

液相前驱体浸渗技术调控陶瓷材料组成和特性的研究进展

刘冠伟, 谢志鹏, 吴 音

(清华大学 材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 液相前驱体浸渗是一种能够引入含量和分布可控的外来组元的工艺。本文综述了浸渗技术的研究情况, 着重从传质机理研究使用的坯体和前驱体的种类与特性方面, 分析了该工艺的特点, 揭示了如何通过控制浸渗工艺参数实现对最终材料成份与性能的调控。已有的研究表明, 作为一种普适性的方法, 浸渗工艺有望推广到其它材料体系中去, 而且在实现块体均匀少量掺杂、表面强化、梯度与功能材料的制备方面具有独特的优势及发展前景。

关 键 词: 浸渗; 掺杂; 表面改性; 复合材料; 梯度材料; 综述

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Research Progress of Manipulating Composition and Properties of Ceramics via Liquid Precursor Infiltration Technique

LIU Guan-Wei, XIE Zhi-Peng, WU Yin

(State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Liquid precursor infiltration technique is capable of incorporating a desired content of exotic elements with controllable distribution. The research history and progress of infiltration technique are reviewed, which demonstrated its features by analyzing mass transferring mechanisms, the types and properties of the green body and precursors, and unveiled the possibility of manipulating the composition and properties of the final material *via* adjusting infiltration processing parameters. The preceding investigations confirm that as a general strategy, liquid precursor infiltration technique boasts the potential of wider application for other materials, since it possesses the unique advantage in achieving minor content doping with high homogeneity, surface modification, gradient and functional materials and could serve as a promising technology in the future.

Key words: infiltration; doping; surface modification; composite; gradient material; review

液相前驱体浸渗(Liquid precursor infiltration)是一种可以实现高均匀度掺杂、表面改性、制备复合材料及梯度材料的工艺^[1-4]。该工艺首先需要制备含有连通孔隙结构的坯体, 然后将其置入含有改性组元的液相前驱体中, 则液相在毛细作用下沿孔隙结构渗入坯体内部。通过控制浸渗的外界气压、温度、时间、后续干燥制度和循环浸渗次数等参数, 可以对材料组成和性能进行调控, 从而实现从表面改

性到均匀掺杂等各种材料的制备。由于外来组元是从坯体表面逐步进入内部的, 浸渗工艺可以很容易地实现深度连续可控的表面改性以及梯度材料的制备, 这有助于减缓表面改性层与基体之间界面的物理性能剧烈变化, 从而提高材料的稳定性; 而且浸渗时直接使用的坯体材料多为具有均匀多孔结构的陶瓷坯体, 因此只要在保证完全浸渗的前提下(例如足够长的浸渗时间), 就可以让前驱体中的组

收稿日期: 2011-01-12; 收到修改稿日期: 2011-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(50972072) National Natural Science Foundation of China (50972072)

作者简介: 刘冠伟(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: liugw07@mails.thu.edu.cn

通讯作者: 谢志鹏, 教授. E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn

元在坯体中实现纳米级均匀分布,从而实现高均匀度的掺杂.在上述两方面,液相前驱体浸渗在工艺的简便性、制备材料的组织和性能方面都具备明显的优势.此外,通过调整浸渗用液相的成分还可以很方便地调整材料的化学组成.因此该工艺在批量试验、调控材料成分方面,具有其它方法不可比拟的高效性和简便性^[5].

作为一种可以在较大范围内实现材料组成性能调控的普适性技术,浸渗工艺已经在许多材料领域有了应用.比如用于电子封装领域的高熔点金属—低熔点金属复合材料(如 W-Cu)^[6],陶瓷—金属复合材料(如 SiC-Al).在结构陶瓷领域,前人研究多集中于通过循环浸渗以引入大量(10vol%~30vol%)强化相,利用第二相的相变增韧、表面压应力引入、晶粒细化等机制来提高块体材料的性能^[1,4,7];也有利用浸渗工艺的填充效果来修复缺陷,降低孔隙率并最终提高材料性能^[8-10].在功能陶瓷领域,最近有文献报道通过浸渗法实现均匀度很高的掺杂改性并制备出性能优异的材料^[5,11].但总的来说,该工艺的研究目前仍较为零散,与其它工艺相比,应用的材料体系还十分有限,还有很多科学问题需要探索.另外,介绍该工艺的综述性文章仍然很少,尤其是在国内科研文献中对浸渗工艺在陶瓷材料领域中的应用更是鲜有报道.本文将对浸渗工艺在陶瓷材料领域的应用和特点做出详细的综述.

1 浸渗工艺理论研究

1.1 浸渗动力学研究

1.1.1 理论模型

浸渗工艺主要涉及到前驱体沿着连通孔隙结构从坯体的表面向内部迁移,是一个液体在多孔材料中的流动过程.对浸渗机理研究已经有很多,主要基于多孔介质传质理论、孔隙结构建模模拟等等开展的理论分析,工作主要基于 Washburn 公式、达西公式等经典模型展开.

