

JINSHU TAOCI CAILIAO ZHIBEI YU YINGYONG

# 金属陶瓷材料制备与应用

---

---

主 编 刘宜汉

副主编 杨洪波



東北大學出版社  
Northeastern University Press

# 金属陶瓷材料制备与应用

主 编 刘宜汉

副主编 杨洪波



东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 刘宜汉 2012

图书在版编目 (CIP) 数据

金属陶瓷材料制备与应用 / 刘宜汉主编. —沈阳: 东北大学出版社, 2012. 3  
ISBN 978-7-5517-0120-4

I. ①金… II. ①刘… III. ①金属陶瓷—制备 ②金属陶瓷—应用  
IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 032347 号

---

出版者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024 - 83687331(市场部) 83680267(社务室)

传真: 024 - 83680180(市场部) 83680265(社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http: //www. neupress. com

印刷者: 沈阳市池陆广告印刷有限公司

发行者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 250mm

印张: 10

字数: 207 千字

出版时间: 2012 年 3 月第 1 版

印刷时间: 2012 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑: 孟颖 潘佳宁

封面设计: 刘江扬

责任校对: 辛思

责任出版: 唐敏志

---

ISBN 978-7-5517-0120-4

定 价: 35.00 元

# 前 言

金属陶瓷的英文名称为 Cermet，中文将其称为金属陶瓷或陶瓷金属。从传统的金属材料角度来说，金属陶瓷其实是超耐热硬质合金材料，而从陶瓷角度来说，其应该被划分为陶瓷/金属复合材料的范畴。

金属陶瓷复合材料的研究、制造与应用涉及的学科和有关技术较多，比如化学、物理学、表面物理化学、冶金学、陶瓷材料学、金属学等多领域科学和技术。与技术材料相比，金属陶瓷的熔点高，耐蚀性好，密度低；与传统的陶瓷材料相比，金属陶瓷的韧性好，它兼具金属的韧性与陶瓷的硬度、耐高温性能等优点。本书就是对金属陶瓷材料制备的技术、理论、设备以及金属陶瓷材料的性能加以概述和总结。

本书共分为 8 章，系统地介绍了金属陶瓷材料的定义、种类等基本概念，金属陶瓷材料的设计与制备、成型与烧结技术的最新进展，金属陶瓷材料显微结构与性能等方面的理论知识。

本书收集了国内外研究资料，并结合作者多年的实验研究结果和体会编写而成。

参加本书编写的人员有：刘宜汉(第 1、8 章)，杨洪波(第 3、6、7 章)，马北越(第 4、5 章)，刘国强(第 2 章)。本书由刘宜汉任主编，杨洪波任副主编。苑微微、范仲良、高棚棚、韩剑等对本书的编写工作提供了很多帮助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在缺点和疏漏，敬请读者给予批评指正。

作 者

2011 年 11 月

## 目 录

第 1 章 金属陶瓷材料概论	1
1.1 概 述	1
1.2 金属陶瓷材料的定义	2
1.3 金属陶瓷材料的分类	3
1.4 金属陶瓷材料的特性与用途	4
1.5 陶瓷-金属基复合材料的发展	12
本章参考文献	14
第 2 章 金属陶瓷的制备方法	15
2.1 粉末冶金法制备金属陶瓷	15
2.2 化学沉积方法制备金属陶瓷	19
2.3 物理沉积方法制备金属陶瓷	22
2.4 其他方法制备金属陶瓷	24
本章参考文献	26
第 3 章 金属陶瓷材料制备的理论问题	27
3.1 金属陶瓷材料的设计原则	27
3.2 金属陶瓷材料的润湿性	29
3.3 金属陶瓷材料的界面相容性及不稳定性	36
3.4 金属陶瓷材料的界面结合方式	43
本章参考文献	44
第 4 章 金属粉制备技术	45
4.1 金属粉的基本性质	45
4.2 金属粉的制备方法	45
4.3 几种常用金属粉的制备	50
4.4 金属粉的制备实例	71
本章参考文献	75
第 5 章 陶瓷粉制备技术	78
5.1 陶瓷粉的表征	78

---

5.2	陶瓷粉体的制备方法 .....	79
5.3	陶瓷粉体的现代制备方法 .....	91
5.4	陶瓷粉体制备实例 <sup>[44,45]</sup> .....	97
	本章参考文献 .....	102
<b>第6章</b>	<b>新型金属陶瓷及其制备技术</b> .....	<b>105</b>
6.1	三维连续网络结构金属陶瓷 .....	105
6.2	纳米复合金属陶瓷 .....	116
6.3	功能梯度金属陶瓷 .....	120
6.4	自润滑金属陶瓷 .....	121
	本章参考文献 .....	121
<b>第7章</b>	<b>金属陶瓷材料的应用</b> .....	<b>124</b>
7.1	氧化物基金属陶瓷 .....	124
7.2	碳化物基金属陶瓷 .....	129
7.3	(碳)氮化物基金属陶瓷 .....	134
7.4	硼化物基金属陶瓷 .....	136
7.5	其他金属陶瓷 .....	137
	本章参考文献 .....	142
<b>第8章</b>	<b>金属陶瓷材料的发展</b> .....	<b>144</b>
8.1	21世纪材料科学的发展趋势 .....	144
8.2	21世纪材料科学的发展方向 .....	146
8.3	金属陶瓷材料未来的发展方向 .....	149
	本章参考文献 .....	153

