

电子陶瓷材料及元件基础

徐国跃

南京航空航天大学材料学院

二〇〇一年九月

目 录

上篇 陶瓷材料物理性能

第 1 章 陶瓷材料的力学性能	(1)
1.1 陶瓷材料的弹性形变	(1)
1.2 陶瓷材料的塑性形变	(2)
1.3 陶瓷材料高温蠕变	(5)
1.4 高温下陶瓷材料的粘性流动	(8)
1.5 陶瓷材料的脆性断裂与强度	(12)
1.6 陶瓷材料的硬度	(22)
第 2 章 陶瓷材料的热性能	(24)
2.1 晶体的点阵振动	(24)
2.2 陶瓷材料的热容	(26)
2.3 陶瓷材料的热膨胀	(30)
2.4 陶瓷材料的热传导	(33)
2.5 陶瓷材料的抗热震性	(39)
第 3 章 陶瓷材料的光学性能	(45)
3.1 光通过介质时的现象	(46)
3.2 乳浊釉和乳白玻璃的乳浊机理	(49)
3.3 陶瓷材料的透光性	(51)
3.4 光与颜色	(53)
3.5 硅酸盐工业用颜料的呈色机理	(54)
第 4 章 陶瓷材料的电学性能	(56)
4.1 陶瓷材料的电阻及电导	(56)
4.2 半导体陶瓷的物理效应	(64)
4.5 超导体	(71)
第 5 章 陶瓷材料介电性能	(73)
5.1 陶瓷材料在电场中的极化与介电常数	(73)
5.2 陶瓷材料的介质损耗	(82)
5.3 陶瓷材料的抗电强度	(90)

第 6 章 铁电材料的铁电性,电-光性能与热-电性能	(93)
6.2 铁电体的非线性及应用	(100)
6.3 反铁电体的结构及其特征	(102)
6.4 陶瓷材料各种性能间关系概述	(103)
6.5 铁电陶瓷的电-光性能	(104)
6.6 铁电材料的热释电效应	(107)

第 7 章 压电陶瓷的压电性能	(110)
7.1 压电效应	(110)
7.2 压电陶瓷的预极化	(111)
7.3 压电陶瓷的主要参数	(113)
7.4 压电方程	(117)
7.5 压电陶瓷振子的等效电路和阻抗特性	(118)
7.6 压电陶瓷振子的振动模式	(121)
7.7 压电陶瓷的时间稳定性和温度稳定性	(126)

下篇 电子元件及材料

第 1 章 电子元件及材料绪论	(130)
1.1 材料与元件的关系	(130)
第 2 章 氧化锌电压敏感元件	(140)
2.1 ZnO 压敏电阻器的主要参数和基本性能	(140)
2.2 压敏电阻器的型号标示和选用方法	(147)
2.3 ZnO 压敏电阻器的研制	(156)

附录 1

附录 2

第 3 章 半导化 BaTiO₃PTC 陶瓷及元件	(157)
3.1 绪论	(157)
3.2 陶瓷的半导化	(158)
3.3 原材料	(160)
3.4 PTC 陶瓷制造工艺	(165)
3.5 电极制备	(169)
3.6 材料组成变动的的影响	(172)
3.7 基础研究进展	(173)
3.8 PTC 陶瓷的基本性质和应用	(177)
3.9 PTCR 型号命令及主要参数	(181)

上篇 陶瓷材料的物理性能

第 1 章 陶瓷材料的力学性能

各种材料在外力作用下会发生形状和体积的变化,当外力超过一定限度时,材料就会破坏。研究陶瓷材料在外力作用下发生形变和破坏的规律,对陶瓷材料的制造、加工和使用都有重要意义。

1.1 陶瓷材料的弹性形变

一、虎克定律

陶瓷、金属、木材等许多重要材料,在正常温度下,当应力不大时其形变是简单的弹性形变。对于弹性形变、应力与应变之间的关系已由实验建立,就是熟知的虎克定律。设想一长方体,各棱边平行于坐标轴,在垂直于 x 轴的两个面上受有均匀分布的正应力 σ_x ,如图 1-1,实验证明,在各向同性体的情况下,这些正应力不会引起长方体的角度改变。长方体的单位伸长可表示为:

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (1-1)$$

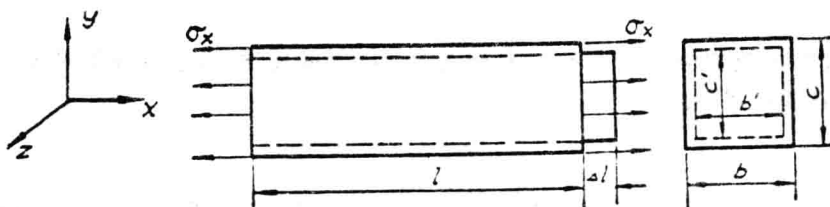


图 1-1 长方体受力形变示意

$\epsilon_x = \frac{\Delta l}{l}$, E 为弹性模量,对各向同性体为一常数。这就是虎克定律,它说明应力与应变之间为线性关系。

当长方体伸长时,侧向要发生横向收缩,如图 1-1,由 σ_x 引起的,在 y, z 方向的收缩为:

$$\epsilon_y = \frac{c' - c}{c} = -\frac{\Delta c}{c}$$
$$\epsilon_z = \frac{b' - b}{b} = -\frac{\Delta b}{b}$$

定义横向收缩系数 μ 为

$$\mu = \left| \frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \right| = \left| \frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \right| \quad (1-2)$$

叫做泊松比。对大多数多晶材料来说,虽然微观上各晶粒具有方向性,但因晶粒数量很大,且混乱排列,故宏观上可以当做各向同性体处理。单晶及具有织构的材料或复合材料(用纤维增强的)具有明显的方向性,此时,各种弹性常数将随方向而不同,虎克定律将有更一般的应力-应变关系。

对于弹性形变,一般材料的泊松比在 0.2~0.3 之间,大多数材料为 0.2~0.25。陶瓷材料的弹性模量 E 随材料不同变化范围很大,约在 $10^9 \sim 10^{11}$ 牛顿/米² 数量级之间。