1) Washburn 公式

使用 Washburn 公式分析、拟合浸渗行为 Washburn 最初用于研究疏松土壤中水分的迁移^[12-13],后来广泛应用到其它领域,以表征多孔材料中的液体流动行为.该模型认为,浸渗距离(x)的平方与浸渗时间(t)成正比,并与流体粘度(μ),表面张力(γ),孔径(r),润湿角(ϕ)等有关,具体关系如下:

$$\frac{x^2}{t} = \frac{\gamma \cos \phi}{2\mu} r \quad (1)$$

作为该领域最为经典的理论公式, Washburn 公式在描述和定性解释浸渗行为等非常成功,比如渗距的平方正比于浸渗时间,提高浸渗液相的表面张力,降低粘度有利于更深的渗距等.但需要指出的是,高度简化的 Washburn 模型只是描述多孔介质中液体浸渗模型中的一种,它仅仅考虑了毛细作用,在精确表征浸渗过程时主要有以下几个方面的问题:

① 多孔体系的浸渗主要存在两个传质过程:一是该公式中所述的毛细作用主导的液体迁移;二是被困于坯体内部的空气(压强大于外界空气)通过液体向外界空气的扩散.气体种类、气压对浸渗过程的影响非常明显^[2,14-16].

② 接触角无法精确测算.致密的材料和液体的润湿行为与粉体不同,而粉体与液体的接触角常常难以精确得出,存在着数据重复性差等问题.近来已经有许多人提出改进粉体—液体接触角的测定方法^[17-18].

③ 孔结构表征的不精确性. Washburn 公式简单地将多孔材料的孔径归一为 r 参数,但陶瓷坯体孔结构往往极其复杂,实际上是一个网状连通的具有不同孔径的多孔联合体,不能用一个具有均一截面积的单独毛细管来表征. Einset 等^[12]的研究表明,使用 Washburn 公式算出的有效孔径与压汞数据差别很大,不在一个数量级上.后来有许多人对孔结构进行了更详细的建模,取得了较好的研究效果^[15,19].

2) 达西公式

达西公式在宏观尺度描述了液体在均匀多孔材料中的流动行为,如公式(2)所示,其中 v 是液体流速, μ 是粘度, L 是距离, ΔP 是压差, K 是坯体本征的渗透性(permeability).

$$v = \frac{K \Delta P}{\mu L} \quad (2)$$

在测出材料的渗透性后(常常比较困难),就可以使用达西公式研究浸渗行为.但该方法主要存在以下问题:浸渗过程中的毛细管压无法精确测算,而且达西公式的应用要求稳态流动,而浸渗一般来说却都是瞬态(Transient)过程. Glass 等^[15]利用 Klinkenberg 外推法,从气体对材料渗透性推算得到液体的渗透性,再通过对达西公式的修正,成功地分析了浸渗过程的动力学行为.

1.1.2 浸渗速率与传质过程

以使用比较多的浸没浸渗为例,浸渗抵达区一般可以分为离表面比较近的饱和区(几乎所有气孔都被液相填充)与较远的非饱和区(因为被困气体的存在,只有部分气孔被填充)^[14,16,19].不同的液相饱

和度意味着不同深度处引入的改性组元的量也不同, 从而为梯度材料的制备提供了有利条件。若制备均匀材料, 则可以延长浸渗时间、改善液相的流动性和润湿性, 使用渗透性更好的坯体(孔径更大, 孔的曲折程度更低), 以及促进被困气体逸出(气体种类、调整压力), 这样能使非饱和区能更快、更充分的转化为饱和区。在已有文献的报道中, 比较典型的溶液、熔盐熔体在典型的预烧的陶瓷坯体中的浸渗速率常数多为 $1\sim 2\text{mm}/\text{min}^{1/2}$ 左右^[2-4,15], 因此对于小尺寸(几毫米厚)的陶瓷样品, 采用较长的浸渗时间(小时级), 可以比较容易地达到完全浸渗, 实现均匀掺杂。

以往研究中, 常常用称重或观察浸渗区深度(光镜或电镜)来获取浸渗动力学数据, 从而表征浸渗行为^[1,4-5,7,20]。浸渗过程中, 增重数据的增长一般可以分为两段。第一段, 随时间平方根线性增长, 该段速率较快。当被封入困住气体的压力与导致液体流动的驱动力(即毛细力)相等时, 进入第二阶段, 此时速率控制机制是被困于坯体内部的空气(其压强大于外界空气)通过液体向外界空气扩散的过程, 典型的两段浸渗行为如图 1 所示。Tu 等^[2]研究了影响浸渗速率及两段行为转变点的主要因素, 发现抽真空或加压都有利于提高浸渗程度(图 2), 而更高的坯体密度会导致更低的浸渗速度和浸渗机制的更晚转变。坯体密度提高一般意味着更细的平均孔隙、更高的孔隙曲折度, 因而浸渗阻力和气体排出阻力更大, 浸渗速率更慢; 但是更细的孔隙也会产生更大的毛细管力, 从而提供 stronger 的浸渗驱动力, 使得转变点后延, 相应的实验结果如图 1 所示。