# 第1章 金属陶瓷材料概论

## 1.1 概述

人们把现在技术中应用的材料分为四大类：金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料，金属材料虽然具有很多优良性能，如强度、延展性、导电性、导热性等，但在许多情况下，耐高温、耐腐蚀、耐磨损等性能还远远不能满足新技术对材料要求发展的需要。

无机非金属材料(陶瓷材料)近几十年来得到了突飞猛进的发展，出现了许多性能优异的新型陶瓷材料，人们形容它们是“轻如铝、坚如钢”的材料，同时也研究开发出了形形色色的功能陶瓷材料<sup>[1]</sup>。但是陶瓷材料也还有一些难题需要解决(如韧性等)，高分子材料在高温领域的应用还受到异地的限制。今后将得到迅速发展的，须是集上述各类材料优点，克服其不足的复合材料，复合材料的研究与开发越来越受到世界各国的重视<sup>[2-3]</sup>。陶瓷-金属复合材料便是复合材料的典型代表。图 1.1 为由陶瓷-金属复合材料制备的机械制品示意图。

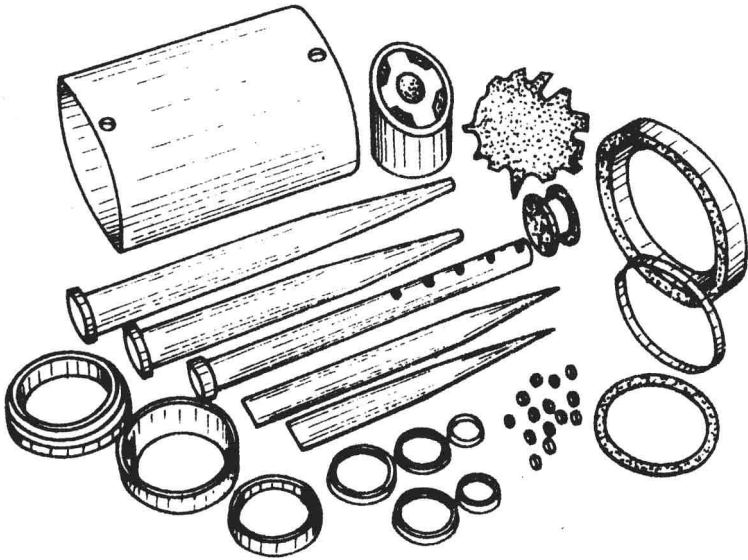


图 1.1 由陶瓷-金属复合材料制备的机械制品示意图

关于复合材料，有着不同的定义方式，尽管定义不同，但其要点是共同的：

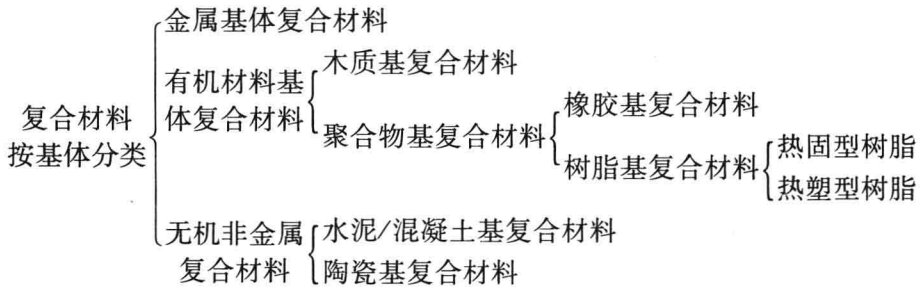


- ① 含有两种以上不同的化学相；
- ② 具有每个组分所不具备的化学特性。

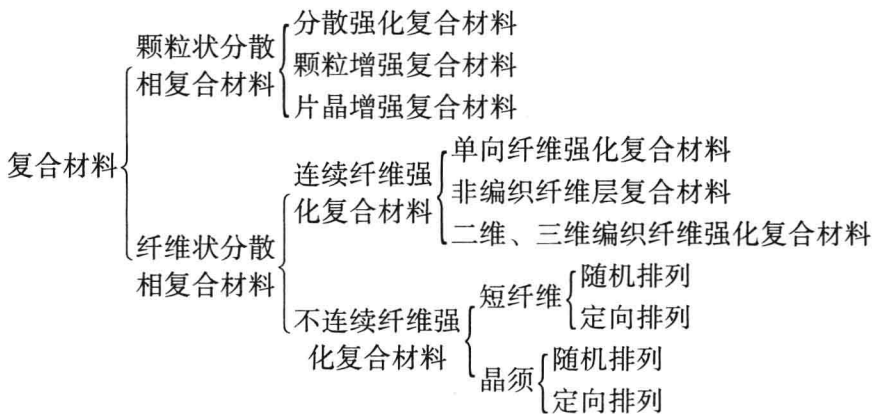
复合材料的分类有按基体分类和第二相分类等多种方法<sup>[4]</sup>。

按基体材料分类，复合材料可以分为金属基复合材料、陶瓷基复合材料和高分子基复合材料。

复合材料按基体材质分类如下：



根据第二相(增强相)形态分类如下：



## 1.2 金属陶瓷材料的定义

随着火箭、人造卫星及原子能等尖端技术的发展，对耐高温材料提出了新的要求，人们希望材料既能在高温时保持很高的强度和硬度，能经得起激烈的机械振动和温度变化，又有耐氧化和高绝缘性等性能，但无论是高熔点金属还是陶瓷都无法同时满足这些要求。

