

文章编号:1000-2278(2010)04-0670-07

碳纳米管增韧氧化铝纳米复合陶瓷的研究现状

毕松¹ 苏勋家¹ 侯根良¹ 牛云波² 谷国强¹ 肖舟¹

(1.第二炮兵工程学院 陕西 西安 710025; 2.第二炮兵装备研究院 北京 100085)

摘要

短纤维增韧作为改善陶瓷材料脆性的新方法开辟了一个新的研究领域, CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷作为短纤维增韧的探索性研究内容近年来得到了广泛关注。本文简述了 CNTs 增韧 Al_2O_3 纳米陶瓷的表征及力学性能测试方法, 综述了 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷合成方法及性能的研究现状, 简要分析了 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷的增韧机理及性能影响因素, 并对其发展方向进行了展望。

关键词 碳纳米管 氧化铝 复合陶瓷 增韧机制

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 引言

氧化铝(Al_2O_3)陶瓷具有良好的力学性能、化学稳定性、电绝缘性和隔热性能, 已经成为目前材料行业中使用最为广泛的陶瓷材料, 并且在一些新的应用领域有十分广阔的前景, 例如: 高速切割工具、口腔医学、化学和电绝缘体、抗磨损部件等^[1-3]。但是, 由于其断裂韧性较差, 限制了其在航空工程材料等先进结构材料领域的发展^[4,5]。为了扩展 Al_2O_3 陶瓷的应用范围, 提高其断裂韧性, 工程研究人员尝试在 Al_2O_3 陶瓷中掺杂一些特定材料来提高复合陶瓷的断裂韧性, 例如: Fe、Mo、Cr、Ni、ZrO、MgO、SiC 和碳纤维等^[5-13]。随着纳米技术的发展, 用纳米级的短纤维对陶瓷材料进行复合增韧的处理技术逐渐吸引了研究人员。碳纳米管(CNTs)以其超高弹性模量(大于 1TPa)^[14]和超高强度(钢的 10~100 倍)^[15]成为短纤维增韧的首选。目前利用 CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷的报道已有不少^[16-26], 但几乎所有的报道都集中于制备和力学性能的测试, 而且由于制备方法和测试方法的不同使得实验结果出现一些出入。本文在前人工作的基础上, 结合课题组目前的研究结果, 对 CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷的制备过程和测试及表征方法进行了综述, 对增韧机理进

行了简单的论述, 并对复合陶瓷的应用前景进行了展望。

2 CNTs 增韧 Al_2O_3 纳米陶瓷的表征及力学性能测试方法

2.1 表征方法

材料的组织结构与其性能之间有着密切的联系。弄清材料的组织结构及其与材料性能的关系, 就可以通过一定的方法控制其组织结构的形成条件, 进而得到所希望的性能。对于研究 CNTs 增韧 Al_2O_3 纳米陶瓷来说, 首先就是要认识 CNTs/ Al_2O_3 纳米复合粉体和烧结后陶瓷的组织结构, 然后找到不同结构与力学性能之间的对应关系, 进而调整制备工艺, 使其达到最好的增韧效果。为了达到全面认识材料组织结构的目的, 一般研究中采用以下的表征手段:

利用 X 射线衍射能谱(XRD)来表征材料的晶体结构, 确定材料中是否含有 CNTs 和 Al_2O_3 , 同时也可确定 Al_2O_3 的晶相。但是在实际测试中, 由于有些 CNTs 的石墨化程度较低, 导致其 X 射线衍射峰强度和 α - Al_2O_3 晶体比可以忽略不计, 在其 XRD 图谱中根本无法辨认出代表 CNTs 的 C(002)峰, 这种情况下, 就可以用到另外一种表征手段 - 拉曼光谱

