

碳纳米管增强陶瓷基复合材料研究与展望¹

罗明, 李亚伟, 金胜利, 桑绍柏, 易献勋

武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 武汉(430081)

E-mail: luoming19850302@126.com

摘 要: 碳纳米管因其独特的结构而具有许多优异的性能, 对陶瓷材料的力学和热学性能有很大的提高, 在复合材料领域具有广阔的应用前景。本文综述了碳纳米管在陶瓷基复合材料中存在的问题及相应的解决方法, 并探讨了其在耐火材料中的应用前景。

关键词: 碳纳米管; 陶瓷基复合材料; 耐火材料

1 引言

自从日本的电镜专家 Iijima 在 1991 年发现碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)以来, CNTs 作为一种新型的准一维功能材料日益受到广大科学研究工作者的重视。CNTs 可以看作是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管, 分为单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)^[1]。在 CNTs 中, 碳原子之间存在三种基本的原子力包括: 强的 δ 键合, C=C 键之间的 π 键合以及多壁碳纳米管层与层之间的相互作用力, 使得其具有优异的力学性能, 如弹性模量与金刚石相当($\sim 1.8\text{Tpa}$), 弯曲强度 14.2Gpa , 拉伸强度为高强度钢的 100 倍, 而密度只有钢的 $1/7$, 而且具有很高的韧性, 理论延伸率可达 20%, 失效前能承受很大的应变等^[2,3], 在复合材料领域具有广阔的应用前景。

陶瓷材料具有共价键和复杂离子键的键合以及复杂的晶体结构, 因而呈现耐高温、耐磨损、重量轻和高温下强度保持率高等优异的性能, 在各行各业具有广泛的应用。但陶瓷材料最大的缺点就是脆性, 利用 CNTs 独特的力学性能, 在陶瓷制备过程中加入一定量的 CNTs, 可能对陶瓷材料的断裂韧性有很大的提高。但 CNTs 在陶瓷基复合材料中存在如下主要问题: (1)分散性: 碳纳米管半径小、长径大, 加上表面积大, 很容易发生团聚并相互缠结, 导致其均匀分散到基体材料中非常困难; (2)界面性: CNTs 表面活性较低, 很难与基体形成有效的界面结合和承载转换; (3)结构蚀变性: 各种烧结方法如热压烧结和热等静压烧结在制备 CNTs/陶瓷基复合材料时会使碳纳米管发生结构蚀变而影响其性能。因此, 如何处理好这三个方面的问题, 将直接影响到复合材料的力学性能。

本文综述了 CNTs 在陶瓷基复合材料中存在的问题及相应的解决方法, 并探讨了在其耐火材料中的应用前景。

2 CNTs 在陶瓷基复合材料中存在问题与解决方法

2.1 分散性

CNTs 在复合材料中极易发生团聚, 如果在基体中分散不均匀, 使最终制得的复合材料不能发挥 CNTs 增强增韧作用, 同时性能可能会下降。目前国内外改善 CNTs 在陶瓷基体中分散性的方法: (1)表面改性法: 杨琪等^[4]将碳纳米管经浓 H_2SO_4 和 HNO_3 氧化后, 然后采用聚乙烯醇对碳纳米管进行表面改性, 通过化学沉淀法将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均匀沉淀到 CNTs 的表面, 然后在氮气气氛于 500°C 煅烧 2h, 最终制备出 CNTs 分散均匀的 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体。(2)原位生成法: Kamalakaran 等^[5]以二甲苯、二茂铁、SiC 粉的混合物进行喷涂共裂解, 利用