人们知道宇宙飞船是靠运载火箭送入太空的，在火箭发射时喷出的高速烈焰温度超过2000℃，用什么样的材料制作火焰喷嘴，才能承受这样的高温呢？需要能耐2000℃以上高温的先进材料，金属陶瓷(Ceramic Metal)就是可选择材料之一。

金属陶瓷是指陶瓷和金属的复合体。纯金属在高温中容易被氧化使强度大大降低。而陶瓷能耐高温、耐腐蚀，但脆性大，导电率低，高温流动性差。如果把



金属和陶瓷复合在一起,就可以在高熔点的情况下得到强度高、硬度大、抗氧化能力强并具有一定的延展性和良好的热稳定性的金属陶瓷。

金属陶瓷是一种既像钢铁那样坚硬又像陶瓷一样耐高温、耐腐蚀的复合材料。

金属陶瓷是由陶瓷和金属组成的非均质的复合材料。陶瓷主要是氧化铝、氧化锆等耐高温氧化物或它们的固熔体,金属主要是铬、钼、钨、钛等高熔点金属。将陶瓷和黏接金属研磨混合均匀,成形后在不活泼气氛中烧结,就可制得金属陶瓷。金属陶瓷兼有金属和陶瓷的优点,它密度小、硬度高、耐磨、导热性好,不会因为骤冷或骤热而脆裂,所以金属陶瓷可以被应用于火箭、导弹、超音速飞机的外壳、燃烧室的火焰喷口等处。另外,在金属表面涂一层气密性好、熔点高、传热性能很差的陶瓷涂层,也能防止金属或合金在高温下氧化或腐蚀。

金属陶瓷的英文名称为 Cermets,是由 Cermics 和 Metal 两个词的词头组成的。中文将其称为金属陶瓷或陶瓷金属。从传统金属的角度来看,金属陶瓷其实就是超耐热硬质合金(Cermets)材料,而从陶瓷角度来看,其应该被划分为陶瓷基-金属复合材料的范畴,是属于陶瓷与金属的杂交材料。

人们习惯于将金属与陶瓷的复合材料称为“金属陶瓷”。金属陶瓷从本质上说是由一种或多种陶瓷相与金属或合金组成的多相复合材料。美国标准试验方法(ASTM)陶瓷-金属复合材料研究委员会给金属陶瓷材料所下的定义为:“一种由金属或合金与一种或多种陶瓷相组成的非均质的复合材料,其中后者约占材料体积的15%~85%,同时在制备温度下,金属相与陶瓷相间的溶解度是极微弱的。”<sup>[5]</sup>

金属陶瓷集合了金属与陶瓷两类材料的大部分特性于一体,制造出几乎完善的一类新型的人造固体材料。其理论基础是介电函数理论,包括 Lorentz-Lorenz 理论<sup>[6]</sup>、Mie 理论等<sup>[7-8]</sup>。

### 1.3 金属陶瓷材料的分类

金属陶瓷的非金属陶瓷组分可以是氧化物或无氧的难熔化合物,因此,金属陶瓷材料可以分为以下类型<sup>[9]</sup>:氧化物的(氧化物-金属);碳化物的(碳化物-金属);氮化物的(氮化物-金属);硼化物的(硼化物-金属);硅化物的(硅化物-金属)。

作为金属陶瓷材料构成中的非金属成分,陶瓷相使陶瓷-金属基复合材料具有所需求的硬度、高温强度和耐磨性;金属相把金属陶瓷材料中的固体微粒组合在均一的物料中,目的是使制品能保证必要的强度和可塑性。因此,金属陶瓷材料的性能取决于金属和陶瓷的性能、两者的体积百分数、两者的结合性能及相界面的结合强度。如果在陶瓷和金属两相间存在的是单纯的机械结合力,那么这种组织的强度极低,这种组织属于多相混合物,而不是金属陶瓷材料。

金属陶瓷材料是多相的并在其相邻相界面上存在化学键的复合物。金属陶瓷材料的研究、制造与运用涉及的学科和有关技术较多,比如化学、物理学、表面物理化学、冶金学、陶瓷材料学、金属学以及其他的一些科学技术。

## 1.4 金属陶瓷材料的特性与用途

### 1.4.1 金属陶瓷的力学性能与应用

复合材料一直向着轻质量、高强度、高刚性的方向发展。图 1.2 所示是各类材料比强度和比刚性的比较。从图中可以看出,与单一金属或陶瓷材料相比较,复合材料的比强度和比刚性较高,而且可以在较宽的范围内进行设计。