已有研究表明, 浸渗时外界气压和气体在液体中的溶解行为可以明显影响浸渗速率: 当气体在水

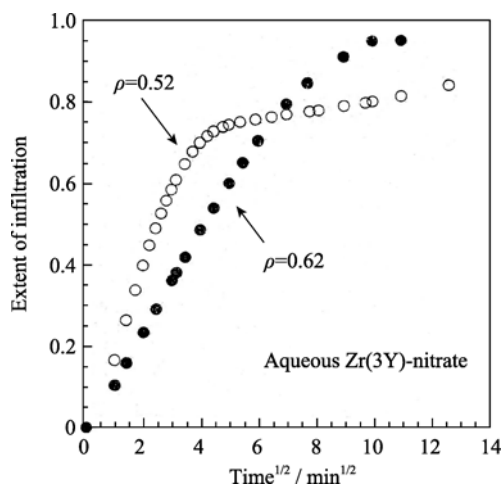


图 1 相对密度为 0.52 和 0.62 的坯体的浸渗行为^[2]
Fig. 1 Infiltration behavior of green body with relative density of 0.52 and 0.62^[2]

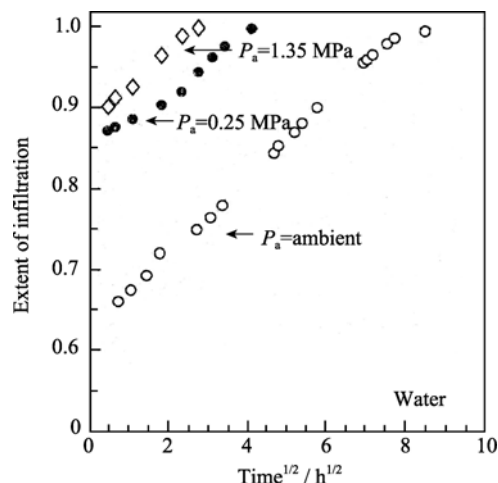


图 2 外界气压对浸渗速率的影响^[2]
Fig. 2 Impact of pressure on infiltration rates^[2]

中溶解度较高(例如将空气换为 CO_2)^[16], 或施加压力提高气体在液相中的溶解度, 气体的溶解排出过程将更加迅速, 此时浸渗速率会更高。而当对坯体抽真空时^[14], 气体对浸渗过程施加的阻力变得很小, 这很有利于完全浸渗, 尤其适用于浸渗阻力比较大的场合。

1.2 坯体的种类

浸渗工艺要求使用的坯体具有连通、开口孔隙结构, 只有这样才能保证液相可以沿着多孔结构从外向内的迁移^[3-4]。以往的研究表明: 随着浸渗处理次数的增加, 在前驱体反复的填充作用下很多开口孔隙会缩小, 使得浸没浸渗时气体排出的阻力进一步变大, 甚至变为闭气孔使液相无法再进入, 这也解释为什么多次处理后浸渗引入外来组元的效率会不断降低^[10,21]。

满足浸渗工艺要求、具有一定开口孔隙率的坯体种类非常多, 可以是专门制备的多孔陶瓷材料或是为了其它特殊要求专门准备的多孔模板, 也可以只是各种成型工艺制备的坯体或经过预烧处理的坯体。之前研究中, 使用比较多的坯体是预烧坯体, 这主要是由于: 第一, 浸渗过程中, 液相进入坯体过程中产生的毛细作用力应该小于坯体的粉体的内部结合力, 否则将会导致粉体颗粒堆砌情况的变化, 严重的话甚至会导致坯体开裂。该问题在使用毛细作用上升机理测定粉体与液相的接触角方面有详细的文献报道, 可参考文献^[17-18]。因此对坯体进行预烧处理, 使其既具有一定强度能够经受浸渗处理又不至于过度烧结产生大量的闭口气孔是一个较好的选择。第二, 之前对液相先驱体浸渗工艺的应用多集中在(金属/陶瓷)—金属复合体系, 该复合材料体系必须要浸渗熔化金属, 涉及到了高温浸渗使得

预烧处理成为了必然. 第三是因为浸渗工艺的固相产率并不太高(溶液浸渗最高只能达到 10vol%~15vol%^[7,21]), 而在结构陶瓷方面少量的第二相常常不能达到明显强化材料的效果, 所以需要循环浸渗处理以引入较多的外来组元. 每次浸渗完后都需要通过热处理将引入的成分分解, 使之不会在后续的浸渗过程中重新溶解回到液相中去. 另外这也可以让引入组元尽可能彻底分解, 保证后续浸渗时坯体具有更高的连通孔隙度. 在反复的浸渗—热分解处理下, 坯体已经被反复预烧.

