

结构

陶瓷材料及其应用



张玉军

张伟儒

等编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

结构陶瓷材料及其应用

张玉军 张伟儒 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

结构陶瓷材料及其应用/张玉军, 张伟儒等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005.1

ISBN 7-5025-6420-9

I. 结… II. ①张… ②张… III. ①陶瓷-无机材料-力学性质
②陶瓷-无机材料-热学性质 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 130229 号

结构陶瓷材料及其应用

张玉军 张伟儒 等编著

责任编辑: 任文斗

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 陈 静 周梦华

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 10¼ 字数 248 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6420-9/TB·103

定 价: 23.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

结构陶瓷 (structural ceramics) 是主要发挥材料机械、热、化学等效能的一类先进陶瓷, 又称工程陶瓷 (engineering ceramics)。结构陶瓷具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化、高温下蠕变小等优异性能, 可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境, 广泛用于能源、航天航空、机械、汽车、冶金、化工、电子等领域, 成为发展极为迅速的一类陶瓷材料。

结构陶瓷往往在高温下作为结构材料使用, 因而常称为高温结构陶瓷。结构陶瓷主要有氧化物陶瓷、氮化物陶瓷和碳化物陶瓷等。本书详细介绍了一些主要结构陶瓷材料的制备工艺原理和特点。在本书中的第 2 章系统介绍了结构陶瓷材料的力学性能和热学性能, 并介绍了结构陶瓷材料最先进的性能测试方法和技术。

在结晶构造上, 结构陶瓷的元素结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键的特点是高的键能和键强, 它们赋予结构陶瓷以高熔点、高硬度、耐腐蚀、耐磨损和良好的抗氧化性等基本性能。然而, 由于陶瓷材料的本身脆性大、韧性低, 导致了它的使用可靠性和抗破坏能力差的致命缺点, 使其在工程方面的应用受到限制。为此, 提高陶瓷材料的韧性和强度一直是材料科学研究中的重要方向。近年来, 人们在改善结构陶瓷材料的性能方面作了大量的研究工作, 并取得了可喜成果。本书全面介绍了结构陶瓷材料的增韧补强方法、强韧化机理以及在此领域的最新研究进展。

经过一二十年的研究, 结构陶瓷材料的室温脆性、低可靠性和重复性已经有了显著的改进。目前已在空间技术 (如洲际导弹的端头、回收人造卫星的前缘、火箭尾喷管喉衬等)、能源工程 (如各种热机中的隔热、耐热、耐磨部件)、机械工程 (如密封件、刀具、轴承、模具等)、石油、化工、冶金、纺织工业 (如耐腐蚀件、耐磨件、阀门、坩埚等) 以及生物医学工程等领域得到广泛应用。本书重点介绍了结构陶瓷在陶瓷刀具、陶瓷发动机、陶瓷复合装甲和陶瓷轴承等领域的应用和最新研究进展。

作者参考了国内外有关文献和著作, 同时主要结合自己的科研工作实践编著了这本《结构陶瓷材料及其应用》。本书紧密结合国内外学术研究的前沿, 描述了结构陶瓷领域的最新研究动态和成果, 探讨了结构陶瓷的研究和发展方向。

本书共分 4 章。第 1 章由山东大学张玉军、郑华德、谭砂砾撰写; 第 2 章由济南大学魏才业, 山东大学张玉军、张敬超撰写; 第 3 章由山东大学庞来学、王磊、邱子凤撰写; 第 4 章第 4.1 节由山东大学张玉军撰写, 第 4.2 节由山东工业陶瓷研究设计院程志强、山东大学张玉军撰写, 第 4.3 节由山东大学张玉军、山东工业陶瓷研究设计院范景林、北京瑞德东方新型陶瓷高技术有限公司齐德恒撰写, 第 4.4 节由山东工业陶瓷研究设计院张伟儒撰写, 全章由张伟儒统稿。全书撰写过程中由张玉军组织协调并最后统稿。

本书的撰写过程中参考了国内外一些学者的专著和文献，特向有关作者致谢，并向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示谢意。

由于作者水平有限，书中可能会存在一些不当之处，敬请同行、读者批评指正。

作 者

2004 年 9 月于山东大学

目 录

第1章 结构陶瓷材料	1
1.1 氧化物陶瓷材料	1
1.1.1 氧化铝陶瓷材料	1
1.1.2 氧化锆陶瓷材料	9
1.1.3 氧化镁陶瓷材料	13
1.1.4 氧化铍陶瓷材料	14
1.2 氮化物陶瓷材料	15
1.2.1 氮化硅陶瓷	15
1.2.2 氮化铝陶瓷	22
1.2.3 氮化硼陶瓷	25
1.3 碳化物陶瓷材料	26
1.3.1 碳化硅陶瓷	27
1.3.2 碳化硼陶瓷	33
1.3.3 碳化钛陶瓷	36
参考文献	39
第2章 结构陶瓷的性能	40
2.1 结构陶瓷材料的力学性能	40
2.1.1 陶瓷材料的强度	40
2.1.2 陶瓷材料的断裂韧性	48
2.1.3 陶瓷材料的弹性模量	54
2.1.4 陶瓷材料的硬度	62
2.2 结构陶瓷材料的热学性能	65
2.2.1 陶瓷材料的比热容	65
2.2.2 陶瓷材料的导热性	66
2.2.3 陶瓷材料的热膨胀	68
2.2.4 陶瓷材料的抗热震性	72
参考文献	75
第3章 结构陶瓷材料的强韧化	76
3.1 颗粒弥散增韧	76
3.1.1 颗粒弥散增韧补强机理	76
3.1.2 陶瓷颗粒弥散强韧化复合材料	81
3.1.3 金属颗粒弥散强韧化复合材料	84
3.1.4 金属间化合物陶瓷复合材料	85
3.1.5 纳米颗粒强韧化陶瓷复合材料	87

