

层状结构陶瓷材料结构和应用

Structure and Application of Layered Structure Ceramic Materials

王瑞刚, 潘 伟, 蒋蒙宁, 罗永明, 陈 健, 孙瑞峰
(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

WANG Rui-gang, PAN Wei, JIANG Meng-ning,
LUO Yong-ming, CHEN Jian, SUN Rui-feng
(State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 层状结构陶瓷材料由于其独特的各向异性、层间易解理、可加工以及成分空间分布可调性, 日益受到材料科研工作者和工程人员的重视。本文综述了天然层状材料、叠层材料和梯度材料的结构特征和应用前景, 同时提出了功能型层状材料的设计思路。

关键词: 层状结构; 陶瓷

中图分类号: TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 01-0045-04

Abstract: The materials with a layered crystal structure or macrostructure have gained a lot of interest. They exhibit unique properties including anisotropy, easily divided layers, machinability and controllable composition distribution. The structure and application of layered materials, Laminated composite and functionally graded materials were reviewed. At the same time, several design concepts of layered materials were proposed.

Key words: layered structure; ceramic

近年来, 层状结构陶瓷材料由于其独特的各向异性、层间易解理、可加工以及成分空间分布可调性, 日益受到材料科研工作者和工程技术人员的高度重视。层状结构陶瓷材料根据形成机制可分为生长型层状材料、叠层材料、梯度材料等。生长型层状结构陶瓷是指晶粒长大过程中形成的天然层状材料, 如: 贝壳, 六方氮化硼 (h-BN), 石墨 (C), MoS_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_2GeC , TiGeC_2 , V_2AlC , Ta_2AlC , Nb_2AlC , 以及云母等硅酸盐层状材料。1990 年 Clegg^[1] 在 Nature 上首先提出层状材料增韧原理, 以及上世纪 90 年代初期 MIT 的 Cima 等^[2] 提出的叠层制造无模成型 (LOM and SFF), 为层状陶瓷材料的应用开辟了更广阔的前景。1987 年日本科学技术厅航空宇宙技术研究所的 M. Nino 等^[3] 提出了梯度功能材料 (FGM) 的新材料设计思路, 梯度材料实际上也是一种三维组分设计的层状材料。

1 层状陶瓷材料

1.1 天然层状材料 (Layered Materials)

范德华力在生长型层状结构材料中, 如: 粘土、云母 [$\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$]、石墨、和六方氮化硼中是很重要的。所有这些陶瓷材料在层内均有很强的主键, 但是将层与层结合在一起取决于范德华型键,

故材料形成很高的各向异性的性能。所有这些层状结构在层与层之间容易滑移。在石墨和六方氮化硼内的各层之间容易滑移, 使得这些材料有许多应用。这两种材料可用普通的切割工具进行机加工, 且可提供低摩擦、自润滑的表面, 以供各种密封使用。两种材料还可用作固体润滑剂和界面表面的涂料。云母由于其层间弱键和容易形成的滑移, 近年来各种用途都被开发出来。小的合成云母晶体分散在玻璃内形成无气孔的复合材料, 具有优良的电阻性能。云母的存在可使复合材料的机加工性能提高, 用普通的低成本机械工具就能达到高精度公差而没有碎片或破裂。玻璃陶瓷是通过控制玻璃析晶而制备的多晶材料, 由于其优良的可加工性能, 在工程材料领域的应用备受瞩目。云母玻璃陶瓷是目前可加工陶瓷研究的热点。

1.1.1 石墨 (C)

石墨晶体结构为简单六方点阵, 强度硬度低, 被人们用作固体润滑剂、发热体、电极等, 其硬度仅为 $\text{HB}3 \sim 5$ 。石墨在三维宏观上具有层状结构, a 轴方向是共价键结合, c 轴方向为弱的 π 电子键结合。由于这种弱的结合力在层间容易产生剪切而起到润滑作用。石墨所以可作为润滑剂, 还因为有一系列优良的性能, 如: 化学上非常稳定, 几乎不受所有有机溶剂和化学药品的浸蚀; 对生物细胞无毒性, 不妨害健康; 能耐高温, 热膨胀系数非常小, 是热和电的良导体, 而