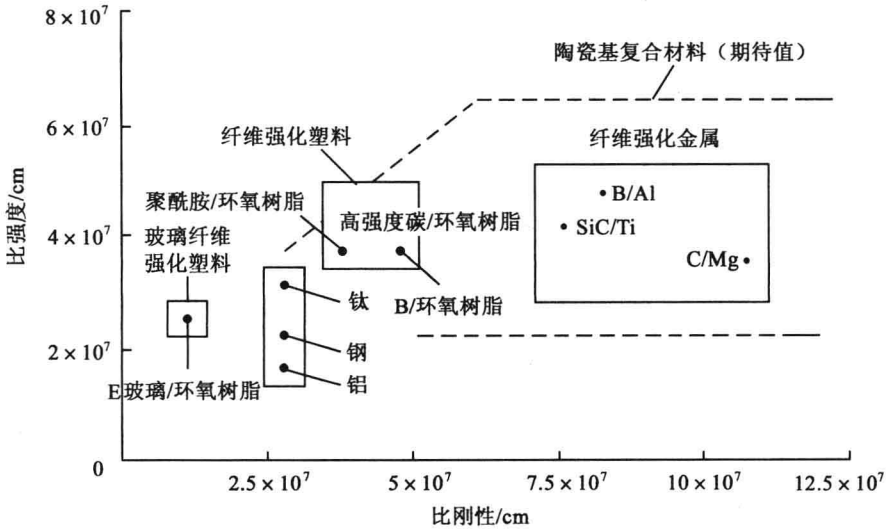


图 1.2 各类材料比强度和比刚性的比较

在复合材料的发展过程中,另一个重要的目标是耐热性的提高。从高分子复合材料向金属基复合材料的转移就是为了适应这一要求。在复合材料领域,陶瓷基复合材料的极限耐热温度是很高的,这主要是由于陶瓷本身具有很高的耐热极限。

陶瓷材料的最大弱点是其脆性、抗冲击载荷的能力较弱,而且大多数机械加工困难,使其使用范围受到限制。另外,由于其耐热性好,多在高温气氛下使用,当温度急剧变化时会在材料内部产生应力并形成裂纹,从而导致材料的断裂。但是陶瓷材料复合化可以一定程度改善材料的断裂韧性。陶瓷材料复合化的主要目的之一就是克服其脆性<sup>[34,10]</sup>。

以下以金属陶瓷材料的力学性能应用为前提,对迄今为止开发出的陶瓷-金属基复合材料按陶瓷基材料分类,分别加以简单介绍。

### (1) 氧化物-金属基复合材料

氧化物基金属陶瓷材料得到了广泛的应用。人们最熟悉的是氧化铝、氧化铬、氧化钇和氧化钍基陶瓷-金属复合材料，而在工业上主要采用的还是氧化铝基-金属复合材料。它们具有高机械强度、电学、热学以及核反应特性。如含 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 30% Cr 和 28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 72% Cr 的陶瓷-金属复合材料具有特殊的性能。

为提高陶瓷-金属复合材料的塑性，要在金属铬中加入钨、钼元素，而在氧化铝中加入氧化铬、氧化钨(例如：34%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 66% CrMo)。这些陶瓷-金属复合材料具有良好的耐急冷急热性能(如加热到 1000℃ 后速冷至 24℃ 可以经受 1000 多次循环)。其抗弯强度在 24℃ 时为 612MPa，在 1317℃ 时为 274MPa。它还具有较高的持久抗拉强度，在 982℃ 时，10h ~ 176MPa，100h ~ 155MPa，1000h ~ 14MPa。用它们可制作喷气式发动机的喷嘴插头、火焰稳定器、调节金属流量的芯轴及温差热电偶的保护管等。

### (2) 碳化物-金属复合材料的性能与应用

碳化物基金属陶瓷材料是一种最广泛使用的结构材料之一。它最早出现在 1923 年，这就是目前世界上著名的碳化钨基硬质合金。这是传统的切削金属的工具材料，含有黏结金属钴。提高这些材料性能的目的是增加切削的强度、冲击韧性和稳定性。为达到这一目的，主要是通过改变(细化)陶瓷-金属复合材料的结构。加入微量添加物、热处理、在碳化物中添加其他难熔碳化物和往钴中添加合金元素等。

钨钴类硬质合金由碳化钨和钴组成，常用代号有 YG3、YG6、YG8 等。代号中“YG”为“硬”“钴”两字的汉语拼音字首，后面的数字表示钴的含量(质量分数  $\times 100$ )。

钨钛类硬质合金由碳化钨、碳化钛和钴组成，常用代号有 YT5、YT15、YT30 等。代号中“YT”为“硬”“钛”两字的汉语拼音字首，后面的数字表示碳化钛的含量(质量分数  $\times 100$ )。

通用硬质合金是在成分中添加 TaC 或 NbC 来取代部分 TiC。其代号用“硬”和“万”两字汉语拼音字首“YW”加顺序号表示，如 YW1、YW2。

硬质合金中，碳化物含量越多，钴含量越少，其硬度、热硬性及耐磨性越高，但强度及韧性越低。

碳化物基金属陶瓷材料基本上作为工业非标准硬质合金用于耐磨、切削和高温材料。含钴少的合金(型号 YG3、YG3X、YG4、YG6X、YG6 等)主要用来切削加工生铁、有色金属和非金属材料，也可用做制造拉丝工具。含钴量中等的合金(YG8C, YG15)主要用来制造采矿工具、钴探矿山凿岩钎子、掘进机锥、旋转钴探钻头。含钴量高的合金(YG20, YG25)具有最高的可塑性，可用来制造重负荷条件使用的冲击工具。