3.2 相变增韧.....	89
3.2.1 $t \rightarrow m$ 相变的尺寸效应	89
3.2.2 相变增韧机理.....	90
3.3 纤维、晶须增韧.....	93
3.3.1 纤维增韧补强机理.....	93
3.3.2 长纤维增韧补强复合材料.....	95
3.3.3 短纤维增韧陶瓷基复合材料.....	99
3.3.4 晶须增韧补强复合材料	100
3.4 显微结构强韧化	105
3.4.1 自增韧陶瓷材料	105
3.4.2 仿生结构设计	106
3.5 层状复合陶瓷及其强韧化机制	107
3.5.1 强界面结合陶瓷材料的强韧化机制	108
3.5.2 弱界面结合陶瓷材料的强韧化机制	108
3.6 固溶体的强韧化	110
3.6.1 间隙固溶体及其增韧补强机理	110
3.6.2 置换固溶体及其增韧补强机理	111
参考文献.....	111
第4章 结构陶瓷材料的应用	113
4.1 陶瓷刀具	113
4.1.1 氧化铝基陶瓷刀具	114
4.1.2 氮化硅基陶瓷刀具	119
4.1.3 金属陶瓷刀具	122
4.1.4 陶瓷涂层刀具	124
4.1.5 超硬刀具	126
4.2 陶瓷发动机	129
4.2.1 概述	129
4.2.2 陶瓷发动机研究进展	130
4.2.3 发动机用陶瓷材料及其部件	135
4.2.4 陶瓷发动机发展趋势	140
4.3 陶瓷装甲	141
4.3.1 概述	141
4.3.2 陶瓷装甲材料	142
4.3.3 陶瓷装甲的防弹性能和防弹机理	144
4.3.4 陶瓷装甲的发展趋势	147
4.4 陶瓷轴承	149
4.4.1 陶瓷轴承的分类	149
4.4.2 陶瓷轴承对材料的要求	149
4.4.3 轴承用陶瓷材料及其性能	149
4.4.4 陶瓷轴承的发展现状	151

4.4.5 氮化硅陶瓷轴承球制备工艺	152
4.4.6 混合式陶瓷轴承的应用	153
4.4.7 陶瓷轴承产业化的几点建议	153
后记	154
参考文献	154

第 1 章 结构陶瓷材料

结构陶瓷是主要发挥材料机械、热、化学等效能的一类先进陶瓷。由于结构陶瓷具有耐高温、耐磨、耐腐蚀、耐冲刷、抗氧化、耐烧蚀、高温下蠕变小等优异性能，可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境，而广泛用于能源、航天航空、机械、汽车、冶金、化工、电子等领域，以及日常生活中，并成为发展极为迅速的一类陶瓷材料。

结构陶瓷按化学组成可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷等。本章将介绍几种重要的结构陶瓷材料。

1.1 氧化物陶瓷材料

氧化物陶瓷材料是一种或两种以上的氧化物制成的材料。氧化物陶瓷材料的原子结合主要以离子键为主，存在部分共价键，因此具有许多优良的性能。大部分氧化物具有很高的熔点，良好的电绝缘性能，特别是具有优异的化学稳定性和抗氧化性，目前在工程领域得到了较广泛的应用。表 1-1 列出了常用氧化物陶瓷材料的主要物理和力学性能，表 1-2 为氧化物陶瓷材料的热性能。

1.1.1 氧化铝陶瓷材料

1931 年德国 Siemens Halske 公司最初将氧化铝 (alumina, Al_2O_3) 陶瓷应用于火花塞材料，并获得了“Sinter Korund”专利。当时，因其具有比其他材料更优异的性能而跃居新型材料之首，引起了人们的注意。但当时氧化铝陶瓷制品的制造技术尚未成熟，而且能发挥其优良性能的用途较少，所以发展比较缓慢。随着制造技术的进步，人们逐步认识了氧化铝陶瓷材料的耐热、电绝缘等各种优良性能，特别是近十几年来，氧化铝陶瓷制品得到了快速地发展。

氧化铝为结构陶瓷中的典型材料，氧化铝陶瓷通常应用于承受机械应力、腐蚀、高温、绝缘等条件苛刻的环境中。氧化铝制品的性能随其化学组成和组织结构而有很大的变化。表 1-3 示出了高纯度制品的 (Al_2O_3 质量分数 $>90\%$) 物理和力学性能。表 1-4 示出了各种氧化铝制品的主要用途及要求性能。

氧化铝的典型用途除了表 1-4 所列外，还有与粉碎有关的球磨、振动磨的磨球和内衬，研钵，粉碎机配件等；与工具和量规类相关的切削刀、卡规、轴承、平台、支座等；与滑动部件相关的机械密封、拉丝机部件、丝轨、钓具钩、造纸用滑板等；与化学设备相关的阀、塞子、流量计、喷嘴、轴承等；以及与成型设备相关的挤压机、注射成型机喷嘴、汽缸等。另外还有喷砂嘴、喷雾嘴、高压钠灯发光管等。