且价格便宜。润滑用石墨一般要用高纯度、细颗粒的高级石墨,石墨中的不纯物、粒度以及粒子形状等均对润滑性能有很大影响。石墨和六方氮化硼的晶体结构如图1所示。

1.1.2 六方氮化硼 (h-BN)

六方氮化硼系白色松散粉末,其晶体结构与石墨相似。具有良好的润滑性和导热性,因此有“白石墨”之称。与石墨不同之处是BN结构中没有自由电子,是绝缘体,而石墨为导体。氮化硼具有良好的特性,如:熔点高、比密度小、热膨胀系数小;六方BN的导热性相当于不锈钢,抗热震性优良,电绝缘性好,介电常数和介电损耗小。h-BN同时具有优良的抗侵蚀性和润滑性,能吸收中子和透红外线等性质。另外,h-BN陶瓷烧结后是一种加工性能优良的软质材料,可制备形状复杂的工程陶瓷零部件。

氮化硼(BN)具有多种晶体结构,作为固体润滑剂材料使用的均为六方晶系,与石墨及二硫化钼类似。与石墨及二硫化钼相比,h-BN具有极好的热稳定性,如 MoS_2 在400附近,石墨在450附近将发生氧化,而使摩擦系数大幅度增加,而BN在900左右性能仍然稳定,表现出良好的润滑性能。

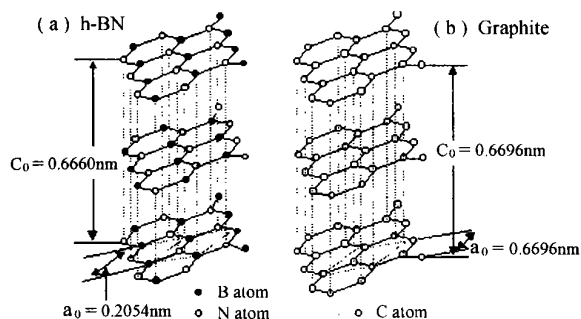


图1 六方氮化硼(a)和石墨(b)的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of h-BN (a) and C (b)

1.1.3 二硫化钼 (MoS_2)

MoS_2 包括天然的与人工合成的两类,前者的晶体结构为六方晶系,后者为斜方晶系,经加热(400~1200)后,也可转变为稳定的六方晶系, MoS_2 在伴有发热的大负荷下,具有突出的固体润滑能力。近年来 MoS_2 得到广泛应用,从宇宙开发的特殊用途,扩大到一般工业。由于需要量的急剧增加,天然 MoS_2 已不能满足要求,从而促进了人工合成 MoS_2 的开发。

1.1.4 云母

云母是一种透明薄片状的非金属矿物,是一类水铝硅酸盐,从结构上讲,它是一种层状水铝硅酸盐。天然云母在500~900时放出结构水,利用这种特性可以制作多孔的云母玻璃复合体。云母具有优异的电气绝缘性、耐热性、耐水性、化学稳定性、富有弹性和

高剥离性。

云母陶瓷分为天然与合成两种,前者又称云母玻璃,后者又称陶瓷塑料,统称云母陶瓷。云母微晶玻璃是重要的微晶玻璃体系之一,以其优良的抗热震性、高绝缘性和可切削性得到了广泛的研究。通常云母陶瓷是将云母粉与特种玻璃粉或其他无机粉料按一定比例混合,经压坯、焙烧、成型及退火等工艺制成。这是一种复合材料,兼有云母、陶瓷及塑料三者之优点,既可像塑料那样热塑,又具云母优良的电绝缘性,还具有陶瓷的耐高温等特性。云母陶瓷主要用在电气设备、邮电、无线电及宇航等部门。

1.1.5 Ti_3SiC_2

近来,分子式为 M_3BX_2 和 M_2BX 的层状三元碳化物(或氮化物)由于其结合金属和陶瓷二者的性能受到广泛关注。其中M为可变价金属,X为C或N元素。1967年,Jeitschko等^[4]通过化学反应的方法首次合成了 Ti_3SiC_2 ,近来通过CVD、热压、粉末反应合成等制备了纯度很高的 Ti_3SiC_2 粉体, Ti_3SiC_2 陶瓷由于优良的热力学性能、可加工性能成为陶瓷领域的研究热点。 Ti_3SiC_2 晶体为六方层片状结构,由Si原子组成的平面和TiC八面体交替形成。 Ti_3SiC_2 结合了金属和陶瓷的各种优良性能,具有较高的导电、导热性(37W/m·K),硬度低(~4GPa)、密度低(~4.53g/cm³)、韧性高、熔点高(>3000),同时具有耐氧化和突出的高温强度。另外,层片状结构使 Ti_3SiC_2 能进行各种机加工,有利于工程应用。图2、3分别为 Ti_3SiC_2 晶体结构和断口显微结构示意图。