收稿日期: 2010-09-10

通讯联系人: 毕松 E-mail: xiaozhu-youyou@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(Raman spectrum)。碳材料拉曼光谱中的 1571cm^{-1} 峰和 1343cm^{-1} 峰分别被称为 G 峰和 D 峰。G 峰是表征石墨晶态结构的峰, D 峰是由碳材料中不完整的晶体结构的振动产生的, D 峰相对于 G 峰的强度比值 R 可表征非石墨化边界的多少, 也称无序化度, 即 $R=ID/IG^{[27,28]}$ 。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入不影响 CNTs 中的无序化度, 所以可以通过拉曼光谱来确定材料中是否确实存在 CNTs。另外, X 射线光电子能谱(XPS)可以用来准确测定复合陶瓷中各元素的比例, 进而确定 CNTs 在复合陶瓷中的准确含量; 傅立叶红外光谱(FT-IR)可以用来表征 CNTs 和 Al_2O_3 之间化学键的结合情况和红外发射率等性能; 热重(TG)分析可以表征复合陶瓷的高温抗氧化性能。以上的表征手段都是通过数据的处理和分析, 利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及其附加的分析设备可以更直观的分析 and 了解材料的微观组分及结构。SEM 能直接观测到纳米粉体的微观结构, 并通过二次电子成像得到材料微观结构照片。SEM 具有很好的景深, 能够清晰地观察到 CNTs 和 Al_2O_3 两种相的结合状态以及复合陶瓷的表面和断口形貌。TEM 能清晰地观察到 CNTs 和 Al_2O_3 的晶格及其结合界面。X 射线散射能谱(EDS)和电子能量损失谱(EELS)可以用来辅助分析电镜图中区域或线上元素分布情况, 其中 EELS 测试结果比较准确^[29]。粉体材料的 SEM、TEM 试样容易制备, 但陶瓷材料的电镜试样特别是投射电镜制备过程比较复杂。对于陶瓷材料 SEM 试样, 一般先用金刚砂纸打磨至两面平整光滑, 然后在气氛保护下在管式炉中 1400°C 以上的环境中热刻蚀 10min 左右或者在强碱性溶液中化学刻蚀 3~4 天, 取出后喷金用以观测试样表面的晶粒和晶界结构。断面试样一般用机械力直接将材料自然折断来获取。对于陶瓷材料的 TEM 试样制备, 一般有两种制备方法: 一是化学刻蚀法, 将少量的陶瓷粉研碎, 将研碎的粉体在 NaOH 溶液中长时间浸泡, 随后用去离子水反复清洗至溶液呈中性, 清洗后的粉体用丙酮或酒精分散, 然后置于 TEM 用的碳膜微栅上。二是利用离子减薄工艺, 先是用锗离子轰击陶瓷薄片取出适当大小并对取出试样反复轰击直至减为几个纳米, 随后利用定位焊接的专用探针将试样取出。

目前, CNTs 增韧 Al_2O_3 纳米陶瓷的结构性能表

征方法已经趋于模式化, 但还存在一个尚未解决的问题: CNTs 在 Al_2O_3 陶瓷中的均匀化分散问题的表征。现有的文献只是强调均匀分散对材料性能影响很显著, 但是绝大部分对分散性的说明都模棱两可, 且所表征的区域只是材料本身及其微小的一部分, 如何从整体上表征出 CNTs 在 Al_2O_3 陶瓷相中的分散性能是该领域材料表征方面的研究重点。

2.2 力学性能测试方法

Al_2O_3 陶瓷材料本身具有很高的硬度 ($15\sim 22\text{GPa}$)^[25], CNTs 的加入主要是为了改善其断裂韧性(K_{IC})。因此在表征 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷的力学性能时, 主要测试的是陶瓷的断裂韧性及与其密切相关的抗折强度(σ_f)、硬度等参数, 主要是辅助求解断裂韧性或者提供材料高硬度的证明。

目前, 对于陶瓷材料硬度及抗折强度的测试方法行业内已基本达成共识。其中, 测试硬度主要采用金刚石压头加载压入法, 测试内容主要为维氏硬度(显微硬度, HV); 测试抗折强度主要采用三点弯曲法, 其计算公式为^[30]:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

其中 F 为试样断裂时的载荷, L 为试样的跨距, b 是试样的宽度, d 是试样的厚度。

断裂韧性是评价结构陶瓷力学性能及可靠性的一个重要参数, 它表征陶瓷抗损伤和抗裂纹扩展能力。但至今尚无一种标准精确的测试方法。目前最常用的测试方法主要有三种, 分别是压痕法、单边切口梁法和山形切口梁法。

压痕法根据其测试方式不同又分为直接压痕法(DCM)和压痕-强度法(ISB)。DCM 是直接采用 Vickers 压头在材料表面压制压痕并使其开裂, 其计算公式为^[31]:

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} (P/c) \quad (2)$$

其中 E 和 H 分别为陶瓷材料的弹性模量和显微硬度, P 为压痕压制载荷, c 为压痕裂纹半长(通过扫描电镜测量)。式中引入的几个量都是测量值或者近似值, 因此影响了其测试的精度和可靠性。ISB 是先采用 Vickers 压头在材料表面压制压痕并保证材料不断裂, 而后利用三点弯曲法测量其抗折强度, 并利用

公式(3)^[32]计算求得 K_{IC} 值。

$$K_{IC} = 0.59 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} (\sigma_p)^{1/3 - 3/4} \quad (3)$$

其中 E 和 H 分别为陶瓷材料的弹性模量和显微硬度 P 为材料断裂时载荷 σ 为该法测得材料的抗折强度。由于削弱了 E 和 H 两个近似因素对结果的影响,因此提高了测试精度。压痕法中都涉及到材料本身弹性模量 E 的测量,超声波脉冲反射法是目前比较常用且精度较高的测量方法,其计算公式为^[33]:

$$E = \frac{V_s^2 \rho (3V_c^2 - 4V_s^2)}{V_c^2 - V_s^2} \quad (4)$$

单边切口梁法(SENB)因测量系统简单且测试精度相对较高,因此被广泛应用于陶瓷材料 K_{IC} 的测量。现行的陶瓷材料 SENB 法是从金属材料测试标准^[34]中移植过来的。主要方法是在待测试样中间部位切出一适当的凹槽,然后按三点弯曲法规范进行测试,其计算公式为^[34]:

$$K_{IC} = \frac{3F_{\max} L}{2bd^{3/2}} \alpha^{1/2} Y \quad (5)$$

其中 F 为载荷 L 为试样的跨距 b 是试样的宽度 d 是试样的厚度 α 为切口深度与厚度的比值 Y 是调整参数,其计算公式为^[34]:

$$Y = \frac{1.99 - \alpha(1 - \alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (6)$$

式(5)中不涉及切口宽度,因为理论上考虑的是自然裂纹,宽度应为微米级别,而实验中试样的人工切口往往大于自然裂纹,由此产生的应力集中程度小得多,使 K_{IC} 的实测值偏大,并表现为随切口宽度的增大而增大,这称为“切口钝化效应”^[35]。因此实验中要严格控制切口宽度,并使 α 值控制在 0.45~0.55 之间,才得到较为准确的 K_{IC} 值。

山形切口梁法(CHV)是一种测试及其简单但还有待完善的测试方法,它利用承载过程中高度的集中的应力使山形尖端处开裂,形成一条尖锐裂纹,这就相当于在试样上预制了一条尖锐裂纹,避免了“切口钝化效应”^[35]。各种构型的山形切口试样的 K_{IC} 表达式有如下的通式^[36]:

$$K_{IC} = \frac{A \cdot P}{B^{3/2} \lg \left(\frac{\theta/2}{1 - v} \right)} \quad (7)$$

其中 P 为试样断裂载荷 B 为试样宽度 θ 为山形切

口夹角 μ 为泊松比 A 为几何形状因子。

3 合成过程

陶瓷材料的制备过程一般分为陶瓷粉体的制备和烧结过程两部分。目前,在 CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷的研究报道中,陶瓷粉体的制备方法大致分为原位合成法、杂凝聚法、球磨法和溶胶-凝胶法,而烧结过程一般使用热压法(HP)或者等离子体烧结技术(SPS)。研究表明,陶瓷材料的致密度及性能好坏与烧结粉体的粒径有最直接关系。一般情况下,粒径越小,烧结所需温度越低,材料的致密程度越高,材料的性能更稳定。另外,CNTs 在 Al_2O_3 基体中的分散情况也直接影响到复合陶瓷的性能,而这也是粉体制备过程中需要解决的问题。因此烧结粉体的制备是 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷成型过程中最为关键的环节。下面就从烧结粉体制备的角度对 CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷的制备过程进行分类综述。

3.1 原位合成法

原位合成法是指以 Fe、Co、Ni 等黑色金属作为催化剂,利用化学气相沉积法(CVD)直接在纳米 Al_2O_3 粉体上生长出 CNTs。该法的优点在于,由于是原位点对点的生长,CNTs 在 Al_2O_3 基体中的分散均匀容易得到保证,不会出现明显的杂团聚现象。该法的难点在于控制金属催化剂的含量以及 CNTs 的生长时间在一个合适的范围内,过多的黑色金属和 CNTs 都不利于复合陶瓷力学性能的提升。