实际上, 一般陶瓷工艺制备出的坯体基本都具有合适的孔隙率(30vol%~50vol%, 孔径范围为 10~100nm), 都可以用来浸渗改性. 除了干压坯体相对强度较低, 其它很多成型工艺制备出的坯体都具有良好的强度(比如凝胶注模 20~30MPa, 注射成型 15~20MPa), 都可以满足浸渗处理的要求, 只是因为传统浸渗工艺常常局限于高温浸渗和循环处理引入大量外来组元, 而忽视了通过单次浸渗实现少量、均匀掺杂的可能性. 本课题组研究发现, 浸渗工

艺在引入少量外来组元、实现均匀掺杂和表面改性方面与传统工艺相比具有特别的优势. 因此, 可以认为不应该把注意力局限于引入大量的结构强化组元上, 比如可以通过浸渗引入少量改性成分实现均匀掺杂或表面改性, 这样就可以摆脱传统循环浸渗处理—预烧路线对坯体种类的束缚. 例如陶瓷注射成型的坯体在溶剂脱脂后就会产生大量的连通孔隙, 而以往文献从来没有报道过向该孔隙结构浸渗引入外来组元以改变材料组成与性能的尝试. 刘冠伟等^[22]通过浸渗水脱脂的注射成型坯体的方法, 向氧化锆块体材料中通过溶液浸渗引入了 CoAl_2O_4 着色相, 制备了具有宏观肉眼可见的芯—壳结构的表面改性材料(如图 3 所示), 从而提供了一种普适性的对注射成型材料的表面改性的方法和制备彩色氧化锆陶瓷部件的途径.

1.3 前驱体种类

液相前驱体主要有四种: 溶液(其中溶质为强化/改性组元)^[21]、熔盐^[7]、有机前驱体^[23]、熔化金属^[19]. 因为熔融金属固化后的体积收缩比其它三

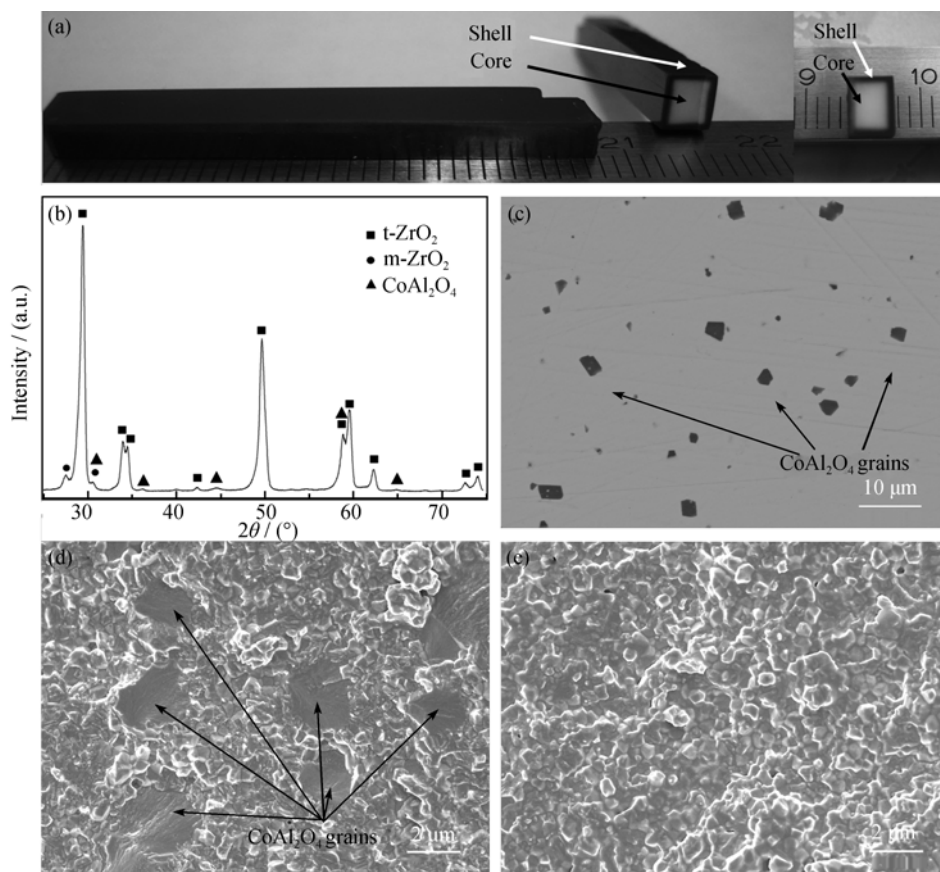


图 3 (a)具有宏观可见芯—壳结构的蓝色氧化锆陶瓷; (b) 蓝色区的 XRD 图谱; (c,d)蓝色区的背散射和二次电子照片; (e)白色区的二次电子照片^[22]