1.1.1.1 氧化铝结晶构造

到目前为止，已发现了氧化铝的许多结晶态。已确定的氧化铝结晶态有 α 、 κ 、 θ 、 ξ 、 η 、 β 、 γ 、 ρ 等。 β - Al_2O_3 是多铝酸盐化合物，除 α - Al_2O_3 外，在其他 7 种氧化铝中， κ 、 θ 、 ξ 属于高温型氧化铝，具有鲜明的衍射峰，而 η 、 γ 、 ρ 只具有宽广的衍射峰，甚至差异甚少。

表 1-1 常用氧化物陶瓷材料的主要物理和力学性能

材 料	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	硬 度			强 度/ MPa				弹性模量/ GPa
		莫氏	努氏/ GPa	维氏/ GPa	洛氏(HRA)	抗 弯		抗 压	蠕 变
						室温	1000℃		
氧化铝(Al_2O_3)	3.98	9	21~25	23~27	95	300~400	—	280~350	150
氧化铍(BeO)	3.02	9~12	12	—	—	150~200	—	—	150
氧化锆(CeO_2)	7.13	6	—	—	—	—	—	—	—
氧化铬(Cr_2O_3)	5.21	12	—	—	—	—	—	—	—
氧化镁(MgO)	3.58	6	6~9	—	—	160~280	—	500~600	200~300
方石英(SiO_2)	2.32	6.5	—	—	—	—	—	—	—
石英(SiO_2)	2.65	7	8~9.5	10	—	—	—	2000	100
石英玻璃(SiO_2)	2.20	7	—	5~7	—	—	—	700~1900	100
氧化钛(TiO_2)	4.24	7~9	(单晶)10	—	—	70~170	—	280~840	120
稳定氧化锆(立方)(ZrO_2)	6.27	8~9	—	—	—	180~800	—	1000~3000	140
单斜氧化锆(ZrO_2)	5.56	8~9	—	—	—	180~800	—	1000~3000	250
高强氧化锆(ZrO_2)	5.7~6.1	—	—	13~15	91	1000~1500	—	—	200
莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	3.16	8	7~14	—	—	110~190	98	400~600	50~150
尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	3.58	7	—	15.4	—	1500~1700	—	1700	260
堇青石($2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	2.0~2.5	7	—	—	—	120	100~1200	350~680	150

表 1-2 氧化物陶瓷材料的热性能

材 料	熔点/℃	质量热容 / $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				线膨胀系数/ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		
			室温	100℃	400℃	1000℃	室温	400℃	1000℃
氧化铝(Al_2O_3)	2050	0.25	单晶 9.5	(致密度 100%)29	3	1.5	6~9	7	9
氧化铍(BeO)	2550	0.24	—	230	22	5	6~9	8	9
氧化锆(CeO_2)	>2660~2800	0.10	—	(致密度 86%~92%)13	—	—	12	—	—
氧化铬(Cr_2O_3)	1990~2260	0.17	—	—	—	—	5.5~9	—	—
氧化镁(MgO)	2800	0.20~0.29	单晶 711.8	(致密度 100%)59~33	4	1.7	11~15	13	15
方石英(SiO_2)	1720	0.2	—	1.3~13	—	—	5	—	—
石英(SiO_2)	1610	0.2	(平行 c 轴)71.2	—	—	—	17~30	—	—
石英玻璃(SiO_2)	—	0.2	—	0.8~1.7	0.4	—	0.5~1.4	—	—
氧化钛(TiO_2)	1840	0.17~0.21	—	3.3~6.3	0.7~0.9	0.8	7~9	—	—
稳定氧化锆(立方)(ZrO_2)	2715	0.12~0.17	—	2.1	0.5	0.5	7~10	—	—
单斜氧化锆(ZrO_2)	—	—	—	2.1	—	—	—	—	—
高强氧化锆(ZrO_2)	—	—	—	1.7	—	—	8~9	—	—
莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	1830	0.2	—	3~6	46.1	41.8	4.5~5.5	—	—
尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	2135	0.2	—	17	—	—	8~9	—	—
堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)	1460	—	20.9~83.7	—	—	—	—	1.4~2.1	—

注：1kcal=4.1868kJ。

表 1-3 高纯度氧化铝陶瓷的物理和力学性能

物理和力学性能	指 标	物理和力学性能	指 标
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.99	线膨胀系数($0 \sim 1000^\circ\text{C}$)/ K^{-1}	8.8×10^{-6}
熔点/ $^\circ\text{C}$	2050	热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	9.5
弹性模量/MPa	5×10^5	固有体积阻抗(室温)	$>10^{15}$
弯曲强度/MPa	3.5×10^2	介电损耗角正切($\tan\delta$)	$<10 \times 10^{-4}$
硬度(莫氏)	9		

表 1-4 各种氧化铝陶瓷制品的主要用途及要求性能

用途	耐热	导热	电绝缘	强度	耐磨	耐腐蚀
火花塞	◎	○	◎	○	×	○
集成电路	×	◎	◎	◎	×	△
丝轨	×	△	×	○	◎	○
刀具	△	○	×	◎	○	△
炉芯管	◎	○	○	○	×	○

注：◎ 非常好；○ 好；△ 稍好；× 不好。

氧化铝中氧的堆积方式有两种：六方最密堆积的 ABAB…型和立方最密堆积的 ABCABC…型。铝的配位方式也有两种：八面体配位和四面体配位。以此组合，产生了氧化铝结构的多样性。