表 1.1 给出了模具、耐磨零件用硬质合金的牌号、性能及应用领域。

表 1.1 模具、耐磨零件用硬质合金的牌号、性能及推荐用途

牌 号	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	典 型 值		使 用 范 围
		硬度 HRA	抗弯强度 /MPa	
YG3X	15.10 ~ 15.30	93.6	1450	硬度高, 耐磨性好, 但强度较低, 冲击韧性较差。适于在应力不大的条件下, 拉伸直径 $\phi 2\text{mm}$ 以下的细钢丝、有色金属及合金线材。拉制直径 $\phi 0.6\text{mm}$ 以下的细丝, 效果尤为优良
YG3	15.10 ~ 15.30	92.5	1700	适于应力不大的条件下, 拉伸直径 $\phi 6\text{mm}$ 以下的钢丝、有色金属及合金线材和棒材
YG6X	14.80 ~ 15.00	92.4	2000	适于应力不大的条件下, 拉制直径 $\phi 6.0\text{mm}$ 以下的钢丝、有色金属线材或棒材
YG6	14.85 ~ 15.10	91.0	2100	适于应力较大的条件下, 拉伸直径 $\phi 20\text{mm}$ 以下的钢、有色金属及合金棒材, 应适于拉伸直径在 $\phi 10\text{mm}$ 以下的管材
YG7	14.75 ~ 14.95	91.3	2200	强度较高, 其硬度、耐磨性明显高于 YG8。适于在应力较大的条件下, 拉伸直径 $\phi 50\text{mm}$ 以下的钢、有色金属及其合金线材
YG8	14.60 ~ 14.85	90.5	2300	适用于钢、有色金属及其合金的棒材和管材的拉伸, 并适于制造机械零件、工具材料及易损零件
YG15	13.95 ~ 14.15	88.0	2300	耐磨性较低, 抗弯强度及冲击韧性较高。适于应力很大的压缩率大的情况下拉制钢管、钢棒。可制作冲击负荷较大条件下的冲、压模具
YG20	13.40 ~ 13.60	86.5	2400	适用于耐磨件、板材类及部分机械附件
ZL35	14.20 ~ 14.50	87.5	2300	耐磨性好, 强度高, 适于制作一般耐磨、耐冲击模具, 如剪断冲模等
ZL40.1	13.57 ~ 13.77	85.0	2300	适于制作冲压模具, 如冲压手表零件、乐器簧片、小尺寸钢球、螺钉、螺帽、铆钉等的冲压模具
ZL40.2 (YG20C)	13.35 ~ 13.60	82.5	2400	适于制作冲压模具, 如冲压手表零件、乐器簧片、小尺寸钢球、一般耐冲击锻造模具。其性能及使用稳定性优于 YG20C
ZL40.5	13.20 ~ 13.40	82.0	2500	具有很高的抗冲击韧性及抗疲劳强度, 适于热旋锻、冷锻钢球、顶锻钢螺钉及铆钉、冷冲压成形等工作载荷很大、应力显著的条件下, 具有耐蚀性
ZL45	14.85 ~ 15.10	81.5	2500	适于应力较大的条件下, 拉伸直径 $\phi 20\text{mm}$ 以下的钢、有色金属及其合金线材、棒材; 亦适于拉伸直径在 $\phi 10\text{mm}$ 以下的管材
ZL20	14.85 ~ 15.10	91.5	2200	适于应力较大的条件下, 拉伸直径 $\phi 20\text{mm}$ 以下的钢、有色金属及其合金线材、棒材; 亦适于拉伸直径在 $\phi 10\text{mm}$ 以下的管材
ZL30	14.55 ~ 14.85	91.0	2300	适于应力较大的条件下, 拉伸直径 $\phi 50\text{mm}$ 以下的钢、有色金属及其合金线材、棒材和 $\phi 35\text{mm}$ 以下的管材; 亦适于制作直径较大、工作载荷不大的冲击、拉拔模具