He 等人^[16]先利用先驱体还原法制备了 Ni/ Al_2O_3 催化剂粉体,然后利用 CVD 法在催化剂粉体上原位生成 CNTs,实验中,控制反应时间为 10min,得到含 0.3wt%Ni 和 1.5wt%CNTs 的 Al_2O_3 复合粉体,复合粉体在 1300℃高温、55MPa 压力下等离子烧结 6min 得到 CNTs(Ni)- Al_2O_3 复合陶瓷。采用直接压痕法对复合陶瓷的断裂韧性进行测试,结果显示,对比纯的 Al_2O_3 陶瓷,其断裂韧性提高了 67%,达到 $6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。但随着 CNTs 含量的升高(最高达 2.5wt%),复合陶瓷的断裂韧性反而有下降的趋势。Zhang 等人^[17]用 Co 作为催化剂,采用 CVD 法在纳米 Al_2O_3 粉体上原位生成 CNTs,复合粉体在 100MPa 等离子烧结 10min 得到 CNTs(Co)- Al_2O_3 复合陶瓷。实验中,对

催化剂 Co 含量、CVD 法反应时粉体分散方式以及烧结温度等因素对复合陶瓷断裂韧性的影响进行了研究。其结果表明,在催化剂含量为 1.0wt% 利用钼船分散 CVD 反应粉体,在 1450℃ 的烧结温度的实验条件下,制备出 5.04wt% CNTs 含量的复合陶瓷具有最好的断裂韧性,达到 $5.68\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (直接压痕法)。

3.2 杂凝聚法

杂凝聚法是将基体和增强相分别分散在不同的电解质中,使它们的表面都因吸附电解质而带上相反的电荷,然后通过适当调节电解质浓度,使带有不同电荷的基体和增强相通过静电吸附紧密地结合,达到复合的目的。该法的优点在于电解质的加入提高了基体和增强相的表面电位,有利于提高溶液中各相的分散性。该法的难点在于对电解质浓度和 PH 值的控制。

Sun 等人^[18]采用杂凝聚法制备了 CNTs 含量为 1wt% 的 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体。具体方法为:利用超声波分散将 CNTs 和 Al_2O_3 粉体分别分散于聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚丙烯酰胺 (PAA) 电解质溶液中,然后将 Al_2O_3 -PAA 溶液缓慢地加入到 CNTs-PEI 溶液中,随后将混合溶液加入到 50wt% Al_2O_3 含量的酒精溶液中来调整 CNTs 与 Al_2O_3 的质量比为 1:100,溶液干燥后即得 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体。复合粉体在不同温度 30MPa 压力下热压烧结 1h 得到 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷。力学性能测试结果显示,1wt% CNTs 的加入对 Al_2O_3 陶瓷的断裂韧性的提高没有明显的作用,但却显著提高了 Al_2O_3 陶瓷的抗折强度。另外, Sun 等人在文献^[19]中指出当烧结温度为 1500℃ 时,复合陶瓷的力学性能下降明显,因为过高的烧结温度会导致陶瓷致密度的降低和 CNTs 拔出数量的减少。Wei 等人^[20]同样利用杂凝聚法制备了 1wt% 单壁碳纳米管 (SWCNTs) 含量的 SWCNTs/ Al_2O_3 复合粉体,随后将复合粉体在 1600℃ 高温、20MPa 压力下进行烧结。SEND 法测试断裂韧性结果显示,较之纯的 Al_2O_3 陶瓷,该法制备的复合陶瓷断裂韧性提高了 103%,达到了 $6.40\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

3.3 球磨法

球磨法就是将基体和增强相置于球磨罐中直接混合,因其方法简单,目前应用较为广泛。Wei 等人^[21]采用球磨法及热压烧结工艺制备了 CNTs/ Al_2O_3 复合