氧化铝的主要结晶形态有三种，即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。后两种晶态在 1300°C 的高温下几乎完全转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，亦称为刚玉，是氧化铝结晶形态中最稳定者。它是 M_2O_3 型 (M：三价的金属元素) 氧化物的代表性结构，刚玉型结构具有六方最密堆积的氧原子层，氧原子间的八面体配位的 $2/3$ 空隙是由金属原子所填充，也即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为铝离子与氧离子形成离子结合键，铝原子受六个氧原子包围而成八面体的六配位型。图 1-1 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶结构示意图。在 M_2O_3 中铝离子的离子半径最小，易与氧离子紧密结合而成为硬度最高的三价金属氧化物。其主要物理性能列于表 1-5。

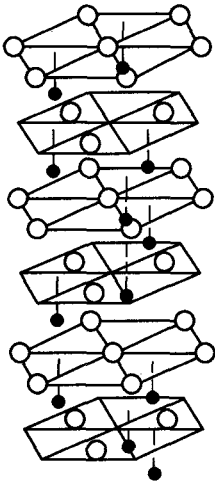


图 1-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶结构示意图

(2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (η , γ , ξ)。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是水铝矿及氢氧化铝矿等氧化铝水化物的脱水过程中生成的过渡氧化铝。 $\xi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加热生成物。结晶系异于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而为正方晶系。晶格常数较大，密度较小，易溶于酸中。经 1000°C 以上加热即转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 致密组织，烧成收缩极大。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面积极大，对其他物质有良好的吸着力，故可用作吸着剂，其主要物理性能如表 1-5。

表 1-5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要物理性能

名称	晶系	晶格常数/nm		密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	莫氏硬度	比体积电阻 $\rho_v/\Omega \cdot \text{m}$			
		a	c			20°C	100°C	200°C	300°C
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	三方	0.4741	1.296	3.95~4.10	9	10^{14}	—	4×10^{12}	5×10^{10}
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	六方	0.7895	—	3.42~3.62	—	—	75×10^{10}	75×10^{10}	5×10^9

(3) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其化学组成可以近似地用 $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示，其中 Me 指 CaO 、 BaO 、 SrO 等碱土金属氧化物； Me_2O 指 Na_2O 、 K_2O 或 Li_2O 等碱金属氧化

物。严格地说， $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不属于氧化铝， $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 只是一类 Al_2O_3 含量很高的多铝酸盐化合物，具有明显离子导电性和松弛极化现象，介质损耗大，电绝缘性能差。它的这些性质决定了不能用于结构陶瓷中，在制造无线电陶瓷时也不希望 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在，但它可作为快离子导体材料用于钠硫电池中。

1.1.1.2 氧化铝粉体的制造方法及分类

氧化铝粉体在工业上的制造法首先是由 K. J. Bayer（拜耳）所发明的，称为拜耳法。它是将含铝量高的天然矿物，如铝矾土用酸或碱处理而制备 Al_2O_3 方法。酸法生产很少使用，但能提取贫矿中的 Al_2O_3 。碱法处理是近代炼铝工业中制造氧化铝的主要方法。首先将铝矾土原矿石粉碎，然后加入 13%~20% 的 NaOH ，在 200~250℃、4MPa 的条件下处理，使之成为铝酸钠（ NaAlO_2 ）溶液。将氧化铁、二氧化硅以及氧化钛等不溶解物形成的沉淀过滤分离，然后将铝酸钠放入大型搅拌池中用水稀释后添加少量氢氧化铝细颗粒（作为晶种）， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以三水铝石的形式从铝酸钠溶液中析出，经过滤、洗净后在旋转式管状炉或沸腾床式炉中，于 1200~1300℃ 下烧结，再经粉碎、过筛而制成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。拜耳法生产氧化铝的工艺流程如图 1-2 所示。