Fig. 3 (a) Sintered blue zirconia bar which was immersed in solution A for 3 h at 40°C and its cross section, XRD pattern (b) and BSE image (c) of the surface part of the blue shell, SEM image of the fracture surface of (d) the surface part of the blue shell and (e) the white core^[22]

种前驱体要小得多, 几乎可以忽略, 因此熔化金属浸渗处理过的材料一般已经致密, 可以直接得到最终需要的复合材料. 而经溶液、熔盐、有机前驱体浸渗处理的材料一般需要经过再热处理, 以使渗入的改性组元(如溶液中的溶质、有机前驱体、熔盐等)经加热分解, 在最终材料体系中生成稳定存在的新相, 最后再进行烧结、致密化过程以得到需要的材料.

因此在浸渗过程中选择合适的前驱体, 保证浸渗的效果是很重要的, 以下几个因素需要考虑: 一是较高的固相产率, 这样可以保证浸渗填充效率, 提高引入量. 以溶液为例, 较高的固相产率一般要求溶液浓度越高越好, 但此时液相粘度会上升, 而粘度太大又不利于常压下的浸渗. 二是合适的粘度, 寻求可以达到高浓度、低粘度的溶液体系对浸渗工艺是很有益处的, 比如 CrO_3 [21] 溶液. 另外, 升高温度一般都会使液相的粘度降低, 这对于这几种液相前驱体都是适用的. 三是润湿情况, 根据 Washburn 公式, 润湿角的大小直接决定了浸渗速率. 如果完全不润湿, 浸渗往往无法进行; 当浸渗能够进行但接触角较大时, 浸渗速率较慢, 并且随着浸渗深度的增加, 浸渗阻力逐渐增大 [12,15,21], 润湿性不好导致毛细力较小, 这将无法提供足够的浸渗驱动力. 因此, 为了提高浸渗效率, 应尽可能选取与坯体材料润湿角小的前驱体.

2 液相前驱体浸渗工艺的应用

2.1 通过填充作用进行缺陷修复和促进致密化

在浸渗过程中, 液相前驱体会逐渐填满孔隙, 并在固化过程中实现对孔结构的填充, 使坯体的致密度提高, 这有助于减少烧结收缩, 对致密化有一定的促进作用. 对填充促进烧结块体陶瓷致密化的工作已有报道 [10], 但是反复浸渗填充工艺较为繁琐, 而且效果不够理想. 不过对于一些单纯需要对孔隙填充、不需要明显烧结收缩的材料体系, 例如不致密的功能陶瓷膜材料 [24-25], 反复浸渗可以有效提高薄膜的致密度并减小缺陷尺寸, 这对提高其致密度、气密性以及最终提高综合性能是很有意义的.

缺陷是陶瓷中的最薄弱环节, 只要其尚处于与材料外界的连通状态(如坯体的缺陷或是在块体材料萌生于材料表面的裂纹), 就可以通过浸渗填充工艺进行修复. 已经有许多文献报道了成功的修复, 使得材料的强度、表面粗糙度等性能有了明显的提高 [8,26-27]. 可以使用的前驱体种类有很多, 包括胶

体、溶液、悬浮液、有机前驱体、熔体(比如熔融玻璃)等等. Fischer 等 [28] 就使用熔融玻璃浸渗处理了人为引入表面缺陷(打过维氏压痕)的样品, 发现浸渗修复后的样品的机械性能甚至略高于不经压痕处理的样品, 证明了该工艺实现缺陷修复的实用性.

固相产率是浸渗工艺填充效率的重要指标. 在前面提到前驱体中, 金属熔体的产率是非常高的, 但有些前驱体固相产率不高(例如溶液, 常常 $<10\text{vol}\%$). 如果希望提高固相产率就必须要提高溶液浓度或提高悬浮液的粉体体积分数, 而这又常常伴随着前驱体粘度的明显上升, 不利于有效浸渗. 为了提高固相产率, 有文献报道了在溶液或胶体中复合纳米粉体制备悬浮体进行浸渗的尝试, 利用纳米粉体本身的高烧结活性和在高温下更强的变形能力, 收到了良好的促进致密化和修复缺陷的效果 [8-9].

2.2 块体均匀少量掺杂

在浸渗后干燥过程中, 由于液相往往只能迁移到表面蒸发离开坯体, 从而导致了溶质在坯体中的重分布(向表面富集). 为了避免该不利因素对均匀掺杂的影响, 可以采用 Tu 等 [2] 提出的浸渗后原位沉淀处理的方法, 即将坯体立即置于氨水中浸泡, 则氨分子会扩散进入坯体, 使已经渗入的离子原位沉淀析出, 从而避免了其在进一步的干燥过程中随溶剂蒸发的迁移行为, 可以制备出均匀无梯度的材料, 如图 4 所示.