二、弹性模量

弹性模量 E 是一种重要的材料常数。正如熔点、硬度是材料内部原子间结合强度的一种指标一样,弹性模量 E 也是原子间结合强度的一种指标。原子间结合力弱, E 也就小;原子间结合力强, E 也就大。共价键、离子键结合的晶体,结合力强, E 都较大。而分子间键结合力弱, E 较低。改变原子间距离变小,因而 E 将会增加。张应力将使原子间距离增加,因而 E 下降。但象陶瓷这样的脆性材料,在较小的张应力下就会断裂,原子间距不可能有大的变化;温度升高,热膨胀增加,原子间距变大, E 也就降低,这些都被实验所证实。

在两相系统中,总弹性模量在高弹性模量成分与低弹性模量成分的数值之间。气孔也是一相,但气孔的弹性模量为零。

三、滞弹性

在转变温度附近的玻璃及高温下许多含有玻璃相的材料,弹性模量不再是和时间无关系的常数,而是随时间的增加而降低。这是由于在高温下,应力的作用能使一些原子从一个位置移动到另一位置。这种情况下,形变不是真正的弹性,而叫做滞弹性或粘弹性,这种形变在应力除去后或施加相反符号的应力时,绝大部分可以恢复,但不是瞬时就恢复,而是随着时间逐渐恢复。

当对粘弹性体施加恒定应力 σ_0 时发现其应变随时间而增加,这种现象叫做蠕变,此时弹性模量 E_c 亦将随时间而减小;

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \quad (1-3)$$

如果施加恒定应变 ϵ_0 ,则应力将随时间而减小,这种现象叫弛豫。此时弹性模量 E 随时间而降低

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (1-4)$$

由于材料内部重新组合的复杂性,仅用标准线性固体还不能很好描述材料的滞弹性。因为可能有很多种组合过程。要用无数个蠕变或弛豫模型来表示,这样就具有蠕变时间或弛豫时间的分布,这种分布可以认为是在 0 和 ∞ 之间的连续的时间谱。

在晶态陶瓷中,滞弹性弛豫最主要的根源是残余的玻璃相。这种残余玻璃相常处在晶界上,当温度达到玻璃转变温度时,晶界上的滞粘性弛豫就变得重要起来。

1.2 陶瓷材料的塑性形变

塑性形变是指外力移去后不能恢复的形变。材料经受此种形变而不破坏的能力叫延展性。

此种性能对材料加工、使用都很有用,是一种重要的力学性能。陶瓷材料的致命弱点就是在常温时大都缺乏此种性能,这使得陶瓷的应用大大受到限制。

能否将陶瓷做成延性材料呢?对此,多年来进行了大量研究,是极受重视的领域之一。但至今为止可以说在常温下除少数例外,大多数陶瓷都不能做成延性材料,也就是说没有或只有很小的塑性形变。这里要说明一点,材料表现出延性或脆性与加载速度(形变速度)、环境条件(温度等)有关。不同条件下可能表现出不同性能。高温下,许多陶瓷材料都表现出不同程度的延性,而在冲击荷载下延性金属却表现出脆性。

为什么常温下大多数陶瓷不能产生塑性形变而呈现脆性呢?这要从研究塑性形变的机理来回答。我们先从比较简单的单晶入手,这样可以不考虑晶界的影响。

一、滑移

晶体中塑性形变有两种基本方式,即滑移和孪晶。由于滑移现象在晶体中最为常见,所以我们主要讨论晶体的滑移。

晶体受力时,晶体的一部分相对另一部分发生平移滑动,叫做滑移。晶体形变后,发现表面有一些宏观条纹,显微镜下可看到这些条纹组成一些滑移带。

晶体中滑移总是发生在主要晶面和主要晶向上,这些晶面和晶向指数较小,只要滑动较小的距离就能使晶体结构复原,所以比较容易滑动。滑移面和滑移方向组成晶体的滑移系统。

滑移是在剪应力作用下在一定滑移系统上进行的。当拉伸或压缩时,都会在滑移面上产生剪应力。由于滑移面的取向不同,其上的剪应力也就不同。现以单晶受拉为例,看看滑移面上的剪应力要多大才能引起滑移。由图 1-2 可知,滑移面上的应力为:

$$\sigma = \frac{F}{A/\cos\varphi} = \frac{F\cos\varphi}{A}$$

此应力在滑移方向上的分剪应力为:

$$\tau = \frac{F\cos\varphi}{A} \cdot \cos\lambda \quad (1-5)$$

当 $\tau \geq \tau_0$ 临界剪应力时就发生滑移。不同滑移面及滑移方向,同一滑移面上不同滑移方向,剪应力 τ 都不一样。由于滑移面的法线 N 总是和滑移方向垂直,即 $\lambda + \varphi = 90^\circ$,所以 $\cos\lambda\cos\varphi$ 的最大值为 0.5,可见,在外力 F 作用下沿滑移方向的剪应力最大,其它方向剪应力均较小,故较易沿滑移方向滑动。

如果晶体只有一个滑移系统,则产生滑移的机会就很小,滑移系统多的话,对一个滑移系统来说可能 $\cos\lambda\cos\varphi$ 较小,但对另一个系统来说 $\cos\lambda\cos\varphi$ 可能就较大,达到临界剪应力的机会就较多。金属易于滑移而产生塑性形变,就是因为金属滑移系统很多,如体心立方金属(铁、钨等)滑移系统有 48 种之多,而陶瓷材料的滑移系统却非常少。原因是金属键没有方向性,而陶瓷为离子键或共价键,具有明显方向性,同号离子相遇,斥力极大,只有个别滑移系统才能满足几何条件与静电作用条件。晶体结构愈复杂,满足这种条件就愈困难。因此只有为数不多的陶瓷在室温下具有延性,这些陶瓷都属于离子晶

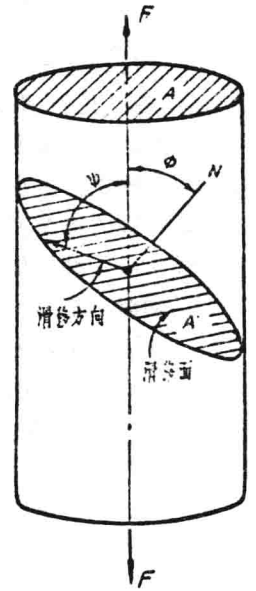


图 1-2

体中最简单的晶体结构之一的 NaCl 型,如 AgCl、KCl、MgO、KBr、LiF 等。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属刚玉型晶体结构,比较复杂,因而室温下不能产生滑移。

对多晶陶瓷,晶粒在空间混乱分布,不同的晶粒其滑移面上的剪应力差别很大,即使个别晶粒已达临界剪应力而发生滑移,也会受到周围晶粒的制约,使滑移受到阻力而终止。所以多晶材料更不容易产生滑移。

