干法成型相比,湿法成型由于浆料的混合较为均匀,且能够减少团聚体的存在,获得结构均匀、气孔较小的坯体,可避免陶瓷烧结过程中的开裂和变形。湿法成型主要有注浆成型、流延成型、注射成型、凝胶注模成型等^[74]。但是常规的湿法成型在纳米粉体的成型上仍有一些难以解决的问题,例如浆料难以滤除、干燥时间长、干燥过程中小气孔的存在等。

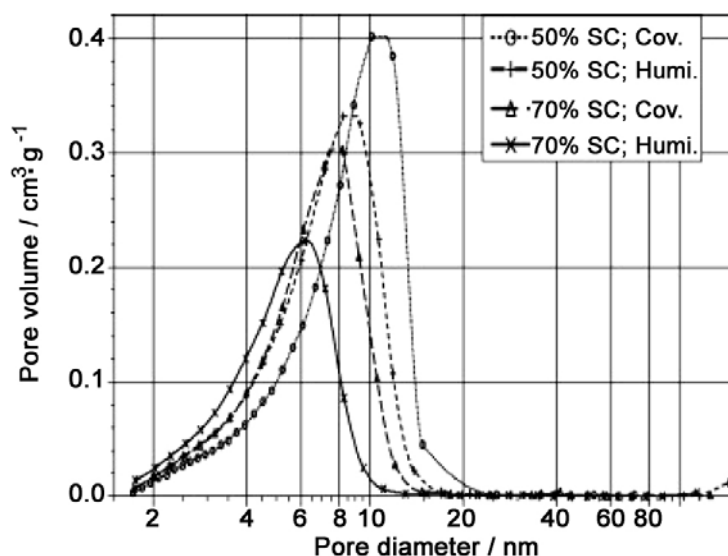


图 13 湿法成型获得的两种固含量的 YSZ 素坯在室温干燥和一定湿度下干燥后的气孔分布^[75]

Figure 13 Mercury intrusion porosimetry data for green bodies slip casted from 3YSZ nanosuspensions with two different solids contents and then dried using either humidity drying (80% RH at 25°C) or conventional drying at ambient humidity and 25°C^[75]

Binner 等人^[75]将室温干燥方式改为在一定湿度下干燥的方式后, 使 YSZ 纳米粉体在注浆成型后的固含量由 12% 提高到了 20%, 得到了气孔更少、气孔尺寸分布更窄、致密度达到 54% 的素坯体(图 13), 最后在无压条件下烧结得到了高致密度的纳米陶瓷。

此外, 还有学者采用干压成型、冷等静压成型(两种压力)、注浆成型、注浆成型和冷等静压成型结合这四种方法分别制备了不同的 YAG 素坯体, 比较了成型方式对于坯体结构的影响, 结果如图 14 所示^[76]。研究发现, 干压成型得到的坯体中气孔较多且气孔尺寸较大; 注浆成型得到的坯体孔隙率最低、但结构不均匀; 冷等静压成型得到坯体气孔尺寸较小但孔隙率较高。而注浆成型和冷等静压成型结合则能够进一步减小空隙尺寸, 获得结构更均匀致密的坯体。由此可见, 将湿法成型与干法成型相结合既减少了素坯体的开裂、降低了气孔尺寸, 又提高了密度和均匀性, 是无压烧结纳米陶瓷非常值得探索和研究的方

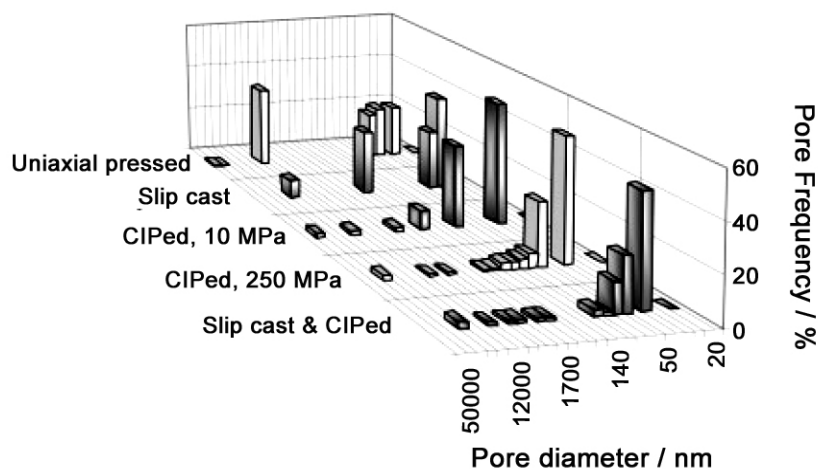


图 14 四种成型方式得到的 YAG 素坯中的孔隙尺寸分布^[76]

Figure 14 Pore size distributions determined by mercury porosimetry in 34 nm YAG nanoparticle green compacts formed with different methods^[76]

4 纳米陶瓷的无压烧结

烧结是以表面能降低作为驱动力的致密化过程。和普通陶瓷烧结相比, 纳米陶瓷由于其粉体颗粒尺寸小而具有烧结温度低、烧结周期短的特点。为控制陶瓷晶粒尺寸在纳米范围内, 已有很多研究者采用了超高压烧结、SPS 烧结、真空烧结等方法来抑制陶瓷晶粒的长大, 但这些烧结方式所需环境复杂、耗材耗力^[77]。近年来, 在空气中烧结纳米陶瓷的无压烧结法成为国内外关注的重点。由于陶瓷在空气中烧结更易出现晶粒异常长大且致密度差等情况^[77], 改进和优化烧结工艺成为无压烧结高质量纳米陶瓷的重点和难点。

无压方法烧结纳米陶瓷主要可以分为四种: 常规烧结、高温快速烧结、控制速率烧结和两步烧结。本章将在简要介绍烧结机理的基础上, 分别就这四种烧结方式展开讨论。

4.1 烧结机理及影响因素

烧结驱动力是来源于晶粒表面自由能的减少。烧结过程中总的表面能降低可以表示为^[77]:

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad (1)$$

式中, (γA) 代表总的自由能, γ 代表界面能, A 代表总的表面能, 而 $\Delta\gamma$ 表示致密化的变化以及晶粒

长大所引起的界面能的改变。由此可见, 烧结驱动力和表面、界面、晶粒致密度和晶粒尺寸的变化有着密切的联系。

扩散是陶瓷烧结过程中的一个重要现象。对于多晶材料, 扩散物质可沿晶体内扩散 (体扩散)、晶界扩散、表面扩散三种路径进行。在扩散过程中, 晶界扩散和体扩散会促进陶瓷的致密化, 而体扩散和表面扩散又会导致晶粒粗化^[78], 两种情况相互矛盾更增加了纳米陶瓷的烧结难度。体扩散的一种路径是从颗粒表面到烧结颈的扩散, 导致颗粒与颗粒之间很容易通过烧结颈的长大而融合长大; 另一种路径是从晶界到烧结颈的扩散, 使陶瓷更加致密。晶界扩散是沿晶界进行的扩散, 使颗粒与颗粒间更加紧密。由于晶界扩散所需的激活能小于体扩散所需的激活能, 因而在烧结致密化过程中晶界扩散占主导地位。

假设在陶瓷烧结中主要是晶界扩散和表面扩散, 那么在无压烧结中致密化速率和晶粒长大速率可分别表示为^[79]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{7300D_{gb}\delta_{gb}\gamma_s V_m}{RTG^4} \quad (2)$$

$$\frac{1}{G} \frac{dG}{dt} = \frac{110D_s\delta_s\gamma_b V_m}{RTG^4} (1-\rho)^{-4/3} \quad (3)$$

式中 D_{gb} 为晶界扩散率, D_s 为表面扩散率, δ_{gb} 和 δ_s 分别为晶界厚度和表面层厚度, γ_b 和 γ_s 分别为晶界能和表面能, G 为晶粒尺寸, ρ 为密度, V_m 为摩尔体积, T 为温度, R 为气体常数。

由式 (2) 和 (3) 可知, 在低温下, 致密化速率和晶粒长大速率并不受晶粒尺寸影响, 所以低温烧结更容易在抑制晶粒长大的同时提高陶瓷的致密度。由于在高温烧结时晶界扩散占主导地位, 因而晶粒长大速率会受到晶粒尺寸影响, 即晶粒尺寸在某个临界值以下时晶粒长大占主导地位。

纳米陶瓷的烧结受到多种因素影响。除了上文中所提到的粉体团聚情况外, 坯体中颗粒的分布状态、烧结过程中产生的不稳定相或非晶相以及烧结温度等都会对陶瓷的烧结产生很大的影响。一方面, 由于纳米颗粒是在低温下合成, 焙烧后的粉体很容易出现亚稳态相、非晶相、混合相等, 因此去除粉体中残余的有机物以及将中间相转化为稳定相在制备高质量纳米陶瓷过程中是必不可少的一个环节。然而, 在相转变的同时往往伴随着明显的微结构变化, 在烧结过程中相分解和相转变都会导致大量气孔的生成^[80], 得到陶瓷的致密度低。为去除气孔达到致密化, 通常可延长陶瓷的烧结时间, 但烧结时间的延长无法避免晶粒粗化。另一方面, 坯体中的颗粒尺寸分布不均匀, 将导致烧结得到的陶瓷结构也不均匀, 如在纳米晶粒周围甚至会有微米级的晶粒存在^[81]。颗粒在成核长大后具有较高的热化学稳定性, 因而很难获得颗粒分散性较好且颗粒尺寸分布窄的素坯, 目前尚无方法可控制结晶过程中成核长大或将大尺寸的颗粒分离。这种小颗粒和大颗粒的挤压分布并不会增加堆积密度, 反而在烧结过程中会导致晶粒的异常长大。

此外, 由于颗粒表面比颗粒内部的缺陷浓度更高, 颗粒表面的原子更容易发生迁移^[81]。而纳米尺寸的粒子表面积更大, 表面原子也更加活跃, 因此所需的烧结活化能和烧结起始温度也更低。微米陶瓷烧结温度通常控制在 $0.5T_m \sim 0.8T_m$ (T_m 为熔点) 范围内, 而纳米陶瓷烧结温度通常只需控制在 $0.2T_m \sim 0.3T_m$ 范围内^[80,81]。例如, 烧结 CaO 纳米陶瓷达到致密化所需的的激活能比 CaO 微米陶瓷所需的激活能低一半^[82]。ZnO 纳米粒子的生长激活能比 ZnO 微米粒子生长所需的激活能低 90%^[83]。低的烧结温度和烧结激活能使纳米陶瓷的制备不需要更多的能量, 但和微米材料相比, 纳米材料在烧结过程中晶粒尺寸的长大很难控制, 因而在烧结温度及时间上加以控制成为烧结纳米材料非常重要的问题。

4.2 常规烧结

常规烧结是以传统的一步烧结方式升温到最高烧结温度保温一段时间后, 再降温到室温来烧结纳米陶瓷的方法。已有很多学者在传统无压条件下烧结得到了纳米陶瓷。Maca 等人^[85]采用溶胶凝胶法制备了晶粒尺寸小于 10 nm 的氧化锆粉体, 在 1100°C 低温下无压常规烧结得到了几乎完全致密的氧化锆纳米陶瓷。

对于常规烧结, 在不改变烧结速率和保温时间的情况下, 影响陶瓷致密化和晶粒长大的主要因素是素坯的性质。Zhou 等人^[28]在无压条件下研究了粉体颗粒尺寸以及素坯密度对 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷晶粒尺寸及致密度的影响 (图 15), 发现陶瓷密度随粉体颗粒尺寸呈先增加后减小的趋势。因而, 选取最佳温度 1000°C 焙烧的粉体在 10 MPa 下干压成型, 获得了密度为 62% 的素坯, 最后在 1250°C 烧结 10 h 后得到了纳米陶瓷 (图 16)。