图 1.3 给出了由碳化物金属陶瓷制作的一些工件。

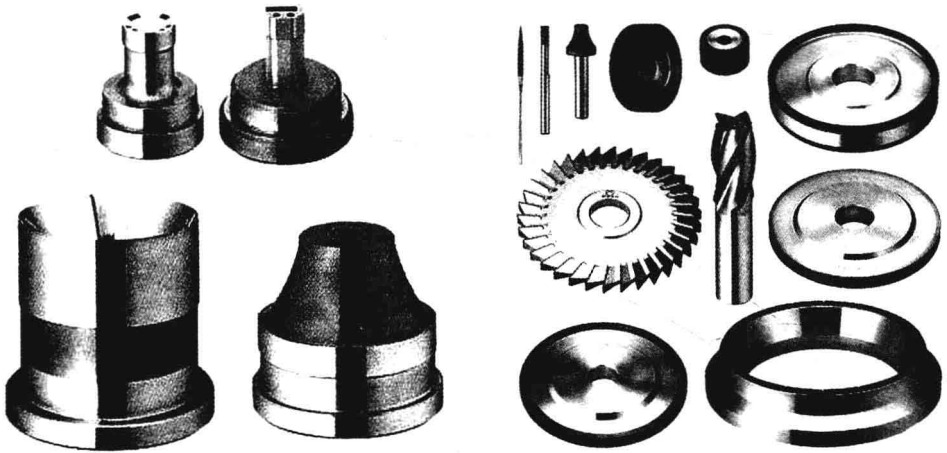


图 1.3 由碳化物金属陶瓷制备的拔丝和切削工具

表 1.2 给出了用来制作的机械轧辊碳化物金属陶瓷型号与性质。

表 1.2 轧辊用硬质合金牌号、性能及推荐用途

牌号	密度/ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	典型值		使用范围
		硬度 HRA	抗弯强度 /MPa	
ZY28	13.10	80.7	2600	黏结剂含量高, 具有优良的韧性和抗热裂纹能力, 适用于预精轧机架和轧制热轧螺纹钢
ZY29	13.30	81.5	2600	强度高、抗冲击性强, 适用于预精轧机组第 1, 2 机架和无预精轧机组第 1, 2 机架
ZY30	13.50	82.50	2700	韧性较好, 适用于精轧机组第 1, 2 机架, 也适用于轧制工艺不稳定的轧制线前部机架
ZY31	13.60	84.0	2700	耐磨性适中, 抗冲击性较强, 适用于精轧机组的前部机架, 也适用于轧制工艺不稳定的轧制线后部机架
ZY33	13.95	85.5	2730	耐磨性及抗击性适中, 适用于精轧机组的后部机架
ZY34	14.15	86.0	2750	耐磨性较高, 适用于精轧机组成品机架普线和硬线的轧制
ZY35	14.45	87.0	2800	硬度最高, 耐磨性最好, 适用于精轧机组成品机架的硬线轧制

除 WC 外, 还有以 TiC 为基本成分的硬质合金系列。TiC 原料比较便宜, 特别是贫钨国家 95% 以上都使用 TiC 制作硬质合金。图 1.4 为由碳化物金属陶瓷 (硬质合金) 制作的精密轧辊和拉伸工具。

### (3) 氮化物-金属复合材料

过渡族金属氮化物和非金属氮化物具有很多优异性能。其中许多氮化物具有较高的硬度, 在化学活性介质中、在金属的熔体和蒸汽中非常稳定, 具有高温绝缘性能等。以此为基础的氮化物基金属陶瓷材料也得到了广泛的应用。以氮化物

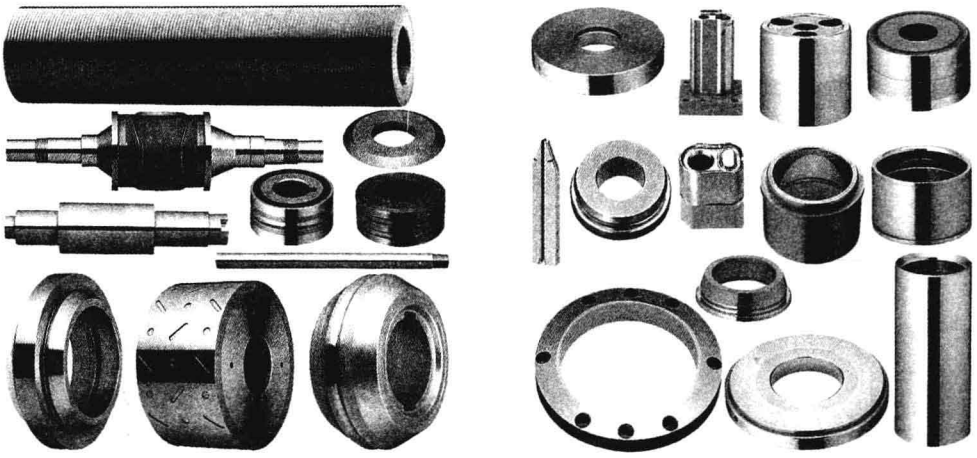


图 1.4 由碳化物金属陶瓷(硬质合金)制作的精密轧辊和拉伸工具

陶瓷复合材料作为工具材料属于不含钨的硬质合金之一，有足够的耐磨性和耐热性，在切削钢和生铁时可采用较宽的切削速度，如图 1.5 所示。

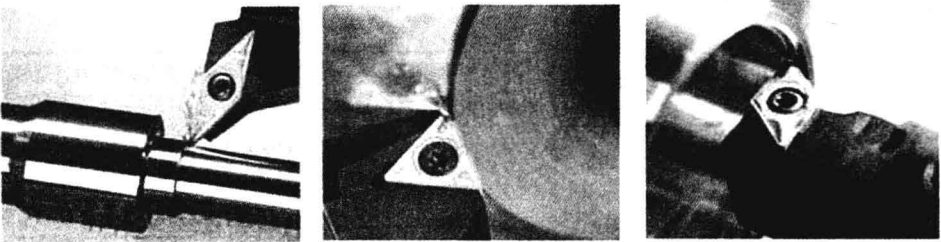


图 1.5 由氮化物金属陶瓷制备的切削工具

氮化物基金属陶瓷材料除了具有良好的硬度外，还具有高度抗腐蚀和抗氧化性能。因此，它们可以在氧化介质中稳定地经受  $1000^{\circ}\text{C}$  的工作温度，而碳化物金属陶瓷复合材料在  $800^{\circ}\text{C}$  已经开始发生激烈的氧化作用了。此外，氮化物金属陶瓷材料还具有美丽的金黄色，使它在仿金工艺品制造方面得到广泛的应用。这种合金可以很好地进行加工，用来制造手表外壳、工艺品、装饰物、打火机等。