二、理论剪切强度(理论屈服强度)

前所所述,当 $\tau \geq \tau_0$ 时,就要发生滑移。 τ_0 为临界剪应力,它是一个材料常数。那么理论上的剪切强度有多大呢? 1926 年弗仑克尔估计了晶体的理论剪切强度: $\tau_m \approx G/2\pi$

一般陶瓷材料的剪切模量 G 约为 $10^9 \sim 10^{10}$ 牛顿/米², 根据估算理论剪切强度 τ_m 约为 $10^8 \sim 10^9$ 牛顿/米²。而实际晶体的抗剪强度只有 10^6 牛顿/米² 左右,甚至更小,就是说实际抗剪强度比理论值差百倍甚至上千倍。为什么有这么大的差别呢? 经过大量实验和研究,发现晶体两部分整体相互发生位移这一模型与事实不符。由于实际晶体中存在位错缺陷,当受外力作用时并不是晶体两部分整体相互移动,而是位错在滑移面上沿滑移方向运动。使位错运动所需的力比使晶体两部分整体相互滑移所需的力小得多。所以实际晶体的滑移是位错运动的结果。

三、塑性形变的位错运动理论

位错是一种缺陷,在原子排列有缺陷的地方一般势能较高。平衡时原子处于势能最低的位置,有了位错情况就不同了,在位错处出现势能空位,邻近的原子跳到空位上需要克服的势垒 h' 就比完整晶体势垒 h 小,克服势垒 h' 所需的能量可由温度升高引起的热能或由外力所做的功来提供。在外力作用下,滑移面上就有分剪应力 τ , 此时势能曲线变得不对称,原子跳到空位要克服的势垒变为 $H(\tau) < h'$, 就是说 τ 的作用使 h' 降低,原子跳到空位更加容易,也就是位错线向右移动更加容易。 τ 的作用提供了克服势垒所需的能力。显然 $H(\tau)$ 和 τ 有关,叫做“位错运动激活能”, τ 大 $H(\tau)$ 就小, τ 小 $H(\tau)$ 就大,故 $H(\tau)$ 为 τ 的函数,当没有剪应力作用时, $H(\tau)$ 最大,此时 $H(\tau) = h'$ 。

一个原子能脱离平衡位置的几率是由波尔兹曼因子 $e^{-E/kT}$ 决定的, E 为激活能。位错既是一种缺陷,故其运动速度也应由波尔兹曼因子决定,所以可把位错运动的速度写成:

$$V = V_0 \cdot e^{-\frac{H(\tau)}{kT}} \quad (1-6)$$

式中 V_0 ——与原子热振动固有频率有关的常数;

k ——波尔兹曼常数;

T ——绝对温度。

分析式(1-6)可以看出:(1) 当无外力时, $H(\tau) = h'$, 比 kT 大得多,例如室温 $T = 300 \text{ K}$, 则 $kT = 4.14 \times 10^{-21}$ 焦耳 $= 0.026 \text{ eV}$ (1 焦耳 $= 6.24 \times 10^{18} \text{ eV}$)。金属材料的 h' 约为 $0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$, 而有方向性的离子键、共价键陶瓷材料的 h' 比金属大得多,约为 1 eV 数量级,所以室温下陶瓷材料中位错运动十分困难。(2) 位错线只能在滑移面上运动,只有滑移面上的分剪应力才能使 $H(\tau)$ 降低。陶瓷材料中滑移系统只有有限几个,因此滑移面上分剪应力往往很小,尤其在多晶陶瓷中,如图 1-3 所示,对晶粒 A 来说,滑移面上的分剪应力使 $H(\tau)$ 降低,位错以一定速度沿 CD 运动,而对晶粒 B 来说,滑移方向却是 MN,位错只能沿 MN 运动,这样 A 晶粒中的位错运动就会在晶界前阻积下来,这种现象称为位错的“塞积”。所以更难产生塑性形变。(3) 温度

升高时,位错运动的速度就会加快。因此脆性材料如 Al_2O_3 , 在高温下也有一定塑性形变。

位错运动的理论说明陶瓷材料中位错运动困难, 又易受“塞积”, 当滑移面上的分剪应力尚未使位错以足够的速度运动时, 张应力可能已超过微裂纹扩所需的临界应力而使材料破坏。

由于滑移反映出来的宏观上的塑性形变是位错运动的结果, 因此宏观上的形变速率和位错运动有关。塑性形变率取决于位错运动的速度 v , 位错密度 D 和柏氏矢量 b , 因此要造成宏观塑性形变必须: (1) 有足够多的位错; (2) 位错有一定的运动速度; (3) 柏氏矢量 b 要小 (一个柏氏矢量的滑移代表每个位错的运动造成在运动方向上一个原子间距大小的滑移)。由弹性理论的计算可得:

$$E = \alpha G b^2 \quad (1-7)$$

E 为位错能量, G 为剪切模量, α 为几何因子, 其值为 $0.5 \sim 1.0$, b 为柏氏矢量, 可是位错能量和 b^2 成正比。 b 大则位错能量也大, 也就是说形成位错的能量大, b 小则形成位错的能量小。所以 b 小才容易形成位错。 b 相当于晶格的点阵常数。金属为单质, 点阵常常较小, 一般为 3 \AA 左右, 因此形成位错的能量小, 容易形成位错。而陶瓷材料都是二元以上的多元化合物, 结构比较复杂, 点阵结点中原子数较多, 如 $MgAl_2O_4$ 为三元化合物, 点阵常数较大, 约 8 \AA , Al_2O_3 的点阵常数也在 5 \AA 以上, 形成位错的能量较大, 因此陶瓷材料中位错不易形成, 位错运动也很困难, 也就难以产生塑性形变。