刘冠伟等 [29] 通过浸渗—原位沉淀工艺向氧化铝中引入了 $2.3\text{vol}\%$ 的纳米级氧化锆晶粒, 依靠其优良的均匀性成功抑制了 ZTA 陶瓷中氧化铝的异常长大, 而用传统球磨工艺制备的 ZTA 材料在相同

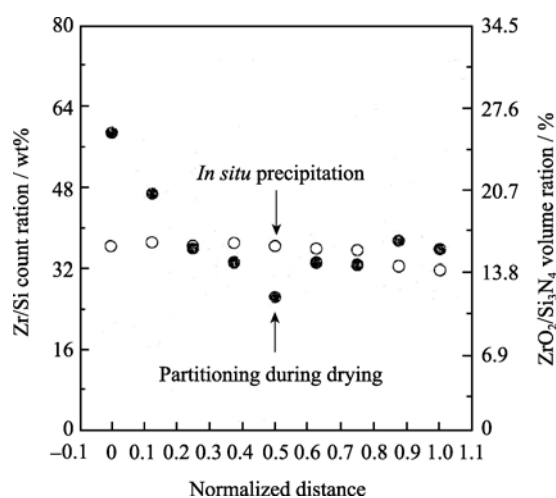


图 4 浸渗引入的 ZrO_2 在氮化硅中的分布 [2]

Fig. 4 Distribution of infiltration incorporated zirconia in Si_3N_4 [2]

的氧化锆添加量时, 因为均匀性差, 异常长大反而会被加剧, 如图 5 所示。

很多文献也指出, 多次浸渗或引入较多外来组元时, 分布均匀性要低于单次浸渗引入少量组元。因此如果尽可能使用单次、低引入量的浸渗处理, 是可以实现高均匀度的掺杂^[2,9]。均匀、少量地引入烧结助剂或是调控化学成份比的组元对于功能陶瓷的意义更大。另外浸渗工艺还具有一大突出优势: 可以简单地通过调整溶液配方来快速高效地制备出大量含有不同种类、不同掺杂量的添加剂的样品, 进而有效地制备出成分与性能各异的材料。例如 Darby 等^[5]利用溶液浸渗的方法, 向氧化锆坯体中引入了不同含量的氧化钙, 发现当 CaO 引入量小于 3mol% 时可以达到很高的均匀度, 而且浸渗法制备样品的晶格常数随 Ca 引入量的增加线性增大, 与球磨法相近, 并且密度更高。这证明了利用该法掺杂, 是可以准确地确定外来组元引入量的。这对于精确调控许多陶瓷材料, 尤其是功能陶瓷的成分配比, 具有重要的指导意义。

2.3 实现表面强化

在浸渗过程中, 先驱体从块体材料表面向内部迁移, 控制好浸渗时间等参数, 材料表层和内部的成分必然会不同, 从而很容易实现表面改性。众所周知, 陶瓷材料的破坏往往是由拉应力作用下缺陷的脆性扩展造成的, 而材料的最大应力处往往集中于表面, 因此在陶瓷材料表面引入压应力机制以抵消掉负荷时受到的一部分拉应力, 对材料的力学性能、可靠性的提高无疑是极为有利的。传统引入压应力的方法主要包括: 1) 使用低热膨胀系数的物质做表面包覆; 2) 引入具有相变膨胀的第二相导致压应力; 3) 离子/化学交换导致表面成分和应力状态的变化; 4) 机加工处理, 包括磨削、吹砂和喷丸等。但是这些方法存在一些问题, 比如机加工, 磨抛处理会影响材料尺寸精度与表面光洁

度, 可能导致新的表面缺陷的产生, 难以实现压应力分布的精确调控^[27]。

利用浸渗工艺可以通过几种不同的机制实现材料表面压应力的引入。例如通过部分浸渗只在材料表面层复合入热膨胀系数低于基体组元的第二相, 比如氧化锆-氧化铝或是氧化铝-莫来石体系, 利用其收缩的不匹配产生在基体中的压应力。此外还可以通过浸渗引入具有相变膨胀机制的第二相产生强化效果, 例如 Honeyman-Colvin 等^[1]就通过浸渗制备了 4mol% Y-ZrO₂ 和 8mol% Y-ZrO₂ 增韧氧化铝材料, 发现引入 4mol% Y-ZrO₂ 的材料强度最高, 这是因为其相变增韧效果更为明显。传统上认为, 强化陶瓷基体一般需要引入热膨胀系数更低的第二相, 但是 Balakrishna 等^[26]向 ZTA 表面渗了一种高膨胀系数的玻璃(SODA LIME GLASS), 同样实现了材料强度、韦伯模数和抗热震能力的提高。经过分析, 他们发现玻璃在与 ZTA 浸渗接触后发生了成分交换, 从而使浸入产生玻璃层成分变化, 热膨胀系数急剧降低, 因此最终制备的材料表面也产生了压应力, 起到了强化的效果。