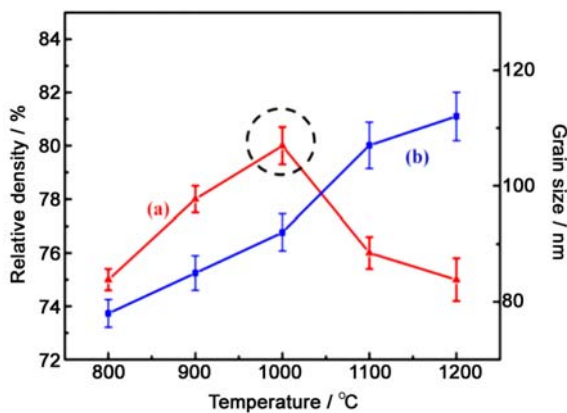


图 15 在 1250°C 烧结 10 h 得到的 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷致密度及晶粒尺寸随粉体焙烧温度变化曲线^[28]

Figure 15 Starting powders calcination temperature dependence of the relative density and grain size of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics sintered at 1250°C for 10 h^[28]

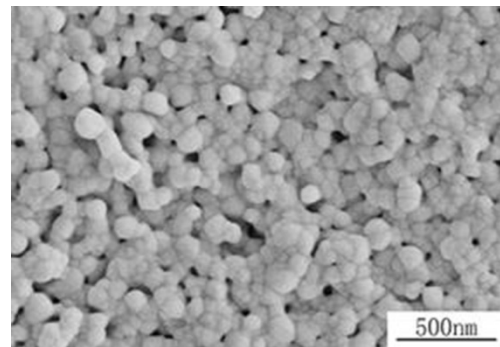


图 16 在 1250°C 烧结 10 h 后得到的 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷的 SEM 图^[28]

Figure 16 SEM images of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics sintered at 1250°C for 10 h^[28]

采用相同的粉体制备素坯时, 成型压力不同, 素坯的结构以及堆积密度也会有较大的差距。当压力过大时, 颗粒所受应力较大, 且颗粒与颗粒之间会相互挤压, 烧结时则容易融合长大。而压力过小时, 获得的素坯密度较低, 且容易出现结构不均匀等现象, 导致最后烧结得到的陶瓷致密度较低。已有学者对成型压力及粉体晶粒尺寸对陶瓷烧结的影响进行了研究。Li 等人^[86]采用传统无压烧结法, 以 10°C/min 的速率升温到 1450°C 烧结 1 h 得到了晶粒尺寸为 90 nm、致密度 90% 左右的 Al_2O_3 纳米陶瓷, 研究发现素坯密度、陶瓷致密度和成型压力成正的相关关系。因此, 获得结构均匀且密度高的素坯是无压常规烧结纳米陶瓷的重要条件。

4.3 高温快速烧结机制

快速烧结机制是通过提高升降温速率、缩短保温时间来获得高致密且小晶粒尺寸的陶瓷。由于陶瓷致密化所需的激活能远小于晶粒长大所需的激活能, 且在高温下陶瓷内晶界扩散将大量进行, 因而较高的温度将会为陶瓷的致密化提供足够的驱动力, 使致密化更容易进行^[87,88]。随着烧结的进行, 温度升高会导致晶粒粗化, 若烧结时能快速越过表面扩散比晶界扩散更易进行的温度范围, 致密化将占据主导地位。高温快速烧结机制即采用较短的保温时间来快速越过高温范围, 使表面扩散所导致的晶粒粗化难以进行, 因而晶界扩散和体积扩散导致的致密化将占据主导地位, 最终获得致

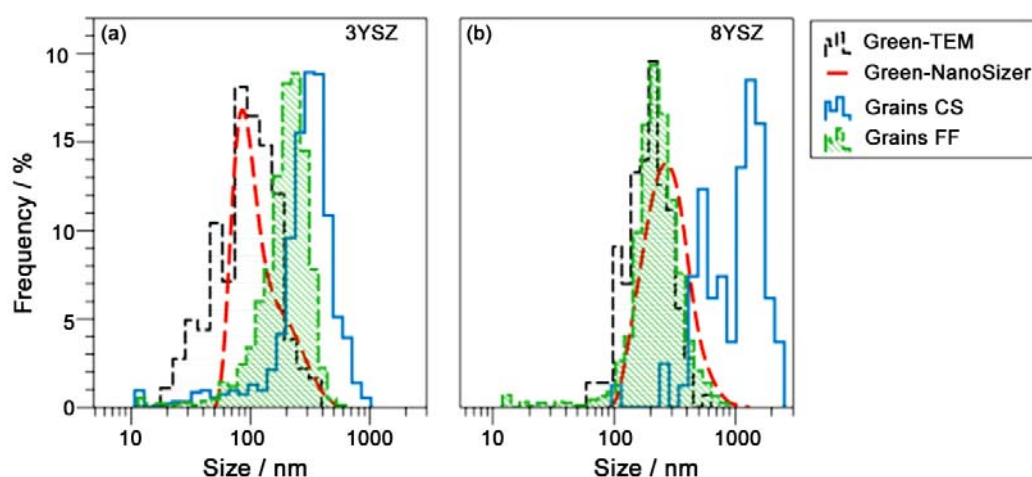


图 17 快速烧结和常规烧结 3YSZ 和 8YSZ 陶瓷的晶粒尺寸分布^[91]

Figure 17 Green size distributions for near fully dense samples, sintered at 1400°C by fast firing (FF) and conventional sintering (CS) for: (a) 3YSZ; (b) 8YSZ^[91]

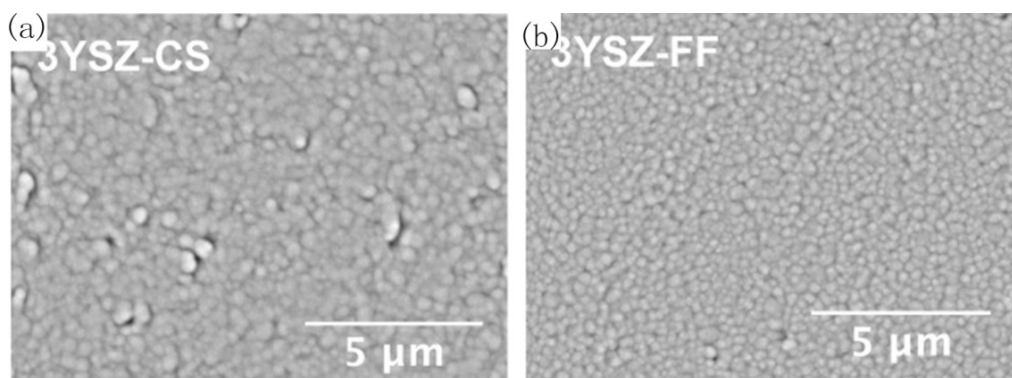


图 18 (a) 常规烧结和(b) 快速烧结 3YSZ 样品的微观形貌图^[91]