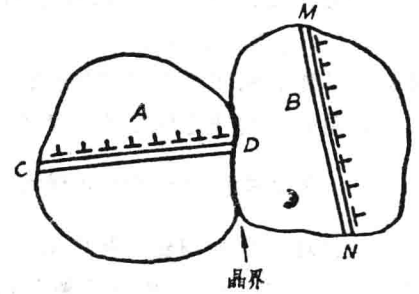


图 1-3 位错运动在晶界前的塞积

1.3 陶瓷材料的高温蠕变

在 1.1 中讨论材料的滞弹性时已提到, 在恒定应力下, 材料的形变随时间而缓慢连续发展的现象叫蠕变。常温下陶瓷材料呈现脆性, 因此在常温下使用陶瓷材料时, 用不着考虑蠕变, 但在高温下陶瓷材料却具有不同程度的蠕变行为, 因而在高温下使用陶瓷材料时, 就必须考虑蠕变这一重要性能。由于陶瓷是很有前途的高温结构材料, 因此对陶瓷材料的高温蠕变的研究愈来愈受重视。实验发现, 典型的蠕变曲线如图 1-4 所示, 该曲线可分为四段: (1) 起始段 a , 在外力作用下发生瞬时弹性形变 ϵ_0 , 若外力超过试验温度下的弹性极限, 则 oa 段也包括一部分塑性形变, oa 段形变是瞬时发生的, 和时间没有关系; (2) 第一阶段蠕变 ab , 也叫蠕变减速阶段, 此段的特点是应变率随时间而下降, 则 ab 段的斜率 $\frac{d\epsilon}{dt}$ 随时间的增加愈来愈小, 曲线愈来愈平缓, 这一阶

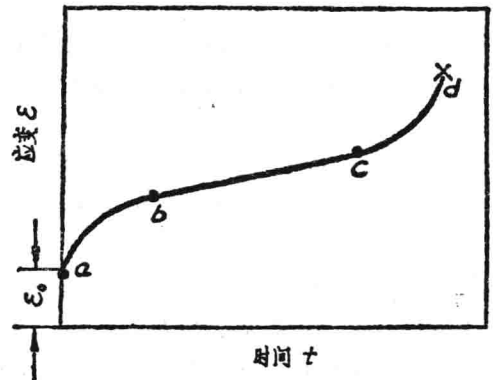


图 1-4 典型蠕变曲线

段通常较短暂；(3) 第二阶段蠕变 bc ，也叫稳定态蠕变阶段，这一段的特点是蠕变率几乎保持不变，这个速率是蠕变曲线中最小的速率；(4) 第三阶段 cd 段，也叫蠕变加速阶段，此段特点是蠕变率随时间而增加，即蠕变曲线变陡，最后到 d 点断裂。

高温蠕变的理论现在还不是很完善，下面介绍几种观点。

一、高温蠕变的位错运动理论

这种理论认为陶瓷材料中的位错在低温下受到障碍而难以发生运动，而高温下原子热运动加剧，可以使位错从障碍中解放出来，而引起蠕变，由前面讨论过的式(1-6)可知，当温度增加时，位错运动的速度就会加快。除位错运动产生滑移外，位错攀移也能产生宏观上的形变。攀移是位错运动的另一种形式。滑移是位错沿滑移面运动，而攀移则是位错垂直于滑移面运动。图 1-5 为位错攀移示意图。攀移是通过扩散进行的，由于晶体中存在过饱和空位，多余的半片面网的原子可以向空位扩散，如果多余的半片面网的原子整个地扩散走了，位错就移出晶体之外。热运动有助于使位错从障碍中解放出来，并使位错运动加速，但当受阻碍较小，容易运动的位错解放出来完成蠕变后，蠕变率就会降低，这就解释了蠕变减速阶段的特点。如果继续增加温度或延长时间，受阻碍较大的位错也能进一步解放出来，而引起最后的加速阶段蠕变。

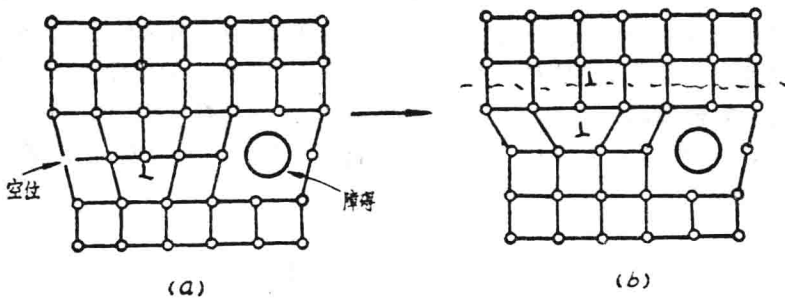


图 1-5 位错攀移

二、扩散蠕变理论

这种理论认为高温下的蠕变现象是和晶体中的扩散现象类似的，并且把蠕变过程看成是外力作用下沿应力作用方向扩散的一种形式。当试件受拉时，受拉晶界的空位浓度 $C_{\text{拉}}$ 将增加：

$$C_{\text{拉}} = C_0 \exp(\sigma\Omega/kT) \quad (1-8)$$

式中 Ω 为空位体积， C_0 为平衡空位浓度。而在受压晶界上，空位浓度 $C_{\text{压}}$ 将减小：

$$C_{\text{压}} = C_0 \exp(-\sigma\Omega/kT) \quad (1-9)$$

这样，受拉晶界与受压晶界产生了空位浓度差，受拉晶界上的空位就要向受压晶界迁移，而原子就朝相反方向扩散。如图 1-6 所示，结果导致沿受拉方向伸长，发生形变。

这种扩散可以是体扩散，沿晶粒内部进行；也可能是晶界扩散，沿晶粒间界进行。纳巴罗(Nabarro)和赫林(Herring)计算了沿晶粒内部扩散的稳定态蠕变率：

$$\dot{\epsilon} = \frac{13.3\Omega D_v \sigma}{kTd^2} \quad (1-10)$$

式中 D_v ——通过晶粒内部的体扩散率；
 Ω ——扩散空位、原子或离子的体积；
 d ——晶粒直径；
 k ——波尔兹曼常数；
 T ——绝对温度。

如果扩散沿晶界进行，则根据柯伯尔 (Coble) 的计算，蠕变率为：

$$\dot{\epsilon} = \frac{47\Omega\delta D_b\sigma}{kTd^3} \quad (1-11)$$

式中 δ ——晶界宽度；
 D_b ——晶界扩散系数。

式(1-10)、(1-11)和扩散传质的烧结公式十分相似。从式(1-10)、(1-11)可以看出，稳定态蠕变率直接与应力成比例，而且对晶粒尺寸都很敏感。但柯伯尔蠕变对晶粒尺寸比纳巴罗-赫林蠕变更为敏感。

对于多晶氧化铝陶瓷，当晶粒尺寸在 5~70 微米范围内，温度在 1673~2275 K 范围内时，试验表明铝离子通过晶格的扩散控制着蠕变速率。符合纳巴罗-赫林蠕变。当温度小于 1673 K，晶粒尺寸较小(1~10 微米范围内)时，试验表明铝离子沿晶界的扩散控制着蠕变速率，符合柯伯尔蠕变。