2.4 制备梯度材料

制备梯度材料的工艺从机理上主要可以分为两大类: 一类为构造法, 即通过不同成分的材料一层连续堆叠, 主要包括粉末冶金(工艺较复杂), 气相沉积和等离子喷涂等(制备材料稳定性差)。一类为传质方法, 通过外场或成分梯度驱动力的作用, 以自发的传质过程实现梯度材料的制备。浸渗工艺制备梯度材料属于传质大类, 产生梯度的机理主要包括^[1,3]: 1) 短时间浸渗时, 在浸渗抵达区离表面较远处常处于不饱和浸渗状态, 孔隙的填充率会低于表面部位。2) 浸渗完后一般都要进行干燥或热解处理, 此时液相将从坯体表面蒸发离开, 在此过程中, 必然涉及到已经浸入的液相再被反向抽吸向表面迁移。3) 此外, 在多次浸渗后, 因为孔隙被填充、阻

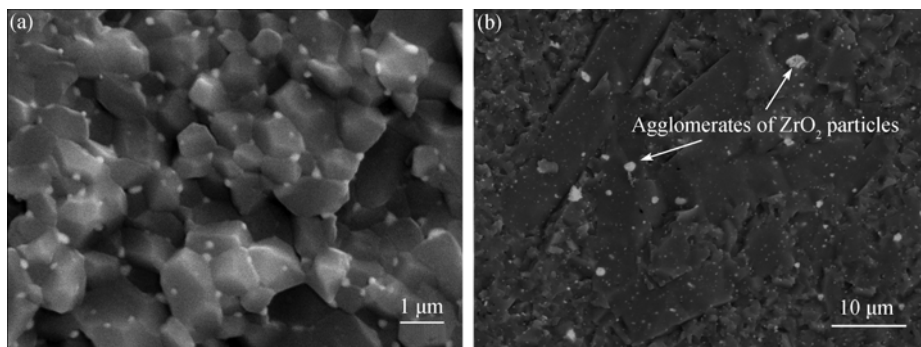


图 5 浸渗法制备的微米-纳米氧化铝-氧化锆复合材料(a)球磨法引入等量 3Y-TZP 纳米粉制备的 ZTA 材料(b)^[29]

Fig. 5 SEM images of the microstructure of infiltration processed ZTA composite (a) and mechanically mixing prepared ZTA(b)^[29]

力增大等原因使得浸渗速率减慢, 深入坯体内部会越来越困难. 通过多次浸渗—热解工艺制备的结构复合材料一般都具有从表到内递减的成分梯度, 该梯度导致的应力状态的变化也是材料得以强化的一大原因. 制备出梯度材料对于结构应用和功能材料都具有意义. 可以预期, 作为一种普适性工艺, 浸渗可以实现许多种陶瓷材料的复合. 考虑到复合材料在综合性能上具有的优势, 利用浸渗制备陶瓷复合、梯度材料应该是该工艺今后的一大发展方向.

2.5 结合模板法制备功能材料

浸渗工艺制备材料的实质是在毛细作用下前驱体流入多孔材料, 依靠其填充作用实现材料组成、性能调控. 一方面, 可以通过浸渗陶瓷坯体的方法调控其组成与性能; 另一方面, 浸渗用的多孔材料不仅限于陶瓷坯体, 生物模板、甚至是 MEMS 领域中的微型模板, 都可以通过浸渗工艺来填充并制备出形貌、性能各异的材料. 例如使用炭化的生物模板浸渗制备出多孔氧化铝材料^[30], 或是具有仿生图案的 Eu 掺杂的 SrAl_2O_4 荧光材料^[31]. 此外, 也有利用胶体浸渗填充模具, 制备微米尺度的陶瓷图案的报道^[32]. 可以预期的是, 通过浸渗具有不同微形貌特征的多孔模板, 可以制备出具有各种特殊结构和性能的材料.

3 结束语

作为一种普适性的可以实现对陶瓷材料组成与性能调控的工艺, 液相前驱体浸渗(Liquid precursor infiltration)在实现高均匀度掺杂、表面改性、制备复合材料及梯度材料等方面有了一定的应用, 并体现出独特的优势. 将该工艺应用到更多的材料体系中, 进一步挖掘其机理及优点, 对于更丰富人们对陶瓷工艺的认识、制备出更多具有更优良性能的材料, 无疑具有深远的意义.

