

透 明 陶 瓷

〔苏〕Г.А.维德利克等著

陈婉华 译 高陇桥 校

轻工业出版社

内 容 提 要

本书研究了透明陶瓷材料的制备和应用。叙述了对制备透明陶瓷材料的原料和工艺过程特点所提出的要求。

该书供从事研究和制备透明材料和使用装有透明陶瓷的器件和设备的工程技术人员参考。此书对从事于开发新光源领域内的专家来说特别需要。因为许多新高强度光源是用透明陶瓷材料零件来作为其基本结构元件。

Г А ВЫДРИК
Т. В. СОЛОВЬЕВА
Ф Я. ХАРИТОНОВ

Прозрачная
керамика

москва 《энергия》, 1980

透明陶瓷

〔苏〕Г. А. 维德利克等著

陈婉华 译 高陵桥 校

轻工业出版社出版

（北京阜成路8号）

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092 毫米 1/32 印张, 31⁸/₃₂, 字数: 73 千字

1987年1月 第一版第一次印刷

印数: 1—2,400 定价: 0.79元

统一书号: 15042·2108

前 言

陶瓷材料生产领域内的许多研究，推翻了前不久所存在的关于陶瓷是不透明的概念。

透明陶瓷材料实际上具有无气孔的结构。由于这种材料，在保持同类陶瓷材料所具有的其它性能外还能透光，因而在许多情况下更显其优越性。由于大多数透明陶瓷材料具有高密度和没有玻璃相，因此这些材料不仅比普通陶瓷材料对腐蚀介质作用较为稳定，而且在其机械加工时具有更高的表面光洁度。透光性、高密度和有可能制备具有表面光洁度高的制品，促使了透明陶瓷材料的应用领域比普通同类成分材料的使用范围要广得多。

氧化铝基的透明陶瓷是目前获得充分广泛应用的一类透明陶瓷材料。这种陶瓷可作为制备高压钠灯发光管外壳的材料。该钠灯与卤素灯、汞灯和白炽灯相比具有高的发光效率，因此比较经济。

氧化钇和氧化镁、二氧化锆、镁铝尖晶石、氧化铍、二氧化钛等为基的材料，由于原料价格昂贵，要求专用设备和复杂工艺，使其应用不够广泛。

现在英国、日本，尤其是美国的许多专利报道了各种透明陶瓷材料的成分和制备工艺过程的某些参量，而在技术文献中透明瓷的制备工艺则报道不多。因此，本书注重了透明瓷材料制备工艺的问题，既阐明了对制备透明瓷材料的原料和工艺过程所提出的要求，又阐明了制备以二氧化锆、镁铝尖晶石、氧化钇等为基的各种透明瓷材料的特点，本书也讨论了制备透明瓷过程的基础理论。

由于氧化铝透明瓷在国内外获得了广泛的工业应用，故单独有一章介绍这种陶瓷。

透明瓷材料具有特别重要的性能——对腐蚀介质有高的稳定性，书中有一章专门叙述热力学评价透明瓷与腐蚀介质相互作用过程产生的问题。

除此以外，书中指出透明瓷材料应用的领域。根据透明瓷材料制备的工艺特点及其应用领域方面的现有资料，本书第一次尝试地进行了某种程度的综述。

作者认为，本书因篇幅有限以及数据资料不断增长，不可能要求全面介绍透明瓷复杂工艺的所有特点。作者要求根据书的内容给予的批评意见，请寄给《Энергия》出版社。

作者

目 录

第一章 透明陶瓷材料及其应用领域	(1)
第二章 制备透明陶瓷的理论基础	(7)
一、纯氧化物的固相烧结	(7)
二、气体介质对透明陶瓷烧结的影响	(13)
三、制备透明陶瓷材料的主要方法	(16)
四、均匀配料的制备方法	(18)
五、决定透明度的基本因素	(20)
六、透明陶瓷材料对腐蚀介质作用的稳定性	(23)
第三章 透明陶瓷的制造工艺	(38)
七、概述	(38)
八、原材料和瓷料的制备	(38)
九、瓷件成型方法	(43)
十、热处理	(51)
十一、机械加工	(53)
第四章 氧化铝透明陶瓷	(55)
十二、概述	(55)
十三、对氧化铝原料的要求	(55)
十四、透明刚玉陶瓷工艺过程的特点	(58)
十五、刚玉陶瓷的性能和应用领域	(60)
第五章 其它氧化物透明陶瓷	(66)
十六、概述	(66)
十七、氧化钇透明陶瓷的制备工艺和性能	(66)
十八、氧化锆透明陶瓷的制备工艺和性能	(75)
十九、氧化镁透明陶瓷的制备工艺和性能	(80)
二十、尖晶石透明陶瓷的制备工艺和性能	(84)
参考文献	(90)