¹ 湖北省自然科学基金重点项目

二茂铁原位分解生成的纳米铁催化二甲苯裂解生成 CNTs, 从而制得 CNTs 分散比较均匀的 CNTs/SiC 复合材料。L.Kumari^[6]以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂前驱体和 Al_2O_3 混合均匀后, 通过化学气相沉积法原位制得 CNTs 高度分散的 CNTs/ Al_2O_3 复合材料。(3)杂凝聚法: Mehdi Estili^[7]采用杂凝聚方法制备的 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体经放电等离子烧结后, 当 CNTs 的含量为 3.5% 时, 断裂韧性增加了 70%。材料性能的提高是由于碳纳米管在基体中均匀分散及和基体良好的界面结合造成的。(4)化学沉淀法: Seung I 等^[8]将 CNTs 用 HF, HNO_3 和 H_2SO_4 等氧化处理后, 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合, 经过处理后在分子水平上获得了 CNTs 分散良好的 CNTs/ Al_2O_3 纳米复合粉体, 经过放电等离子烧结后, 复合材料中 CNTs 在基体中分散良好, 并和基体界面结合较强。(5)机械球磨法: Kaleem Ahmad 等^[9]采用超声将 MWNTs 和 Al_2O_3 分散到乙醇中, 将所得的浆体球磨 24 小时, 干燥后在 1400°C 和 50MPa 压力下真空烧结, 相对纯氧化铝来说, 含有 5% 的碳纳米管复合材料的电导率提高了 12 个数量级, 断裂韧性提高了 39%。

2.2 界面性

界面是基体和增强相的结合处, 也是基体和增强相传递载荷的媒介或过渡带, 界面结合好坏对 CNTs 在陶瓷基复合材料中的增强增韧作用至关重要。目前国内外改善 CNTs 与陶瓷基体界面结合的方法: (1)表面无机纳米颗粒包裹法: Yue-feng Zhu 等^[10]通过液相反应在碳纳米管表面生成 ZrO_2 纳米颗粒, 然后加入到 Al_2O_3 浆体中并经过超声分散, 把得到的复合粉体在 1500°C 和 50MPa 下真空烧结。结果表明: 含有 1.5% CNTs 复合材料的抗折强度和断裂韧性分别提高了 67% 和 119%, 比单一加入碳纳米管和 ZrO_2 纳米粉体的效果都好。显微结构表明: 表面处理后的碳纳米管在基体中分散均匀, 且表面生成的 ZrO_2 增加了碳纳米管和 Al_2O_3 基体的界面结合强度, 从而提高了材料的强度和断裂韧性。Yoshiaki Morisada 等^[11]在 1250°C 下通过气相反应在多壁碳纳米管的表面沉积 SiC 多晶体层, 和纳米 SiC 粉体混合后在 1800°C 下烧结。结果表明: 含 5% 表面沉积 SiC 的 MWNTs 的复合材料的相对密度达到了 95%, 相对于纯 SiC 材料来说, 硬度和断裂韧性分别从 25.5GPa 和 $4.8\text{MPa m}^{1/2}$ 上升到 30.6GPa 和 $5.4\text{MPa m}^{1/2}$ 。硬度和韧性的提高是因为表面处理后的碳纳米管在基体中分散均匀并和基体良好界面结合。(2)反应烧结法: Jing Wang 等^[12]将 MWNTs、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末混合后在 1600°C 热压烧结, 制得 CNTs/莫来石复合材料。当碳纳米管的添加量为 5% 时, 复合材料的抗折强度和断裂韧性分别提高了 10% 和 78%。显微结构表明: 碳纳米管和莫来石基体具有较强的界面结合。此外, 上述用于改善碳纳米管分散的各种方法如表面改性法、杂凝聚法和化学沉淀法对提高碳纳米管与基体的界面结合强度也起到了较好的作用。

2.3 结构蚀变性

CNTs/陶瓷基复合材料大部分采用烧结成型, 最常用的烧结方法是热压烧结、热等静压烧结和放电等离子烧结, 前两种方法在制备过程中一般会使 CNTs 发生结构蚀变。(1)热压或热等静压烧结法: Flashau E 等^[13]研究表明: 热压烧结制备 CNTs/陶瓷基复合材料时, 碳纳米管的破坏主要与烧结温度有关, 在 1600°C 时碳纳米管大部分被破坏, 1500°C 时则部分破坏, 而在 1200°C 大部分保持完好。BALAZSI CS^[14]采用热等静压制备 CNTs/ Si_3N_4 复合材料。研究发现, 在 2MPa 的压力下烧结, CNTs 能存在于复合材料中, 并能提高复合材料的性能, 但压力增高会严重破坏 CNTs 的结构并导致其数量严重减少, 复合材料的性能急剧下降。(2)放电等离子烧结: Go Yamamoto 等人^[15]采用浓 H_2SO_4 和 HNO_3 处理碳纳米管后, 把制得的