Figure 18 SEM micrographs of the sample sintered by (a) conventional sintering (CS) and (b) fast firing (FF)^[91]

密的纳米陶瓷。

快速烧结机制早在 1970 年兴起, 用于制备传统陶瓷以及先进陶瓷, 被证明是可用于实验室以及工业生产的方法^[89,90]。快速烧结机制只适用于较小或者较薄的材料, 特别是低膨胀率高热导系数的材料。如果用于烧结大块材料, 在烧结过程中材料表面比中心收缩较快, 表面和中心会产生较大的热梯度, 使陶瓷难以致密甚至会出现开裂现象。Gómez 等人^[91]在无压条件下采用常规烧结 (10°C/min) 和快速烧结 (500°C/min) 两种方法在 1400°C 下烧结制备了 3YSZ 陶瓷和 8YSZ 陶瓷, 发现对于同样的坯体, 快速烧结能够明显降低陶瓷的晶粒尺寸, 甚至达到纳米尺寸 (图 17), 同时减少了陶瓷中的气孔数量及大小 (图 18), 得到的陶瓷致密度更高。当然, 快速烧结机制并非升降温速率越高越好, 对于不同材料, 需要控制相应的速率才能得到理想的纳米陶瓷。

4.4 控制速率烧结

控制速率烧结主要控制烧结中的升温速率。陶瓷烧结初期有大量开气孔存在, 提高烧结初期升温速率可将开气孔保留到烧结中期, 开气孔可阻止晶界迁移, 进而在陶瓷致密化过程中抑制晶粒的长大^[77]。但用此方法烧结纳米陶瓷, 需详细了解目标材料的致密化速率与晶粒长大的关系才能合理控制烧结速率, 还需避免长时间高温烧结导致的晶粒长大。目前, 此方法应用较少, 若要将其用于

烧结高致密度的纳米陶瓷, 则需要大量的实验探索来完善烧结体系, 这对于纳米陶瓷的烧结也具有十分重要的意义。

4.5 两步烧结

两步烧结是近年来无压烧结纳米陶瓷中较为热门的方法。两步烧结法最初是由 Chu 等人^[92]提出的先低温烧结, 然后升温到高温段烧结, 最后冷却获得陶瓷体的方法。研究发现, 由于在第一步低温烧结中坯体致密化过程受到阻碍, 气孔尺寸差异减小, 再经高温烧结即可获得结构均匀的致密陶瓷。此方法能够控制陶瓷微观结构并改善材料性能, 已被很多学者用于研究第一步预处理温度对于陶瓷晶粒长大以及微观结构的影响, 如 Al₂O₃、MgO、YSZ、KSN 等陶瓷^[93-96]。但此方法制备的陶瓷晶粒尺寸太大。

其后 Chen 等人^[14]又提出了一种先高温后低温的两步烧结法, 即先升温到高温阶段, 再快速降低到低温段保温, 最后冷却到室温的方法。其原理是, 使陶瓷在高温阶段达到一定致密度, 然后降低到低温阶段保温, 在控制晶粒尺寸的同时保温较长的时间使陶瓷达到完全致密化。Chen 等人^[14]率先在 Nature 上报道采用这一两步烧结法制备了晶粒尺寸小于 60 nm 的完全致密 Y₂O₃ 纳米陶瓷 (图 20)。其烧结过程是以 10°C/min 的速率升温到 1310°C, 再以 50°C/min 快速降温到 1150°C 并保温 20 h, 在此保温过程中晶粒以最小限度长大直到陶瓷完全致密。在第二步烧结中晶粒长大受限制, 是由于第一步烧结后快速降温, 晶界迁移受三相点移动阻碍, 导致没有足够的激活能用于晶界迁移。因此, 晶界迁移受到抑制而晶界扩散活跃是阻碍晶粒长大同时促进致密化的关键因素。此两步烧结也应用到 MgO^[97]、ZnO^[98]、TiO₂^[99] 等高质量纳米陶瓷的制备。例如, Li 等人^[86]先升温到 1450°C, 再降温到 1350°C 并保温 34 h 后获得晶粒尺寸为 90 nm 的 Al₂O₃ 陶瓷。

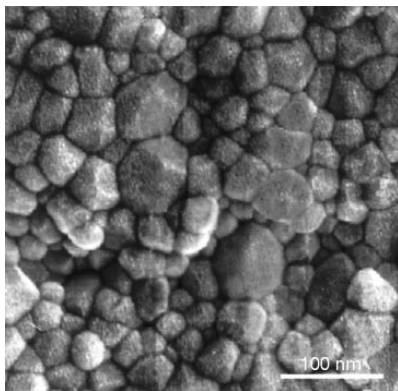


图 19 两步烧结得到的全致密掺杂 1% Mg 的 Y₂O₃ 陶瓷 SEM 照片^[14]
Figure 19 Microstructure of fully dense Y₂O₃ doped with 1% Mg obtained by two-step sintering^[14]

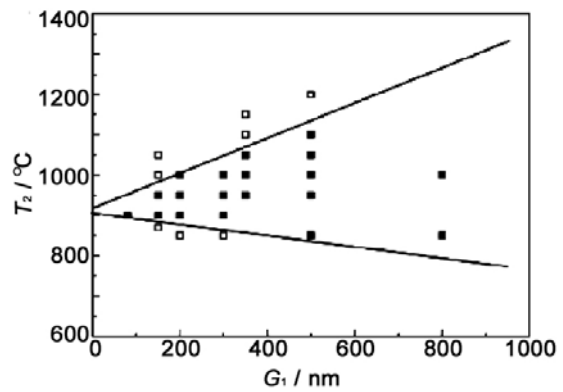


图 20 BaTiO₃ 陶瓷两步烧结的烧结动力学曲线图^[101]
Figure 20 Kinetic windows (temperature T_2 and starting grain size G_1) for second-step sintering without grain growth for BaTiO₃^[101]