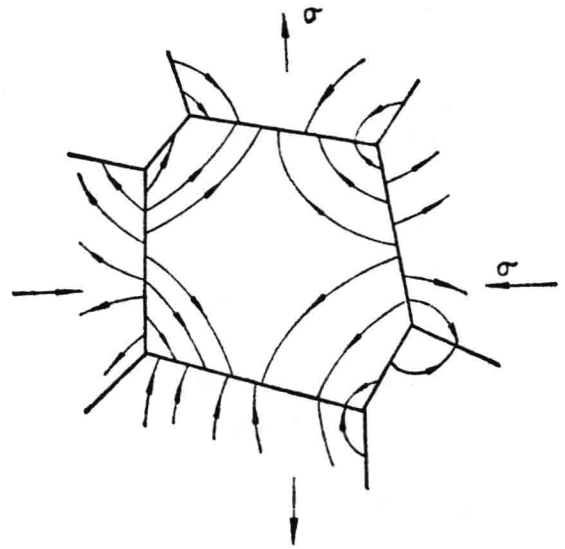


图 1-6 原子自受压的晶界向受拉晶界迁移导致晶体伸长或发生形变，箭头表示原子迁移方向

三、晶界蠕变

多晶陶瓷中存在着大量晶界，由于相邻晶粒取向不同，晶界就存在位相差，这种区域晶格匹配较差，当晶界位相差大时，可以近似把晶界看成是非晶体，因此在温度较高时，晶界粘度迅速下降，当外力作用下导致晶界粘滞流动，而发生蠕变。

四、影响蠕变的因素

从上面分析可知，影响蠕变的因素很多，主要有：

(一) 温度

前面已提到温度升高，蠕变增大，这是由于温度升高时位错运动、晶界滑动、扩散系统都会增大，都对蠕变有所贡献。

(二) 应力

蠕变随应力增加而增大。如对物体施加压力，则增加了蠕变的阻力。

(三) 显微组织的影响

蠕变是结构敏感性的，气孔、晶粒尺寸和玻璃都相对蠕变有很大影响。随着气孔率增加，蠕变率也增大。这是因为气孔减少了抵抗蠕变的有效截面积，此外，当晶界粘性流动起主要作用时，气孔的空余体积可以允许晶粒形变到这部分空间中。

晶粒尺寸的影响可以从式(1-10)、(1-11)看出，晶粒愈小，蠕变率愈大，这是因为晶粒愈

小,晶界的比例就大为增加,晶界扩散及晶界流动对蠕变的贡献也就增大。例如尖晶石晶粒尺寸为2~5微米时, $\epsilon=26.3 \times 10^{-5}$,而当晶粒尺寸为1~3毫米时, $\epsilon=0.1 \times 10^{-5}$,蠕变率减小很多。单晶没有晶界,因此抗蠕变的性能比多晶材料好。

玻璃相对蠕变的影响也很大,通常多晶陶瓷都存在玻璃相,当温度升高时,玻璃相的粘度就降低,非晶态玻璃的蠕变率比晶态大得多。玻璃相对蠕变的影响取决于玻璃相对结晶相的润湿程度,这可用图1-7说明,如果玻璃相不润湿结晶相,如图1-7(a),则在晶界处为晶粒与晶粒结合,抵抗蠕变的性能就好;如果玻璃相完全润湿结晶相,如图1-7(b),玻璃相穿入晶界,将晶粒包围,形成一种抗蠕变最弱的结构。其它润湿程度在两者之间的其抗蠕变能力也处在上述二者之间。

对高温耐火材料,消除玻璃相是必要的,但实践上难以做到。当然也可用控制温度,改变玻璃相组成等办法来降低玻璃的润湿特性,但这样一来又使得低温下烧结成致密陶瓷发生困难。此外,还可改变玻璃组成来改变玻璃相的粘度。在氧化镁中加入氧化铬制成镁砖,由于降低了玻璃相的润湿性而提高了抗蠕变的性能,而加 Fe_2O_3 时则由于增加了玻璃相润湿性而降低强度。

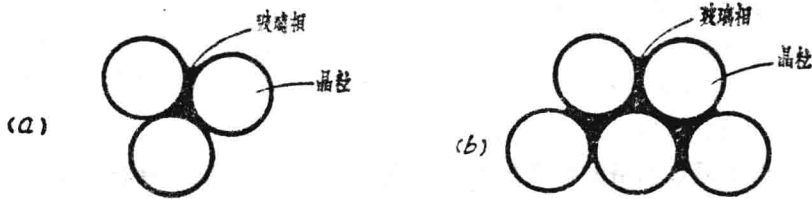


图1-7 玻璃相对晶粒相的润湿情况
(a) 不润湿;(b) 完全润湿

(四) 组成

显然,组成不同的材料其蠕变行为不同,即使相同的组成,其单独存在,或形成化合物,蠕变行为也不一样,例如 Al_2O_3 、 SiO_2 ,其单独存在时或形成莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)时,蠕变行为就不相同。

(五) 键型结构

随着键的共价程度增加,扩散及位错运动就会降低,因此在碳化物、硼化物中,纯的材料抗蠕变性能很好。

1.4 高温下陶瓷材料的粘性流动

粘性流动中,剪应力与速度梯度成正比,如图1-8,剪力 F 除以面积 A 等于剪应力, $\frac{dv}{dx}$ 为速度梯度,则:

$$\tau \propto \frac{dv}{dx}$$

或

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \eta \frac{dv}{dx} \\ \tau &= \eta \frac{d\gamma}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (1-12)$$

式中比例常数 η 称为粘性系数或粘度, 是一种材料常数。其单位为帕斯卡秒。式(1-12)叫做牛顿定律。符合这一定律的液体叫做牛顿液体。其特点为应力与应变率之间是直线关系。大多数情况下, 氧化物液体的流动可看成是牛顿液体。

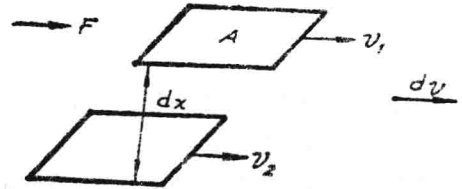


图 1-8 牛顿定律

一、流动模型

为了揭示粘性流动的本质, 曾提出各种流动模型; 下面简单介绍几种:

(一) 绝对速率理论模型

这种模型认为液体流动是一种速率过程, 液体层相对于邻层液体流动时, 液体分子就从开始的平衡状态过渡到另一平衡状态, 就是说液体分子必须越过势垒 E , 如图 1-9 所示。在没有剪应力 τ 作用时, 势能曲线如图中实线所示, 是对称的。在剪应力 τ 作用下, 势能曲线变得不对称了, 沿流动方向上的势垒减小了 ΔE 。根据绝对反应速率理论, 可以算出流动速度。

$$\eta \approx \frac{kT}{v_0 V_0} e^{\frac{E}{kT}} = \eta_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (1-13)$$

式中 E ——没有剪应力时势垒高度;
 v_0 ——频率, 即每秒越过势垒的次数;
 k ——波尔兹曼常数;
 T ——绝对温度。

可见, 当剪应力小时, 根据此模型导出的粘度 η 和应力无关。而当应力大时, 随着温度升高 η 将下降。

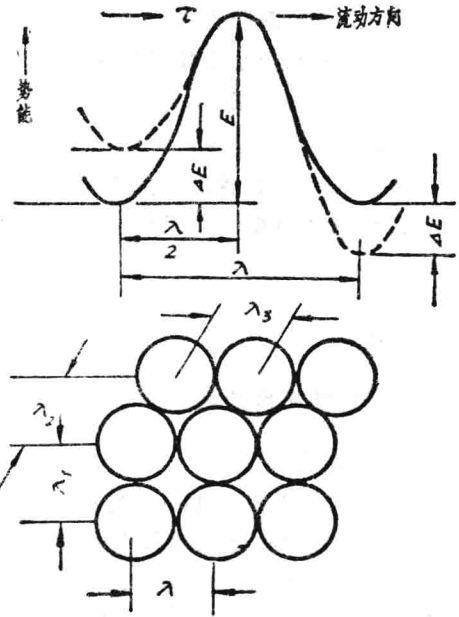


图 1-9 液体流动模型及势能曲线

(二) 自由体积理论模型

由于热膨胀的原因, 液体分子的体积比有效的分子“硬核”的体积要大, 设一定温度下液体分子体积为 V , 有效的分子“硬核”的体积为 V_0 , 则过剩的体积定义为自由体积 $V_f = V - V_0$ 。当温度低时, 此部分自由体积很小, 其再分配需要较大能量; 随着温度升高, 自由体积大到某一定值后, 其再分配就不需要任何能量。自由体积理论模型认为自由体积大到某一临界值时就是流动的临界状态, 此时才允许分子流动, 杜里特 (Doolittle) 根据这一理论导出流动方程。比较满意地描述了玻璃转变范围内的粘性流动行为:

$$\varphi = A \exp \left(- \frac{qV_0}{V_f} \right) \quad (1-14)$$

式中 φ ——流动性;

A, q ——常数, q 的数量级为 1。

因为 $\eta = \frac{1}{\varphi}$, 所以式(1-14)也可写成:

$$\eta = B \exp\left(\frac{qV_0}{V_i}\right) \quad (1-15)$$

式中 B 为常数, 温度的影响通过 V_i 体现出来。

(三) 过剩熵理论模型

根据这一模型, 随着温度下降, 液体的位移熵降低, 这就增加了形变的困难。考虑液体内一个极小的区域, 此区域内的分子数为 Z , 假定具有 Z 个分子的这一区域和周围环境的作用很弱, 即当热膨胀显著作用下该区域的分子排列可以从一种位形过渡到另一种位形而周围环境不发生位形的改变。设这种过渡的几率为 Z 的函数, 则可算出过渡几率:

$$W = A \exp\left(\frac{D}{TS_c}\right) \quad (1-16)$$

式中 W ——过渡几率;

A ——频率因子;

D ——和分子重排的势垒成比例, 接近常数;

S_c ——位形熵;

T ——绝对温度。

由于几率和弛豫时间成反比, 而弛豫时间等于 η/E (E 为弹性模量), 所以式(1-16)又可写成:

$$\eta = C \exp\left(\frac{D}{TS_c}\right) \quad (1-17)$$

C 为常数。

二、影响粘度的因素

(一) 温度

对不同类型的材料, 粘度随温度的变化关系差别很大, 从上面所述流动模型可以看出, η 与温度有很大关系, 一般随温度升高, 粘度就下降。图 1-10 为典型的钠钙硅玻璃的粘度与温度关系。这种粘度与温度关系是玻璃成型技术如吹制、拉制和辊压等的重要基础之一。一般熔化阶段为 $5 \sim 50$ 帕·秒, 加工阶段为 $10^3 \sim 10^7$ 帕·秒, 退火阶段为 $10^{11.5} \sim 10^{12.5}$ 帕·秒。玻璃加工的实际操作温度都在粘度基础上进行, 并以测定粘度为准。广泛使用的两种温度为退火点, 相当于粘度 $10^{12.4}$ 帕·秒; 软化点, 相当于粘度 $10^{6.6}$ 帕·秒。

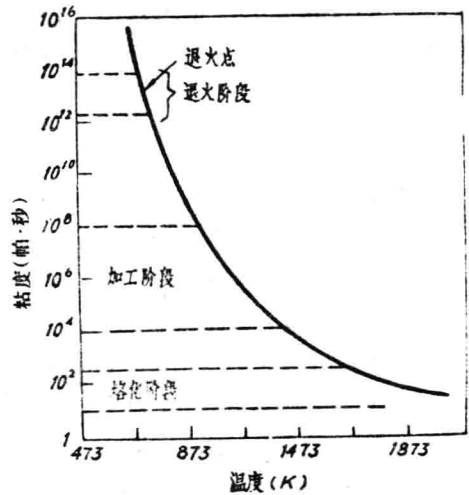


图 1-10 典型钠钙硅玻璃的粘度与温度关系

根据式(1-13), 如果以 η 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 则应得一直线, 该线的斜率决定了激活能 E 。