CNTs/ Al_2O_3 粉体在 1500°C 下经过放电等离子烧结后发现: 仅加入 0.9% 酸处理过的 MWNTs 的复合材料的抗折强度和断裂韧性分别提高 27% 和 25%, 材料性能的提高除了与分散性和界面结合有关外, 还与 MWNTs 的数量和结构完整性相关。此外, CNTs 在高温下还会与陶瓷材料中的其它成分发生反应而导致结构蚀变^[16]。一般来说, 热压或热等静压烧结所需的温度高、所加的压力较大和反应时间较长, 会破坏复合材料中碳纳米管的结构并导致数量的减少, 从而影响 CNTs 的增强、增韧和导热效果。而放电等离子烧结融等离子活化、热压和电阻加热于一体, 具有升温速度快、烧结时间短、烧结温度低和晶粒均匀等优点, 在改进陶瓷的显微结构性能上有很大的优势。

3 CNTs 在耐火材料中研究现状

耐火材料作为一种高温陶瓷材料, 被广泛应用于冶金、石化、建材等高温行业中, 其中碳复合耐火材料是 80 年代发展起来的一个重要的耐火材料体系, 对钢铁工业发展起到举足轻重的作用。近年来, 为了满足钢铁工业冶炼技术需要, 人们采用纳米炭黑完全或部分取代鳞片石墨开发了低碳镁碳技术, 实际使用中取得了很好的效果^[17-20]。与非晶态的纳米炭黑相比, 碳纳米管与天然鳞片石墨六方网格结构相似, 但其力学性能更为优异。C.G.Aneziris 等人初步实验证实^[21], 将碳纳米管全部或部分取代鳞片石墨和炭黑碳素原料, 可以大幅度提高和改善低碳耐火材料的强度和韧性, 从而提高材料的抗裂纹扩展能力和抗热震稳定性, 将成为新一代纳米碳复合耐火材料。李亚伟、金胜利等人^[22,23]将 MWNTs 加入到 Al_2O_3 -C 滑板中, 采用三点弯曲法研究碳纳米管复合材料断裂过程。研究表明: 未引入碳纳米管的铝碳材料的三点弯曲强度与含碳纳米管的铝碳材料分别为 13.6MPa 和 14.2MPa, 但是前者的裂纹扩展速度(7.42m/s)比后者的裂纹扩展速度(0.5m/s)大一个数量级, 这说明在铝碳复合材料中引入碳纳米管, 提高了材料的抗裂纹扩展能力, 增加了材料的韧性。但是, 在含碳耐火材料制备过程中直接引入碳纳米管会出现分散性、界面相容性等问题。为此, 一些研究者采用原位生成法来改善 CNTs 在耐火材料中的分散性。郭巍等人^[24]将二茂铁加入到 Al_2O_3 -C 材料中, 在材料烧成过程中当温度达到 $200-800^\circ\text{C}$ 时, 结合剂酚醛树脂会发生分解生成 CO_2 、 CH_4 、 CO 等气体, 其被二茂铁在 600°C 后热解生成的纳米单质铁催化生成纳米结构的碳如碳纳米管、纳米碳纤维等并发生沉积, 一方面填充材料内部的微气孔, 另一方面部分纳米碳在材料内部发生反应形成 SiC 、 Al_4C_3 等晶须, 从而提高了材料的抗氧化性和强度。另一些研究则直接通过对结合剂进行掺杂改性来提高 CNTs 在基体中的分散性及界面相容性。谢婷^[25]将氧化镍粉末和硝酸镍溶液分别掺杂到酚醛树脂和沥青中, 然后将改性后的结合剂加入到 MgO -C 耐火材料中。结果表明: 掺杂后的树脂和沥青热解后石墨化程度大大提高, 在材料内部生成了碳纳米管和纳米碳纤维, 不但降低了因沥青热分解产生的有毒气体对环境的污染, 而且还提高了 MgO -C 砖的各种力学性能。王国飞^[26]把氧化镍溶胶和硝酸镍溶液掺杂的树脂加入到 Al_2O_3 -C 材料中, 在材料内部生成了碳纳米管和纳米碳纤维, 部分纳米碳与材料中的 Al、Si 发生反应生成 SiC 、 Al_4C_3 等晶须, 从而提高了材料的强度和抗氧化性。Daisuke Yoshitsugu、Kouichi Haren 等人^[27,28]采用一种特殊树脂作为含碳耐火材料的结合剂, 使其在碳化过程中在材料内部生成了纳米碳纤维, 从而降低了材料的热剥落, 提高了材料的热机械性能。可以说, 上述原位引入方法改善了 CNTs 在基体中分散性和界面相容性, 但是, 碳纳米管在高温下使用过程中一般都会部分或全部与基体中其他成分发生反应生成陶瓷晶须, 所以最终制得的复合材料往往是这些陶瓷晶须发挥着增强和增韧作用, 而碳纳米管自身发挥的作用相对较小。因此, 如何保持碳纳米管自身结构完整性, 发挥其优良的力学性能, 成为研