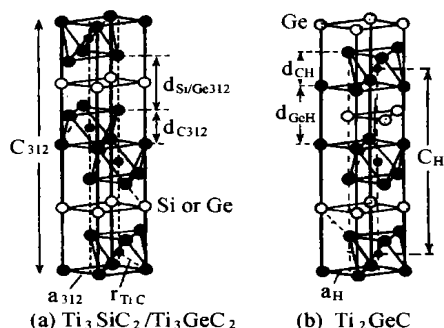


图2 Ti_3SiC_2 和 Ti_2GeC 的单位晶胞

Fig. 2 Unit cell of (a) 321 phase and (b) the H-phases

1.2 叠层材料 (Laminated Materials)

1990年,Clegg等^[1]人在Nature提出了用类似珍珠贝壳结构的层状结构陶瓷可以大幅度提高材料的断裂韧性。他们对SiC/C体系进行了研究,结果发现层状结构有效地提高了SiC陶瓷的韧性,断裂韧性和断裂功分别比SiC独石提高了四倍和上百倍。S.M. Hsu等^[5]人对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 体系进行了研究,同样也获得了较好的增韧效果,断裂功可以达到6500J/m²

以上。黄勇等人用轧膜/涂层的方法制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ 层状陶瓷复合材料。研究表明: 层状结构能够有效地提高陶瓷材料的断裂韧性。通过调整软层的结构、成分及其与硬层的结合状态可以影响层状材料的断裂韧性。由于层状材料空间成分分布的可调性以及材料在断裂中可以看到载荷-位移曲线有多个极大值, 每个极大值表示层状材料在破坏过程中一层或者相邻几层同时发生断裂。多个极大值的存在说明此层状材料的整个破坏过程发生了多次断裂, 即裂纹沿加载方向有多次扩展。当一层或者一组层断裂后, 其它没有损伤的层仍然可以继续承受载荷。而脆性断裂的独石材料载荷-位移曲线仅有一个极大值, 其断裂过程为一次断裂, 即裂纹的扩展是快速而一次性的。

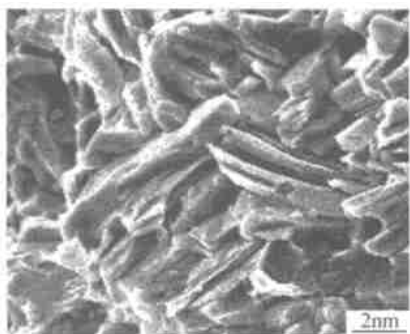


图 3 Ti_3SiC_2 断口显微结构

Fig. 3 SEM micrograph of Ti_3SiC_2 fracture

1.3 梯度材料 (Functionally Graded Materials)

从材料的剪裁与设计角度讲, 梯度功能材料是指根据使用要求进行材料内部组分分布和结构的梯度分布设计, 借助材料的先进制备技术, 实现不同功能层面材料构成要素 (组成和结构等) 呈连续梯度变化, 使其层面结合部位的界面消失, 从而获得性质和功能相应于组成和结构变化而变化的非均质材料, 最终达到减小和克服结合部位的热应力等力学性能的不匹配效应或实现不同层面、元件不同部位的不同功能用途。梯度功能材料研究主要包括三个步骤: ①组分及性能分布设计 (Design of FGM Compositions and Properties); ②材料制备 (Processing of FGM); ③性能评估与优化设计 (Properties Evaluation and Design Optimization of FGM)。梯度材料是理想的层状结构材料, 可实现界面性能优化和特定功能组合。

1.3.1 界面性能优化

自然界中, 竹子中径向纤维分布呈自然梯度变化, 离轴心越远纤维密度越大, 这种梯度结构使竹子具有优良的抗弯强度。不同配比材料间热膨胀系数、弹性模量等的差异, 使层间产生热应力, 导致材料性能恶化。梯度功能材料可结合复相材料两种或多种成分优良的热力学及其它性能, 同时能避免叠层材料中