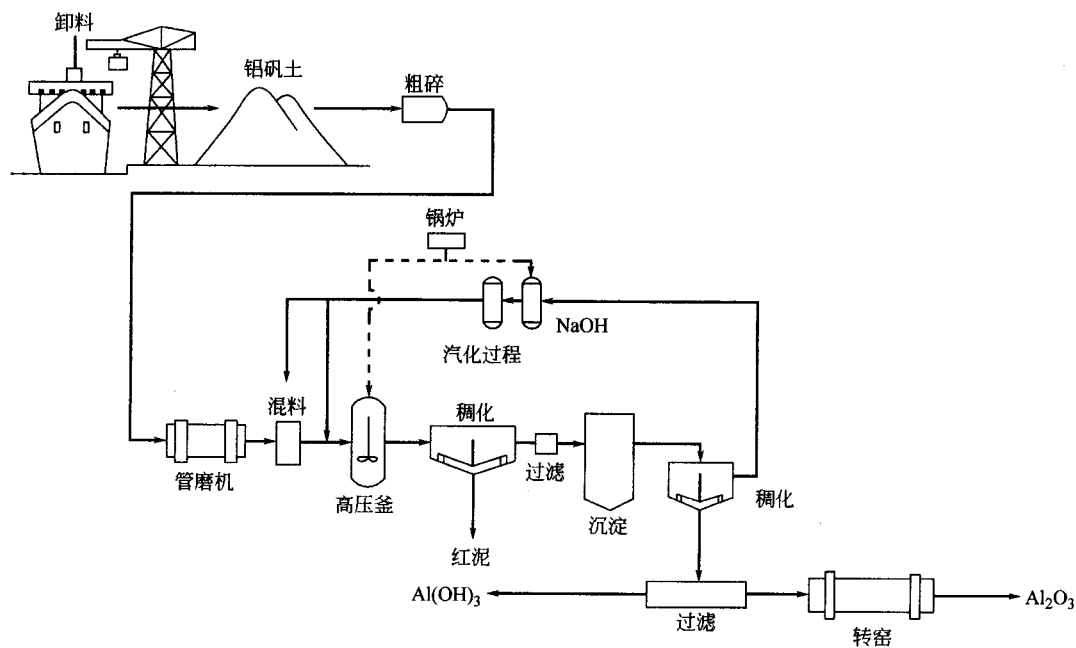


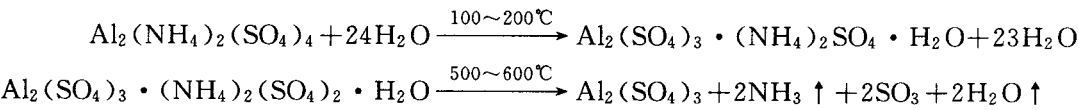
图 1-2 拜耳法生产氧化铝的工艺流程图

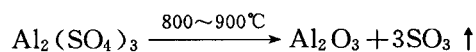
氧化铝陶瓷制品的强度、耐热性、耐磨性及耐腐蚀性等性能会随杂质含量的增加而降低。因而，控制氧化铝粉料中的杂质十分重要。

高纯度氧化铝粉末的制备主要有以下四种方法：铵明矾热分解法；有机铝盐加热分解法；铝的水中放电氧化法和铝的铵碳酸盐热分解法。

(1) 铵明矾热分解法

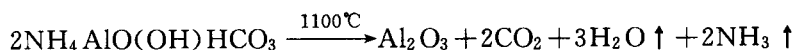
这是最常用的高纯氧化铝制造方法。硫酸铝铵的分解过程为





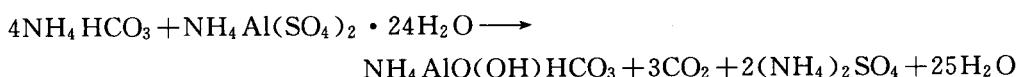
用该法制取的氧化铝粉末纯度可达 99.9% 以上，烧结的制品具有半透明性，故常用于制造高压钠灯灯管。

用硫酸铝铵热分解制备高纯氧化铝粉体的不足之处是分解过程中产生大量 SO_3 有害气体，造成环境污染，而且硫酸铝铵加热时发生的自溶解现象会影响粉体的性能和生产效率，为此，近年来国内外学者提出了用碳酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3]$ 热分解制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。其分解过程为

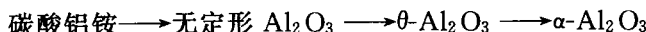


调节工艺参数可使获得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有良好的烧结活性。

碳酸铝铵是将硫酸铝铵的溶液在室温下以一定的速度 ($<12\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$) 滴入剧烈搅拌的碳酸氢铵溶液后生成的，其反应过程为



碳酸铝铵在加热过程中的相变过程为



(2) 有机铝盐加热分解法

该法是将烷基铝和铝醇盐加水分解而制得氢氧化铝，再进行焙烧，从而制得氧化铝粉末的方法。用此法可以制得纯度很高的 Al_2O_3 。

(3) 铝的水中放电氧化法

该法的要点是将直径为 10~15mm 扁平的高纯度 (99.9%) 金属铝颗粒浸于纯水中，将电极插入其中进行高频火花放电，则铝颗粒激烈运动，与水反应生成氢氧化铝胶体，将此胶体干燥、煅烧而制得高纯 Al_2O_3 粉末。

(4) 铝的铵碳酸盐热分解法

铝的铵碳酸盐热分解法是将铵明矾与碳酸氢铵水溶液在适当条件下生成的铵碳酸盐，随后焙烧制得具有易烧结高纯氧化铝粉末的一种方法，适用于制造透光性制品。

表 1-6 是按杂质含量的不同对氧化铝进行的分类。如上所述，以拜耳法制造的氧化铝，在除去氧化铁和二氧化硅的过程中，难免用过量的氢氧化钠作为熔剂处理，因此在氧化铝粉末中会存在 Na_2O 杂质，其含量可高达 0.5% 以上。1937 年，A. H. Fessler 以少量硼酸 (H_3BO_3) 与氢氧化铝一起加热制备 Al_2O_3 ，使得 Al_2O_3 中 Na_2O 的含量降低到 0.05% 以下，但硼酸的存在会促进 Al_2O_3 晶粒过分生长，使烧成品的密度下降。其后，P. vogt 及 O. Helmboldt 在用拜耳法制取的氢氧化铝中加入较粗的硅酸盐矿物颗粒，加热后生成不溶性的硅酸盐 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)，经过筛分离，可得到粒径在 $2\mu\text{m}$ 以下，而 Na_2O 含量 0.07%、 SiO_2 含量 0.02% 以下的低钠氧化铝。

表 1-6 按杂质含量的不同对氧化铝进行的分类

类 别	Al_2O_3 含量/%	Na_2O 含量/%	SiO_2 含量/%	Fe_2O_3 含量/%
普通型	99.5~99.6	0.25~0.40	0.02	0.01~0.02
低钠型	99.5~99.6	0.03~0.07	0.02	0.02~0.03
易烧结型	99.5~99.6	0.05	0.3	0.02
高纯度级	99.99~99.999	2×10^{-6}	6×10^{-6}	4×10^{-6}

普通级氧化铝因 Na_2O 含量较高，粒度较大，通常用于绝缘耐火材料。但是， Na^+ 在高温时会游离出来而使氧化铝电绝缘性下降。低钠型 Al_2O_3 则具有好的电绝缘性。