究碳纳米管在含碳耐火材料中运用亟待解决的问题。国内外至今还没有关于如何处理碳纳米管在含碳耐火材料中的结构蚀变问题的报道, 相关的研究仅仅限制在 CNTs/陶瓷基复合材料方面。Y. Morisada 等^[29]通过高温下 SiO₂ 气相在碳纳米管表面反应形成 SiC 层, 从而提高碳纳米管的抗氧化性。清华大学的梁彤祥等人^[30]利用聚碳硅烷和二甲苯溶液处理 CNTs 后, 利用聚碳硅烷陶瓷前躯体的热解作用在 CNTs 表面形成均匀的 SiC 层, 并通过此方法成功地制备了 SiC/CNTs 纳米复合材料。这种方法对碳纳米管在耐火材料中应用有很好的借鉴作用。例如可以通过各种方法在碳纳米管表面形成 SiC 层, 或者通过对碳纳米管进行陶瓷前躯体表面改性, 然后均匀地分散到酚醛树脂中, 在混练时加到耐火材料中, 既可以提高碳纳米管在基体中的分散性和界面相容性, 而且表面的 SiC 层又可以阻止其与基体中的其他成分发生反应, 从而可以避免 CNTs 发生结构蚀变。

4 展望

目前研究表明, CNTs 可显著提高陶瓷基复合材料的性能, 在陶瓷材料的增强增韧等方面显示出了巨大的应用前景。针对 CNTs/陶瓷基复合材料中 CNTs 的分散性、界面性和结构蚀变性等问题, 国内外广大的研究工作者采用了各种方法加以解决, 在改善材料的性能方面取得了较好的效果。相对于 CNTs/陶瓷基复合材料来说, CNTs 在碳复合耐火材料中应用方面的研究还很少。随着钢铁连铸技术和各种炉外精炼技术的发展, 耐火材料的使用条件更加苛刻, 对耐火材料的综合性能要求越来越高。碳纳米管独特的优异性能, 在改善碳复合耐火材料的断裂韧性和强度等方面已经得到证实。但与制备碳纳米管增强陶瓷基复合材料一样, 将碳纳米管引入到以氧化物为主的耐火材料体系中时, 碳纳米管在基体中会出现分散性、界面性和结构蚀变性等问题。因此, 可以借鉴或利用 CNTs/陶瓷基复合材料中的方法, 进一步研究 CNTs 在耐火材料中的分散性、界面性和结构蚀变性以及其增强增韧机理, 具有理论研究价值和实际指导意义。

参考文献

- [1] 朱宏伟. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [2] M.M.J Treacy, T.W Ebbesen, J.M Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotube[J]. Nature, 1996, 381: 678-680.
- [3] M.F Yu, O Lourie, M.J Dyer, et al. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load[J]. Science, 2000, 287:637-640.
- [4] 杨琪, 郑意达, 胡文彬. 氧化铝/碳纳米管复合材料的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(12): 2049-2053.
- [5] Kamalakaran R, Lupo F, Grobert N, et al. Microstructural characterization of C-SiC-Carbon nanotube composite flakes [J]. Carbon, 2004, 42:1-4.
- [6] L. Kumari, T.zhang, G.H. Du, et al. Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68:2178-2183.
- [7] Mehdi Estili, Akira Kawasaki. An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions [J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 906-909.
- [8] Seung I. Cha, kyung T. Kim, Kyong H. Lee, et al. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process[J]. Scripta Materialia, 2005, 53:793-797.
- [9] Kaleem Ahmad, Pan Wei. Effect of Multi-walled Carbon Nanotube on mechanical Properties and Electrical Conductivity of Alumina[J]. RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 2007, 36(1):704-706.
- [10] Yue-Feng Zhu, Lei Shi, Ji Liang, et al. Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics[J]. Composites, 2008, 39:1136-1141.
- [11] Yoshiaki Morisada, Yoshinari Miyamoto, et al. Mechanical properties of SiC composites incorporating SiC-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 25:322-327.
- [12] Jing Wang, Huamin Kou, Xuejian Liu, et al. Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes[J]. Ceramics International, 2007, 33:719-722.