两步烧结法的本质是利用晶界迁移速率和晶界扩散速率的动力学差异来调控烧结程序。晶界迁移伴随晶粒长大, 晶界扩散促进陶瓷致密化。要获得高致密度纳米陶瓷, 首先需保证陶瓷在第一步烧结后的致密度达到 70% 以上^[14], 才能有效地保存气孔和晶粒交接处以阻碍晶界迁移。Labery 等人^[100]采用两步烧结法制备了 8YSZ 纳米陶瓷, 其第一步烧结后陶瓷致密度高达 80%。Wang 等人^[101]研究了陶瓷的烧结动力学曲线 (图 20), 据此开展几组不同的两步烧结实验, 用于研究保温时间和烧结温度对陶瓷的晶粒尺寸和致密度的影响, 发现相同条件下, 仅第一步烧结温度低更易获得晶粒尺

寸较小的纳米陶瓷, 而仅第二步烧结温度过低所得致密度也较低。此外, 和保温时间相比, 素坯密度对于陶瓷晶粒尺寸和密度影响更大。实验中, 素坯密度最高为 61% 时, 经 950 °C ~ 900°C、2 h 烧结得到晶粒尺寸为 35 nm、致密度为 98% 的纳米陶瓷 (表 1)。在第二步烧结中, 晶粒与晶粒之间、晶粒与气孔之间有足够的激活能阻碍晶界的迁移, 此时烧结温度若足够高使晶界迁移速率低于晶界扩散速率, 经较长时间保温即可得到完全致密的陶瓷。在促进晶界扩散的同时并抑制晶界迁移是制备高致密度纳米陶瓷的关键。若在二步烧结温度过高, 可能出现晶界扩散速率远大于气孔迁移速率的现象, 此时气孔脱离晶界被完全包裹到晶粒内, 即使延长保温时间也无法缩小和排除闭气孔, 难以实现完全致密化。

综上所述, 两步烧结中过程烧结温度、升降温速率以及保温时间都会对陶瓷烧结产生至关重要的影响。

表 1 BaTiO₃ 陶瓷的两步烧结参数及相关性能^[101]
Table 1 Sintering parameters and properties of two-step sintered BaTiO₃ ceramics^[101]

Sample	ρ_0 /%	After first-step sintering				After second-step sintering			
		T_1 / °C	t_1 / h	ρ_1 / %	G_1 / nm	T_2 / °C	t_2 / h	ρ_2 / %	G_2 / nm
BaTiO ₃ -1	61	950	0	86	33	900	2	98.0	35
BaTiO ₃ -2	46	980	0	78	68	900	4	97.0	70
BaTiO ₃ -3	46	1100	0	73	148	900	20	96.2	150
BaTiO ₃ -4	46	1100	0	73	148	950	20	97.1	150
BaTiO ₃ -5	46	1150	0	78	200	900	20	96.3	200
BaTiO ₃ -6	46	1150	0	78	200	1000	20	97.2	200

5 总结与展望

纳米陶瓷克服了传统陶瓷的诸多缺点, 已被广泛应用于电子、交通、防护、军工、汽车及新能源等领域^[2,3]。在众多的纳米陶瓷制备方法中, 适用于工业领域的无压烧结技术是纳米陶瓷制备的重点方向。虽有较多学者通过改善粉体性能、坯体性能、烧结机制获得了致密度较高的纳米陶瓷, 但在无压条件下制备晶粒尺寸可控的纳米陶瓷仍具有较大挑战。目前对于无压烧结纳米陶瓷的研究, 有以下问题需要重点关注:

(1) 虽有较多消除团聚的方法, 但消除硬团聚仍然是最大的难点。目前尚未有关于硬团聚体的性质、形成机制的完整理论和实验证实, 因而很难掌握不同粉体中粒子的相互作用以及形成硬团聚的因素。因此, 需要大量的理论以及实验研究来完善对团聚机制的认识, 以快速找到消除不同材料中硬团聚的最佳方法。

(2) 微乳液法易获得分散性好的超细纳米粒子, 且此方法还可通过调控微乳液体系来控制晶粒尺寸。气相法和均匀沉淀法也是制备分散性较好的纳米粒子的重要方法。但到目前为止, 还没有开展用上述方法在大气气氛中烧结纳米陶瓷的研究。此外, 将现有方法相互结合和改进也是制备高性能粉体的重要方向。

(3) 将湿法成型和干法成型相结合的成型工艺, 可有效结合两者的优点, 是无压烧结高致密度纳米陶瓷的重要研究方向。

(4) 控制速率烧结能够利用烧结过程中陶瓷致密化和晶粒长大的关系来调节烧结程序, 可对陶瓷晶粒尺寸和致密度达到可控的效果。深入研究控制速率烧结, 对于在大气气氛中制备晶粒尺寸较小的致密陶瓷具有重要意义。

无压方法烧结纳米陶瓷是纳米陶瓷制备技术一个新的里程碑, 新的陶瓷理论的建立和发展也在不断更新现有的陶瓷制备理论, 以适应不同晶粒尺寸的需求。目前, 在无压条件下制备晶粒尺寸可控且晶粒尺寸小于 50nm 的致密陶瓷仍然存在一定困难, 也还未有人提出一套完整的无压烧结理论。对于不同的纳米材料, 材料内部的扩散、迁移以及烧结过程中的烧结动力学都非常复杂, 尤其是无压条件下影响纳米陶瓷制备的微观机理还有待进一步完善。传统陶瓷理论已不能完全适用于无压烧结, 建立完整的无压烧结理论体系以及制备晶粒尺寸可控的纳米陶瓷并应用到更多的陶瓷体系, 最终将这种经济有效的方法产业化是科学家们需要深入研究的方向。