易烧结型氧化铝成分与低钠型氧化铝比较无显著差异，仅在易烧结氧化铝粉中含有少量 MgO 或氟化物，颗粒较细，烧结温度降低。

高纯度级氧化铝其杂质含量则在百万分之一数量级，颗粒细，比表面积大，易于烧结，可供高致密性、高纯度的产品，如高压钠灯管套、生物陶瓷等使用。

1.1.1.3 氧化铝陶瓷分类

以氧化铝为主成分的陶瓷称为氧化铝陶瓷。可根据主晶相矿物名称分类，也可根据氧化铝的含量进行分类。

表 1-7 是按主晶相矿物名称分类的氧化铝陶瓷及其相组成。

表 1-7 按主晶相矿物名称分类的氧化铝陶瓷及其相组成

类 别	Al_2O_3 质量分数/%	相组成/%	
		结 晶 相	玻璃相
莫来石瓷	45~70	莫来石含量 55~90, 一般不含刚玉(有时含 10~20 刚玉)	10~40
刚玉莫来石瓷	70~90	莫来石和刚玉含量 80~90	10~20
刚玉瓷	90~99.9	刚玉含量 80~100, 不含莫来石(或只含 10 莫来石细晶体)	

如按配方或瓷体中 Al_2O_3 的含量进行分类，则可分为两大类：高纯氧化铝陶瓷和普通氧化铝陶瓷。瓷体的性能取决于组成与显微结构，随氧化铝含量的减少，瓷体熔点降低。

(1) 高纯氧化铝陶瓷

高纯氧化铝陶瓷是指 Al_2O_3 质量分数在 99.9% 以上的氧化铝陶瓷。熔点为 2050°C ，密度为 $3.98\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，烧结温度在 $1650\sim1950^\circ\text{C}$ 之间。高纯氧化铝陶瓷化学稳定性好，可以用于制作熔制玻璃的坩埚，在某些场合可替代铂坩埚；利用其透光性及耐碱金属离子蒸气腐蚀的性质可用于制作钠灯管，在电子工业中可用作集成电路基板和高频绝缘材料。

(2) 普通氧化铝陶瓷

它是以 Al_2O_3 为主要成分的陶瓷。按 Al_2O_3 含量不同可分为 99 瓷、95 瓷、90 瓷、85 瓷。有时也将氧化铝含量为 80% 和 75% 的也列入普通氧化铝陶瓷。普通氧化铝陶瓷的主要性能列于表 1-8。

表 1-8 普通氧化铝陶瓷的主要性能

名 称	93 瓷	95 瓷	95 瓷	95 瓷	97 瓷	97 瓷	99 瓷
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	92.2	95.0	95.0	97.0	97.0	99.0	99.0
高岭土/%		1.95	2.0		1.0	1.0	0.75
滑石/%	3.9		3.0	3.75	1.3	0.8	
$\text{CaCO}_3/\%$	1.8	3.27		0.63			
$\text{MgCO}_3/\%$	2.1						0.25
$\text{SiO}_2/\%$				0.63			
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\%$						0.05	
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\%$						0.9	
$\text{La}_2\text{O}_3/\%$					0.5		
$\text{SrO}_3/\%$					0.3	0.3	
烧成温度/ $^\circ\text{C}$	1600	1600	1610	1760	1740	1740	1750
弯曲强度/MPa	320	>320	217	235	>320	>320	370~450
介电常数	8.5	8~8.5	8.8	8	8.9~9.6	>9	>9
介电损耗角正切 $\tan\delta \times 10^{-4}$	5	4~5	6	5	5	5	<2.6
比体积电阻/ $\Omega \cdot \text{m}$	10^{11}	$10^{11}\sim10^{12}$	$2 \cdot 10^8$	10^{11}	10^{11}	10^{11}	$10^{12}\sim10^{13}$

① 99 氧化铝陶瓷 (99 瓷), 指氧化铝含量为 99% 的陶瓷, 按主晶相分类属刚玉瓷, 烧结温度约 1700℃。随 Al_2O_3 含量的增加烧结越来越困难, 通常需加入烧结助剂, 典型配方为 Al_2O_3 99.0 %、高岭土 0.75 %、 MgCO_3 0.25 %。

99 氧化铝陶瓷常用作坩埚、耐火炉管及特殊用途的耐磨材料如轴套、密封件、水阀片等。

② 95 氧化铝陶瓷 (95 瓷), 指 Al_2O_3 含量为 95% 的氧化铝陶瓷, 主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。烧结温度为 1650℃ 左右。主要用于各种要求中等的耐腐蚀、耐磨部件。

③ 85 氧化铝陶瓷, 指氧化铝含量为 85% 的氧化铝陶瓷。组分中通常加入部分滑石, 形成以刚玉为主晶相的高铝瓷。通过对 Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{3+} 等杂质离子浓度、原始颗粒度和烧成温度 (1400~1600℃) 的控制, 可形成致密细晶结构。85 氧化铝陶瓷可与钼、铌、钽等金属封接, 抗热冲击性优于镁橄榄石瓷和滑石瓷, 是电真空装置器件中采用最广泛的瓷料。

1.1.1.4 氧化铝陶瓷的制造工艺

氧化铝陶瓷是应用最广研究最早的高性能结构陶瓷, 其制造工艺过程可概括为三步, 即粉体的制备、成型、烧结。这一形似简单的工艺过程似乎与传统的瓷器、陶器相仿, 实则包括许多物理和化学的科学内涵。