(二) 时间

在玻璃转变区域内, 形成玻璃的液体的粘度取决于时间, 如图 1-11 所示。由图可见, 从

温冷却到退火点的试件,其粘度随时间而增加(下面一条曲线);而预先在退火点保持一定时间的试件,其粘度随时间而降低。

这种现象可以用自由体积理论来解释:由高温冷却到退火点,液体体积减小,自由体积也就减小,粘度就增大。而预先加热一定时间,则使热膨胀加大,自由体积增加,粘度就下降。

(三) 组成

和温度对粘度的影响一样,组成对无机氧化物熔体粘度的影响也很大。对于硅酸盐材料,粘度总是随着改性阳离子浓度的增加而降低。如图 1-12,在 1873 K 时,石英玻璃的粘度由于加入 2.5 摩尔的 K_2O 而降低四个数量级。加入改性离子降低粘度的原因是由于在网络中形成了比较弱的 Si-O 结合。在复杂的氧化物玻璃中,改性阳离子的加入在任何给定温度下总是使粘度降低。

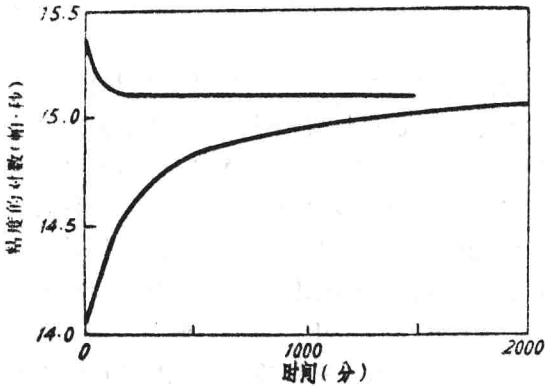


图 1-11 两种钠钙玻璃试件的粘度-时间曲线

上面一条曲线为预先在 751 K 加热 6 小时的试件,下面一条是新拉制的试件

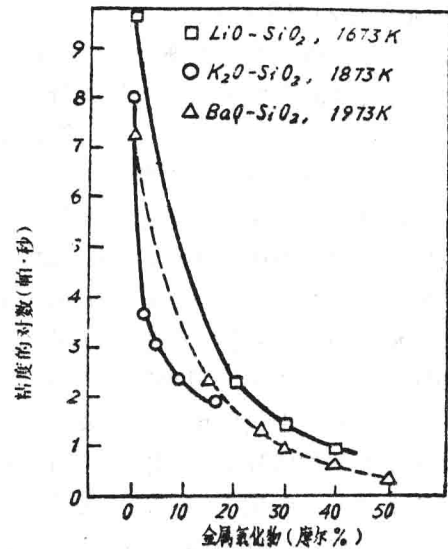


图 1-12 改性氧化物对石英玻璃粘度的影响

大多数多晶陶瓷制品都含有熔剂,在烧成过程中就会出现液相,这种液相冷却时成为玻璃相。对于熔剂来说,在高温下比较容易通过粘度流动来促进致密化。因此在难于烧结的陶瓷材料中往往加入助烧结剂以形成液相而促进烧结。通常,液相的粘度愈大,物料愈细,烧结得愈快。但粘度也不能太大,否则在烧成过程中制品会发生严重的变形甚至坍塌。当采用热压烧结的方法制造陶瓷制品时,在高温高压下物料也具有粘性液体的性质,当剪应力超过一定临界值时也会发生粘性流动而相当于液相存在的烧结。但玻璃相的存在也严重地影响陶瓷制品的高温性能,使形变增加,强度下降。

1.5 陶瓷材料的脆性断裂与强度

在1.2中我们介绍了陶瓷的塑性形变,讨论了常温下大多数陶瓷材料在外力作用下没有或很少塑性形变,这就是说呈现出脆性,因此,破坏时往往是脆性断裂,而且抗冲击的性能也很差。对于脆性断裂还没有一个严格的、普遍的定义,有人认为脆性断裂就是材料在受力后,将在低于其本身结合强度的情况下作应力再分配,当外加应力的速率超过应力再分配的速率时,就发生断裂。这种断裂没有先兆,是突然发生了,而且是灾难性的。

当然,材料呈现出脆性或延性并不是绝对的,而是和材料的成分、结构、受力条件和环境等因素有关。

材料的强度是抵抗外加负荷的能力。强度是材料极为重要的力学性能,有十分重要的实际意义,是设计和使用材料的一项重要指标。根据使用中受力的情况,要求材料具有低抗拉压、弯、扭、循环荷载等不同的强度指标。因此材料的强度问题一直受到人们的重视,并从两个不同的角度对材料的强度进行了大量的研究。

以应用力学为基础,从宏观现象研究材料应力-应变状况,进行力学分析,总结出经验规律,作为设计、使用材料的依据,这是力学工作者的任务。

从材料的微观结构来研究材料的力学性状,也就是研究材料宏观力学性能的微观机理,从而找出改善材料性能的途径,为工程设计提供理论依据。这是材料科学范围。上述两方面的研究是密切相关的。材料科学比起应用力学来说要年青得多,但随着科学技术的进步,对材料要求愈来愈高,使用条件也愈来愈苛刻,迫切需要具有特殊性能的新材料及改善现有材料的性能,因此近二、三十年来材料科学的发展很快,取得了很大进展,提出了各种理论,已经可以看出解决材料强度理论的苗头。主要是从微观上抓住位错缺陷,阐明塑性形变的微观机理,发展了日益完善的位错理论;从宏观上抓住微裂纹缺陷(这是材料脆性断裂的主要根源),发展出一门新的学科——断裂力学。这两种缺陷在材料强度理论中扮演着主要角色。但材料的强度理论尚在发展中,许多问题尚不清楚。看法也不完全一致,有待今后进一步研究。这一节简单介绍关于陶瓷材料的脆性断裂及强度的一些主要内容。

一、理论断裂强度

在1.2中讨论理论剪切强度,这里将介绍理论抗张强度,也就是理论断裂强度。由于一般材料的抗压强度远大于抗张强度。对于陶瓷来说,抗压强度约为抗张强度的十倍,所以强度的研究大都集中在抗张强度上,也就是研究其最薄弱的环节。

要求得理论强度,当然应从原子间的结合力入手,只有克服了原子间的结合力,材料才能断裂。如果知道原子间结合力的细节,即知道应力-应变曲线的精确形式,就可算出理论断裂强度。这在原则是可行的,就是说固体的强度都可以从化学组成、晶体结构与强度之间的关系来计算。但不同的材料有不同的组成,不同的结构及不同的键合方式,因此这种理论计算是十分复杂的,而且对各种材料都不一样。