氮化物基金属陶瓷材料锋利的切削刃和高度抗腐蚀性能可保证它们用于制作医疗器械，取代不锈钢。

表 1.3 是两种典型的碳氮化钛基金属陶瓷(硬质合金)性能及用途。

表 1.3 碳氮化钛基金属陶瓷(硬质合金)性能及用途

牌号	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	典 型 值		使 用 范 围
		硬度 HRA	抗弯强度 /MPa	
Nt2	6.10 ~ 6.20	92.8	1300	硬度高、耐磨性好,抗月牙注磨损能力强、耐热性好。钢钒用于软钢、正火状态齿轮钢、灰铸铁、球墨铸铁、铝合金、硅铝金属的精加工和半精加工
Nt6	7.12 ~ 7.23	92.0	1500	抗月牙注磨损能力强,能承受一定的冲击。适合于低碳钢、低合金钢、灰铸铁、硅铝合金的半精加工和不锈钢的精加工

#### (4) 其他陶瓷-金属基复合材料性质与用途简介

硼化物是具有特殊物理性质和化学性质的化合物,特别是它的高熔点,在各种磨蚀性介质中有较高的化学稳定性以及其独特的耐磨性,使它可以广泛应用于工业技术中。高硬度使它们可以作为磨料在加工塑性金属和合金时使用。硼化物具有硼原子间相互牢固结合的晶体结构,使其具有抗高温蠕变性能,从而使它们可以在超级高温合金中得到应用。

用硼化物制造陶瓷金属复合材料的主要困难是它们对熔融金属的高度活性。此外,硼化物基材料的脆性及不耐急冷急热,也严重地限制了它的直接应用,所以与碳化物基金属陶瓷材料相比较,硼化物基金属陶瓷尚未被广泛应用。

许多硅化物的熔点低,很难发展成为耐热材料。只有铬、钼、钨、钛、铌、钽、锆等的硅化物具有足够高的熔点,可以发展为耐热材料。

广大科技工作者对钼、铬、钛的硅化物已进行了深入研究,期望在某些特殊用途方面寻求到广泛的应用。目前大量生产使用的只有烧结的二硅化钼-金属复合材料制品被广泛地用在电加热体方面。

### 1.4.2 陶瓷-金属基复合材料物理性能与应用

陶瓷基复合材料的另一个特征是与其他材料相比更能显示出其力学性能以外的物理性能。

由于陶瓷基复合材料在成形和制备时需要高温和特殊的气氛,所以其生产成本比高分子基复合材料(PMC)和金属基复合材料(MMC)要高,因此,陶瓷基复合材料在作为结构材料使用时一般限制在高分子基和金属基复合材料所不能使用的高温或特殊环境。但是陶瓷还具有其他材料所不具备的特性,例如在导电性、绝缘性、磁性、透光性、电子线透过性、X射线透过性、尺寸稳定性、功能膜、隔热、耐冲击、耐磨损性能等,使得陶瓷及陶瓷基复合材料在这些领域作为光通信纤维、过滤材料、泡沫材料、隔热材料、防弹壳、滑动材料等得到了广泛的应用。这些材料都是通过微观复合或是导入复合组织使性能提高或者使材料具有新性能。

#### (1) 用做耐高温材料

金属陶瓷兼具陶瓷的特性(硬度大、耐磨性、耐高温性能、抗氧化性、对化



学药品的抗蚀性)和金属的特性(高韧性和可塑性),因此,金属陶瓷材料具有耐热、耐腐蚀和强度大等特性,因而是较理想的高温结构材料。近年来,科学家把金属陶瓷应用在运载火箭、洲际导弹、航天飞机以及宇宙飞船上。美国的MX导弹发射管在以前是用特种钢制造的,其质量达40t,而在采用特种金属陶瓷复合材料以后,其质量已减少到原来的1/5,即8t左右。

航天飞机和宇宙飞船在穿过大气层时,其表面某些部位的温度可高达2000℃以上。在如此高的外部温度下,为使其内部的仪器设备能够正常工作并确保乘员的生命安全,金属陶瓷大有用武之地。例如美国的“哥伦比亚号”航天飞机(图1.6)和前苏联的“暴风雪”号航天飞机,其表面都覆盖了大量的能耐高温的金属陶瓷防热片。实验表明,这种金属陶瓷防热片可以重复使用100次以上。

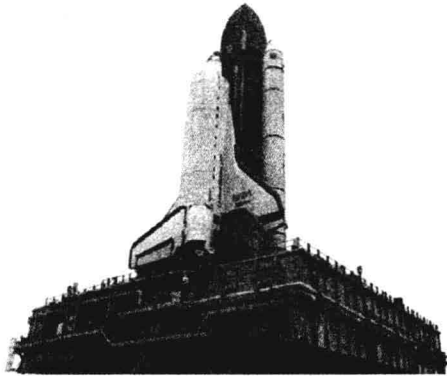


图 1.6 美国的“哥伦比亚号”航天飞机

现有的发动机一般用铸铁铸造,耐热性能有一定限度,需要用冷却水冷却,热能散失严重,热效率只有30%左右。如果用金属陶瓷制造发动机,其工作温度能稳定在1300℃左右,由于燃料充分燃烧而又不需要水冷系统,因此热效率大幅度提高。用金属陶瓷材料做发动机,还可减轻发动机自身的质量,这对航空航天事业更具吸引力,用金属陶瓷取代高温合金来制造飞机上的涡轮发动机其效果会更好。