参考文献

- [1] HAHN H. Microstructure and properties of nanostructured oxides [J]. *Nanostructured Materials*, 1993, 2 (3): 251–265.
- [2] LIN FJT, JONGHE LC, RAHAMAN MN. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80 (9): 2269–2277.
- [3] JIANG B, WENG GJ. A theory of compressive yield strength of nano-grained ceramics [J]. *International Journal of Plasticity*, 2004, 20 (11): 2007–2026.
- [4] 安晓燕. 真空热压烧结纳米氮化铝陶瓷的研究[J]. *陶瓷学报*, 2009, 30 (4): 519–524.
- [5] 朱启帅. 纳米铁酸铋陶瓷的放电等离子体烧结制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013.
- [6] BUSCAGLIA MT, VIVIANI M, BUSCAGLIA V, et al. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics [J]. *Physical Review B*, 2006, 73 (6): 064114.
- [7] YUN J, SON H, PRAJATELISTIA E, et al. Characterisation of transparent hydroxyapatite nanoceramics prepared by spark plasma sintering [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2014, 113 (2) 67–72.
- [8] WU J, CHEN F, SHEN Q, et al. Spark plasma sintering and densification mechanisms of antimony-doped tin oxide nanoceramics [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, doi 10.1155/2013/561895.
- [9] 谢茂林, 罗德礼, 鲜晓斌, 等. 高温超高压烧结纳米 SiC 的研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23 (4): 811–814.
- [10] MATOVIC B, ZIVIC F, MITROVIC S, et al. Ultra-high pressure densification and properties of nanostructured SiC [J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 68–71.
- [11] 李波, 廖晓玲, 朱向东, 等. 微波烧结制备碳化磷酸盐多孔羟基磷灰石纳米陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39 (12): 1909–1914.
- [12] SARRAFI MH, BAFROOEI HB, FEIZPOUR M, et al. Microwave synthesis and sintering of Mg₄Nb₂O₉ nanoceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25 (2): 946–951.
- [13] SKANDAN G, HAHN H, RODDY M, et al. Ultrafine-grained dense monoclinic and tetragonal zirconia [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77 (7): 1706–1710.
- [14] CHEN IW, WANG XH. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth [J]. *Nature*, 2000, 404 (6774): 168–171.
- [15] 田明原, 施尔畏, 仲维卓, 等. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末[J]. *无机材料学报*, 1998, 13 (2): 129–137.
- [16] 沙菲, 宋洪昌. 纳米陶瓷粉体的制备[J]. *中国粉体技术*, 2004, (1): 49–52.
- [17] RHODES WH. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, 64 (1): 19–22.
- [18] MAYO MJ, HAGUE DC, CHEN DJ. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1993, 166 (1): 145–159.
- [19] KUMAR KNP, KEIZER K, BURGGRAAF AJ, et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation [J]. *Nature*, 1992, 358 (6381): 48–51.
- [20] CHEN DJ, MAYO MJ. Rapid rate sintering of nanocrystalline ZrO₂-3mol% Y₂O₃ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79 (4): 906–912.

- [21] 郭景坤, 徐跃萍. 纳米陶瓷及其进展[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20 (3): 286–291.
- [22] 廖莉玲, 刘吉平. 固相法合成纳米氧化镁[J]. 精细化工, 2001, 18 (12): 696–698.
- [23] SARABADANI P, SADEGHI M, GHASEMI M, et al. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles by solid state chemical reaction method [J]. Journal of Cluster Science, 2011, 22 (2): 131–140.
- [24] ŁABUZ A, LACH R, RĄCZKA M, et al. Processing and characterization of Ca-TZP nanoceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (14): 3943–3947.
- [25] GUO R, CAO W, MAO X, et al. Selective corrosion preparation and sintering of disperse α -Al₂O₃ nanoparticles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (11): 3556–3560.
- [26] 李梦萱, 郭英奎, 范国峰, 等. 水热法制备纳米 ZrO₂ 粉体的条件[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20 (5): 69–73.
- [27] KIMIJIMA T, KANIE K, NAKAYA M, et al. Solvothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles precisely controlled in surface crystal planes and their photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B, 2014, 144: 462–467.
- [28] ZHOU M, HUANG Z, QI J, et al. Densification and grain growth of Gd₂Zr₂O₇ nanoceramics during pressureless sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (3): 1059–1065.
- [29] TRUNEC M, MACA K. Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (9): 2735–2740.
- [30] LÓPEZ-QUINTELA MA, RIVAS J. Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 158 (2): 446–451.
- [31] LOPEZ PEREZ J A, LOPEZ QUINTELA M A, MIRA J, et al. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101 (41): 8045–8047.
- [32] YAN M, CHEN F, ZHANG J, et al. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (18): 8673–8678.
- [33] 沈兴海, 高宏成. 纳米微粒的微乳液制备法[J]. 化学通报, 1995, (11): 6–9.
- [34] 兰飞飞. ZnO 微纳米材料 CVD 法制备及掺杂研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2012.
- [35] SANCHEZ-DOMINGUEZ M, LIOTTA LF, DI CARLO G, et al. Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation [J]. Catalysis Today, 2010, 158 (1): 35–43.
- [36] XU S, ZHAO R, WANG X. Highly coking resistant and stable Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86 (2): 123–133.
- [37] 苏良碧, 官建国. 微乳液及其制备纳米材料的研究[J]. 化工新型材料, 2002, 30 (9): 17–19.
- [38] AZAR M, PALMERO P, LOMBARDI M, et al. Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (6): 1121–1128.
- [39] ZHANG J, ZHANG L. Intensive green light emission from MgO nanobelts [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 363 (3): 293–297.
- [40] YAN P, YE C, FANG X, et al. Fabrication of MgO hierarchical nanostructures by a thermal evaporation method [J]. Chemistry Letters, 2005, 34 (3): 384–385.
- [41] QINGWEN L, HAO Y, YAN C, et al. A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12 (4): 1179–1183.
- [42] LIANG CH, MENG GW, WANG GZ, et al. Catalytic synthesis and photoluminescence of β -Ga₂O₃ nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78 (21): 3202–3204.
- [43] ZHENG M, LI G, ZHANG X, et al. Fabrication and structural characterization of large-scale uniform SnO₂ nanowire array embedded in anodic alumina membrane [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13 (11): 3859–3861.
- [44] SUN SH, MENG GW, WANG YW, et al. Large-scale synthesis of SnO₂ nanobelts [J]. Applied Physics A,