为了能简单、粗略地估算各种情况都适用的理论强度,奥罗万(Orowan)提出了一种办法,他以正弦曲线这种简单形式来近似原子间约束力随距离变化的曲线图(1-13),得出:

$$\sigma = \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1-18)$$

式中 σ_{th} ——理论断裂强度；

λ ——正弦曲线的波长。

将材料拉断时就产生两个新表面，使单位面积的原子平面分开所做的功等于产生两个单位面积的新表面所需的表面能时，材料才能断裂。设分开单位面积原子平面所作的功为 U ，则：

$$U = \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_{th} \frac{2\pi x}{\lambda} dx = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sigma_{th}}{\pi} \left[-\cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right]_0^{\frac{\lambda}{2}} = \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} \quad (1-19)$$

设材料形成新表面的表面能为 γ (这里是断裂表面能，不是自由表面能)，则 $U=2\gamma$ ，即：

$$\begin{aligned} \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} &= 2\gamma \\ \sigma_{th} &= \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \end{aligned} \quad (1-20)$$

接近平衡距离的区域，曲线可以用直线代替，服从虎克定律：

$$\sigma = E\varepsilon = \frac{x}{a} E \quad (1-21)$$

且当 x 很小时

$$\sin \frac{2\pi x}{\lambda} \approx \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1-22)$$

将式(1-20)、(1-21)(1-22)代入式(1-18)，得：

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (1-23)$$

式中 a 为晶格常数，可见理论断裂强度只与弹性模量、表面能、晶格间距等材料常数有关。式(1-23)虽是粗略的估计，但对所有固体均能应用而不问原子间具体结合力详情如何。通常 γ 约为 $\frac{aE}{100}$ ，这样式(1-23)可写成：

$$\sigma_{th} = \frac{E}{10} \quad (1-24)$$

一般材料常数的典型数值为： $E=3 \times 10^{11}$ 牛顿/米²， $\gamma=1$ 焦耳/米²， $a=3 \times 10^{-10}$ 米，则根据式(1-23)算出：

$$\sigma_{th} = 3 \times 10^{10} \text{ 牛顿 / 米}^2$$

要得到高强度的固体，就要求 E 、 γ 大，而 a 小。实际材料中只有一些极细的纤维和晶须接近理论强度值，例如石英玻璃纤维强度可达 24.1×10^9 牛顿/米²，约为 $E/4$ ；碳化硅晶须强度为 6.47×10^9 牛顿/米²，约为 $E/23$ ；氧化铝晶须强度为 15.2×10^9 牛顿/米²，约为 $E/33$ 。但尺寸较大的材料的实际强度比理论值低得多，约为 $E/100$ 到 $E/1000$ 范围，而且实际材料的强度总在一定范围内波动，即使是同样材料在同样条件下制成的试件，强度值也有波动。试件尺寸大，强度就偏低。

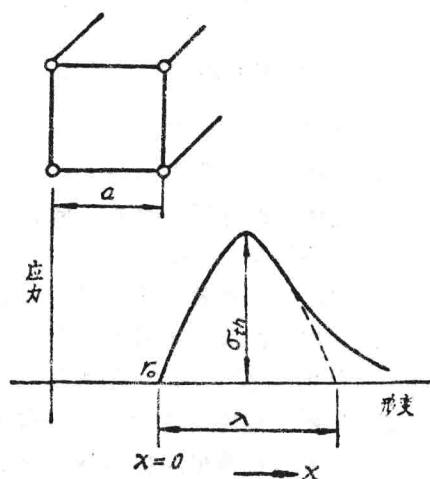


图 1-13 原子间约束力合力曲线

1920年,格里菲斯(Griffith)为了解释玻璃的理论强度与实际强度的差异,提出了一个微裂纹理论,后来经过许多发展和补充,逐渐成为脆性断裂的主要理论基础。

二、格里菲斯微裂纹理论

格里菲斯认为实际材料中总存在许多细小的裂纹或缺陷,在外力作用下,这些裂纹和缺陷附近就产生应力集中现象,当应力达到一定程度时,裂纹就开始扩展而导致断裂。所以断裂并不是晶体两部分同时沿整个横截面被拉断,而是裂纹扩展的结果。

英格里斯(Inglis)曾研究了具有孔洞的板的应力集中问题,他研究的一个重要结果是:孔洞端部的应力几乎只取决于孔洞的长度和端部的曲率半径而不管孔洞的形状如何。如图 1-14,在一大而薄的平板上,有一穿透孔洞,不管孔洞是椭圆还是菱形(虚线),只要孔洞的长度(2C)和端部曲率半径 ρ 相同,则 A 点的应力差别不大。英格里斯根据弹性理论求得 A 点的应力 σ_A 为:

$$\sigma_A = 2\sigma \sqrt{\frac{C}{a}} \quad (1-25)$$

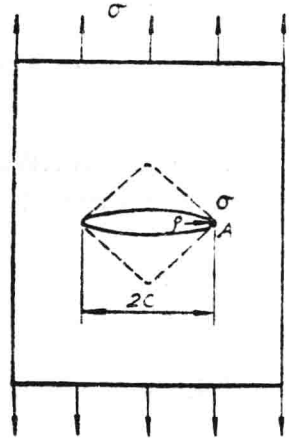


图 1-14 有孔薄板的应力

当 σ_A 等于式(1-22)中的理论强度 σ_{th} 时,裂纹就被拉开而迅速扩展,裂纹扩展, C 就增大, C 增大, σ_A 又进一步增加,如此恶性循环,材料很快就断裂。裂纹扩展的临界条件就是:

$$2\sigma \sqrt{\frac{C}{a}} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (1-26)$$

临界情况 $\sigma = \sigma_c$, 故

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{4C}} \quad (1-27)$$

英格里斯只考虑了端部一点的应力,实际上裂纹端部的应力状态是很复杂的。格里菲斯从能量的观点来研究裂纹扩展的临界条件。这一条件就是:

物体内储存的弹性应变能的降低大于或等于形成两个新表面所需的表面能。在求理论强度时曾将此概念用于理想的完整晶体,而格里菲斯将此概念用于有缺陷的裂纹体。他认为物体内储存的弹性应变能的降低(或释放)就是裂纹扩展的动力。

临界条件就是:

$$\frac{2\pi C \sigma_c^2}{E} = 4\gamma \quad (1-28)$$

临界应力

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}} \quad (1-29)$$

如果是平面应变状态,则

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\mu^2)\pi C}} \quad (1-30)$$

这就是格里菲斯从能量观点分析而得出的结果,比较式(1-29)和(1-27),可见基本一致,只是系数稍有差别,而且和式(1-23)理论强度的公式很类似。式(1-23)中 a 为原子间距,而式(1-