- [13] Flashaut E, peigney A, Laurent Ch, Marliere Ch, et al. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties[J]. Acta material, 2000(48):3803-3812.
- [14] BALAZSI CS, KONYA Z, WEBER F, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 23(68):1133-1137.
- [15] G Yamamoto, M Omori, T Hashida and H Kimura. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties[J]. Nanotechnology, 2008, 19:1-7.
- [16] 张文杰, 李楠主编. 碳复合耐火材料[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [17] S Takanage, T Ochiai, S Tamura, et al. Nano-tech refractories-2: The application of the nano-structural matrix to MgO-C bricks[C], UNTECR'03 Congress Proceedings: 521-524.
- [18] S Ochiai. Development of refractories by applying nano-technology[J]. Journal of the Technical Association of Refractories, 2005, 25(1):4-11.
- [19] 朱伯铨, 张文杰. 低碳镁碳砖的研究现状与发展[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3):431-434.
- [20] 朱强, 孙勇, 于景坤. SiC-Al₂O₃ 复合粉体的合成及其在低碳镁碳砖中的应用[J]. 材料与冶金学报, 2008, 7(2):118-121.
- [21] C.G.Aneziris, Y.W Li, S.L Jin. Kohlenstoffgebundene feuerfeste Formkoerpern oder Massen mit einer hochfesten Bindephase und Verfahren zur ihrer Herstellung[P]. Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2009 005 629.7.
- [22] S.L.Jin, C.G. Aneziris, Y. W Li. Application of carbon nanotubes in Al₂O₃-C refractories with environmental friendly binder for sliding gate application[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, (2009) (to be published).
- [23] Y.W Li, C.G Aneziris, S.L Jin. Integrated properties improvement on Al₂O₃-C refractories due to carbon nanotubes and titania additives[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, (2009) (to be published).
- [24] 郭巍, 安胜利. 二茂铁的加入对铝碳耐火材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5):1011-1015.
- [25] 谢婷. 过渡金属化合物掺杂酚醛树脂/沥青及其在 MgO-C 材料中应用[D]. 武汉:武汉科技大学硕士学位论文, 2009.
- [26] 王国飞. 过渡金属化合物掺杂酚醛树脂及其在铝碳材料中应用[D]. 武汉:武汉科技大学硕士学位论文, 2009.
- [27] Daisuke Yoshitsugu, Katsumi Morikawa, et al. Improvement of the durability of ZG materials by nano-technology[C], UNITECR'07 Congress Proceedings: 349-352.
- [28] Kouichi Haren, Katsumi Morikawa, et al. Improvement of thermal spalling resistance of alumina-graphite materials by nano-technology[C], UNITECR'07 Congress Proceedings:358-361.
- [29] Y Morisada, M Maeda, T Shibayanagi, et al. Oxidation resistance of multiwalled carbon nanotubes coated with Silicon Carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(5):804 -808.
- [30] 梁彤祥, 赵宏生, 张岳. SiC/CNTs 纳米复合材料吸波性能的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 23(3):659-663.

Research and outlook of Carbon Nanotubes Reinforced Ceramic Matrix Composites

Luo Ming, Li Yawei, Jin Shengli, Sang Shaobai, Yi Xianxun

The Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan (430081)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have many superior properties due to their particular structures, which are widely expected to improve the mechanical and thermal properties of the ceramic composite, so they maybe have a good future to be used in the composites field. This paper summarizes the existing problems and related methods of CNTs used in ceramic matrix composites, and also discusses the application prospect of CNTs in the refractory field.

Keywords: carbon nanotubes; ceramic matrix composite; refractory

作者简介: 罗明, 男, 1985 年生, 武汉科技大学硕士研究生。