1991年,我国的陶瓷发动机汽车从上海到北京试开了一个来回,试用情况表明,这种发动机无须水冷并能大量节约燃料,而且质量轻,其质量只有同体积下金属的1/3,可使汽车发动机的质量减轻10%,节省燃料8.5%左右。其工作温度可从700~1000℃提高至1200~1400℃,热效率提高30%~35%。另外没有热量浪费,可采用各种不同的燃料。这是继美国、日本之后,国际上仅有的几次试验之一。

硼化物熔点高的特性也是非常突出的。 $TiB_2$ 、 $CrB_2$ 等在高温下的强度很高,高温抗蚀性、抗氧化性也很好。此外,这些化合物在真空中稳定,即使高温下也不易与碳、氮发生反应,因而成为能在2000~3000℃附近使用的唯一材料。

在高温下使用的金属陶瓷,不一定处在真空或保护性气体中,也可能处于空

气或氧气中，所以其抗氧化性是个重要问题。目前用得最广泛的是  $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$  系金属陶瓷，可应用于如熔融铜的流量调节阀、热电偶保护管、喷气式发动机用喷嘴、熔融铜的注入管、炉膛、合金铸造的芯子等。超高速高温气流中，可以使用  $\text{W-Cr-Al}_2\text{O}_3$  系金属陶瓷，制作火箭喷嘴等。由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系金属陶瓷具有抗氧化性，因而在高温下有很多用途，可用于青铜挤压模、高温轴承、喷嘴等处。 $\text{ZrO}_2\text{-Ti}$  系金属陶瓷可用做熔化 Ti, Zr, Cr, Nb, V 等的坩埚。

### (2) 用做耐磨材料

以碳化硼为基体的金属陶瓷复合材料具有高耐磨性，故而广泛地用于石油、化工和建筑设备上，在制造量规、样板、砂轮校正笔、喷砂嘴、电触点、摩擦和耐摩擦材料等方面都得到广泛的应用。使用碳化硼基陶瓷-金属复合材料的另一个主要方面是端部密封件。机械设备迅速旋转的轴要密封以防止工作介质——液体或蒸汽气体——逸出。但由于某些化学工艺过程的连续性，密封件的材料必须具有高耐磨性、良好的抛光性能、抗化学腐蚀性能。

从经济角度考虑，若切削工具由于刀片尖端产生一定磨损就报废整块材料，这是很可惜的，因此涂层刀片就显得很重要。涂层刀片是在超硬质合金刀片表面被覆非常耐磨的成分，形成叠层结构，表面薄薄的涂层可以显著提高刀具的使用寿命。如用化学气相沉积法在刀片的表面被覆约  $5\mu\text{m}$  的  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等的刀具已得到大量应用。

### (3) 原子能工业和航空航天工业的应用

金属陶瓷具有很高的机械强度和硬度，有良好的化学稳定性，又有好的导热性和导电性，而且密度小，很适合原子能工业和航空工业的需要。例如，要把原子反应堆的体积缩小，以便在舰船、潜艇中使用，就得提高它的工作温度，用金属制成的核燃料元件达到  $700^\circ\text{C}$  就会破裂或变形，可是用金属陶瓷作元件，温度即使高达  $1000^\circ\text{C}$ ，反应堆还能照常工作。

碳化硼作为组合材料的一种成分，用于中子辐射的防护装置和调整高热快速中子核反应堆的防护装置。碳化硼的核物理性质只有在与金属铝组合的材料中才能表现出来。这种碳化物在铝基体内的单位体积含量可在  $35\% \sim 85\%$  的范围内调整。

火箭技术更需要耐高温的材料，如航天飞机、宇宙飞船等，当它们返回大陆时，由于速度很高，和大气剧烈地摩擦会产生极高的温度，金属陶瓷可以“赴汤蹈火”地承担这项重任。图 1.7 为金属陶瓷用于火箭外壳。还有一种叫“发汗材料”的金属

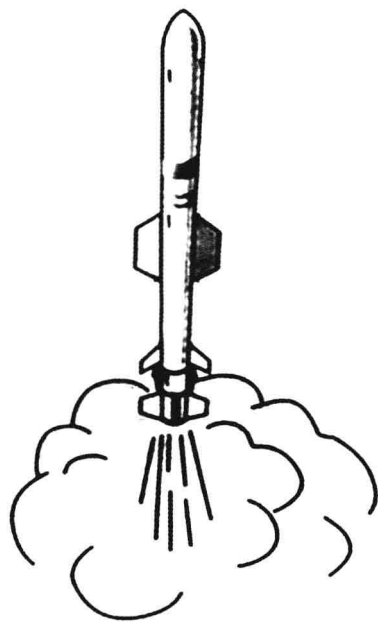


图 1.7 金属陶瓷用于火箭外壳