- 2003, 76 (2): 287–289.
- [45] PENG XS, ZHANG LD, MENG GW, et al. Micro-Raman and infrared properties of SnO₂ nanobelts synthesized from Sn and SiO₂ powders [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 1760–1763.
- [46] HUANG MH, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292 (5523): 1897–1899.
- [47] CHENG BC, XIAO YH, WU GS, et al. Controlled growth and properties of one-dimensional ZnO nanostructures with Ce as activator/dopant [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14 (9): 913–919.
- [48] CHENG B, XIAO Y, WU G, et al. The vibrational properties of one-dimensional ZnO: Ce nanostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (3): 416–418.
- [49] YANG P, YAN H, MAO S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2002, 12 (5): 323–331.
- [50] WANG ZL. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16 (25): 829–858.
- [51] GAO PX, MAI W, WANG ZL. Superelasticity and nanofracture mechanics of ZnO nanohelices [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (11): 2536–2543.
- [52] ZHAN J, BANDO Y, HU J, et al. Fabrication of ZnO nanoplate–nanorod junctions [J]. *Small*, 2006, 2 (1): 62–65.
- [53] 宋旭春, 徐铸德, 陈卫祥, 等. 氧化锌纳米棒的制备和生长机理研究[J]. *无机化学学报*, 2004, 20 (2): 186–190.
- [54] JIANG X, HERRICKS T, XIA Y. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air [J]. *Nano Letters*, 2002, 2 (12): 1333–1338.
- [55] XIAO Z, ZHANG L, TIAN X, et al. Fabrication and structural characterization of porous tungsten oxide nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16 (11): 2647–2650.
- [56] LIANG CH, MENG GW, Lei Y, et al. Catalytic growth of semiconducting In₂O₃ nanofibers [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13 (17): 1330–1333.
- [57] ZHENG MJ, ZHANG LD, LI GH, et al. Ordered indium-oxide nanowire arrays and their photoluminescence properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79 (6): 839–841.
- [58] PENG XS, MENG GW, ZHANG J, et al. Synthesis and photoluminescence of single-crystalline In₂O₃ nanowires [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12 (5): 1602–1605.
- [59] 张文斌, 祁海鹰, 由长福, 等. 影响微细颗粒团聚的粘性力分析[J]. *中国粉体技术*, 2001, 7 (S): 143–146.
- [60] 吴君毅, 高玮, 张凡, 等. 小颗粒氧化饰制备过程中的团聚控制[J]. *稀土*, 2001, 22 (1): 5–8.
- [61] RAMANUJAM P, VAIDHYANATHAN B, BINNER J, et al. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline yttrium aluminium garnet using sol-gel and co-precipitation methods [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (3): 4179–4186.
- [62] HAN X, LIANG Z, FENG L, ET AL. Co-precipitated synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ composite ceramic nanopowders by precipitant and drying method regulation: a systematic study [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (1): 505–513.
- [63] 钱红梅, 吴杰颖, 李燕, 等. 共沸蒸馏法制备 TiO₂, SnO₂ 纳米粉体[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23 (5): 609–610.
- [64] HE F, MA F, LI J, et al. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (5): 6441–6446.
- [65] GAUDON M, DJURADO E, MENZLER NH. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis [J]. *Ceramics International*, 2004, 30 (8): 2295–2303.
- [66] 王文亮, 李东升, 候向阳, 等. 超声辐射沉淀法纳米 ZnO 的制备与表征[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13 (2): 157–159.
- [67] 王建. 超声波–溶胶–凝胶法制备超细二氧化锡粉体的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文,

- 2002.
- [68] 康永, 柴秀娟. 陶瓷成型加工技术新进展[J]. 现代技术陶瓷, 2010, (4): 49-52.
- [69] 朱建锋, 罗宏杰, 黄秀娟, 等. 纳米陶瓷的素坯成型与烧成[J]. 陕西科技大学学报 (自然科学版), 2003, 21 (3): 1-5.
- [70] 袁望治, 王大志. 纳米 $ZrO_2(4Y)$ 两次成型常压烧结致密特性及其电导率[J]. 材料科学与工程, 2000, 18 (3): 57-60.
- [71] 李蔚, 高濂. 橡胶等静压成型纳米 $ZrO_2(3Y)$ 素坯[J]. 无机材料学报, 2002, 17 (6): 1297-1300.
- [72] 史琳琳, 曾令可, 王慧. 纳米陶瓷的成型方法研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17 (F9): 72-74.
- [73] 高廉, 李蔚, 王宏志, 等. 超高压成型制备 Y-TZP 纳米陶瓷[J]. 无机材料学报, 2000, 15 (6): 1005-1008.
- [74] 邢鹏飞, 张雪凤, 王政红, 等. 纳米陶瓷的成型及烧结技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2008, 23 (4): 54-58.
- [75] BINNER J, VAIDHYANATHAN B. Processing of bulk nanostructured ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (7): 1329-1339.
- [76] CHAIM R, LEVIN M, SHLAYER A, et al. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review [J]. Advances in Applied Ceramics, 2013, 107 (3): 159-169.
- [77] LU K. Sintering of nanoceramics [J]. International Materials Reviews, 2008, 53 (1): 21-38.
- [78] GERMAN RM. Sintering Theory and Practice [J]. USA: John Wiley and Sons, 1996.
- [79] KANG S J L, JUNG Y I. Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (15): 4573-4578.
- [80] BARSOUM M, Fundamentals of Ceramics [M]. USA: CRC Press, 2002.
- [81] HERRING C. Effect of change of scale on sintering phenomena [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21 (4): 301-303.
- [82] HAGUE DC, MAYO MJ. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: I, experimental [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (1): 149-156.
- [83] SKANDAN G, HAHN H, KEAR BH, et al. The effect of applied stress on densification of nanostructured zirconia during sinter-forging [J]. Materials Letters, 1994, 20 (5): 305-309.
- [84] RISBUD SH, SHAN CH, MUKHERJEE AK, et al. Retention of nanostructure in aluminum oxide by very rapid sintering at 1150°C [J]. Journal of Materials Research, 1995, 10 (2): 237-239.
- [85] MACA K, TRUNEC M, DOBSAK P. Bulk zirconia nanoceramics prepared by cold isostatic pressing and pressureless sintering [J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2005, 10 (1): 84-88.
- [86] LI J, YE Y. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (1): 139-143.
- [87] LI J, YE Y, SHEN L, et al. Densification and grain growth during pressureless sintering of TiO_2 nanoceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390 (1): 265-270.
- [88] HARMER MP, BROOK RJ. Fast firing: microstructural benefits [J]. Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 1981, 80 (5): 147-148.
- [89] HOLMSTROM NG. Fast firing of triaxial porcelain [J]. Bulletin of the American Ceramic Society, 1981, 60 (4): 470-473.
- [90] FENG C, QIU H, GUO J, et al. Fast firing of nanoscale $ZrO_2-2.8mol\%Y_2O_3$ ceramic powder synthesized by sol-gel process [J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1995, 3(1): 25-29.
- [91] GÓMEZ SY, DA SILVA AL, GOUVÊA D, et al. Nanocrystalline yttria-doped zirconia sintered by fast firing [J]. Materials Letters, 2016, 166: 196-200.
- [92] CHU MY, JONGHE LC, LIN MKF, et al. Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74 (11): 2902-2911.
- [93] KIM BN, KISHI T. Strengthening mechanism of alumina ceramics prepared by precoarsening treatments [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 215 (1): 18-25.
- [94] KIM DS, LEE JH, SUNG RJ, et al. Improvement of translucency in Al_2O_3 ceramics by two-step sintering technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (13): 3629-3632.