参考文献:

- [1] Honeyman-Colvin P, Lange F F. Infiltration of porous alumina bodies with solution precursors: strengthening via compositional grading, grain size control, and transformation toughening. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1810–1814.
- [2] Tu W C, Lange F F. Liquid precursor infiltration processing of powder compacts. 1. Kinetic studies and microstructure development. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(12): 3277–3282.
- [3] Marple B R, Green D J. Graded compositions and microstructures by infiltration processing. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**(17): 4637–4643.
- [4] Marple B R, Green D J. Mullite alumina particulate composites by infiltration processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(11): 2043–2048.
- [5] Darby R J, Farnan I, Kumar R V. Method for making minor dopant additions to porous ceramics. *Adv. Appl. Ceram.*, 2009, **108**(8): 506–508.
- [6] Ho P W, Li Q F, Fuh J Y H. Evaluation of W-Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 2008, **485**(1/2): 657–663.
- [7] Glass S J, Green D J. Mechanical properties of infiltrated alumina-Y-TZP composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(9): 2227–2236.
- [8] Defriend K A, Barron A R. Surface repair of porous and damaged alumina bodies using carboxylate-alumoxane nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(14): 2909–2916.
- [9] Lan W H, Xiao P. Fabrication of yttria-stabilized-zirconia thick coatings via slurry process with pressure infiltration. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(3): 391–401.
- [10] Lin Y J, Chen Y C. Cyclic infiltration of porous zirconia preforms with a liquid solution of mullite precursor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1): 71–78.
- [11] Zhang L L, Verweij H. Homogeneous doping of ceramics by infiltration-gelation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(15): 3035–3039.
- [12] Einset E O. Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(2): 333–338.
- [13] Washburn E W. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, 1921, **17**: 273–283.
- [14] Adam K M, Bloomsbu G L, Corey A T. Diffusion of trapped gas from porous media. *Water Resour. Res.*, 1969, **5**(4): 840–849.
- [15] Glass S J, Green D J. Permeability and infiltration of partially sintered ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(10): 2745–2752.
- [16] Constantz J, Herkelrath W N, Murphy F. Air encapsulation during infiltration. *Soil Science Society of America Journal*, 1988, **52**(1): 10–16.
- [17] Neirincx B, van Deursen J, van der Biest O, et al. Wettability assessment of submicrometer alumina powder using a modified washburn method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(9): 2515–2518.
- [18] Teipel U, Mikonsaari I. Determining contact angles of powders by liquid penetration. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2004, **21**(4): 255–260.
- [19] Michaud V J, Compton L M, Mortensen A. Capillarity in isothermal infiltration of alumina fiber preforms with aluminum. *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.*, 1994, **25**(10): 2145–2152.

- [20] Galusek D, Majling J. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics by infiltration processing. *Ceram. Int.*, 1995, **21**(2): 101–107.
- [21] Mogilevsky P, Kerans R J, Lee H D, *et al.* On densification of porous materials using precursor solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(10): 3073–3084.
- [22] Liu G W, Xie Z P, Wang W, *et al.* Fabrication of coloured zirconia ceramics by infiltrating water debound injection moulded green body. *Adv. Appl. Ceram.*, 2011, **110**(1): 58–62.
- [23] Mazdiyasi K S, West R, David L D. Characterization of organosilicon-infiltrated porous reaction-sintered Si_3N_4 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, **61**(11/12): 504–508.
- [24] Zhang H B, Jiang S L. Effect of repeated composite Sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead free thick film. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(4): 717–723.
- [25] Meng B, He X D, Sun Y, *et al.* Preparation of YSZ electrolyte coatings for SOFC by electron beam physical vapor deposition combined with a sol infiltration treatment. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **150**(2): 83–88.
- [26] Balakrishnan A, Panigrahi B B, Sanosh K P, *et al.* Effect of high thermal expansion glass infiltration on mechanical properties of alumina-zirconia composite. *Bull. Mat. Sci.*, 2009, **32**(4): 393–399.
- [27] Balakrishnan A, Panigrahi B B, Sanosh K P, *et al.* Mechanical properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-infiltrated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite. *J. Mater. Process. Technol.*, 2009, **209**(12/13): 5271–5275.
- [28] Fischer H, Weiss R, Telle R. Crack healing in alumina bioceramics. *Dent. Mater.*, 2008, **24**(3): 328–332.
- [29] Liu G W, Xie Z P, Wu Y. Effectively inhibiting abnormal grain growth of alumina in ZTA with low-content fine-sized ZrO_2 inclusions introduced by infiltration and *in situ* precipitation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(12): 4001–4004.
- [30] Rambo C R, Sieber H. Novel synthetic route to biomorphic Al_2O_3 ceramics. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(8): 1088–1091.
- [31] Kostova M H, Zollfrank C, Batentschuk M, *et al.* Bioinspired design of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(4): 599–603.
- [32] Imasu J, Fudouzi H, Sakka Y. Micro-scale patterning of ceramic colloidal suspension by micro molding in capillaries (MIMIC) with assistance of highly infiltrating liquid. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2006, **114**(1332): 725–728.