陶瓷, SEND 法测试断裂韧性结果显示, CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷在 CNTs 含量为 3vol% (约为 1.5wt%) 时,其断裂韧性值达到最高,为 $5.01\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,较之纯 Al_2O_3 陶瓷提高了 79%。Zhan 等人^[22]采用球磨法制备了 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体,在 1150℃ 等离子体烧结制备复合陶瓷,压痕法测定 CNTs 含量为 10vol% 时断裂韧性比纯 Al_2O_3 陶瓷提高 3 倍。Yamamoto 等人^[23]将勃姆石 (AlOOH)、多壁碳纳米管 (MWCNTs) 及少量的烧结助剂 (SiO_2 和 MgO) 球磨 20min 后干燥,后将复合粉体在 600℃ 保护气氛下脱水生成 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体,然后在 1500℃、20MPa 压力下等离子烧结 10min 得到 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷。随着 CNTs 质量分数的不断增加, SEND 法测定的断裂韧性值和三点弯曲法测定的抗折强度值都不断降低, SEM 电镜显示 MWCNTs 的大量团聚是复合陶瓷力学性能不断下降的主要原因。Estili 等人^[24]利用混合酸回流方法对 CNTs 进行了表面改性处理,然后将预处理后的 CNTs 加入 pH 值为 4.4 的 Al_2O_3 悬浊液中球磨 30min,干燥后得到 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体,粉体在 1500℃、50MPa 压力下等离子烧结 10min 得到 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷,直接压痕法测试断裂韧性结果显示, 3.5vol% CNTs 含量的复合陶瓷断裂韧性提高到 $5.20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,较纯 Al_2O_3 陶瓷提高 67%。

3.4 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是目前制备纳米复合粉体最常用的方法之一。将 CNTs 加入到由 Al 盐水解的 AlOOH 溶胶中,充分搅拌后加入凝胶剂并回流,静置后得到 CNTs- AlOOH 混合凝胶,凝胶经干燥及煅烧后即可得到 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体。该法的优点在于基体和增强相之间是分子级别的混合,有助于提高 CNTs 在 Al_2O_3 基体中的分散性。另外,无机氧化物晶粒在生长的过程中有可能以 CNTs 为核进行生长^[29],在 CNTs 表面上形成氧化物包覆层^[25],有助于提高界面的结合强度,进而提高 CNTs 的增韧效果。Mo 等人^[26]以异丙醇铝为 Al 源利用溶胶 - 凝胶制备了 CNTs/ Al_2O_3 复合粉体,该粉体在 1600℃、25MPa 压力下等离子烧结 5min 得到 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷。直接压痕法测定 1.5vol% CNTs 含量的复合陶瓷断裂韧性比纯 Al_2O_3 陶瓷提高了 10%。复合陶瓷的显微硬度随着 CNTs 含量的增加 (最高到 3.3vol%) 逐渐增大。

4 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷的增韧机理及性能影响因素

以上综述的研究数据表明,CNTs 在 Al_2O_3 陶瓷中能起到一定的增强韧性的作用。随着研究的深入,CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷其增韧机理已逐渐被揭示。CNTs 在 Al_2O_3 陶瓷中主要起到的是短纤维增韧的作用,由于 CNTs 超强的力学性能,CNTs 在拔出和断裂时,都要消耗更多的能量,有利于阻止陶瓷裂纹的扩展。此外,CNTs 对陶瓷晶粒的桥联、钉扎等作用,能达到传递和均摊载荷的目的,使陶瓷裂纹扩展方式由沿晶断裂转化为穿晶断裂,能显著提高 Al_2O_3 陶瓷的韧性。CNTs 还能与陶瓷形成独特网络结构,使裂纹沿晶界发生偏转,同样有助于提高 Al_2O_3 陶瓷的断裂韧性。

当然,CNTs 对 Al_2O_3 陶瓷的增韧,不是在任何条件下都可以实现的。使用不同形态和纯度的 CNTs,经过不同的预处理方式,采用不同的粉体复合方法,都使得复合陶瓷的断裂韧性存在较大的离散性,现有研究结果也证明了这一点。事实上,CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷断裂韧性的好坏主要取决于以下几个因素:一是 CNTs 在陶瓷基体中的分散性,这是左右复合陶瓷韧性的最主要因素,由于 CNTs 的絮状结构,这也是实际操作中最难判断和实现的。综述中相同方法中研究结果的离散性很大程度上也源于此。二是 CNTs 与陶瓷基体的相容性。本课题组研究发现,不同方法制备的 CNTs,其外表面上多多少少都存在一部分非晶碳,其中以 CVD 法制备的最为突出。而非晶碳与 Al_2O_3 陶瓷基体的相容性较差,使得增强相与基体之间形成不了强有力的结合,也就很难实现增韧的效果。目前,有不少研究正致力于改善 CNTs 与陶瓷之间的结合强度以提高 CNTs 的增韧效果,例如:对 CNTs 进行酸化处理^[20,21,24]或活化处理^[23,37]以及在 CNTs 外表面上包覆陶瓷层^[25,29,38]等。三是烧结工艺对复合陶瓷本身的致密度的影响。陶瓷材料的致密度直接影响其力学性能的稳定性,因此研究过程中也应注意烧结工艺的控制。