(1) 粉体的制备

毫无疑问, 高质量的粉体是陶瓷制备的工艺基础。作为工艺过程第一步——粉体的制备必须考虑两个方面。

首先, 粉体的性能/价格比。因为氧化铝陶瓷应用范围和性能要求非常广, 选用的氧化铝粉体原料有相当大的差异。粉体粒径的大小、分布以及纯度对其价格均有很大影响, 需要依据制品的性能要求选用合适纯度、粒径大小和粒径分布的粉体原料。例如, 在制备具有良好力学性能的氧化铝陶瓷时, 必须选用颗粒大小在 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下的氧化铝粉体; 而用于制备透明氧化铝管的 Al_2O_3 则必须是高纯度 (99.99%)、超细而且粒径分布均一的粉体。

其次, 粉体制备的添加剂。不同的成型方法对粉体的性能要求不同, 因此在粉体制备过程中需要添加不同的添加剂以获得不同性能的粉料。若采用挤压成型或注射成型方法, 因需要加入较多的黏结剂及塑化剂 (一般质量分数约 10%~30% 的热塑性塑胶或树脂), 有机成分的选择则依注射成型过程中的流变需求而决定, 有机黏结剂与氧化铝粉体必须先在 150~200℃ 下均匀混合, 以利于成型作业; 又如采用热压工艺, 则因 1200℃ 以上氧化铝粉体本身具有塑性变形能力, 所以不需要在粉体中加入黏结剂, 但粉体粒度分布对制品性能影响甚大; 再如采用半自动或全自动干压成型, 则需要采用喷雾造粒法处理的粉体。为了提高粉体的流动性, 减少粉体与模壁的摩擦, 往往在粉体中添加质量分数 1%~2% 的润滑剂和黏结剂。常用的润滑剂是硬脂酸, 常用的黏结剂为 PVA。

对于喷雾造粒的氧化铝粉料, 希望具有近乎球形的粒形; 介于 $1.03\sim 1.08\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间的松装密度; 小于 30° 的流动角 (安息角); 粗细颗粒的粒径比为 (3:1)~(10:1), 而且粗、细颗粒之体积比大于 2:1 的颗粒级配。

(2) 成型

氧化铝陶瓷成型的方法有许多种, 依产品的形状、大小、复杂性与精度等要求选用合适的成型方式。最常用的方法有干压法成型、注浆成型、挤压成型、冷等静压法成型 (CIP)、注射成型、流延成型、热压成型与热等静压成型 (HIP) 以及近几年来新开发的压滤成型、凝胶注成型、直接凝固注模成型 (DCC)、固体自由成型制造技术等。至今人们一致认为,

成型过程所造成的缺陷往往是陶瓷材料的主要危险缺陷，它很难在烧成过程加以消除，所以成型工艺在整个氧化铝陶瓷乃至所有陶瓷制造工艺中起着重要的作用，是制备高性能氧化铝陶瓷的关键。下面介绍氧化铝陶瓷的干压成型和注浆成型。

① 干压法成型 氧化铝陶瓷干压法成型技术仅限于形状简单且壁内厚度超过 1mm，长度/直径之比不大于 4:1 的物件。成型方法有单轴向或双向加压，使用的压机有液压式和机械式两种，可为半自动或全自动成型。最大压力通常可达 200MPa，产量可达 15~50 个/min。

在干压成型中物体颗粒均匀分布对模具充填非常重要，充填量的准确与否对制造的零件尺寸精度控制影响甚大，所以粉体通常要经过造粒，以获得可充分自由流动的大颗粒粉体。

② 注浆成型法 氧化铝陶瓷注浆成型是最早使用的成型方法之一。其优点是易于制造大尺寸且外形复杂的部件，模具为石膏模，成本低廉；缺点是生产周期长，所占场地面积大，坯体烧成收缩大。注浆成型的关键是氧化铝浆料的制备，以水为介质，再加入解胶剂和黏结剂，充分研磨搅拌后排气，然后倒入石膏模，利用毛细管力使浆料中液体排除，浆料渐渐固化于模具内。如需成型空心物件，当达到所需厚度（2.5~10mm 左右）后，将多余浆料倾出，干燥，再经整边后脱模即可成需要壁厚的生坯。若需实心物体，则需不断添加浆料直至模具内部完全充填并固化。浇注实心氧化铝坯体时，为减小收缩量，需用高浓度浆料。

图 1-3 为氧化铝陶瓷注浆成型工艺流程图。因氧化铝粉料属两性料，欲制成稳定浆料必须借助于无机或有机添加剂。无机盐的使用可使浆料中 Al_2O_3 颗粒表面产生双电层，从而稳定浆料，但无机物的加入往往会引入不必要的杂质（如 Cl^- 等），影响烧结，故一般使用有机添加剂，如黏结剂为聚乙烯醇（PVA）、甲基纤维素、海藻酸铵，常用的分散剂（解胶剂）有聚丙烯胺、DAVNC、阿拉伯树胶等。

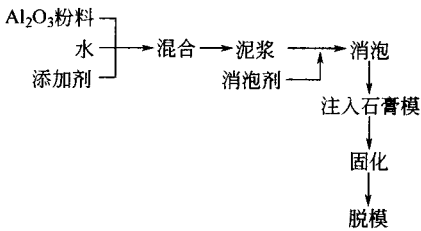


图 1-3 氧化铝陶瓷注浆成型工艺流程图

注浆成型用浆料应含水量少，添加剂用量尽量少，流动性好，黏度低且具有良好的稳定性。成型固化速度适中，无气泡存在，干燥后成型体结构均匀，无大气孔，不开裂。

（3）烧结

工业氧化铝是由 Al_2O_3 微晶组成的疏松多孔聚集体，很难烧结。为了破坏这种聚集的多孔性，必须将原料磨得很细。轻度预烧，提高了 Al_2O_3 聚集体的脆性，有利于细磨。预烧温度过高，晶体发育较大，硬度也增大，难于磨细。