热应力失配作用下的开裂、剥落等材料失效行为。

梯度功能材料的最大特点是材料性能随组分空间分布的变化而变化。材料在实际使用过程中, 试件不同部位、不同层面有时需承受完全迥异的机械应力、热应力和化学作用, 要求材料不同层面具有相应的热力学性能和抗化学作用的能力。成分的梯度变化不仅影响材料内部热应力的分布, 而且可以通过减小裂纹驱动力和增加断裂韧性、或耐疲劳能力来延迟裂纹的扩展。研究表明: 梯度功能材料不仅可以减小热应力, 还能提高界面处的结合强度。通过理论计算, 当 $\text{NiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度功能材料梯度层数大于 7 时, 剩余应力将大幅减少。根据使用环境及其它材料物性, 梯度功能并不总是将剩余应力最小化, 而是优化工作应力、增加界面强度、延迟裂纹扩展等诸因素综合考虑。如果成分配比及梯度设计未满足应用要求, 成分设计、性能表征、特性评估将重复进行, 直至最优化。

1.3.2 特定功能组合

结构材料根据不同的使用环境, 部件有的端面要求材料 (陶瓷) 具有良好的耐高温、耐腐蚀、耐磨、抗氧化、高强、超硬等性能, 有的端面则需要材料 (金属) 具有优良的韧性、导热性、热膨胀及可加工等性能。功能材料的不同部位有时则要求不同的热、电、光、磁性能。通过材料的梯度设计, 在材料不同要求层面之间通过组分、显微结构及孔隙率的变化, 可同时实现减小热应力和实现特定功能组合的分布。

2 层状陶瓷材料的应用

2.1 层状固体润滑材料

固体润滑材料要求边界膜必须具有较高的抗压强度和较低的剪切强度, 才能起到润滑作用。石墨、二硫化钼、六方氮化硼都具有六方结构, 沿 c 轴的晶格常数均大于 a 轴, 因此层与层之间原子的结合强度低于层内原子间的结合强度, 层与层之间剪切强度必然较弱, 故都是优良的层状固体润滑材料, 同时它们与其他材料的复合也能提高复合材料的摩擦学性能。

2.2 层状可加工陶瓷材料

可加工陶瓷包括天然可加工陶瓷和剪裁可加工陶瓷。在实际制备过程中, 为了取得热力学、物化性能及可加工性能俱佳的陶瓷材料, 往往将天然可加工陶瓷通过组分剪裁与设计复合到其它性能优良的陶瓷材料中。20 世纪 70 年代, G. B. Beall, D. G. Grossman^[6]等制备了可切削加工玻璃陶瓷, 层片状云母相均匀分布在玻璃基体中是其主要结构特征。含云母相的玻璃陶瓷由于高温下 ($> 800^\circ\text{C}$) 玻璃相的软化和晶粒的长大, 材料性能恶化, 限制其在介电、热绝缘材料领域的工程应用。高温使用的可加工陶瓷不断被开发, Baroum^[7]制备了 Ti_3SiC_2 可加工陶

瓷; Padture^[8]等利用长晶粒、弱晶界相、高内应力及弱 YAG 晶界相等微观设计方法改进材料的可加工性能; Tanimoto 通过控制孔隙率、孔径和碳含量制备了 SiC 可加工陶瓷材料。此外, 磷酸盐基生物材料、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, BN/AlN 等可加工陶瓷材料的研究也取得了令人鼓舞的进展。

高性能陶瓷的工程应用是突出和紧迫的难题。陶瓷烧结体难以机加工, 同时加工成本高、精度低限制了其在工程领域的广泛应用。近来潘伟教授通过梯度设计提出了一种可加工陶瓷的设计思路, 如图 4。其中中间层为纯的 Si_3N_4 , BN 含量从中心至两边对称增加, 随着 BN 含量的增加材料的可加工性能提高。通过梯度设计的层状可加工陶瓷为陶瓷材料的可加工性能的提高提供了有益的尝试。