[95] HAN M, TANG X, YIN H, et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165 (2): 757–763.

[96] LIU L, GAO F, ZHANG Y, et al. Dense $\text{K Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics with uniform grain size prepared by molten salt synthesis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616: 293–299.

[97] LI S, SONG C, QIN X, et al. Densification and grain growth behavior of highly dense MgO ceramics in pressureless sintering [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (8): 10148–10151.

[98] MAZAHERI M, ZAHEDI AM, SADRNEZHAAD SK. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (1): 56–63.

[99] LI J, YE Y, SHEN L, et al. Densification and grain growth during pressureless sintering of TiO_2 nanoceramics [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 390 (1): 265–270.

[100] LABERTY-ROBERT C, ANSART F, DELOGET C, et al. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure [J]. *Ceramics International*, 2003, 29 (2): 151–158.

[101] WANG XH, DENG XY, BAI HL, et al. Two-step sintering of ceramics with constant grain size, II: BaTiO_3 and Ni–Cu–Zn ferrite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (2): 438–443.

※ ※

Recent Progress in Pressureless Sintering of Nanoceramics

ZHOU Mao^{1,2}, HUANG Zhang-Yi^{1,3}, QI Jian-Qi^{1,2}, HE Jie^{1,3}, LU Tie-Cheng^{1,2,3}

¹ College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China

² Key Laboratory of Radiation Physics and Technology (Ministry of Education)
Chengdu 610064, China

³ Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology (Ministry of Education),
Chengdu 610064, China

Abstract: Full dense ceramics with nanosize grains have extensively important applications due to many excellent properties comparing to conventional ceramics. However, it’s a big challenge to fabricate nano-grained ceramics with high relative density. Pressureless sintering is a promising method because of its economy and simple process. The research situation and progress of nano-grained ceramics prepared by pressureless sintering were discussed in this paper. We analyzed several important factors during fabrication process, including synthesis of nanocrystalline powders, elimination of agglomeration, shape-forming method of green pellets, sintering mechanisms and other issues during preparation.

Keywords: Nanograinceramics; Nanopowders; Pressureless sintering

※ ※



第一作者周茂, 女, 1992 年出生。2011 年 9 月至 2015 年 6 月在中国矿业大学 (北京) 就读于矿物加工工程专业, 获工学学士学位。2015 年 9 月进入四川大学物理学院先进功能材料物理研究室就读硕士研究生, 主要研究方向为核用陶瓷材料的结构设计、制备及辐照效应研究。已发表 SCI 论文 1 篇。



通讯作者齐建起, 男, 1981 年生, 理学博士, 四川大学物理科学与技术学院副教授, 硕士生导师, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事。2004 年毕业于四川大学物理学院物理学专业并同年保送攻读硕士研究生, 2009 年 7 月于四川大学毕业获凝聚态物理理学博士学位并留校从事教学科研工作, 其中 2012 年 ~ 2013 年在加州大学戴维斯分校 Navrotsky 院士课题组作访问学者研究。从事光电功能材料物理、核物理地质处置中的物理问题等相关研究, 先后承担和参与了国家自然科学基金、航空科学基金、国防基础科研项目、国家高技术 (863) 等项目的研究工作, 在 Applied Physics

Letters、Journal of the European Ceramic Society, Journal of the American Ceramic Society 等期刊发表论文 50 余篇, 参与申请专利多项。



通讯作者卢铁城, 男, 1970 年生, 工学博士, 教授, 博士生导师, 国家磁约束核聚变发展研究专项 (ITER 计划) 项目首席科学家, 四川省“光功能材料”青年科技创新团队带头人, 先后入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”、教育部“骨干教师”和四川省“杰出青年学科带头人”等人才计划, 获得“四川省学术与技术带头人”称号, 享受国务院政府特殊津贴。多年来一直从事 $MgAl_2O_4$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 光电功能单晶体的人工生长, $MgAl_2O_4$ 、YAG、AION 等透明陶瓷的制备、核能源领域先进陶瓷材料如固态产氚纳米结构锂陶瓷、 B_4C 聚变空心靶丸和核废地置处置纳米结构核陶瓷制备等研究工作。近五年来, 在 Applied Physics Letters, Physical Review B/E, Acta Materialia 等国内外重要学术刊物发表论文 200 余篇, 被 SCI 论文他人引用 500 余次。已获得发明专利授权 18 项 (包括国防专利 2 项), 获得国家高技术 (863) 优秀课题奖 1 项。