5 展望

CNTs 增韧 Al_2O_3 陶瓷作为短纤维增韧的探索性研究项目近年来得到了广泛关注,由于 CNTs 的高韧性和高强度,使得它作为短纤维增强相对陶瓷材料断裂韧性的提高起到了一些积极地作用,但还远未达到其极限效应,还有很大的潜力可挖。目前,CNTs 对陶瓷材料的增韧机理还不是很完善,还有待进一步研究。通过不断改进实验方法和检测手段,不断完善增韧机理,将 CNTs 在陶瓷材料中的增韧作用推到极致,再兼顾 CNTs 优良的电学、热力学等性能,就可以将 CNTs/ Al_2O_3 复合陶瓷推广到航空航天、电子工业和国防工业等社会生产的各个领域,得到更为广泛地应用。

参考文献

- 1 L. Osayande and O. I. Okoli. Fracture toughness enhancement for alumina system: a review. *Int. J. App. Ceram. Technol.*, 2008, 5(3): 313
- 2 Y. Wu, X. Zhang and J. Guo. Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21: 581
- 3 H. Ohnabe, S. Masaki and T. Sasa. Potential application of ceramics matrix composites to aero-engine components. *Composites: Part A*, 1999, 30: 489
- 4 H. Miyazaki, Y. Yoshizawa and H. Hirao. Preparation and mechanical properties of 10vol% zirconia/alumina composite with fine scale fibrous microstructure by co-extrusion process. *Matter. Lett.*, 2004, 58: 1410
- 5 P. A. Trusty and J. A. Yeomans. The toughness of alumina with iron: effects of iron distribution on fracture toughness. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17: 495
- 6 W. Wei and F. Cheng. Characterization of Al_2O_3 composites with fine Mo particulates, I: microstructural development. *Nanostruct. Mater.*, 1998: 10(6): 965
- 7 C. Marcin and P. Katarzyna. Processing and mechanical properties of Al_2O_3 -Cr nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27: 1273
- 8 Y. Yao, D.I. Michel, L. Mazerolles and J. Pastol. Alumina - nickel composites densified by spark plasma sintering. *Matter. Lett.*, 2005, 59: 2314
- 9 C. P. Dogam and J. A. Hawk. Role of zirconia toughening in abrasive wear of intermetallic and ceramics composites. *Wear*,