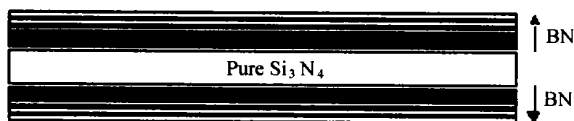


图 4 可加工梯度功能 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 复合材料示意图

Fig. 4 Schematic illustration of machinable $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ FGM

2.3 层状高韧陶瓷材料

自然界贝壳是 94% (质量分数) 的钙盐和 1% (质量分数) 有机物组成的复合材料, 由钙盐组成的多种细观结构的珍珠层是贝壳中最韧的部分。通过软硬层交替 ABABAB 型的结构, 延长了断裂过程中裂纹扩展的路径, 提高了材料的断裂韧性和断裂功。近来, 黄勇等通过 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ 层状仿生和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ 纤维独石设计, 制备了断裂韧性高达 $24\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、断裂功达 $4000\text{J}/\text{m}^2$ 的复合材料, 为层状材料增韧开辟了广阔前景。图 5 为软硬层交替叠层的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{h-BN}$ 层状复合材料示意图。



图 5 叠层 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 复合材料示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the structure of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ multilayered ceramic

2.4 层状功能组合材料

层状材料为材料制备中的三维和局部设计提供了机会, 即能够实现材料不同层面的热、电、光、磁以及力学性能的组合。在工程领域梯度光纤材料、梯度电常数基板材料已有商业化产品, 梯度烧结炉为制备这类功能材料提供了手段。图 6 示意了本课题组通过梯度烧结在研的功能组合材料。

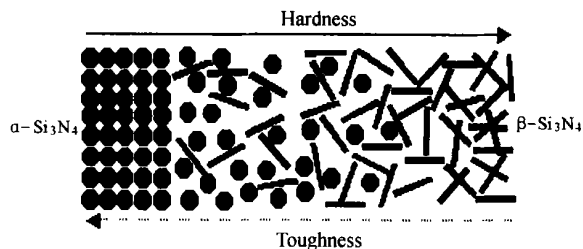


图 6 功能型 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 梯度材料示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the properties of the graded $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramic as function of the microstructure and composition

3 结束语

层状材料由于其沿片层方向和垂直方向的性能的差异以及成分、结构的可设计性, 日益受到材料工作者的重视。层状仿生、梯度材料为陶瓷材料的性能设计、结构优化提供了新的思路, 但层状材料的结构设计、成分复合、断裂机制等研究还不深入。通过有限元方法优化层状材料的热应力、温度场分布, 利用微观力学模型推算复合材料的弹性模量、热导率、热膨胀系数等性能, 通过计算机模拟层状材料的断裂为层状复合材料的设计和制备提供了有益的尝试。

参考文献

- [1] Clegg W J, Kendall K, Alford N M. A simple way to make tough ceramics [J]. Nature, 1990, 347 (10): 445—447.
- [2] Sachs E, Cima M, Williams P, et al. 3-dimensional printing—rapid tooling and prototype directly from a cad model [J]. J ENG IND-T ASME, 1992, 114 (4): 481—488.
- [3] M. Niino. Investigation Report on the Fundamental Techniques of New Composite Materials for Relaxation of thermal Stress [M]. Science and Technology Agency of Japan, March, 1987.
- [4] Fumiaki Sato, Jing-Feng Li, Ryuzo Watanabe. Reaction synthesis of TisSiC_2 from mixture of elemental powders [J]. Materials Transactions, JIM. 2000, 41 (5): 605—608.
- [5] Liu H, Hsu S M. Fracture behavior of multiplayer silicon nitride/boron nitride ceramics [J]. J Am Ceram Soc. 1996, 79 (9): 2452—2457.
- [6] Grossman DG, et al. Machining a machinable glass-ceramic. Vacuum, 1978, 28 (2): 55—61.
- [7] M, W, Barsoum, T. El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: TisSiC_2 [J]. J Am Ceram Soc. 1996, 79 (7): 1953—1956.
- [8] N.P. Padture, et al. Enhanced machinability of silicon-carbide via microstructural design [J]. J Am Ceram Soc. 1995, 78 (1): 215—217.

收稿日期: 2001-03-29

作者简介: 王瑞刚 (1973—), 男, 内蒙古人, 清华大学博士研究生, 联系地址: 清华大学 1# 243 乙 (100084)。