烧结制度对氧化铝陶瓷制品的密度及显微结构起着决定性的作用，从而对性能也起着决定性的作用。氧化铝陶瓷的烧结温度取决于瓷料中的添加物种类和含量。刚玉的晶格紧凑，熔点高，再结晶能力差，因此难以烧结。刚玉瓷采用热压烧结，在 1600℃ 左右就能得到致密的瓷体；而用一般常压烧结工艺，则要到 1800℃ 才能烧结致密。为了达到晶粒细小而烧结致密的瓷坯，在氧化铝瓷的配方当中，除主要成分氧化铝之外，还要加入少量促进烧结的添加剂。添加剂的种类和含量对陶瓷的烧结和烧后瓷体的显微结构和性能有很大的影响。从烧结机制角度看，这些添加剂大致分为两类。① 加入物与氧化铝在高温时形成固溶体，活化晶格而促进烧结，属纯固相烧结。这些添加剂通常为 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 等。② 添加剂在高温时能与氧化铝形成少量液相，烧结是在少量液相的参与下完成的。如高岭土、 MgO 、

CaO、SrO、BaO 和 SiO₂ 等。氧化铝含量在 95% 左右的氧化铝陶瓷属于此类烧结。

1.1.2 氧化锆陶瓷材料

氧化锆的传统应用主要是作为耐火材料、涂层和釉料等的原料，但是随着对氧化锆陶瓷热力学和电学性能的深入了解，使它有可能作为高性能结构陶瓷和固体电介质材料而获得广泛应用。特别是随着对氧化锆相变过程深入了解，在 20 世纪 70 年代出现了氧化锆陶瓷增韧材料，使氧化锆陶瓷材料的力学性能获得了大幅度提高，尤其是室温韧性高居陶瓷材料榜首。作为热机、耐磨机械部件应用受到广泛关注。

氧化锆有三种晶型：立方相（c）、四方相（t）和单斜相（m）（如图 1-4 所示）。它们的基本物理性能列于表 1-9 中。

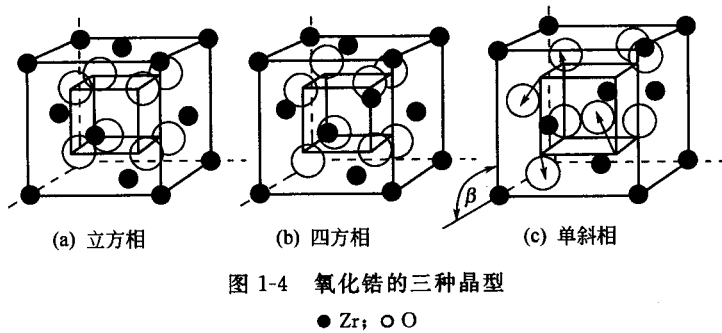


图 1-4 氧化锆的三种晶型

表 1-9 氧化锆的基本物理性能

物理性能	立方相	四方相	单斜相
熔点 /℃	2500~2600	2677	—
密度 /g·cm ⁻³	5.68~5.91	6.10	5.56
硬度 HV500G/GPa	7~17	12~13	6.6~7.3
线膨胀系数(0~1000℃)/10 ⁻⁶ K ⁻¹	7.5~13	8~10 平行 a 轴； 10.5~13 平行 c 轴	6.8~8.4 平行 a 轴； 1.1~3.0 平行 b 轴； 12~14 平行 c 轴
折射率	2.15~2.18		

从热力学观点分析表明，纯氧化锆单斜相在 1170℃ 以下是稳定的，超过此温度转变为四方相，温度到达 2370℃ 则转变为立方相，直到 2680~2700℃ 发生熔化。整个相变过程可逆。当从高温冷却到四方相转变温度时，由于存在相变滞后现象，故大约要在 1050℃ 左右，即偏低 100℃ 才由 t 相转变成 m 相，称之为马氏体相变，与此同时相变会产生 5%~9% 的体积膨胀，这一体积变化足以超过 ZrO₂ 晶粒的弹性限度，从而导致材料开裂。因此从热力学和晶体相变过程来看制备纯 ZrO₂ 材料几乎是不可能的。为了避免这一相变，可以采用二价氧化物（CaO，MgO，SrO）和稀土氧化物（Y₂O₃，CeO₂）等的作为稳定剂与 ZrO₂ 形成固溶体，生成稳定的立方相结构。不过，这些稳定剂氧化物金属离子的半径与 Zr⁴⁺ 离子半径相差小于 40% 时，才能起到稳定作用。

1.1.2.1 氧化锆的制备方法和性质

作为原料，二氧化锆都是由锆砂和斜锆石矿制得。锆砂以硅酸锆（ZrO₂·SiO₂）为主要成分；斜锆石矿的主要成分为 ZrO₂，含有少量 SiO₂、TiO₂ 等杂质。

氧化锆的制备以往全都以上述两种天然矿物为原料，而工程陶瓷用的易烧结性二氧化锆微粉是以这两种天然矿物制备的锆盐为原料而制造的。

(1) 传统方法