- 1997, 212: 110
- 10 D. Chakravarty and R. Sundaresan. Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91(1): 203
- 11 L. Carroll and B. Derby. Silicon carbide particles size effects in alumina based nanocomposites. *Acta Mater.*, 1996, 44 (11): 4543
- 12 W. Jung and J. Kwon. Penetration mechanics of ceramics composites armour made of alumina/GFRP. *Int. J. Prec. Eng. Manuf.*, 2007, 8(4): 38
- 13 S. Maensiri and V. Amornkitbamrung. Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposite: fabrication and mechanical properties. *J. Mater. Sci. Eng.*, 2007, A477: 44
- 14 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 381: 678
- 15 E. T. Thostenson, Z. Ren and T. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Com. Sci. Tech.*, 2001, 61: 1899
- 16 C. N. He, F. Tian and S. J. Liu. A carbon nanotube/alumina network structure for fabricating alumina matrix composites. *J. Alloy. Com.*, 2009, 478: 816
- 17 T. Zhang, L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, K. Balani and A. Agarwal. Mechanical properties of carbon nanotube-alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering. *Composites: Part A*, 2009, 40: 86
- 18 J. Sun, L. Gao and W. Li. Colloidal processing of carbon nanotube/alumina composites. *Chem. Mater.*, 2002, 14 (12): 5169
- 19 J. Sun, L. Gao and X. H. Jin. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. *Ceram. Inter.*, 2005, 31: 893
- 20 T. Wei, Z. J. Fan, G. H. Luo, F. Wei, D. Q. Zhao and J. P. Fan. The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite. *Mater. Res. Bull.*, 43, 2008: 2806
- 21 T. Wei, Z. J. Fan, G. H. Luo and F. Wei. A new structure for multiwalled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness. *Mater. Lett.*, 2008, 62: 641
- 22 M. Estili, K. Takagi and A. Kawasaki. Multiwalled carbon nanotubes as a unique agent to fabricate nanostructure-controlled functionally graded alumina ceramics. *Scrip. Mater.*, 2008, 59: 703
- 23 G. Yamamoto, M. Otori, K. Yokomizo and T. Hashida. Mechanical properties and structural characterization of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method. *Diamond & Related Mater.*, 2008, 17: 1554
- 24 M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada. The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement. *Acta Mater.*, 2008, 56: 4070
- 25 S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo and S. H. Hong. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process. *Scrip. Mater.*, 2005, 53: 793
- 26 Q. Yang, Y. Deng and W. Hu. Preparation of alumina/carbon nanotubes composites by chemical precipitation. *Ceram. Inter.*, 2009, 35: 1305
- 27 F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53(3): 1126
- 28 M. Nakamizo, R. Kammereck and P. L. Walker. Laser Raman studies on carbon. *Carbon*, 1974, 12: 259
- 29 F. Lupo, R. Kamalakaran, C. Scheu, N. Grobert and M. Ruhle. Microstructural investigations on zirconium oxide-carbon nanotube composites synthesized by hydrothermal crystallization. *Carbon*, 2004, 42: 1995
- 30 M. Bengisu. *Engineering Ceramics* (Chapter 4). Berlin: Springer-Verlag, 2001: 227
- 31 G. R. Anstis, P. Chantikul and D. B. Marshall. A critical evaluation of indentation technique for measuring fracture toughness: I, direct crack method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64: 533
- 32 P. Chantikul, G. R. Anstis and D. B. Marshall. A critical evaluation of indentation technique for measuring fracture toughness: II, strength method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64: 539
- 33 T. K. Shen and P. Hing. Ultrasonic through-transmission method of evaluating the modulus of elasticity of Al_2O_3 -ZrO₂ composite. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32: 6633
- 34 ASTM E399: Standard test method for plain strain fracture toughness of metallic materials. *Annual Book of ASTM Standards*, V.03.01. ASTM, Philadelphia, USA, 1991
- 35 李红彦, 曾令可. 结构陶瓷断裂韧性的测试技术及其研究进展. *佛山陶瓷*, 1998 (2): 1~3
- 36 包亦望, 黎晓瑞, 金宗哲. 简易引发陶瓷裂纹方法研究. *硅酸*

- 盐通报, 1992, 11(1):53
- 37 G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi. Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method. *Materials Science and Engineering B*, 2008, 148: 265
- 38 Y. Morisada, M. Maeda, T. Shibayanagi and Y. Miyamoto. Oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes coated with SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87: 804

RESEARCH STATUS OF CARBON NANOTUBES-TOUGHENED ALUMINA NANOCOMPOSITE CERAMICS

Bi Song¹ Su Xunjia¹ Hou Genliang¹ Niu Yunbo² Gu Guoqiang¹ Xiao Zhou¹

(1. The Second Artillery Engineering College, Xi'an Shanxi 710025, China;

2. Armament Research Institute of The Second Artillery, Beijing 100085, China)

Abstract

Dapper-fibre toughening technology as a new method to improve the brittleness of the ceramic materials opens a new research domain. The carbon nanotubes (CNTs) toughened alumina (Al_2O_3) ceramics as a dapper-fibre-toughened material has called increasing attention in recent years. In this paper, the methods for their characterization and the test of their mechanical properties were introduced briefly. The research status of the synthesizing methods and toughness of CNTs/ Al_2O_3 composite ceramics was summarized. The toughening mechanism and the factors affecting their toughness were analyzed simply. Finally, the developing direction of CNTs/ Al_2O_3 composite ceramics was predicted.

Keywords carbon nanotubes, alumina, composite ceramics, toughening mechanism