第一章 透明陶瓷材料及其应用领域

透明陶瓷材料取决于新技术领域的需要，也与研制在夜视、腐蚀介质、高温、高压等条件下工作的特种器件有联系。对于这些项目如使用玻璃就会限制器件的发展。

术语“透明陶瓷”的确切定义，目前还不存在。日本学者将这个术语确定为：用无机粉末经过烧结使之具有一定的透明度，当把这抛光的1mm厚的材料放在带有文字的纸上时，则通过它可读出字母，即相当于透光率大于40%，该材料即可称透明陶瓷^[1]。许多其他研究工作者则乐于用术语“透光陶瓷”，以与透明玻璃相区别。透光陶瓷在照明技术、光学、特种仪器制造、无线电电子学以及高温技术上都具有很重要的意义。

透光应分成两种：直线透光和漫射（积分）透光。后者是用总透射光来决定的，这是光线通过透明的空心圆筒又从积分球表面反射回来而得。直线透光是在CΦ—10、CΦ—16分光光度计上测定的，其波长范围为0.4~0.75 μm 。业已确定：陶瓷透光在很大程度上取决于其组成相的折射率之差。差值越大和陶瓷中二次相数量越多，则其透光性越低^[2]。

根据文献[1]得知，结晶的多相性（不均一性），结构特性，晶体的相互排列，晶体尺寸，玻璃相和气相的存在是严重影响陶瓷透明度的主要因素。

最有利的晶体结构是沿光轴方向的折射率之差等于零，即没有各向异性，这是一种立方晶系，其沿晶体轴线的折射率都相等。在非立方晶系情况下晶体的取向能提高陶瓷的透

光性，无序和混乱的晶体排列导致透明度下降，这是因为产生光的散射和没有定向的光通路之故。晶体的大小对光的散射影响很大。

在入射光波长相当于晶体大小的情况下，发生最大的散射。因此对于在波长为 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 可见光谱区域中，透光的陶瓷材料必须避免尺寸为 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 的晶体存在。在陶瓷材料中存在的玻璃相，通常其折射率不同于结晶相的折射率，因而会降低透明度，气相（气孔）对透光性起到极坏的影响，这是由于气相的折射率根本不同于晶相的折射率。例如，氧化铝晶体的折射率为1.76，而空气折射率为1.0。在不同的波长下氧化铝陶瓷的透光性与气孔率的关系示于图1。

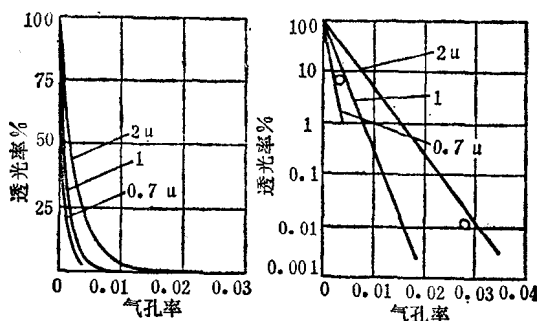


图1 氧化铝多晶陶瓷的透光率与气孔率的关系
(样品的当量厚度为0.5mm)

从图1中看出，在气孔体积占3%时，透光率降低到0.01%，在气孔率为0.3%时，则透光率为完全致密样品透光率的10%。根据文献(1)得知，多晶氧化铝瓷的透光率取决于气孔率、样品厚度、添加剂的种类和数量、陶瓷中的杂质、晶粒直径和入射光的波长。此外，陶瓷的折射率是影响单相陶瓷透明度的重要因素之一。入射光波长越短和陶瓷材料的折

射率越高,从绝对光滑透明材料的表面所产生的反射则越大。

透明陶瓷材料的应用领域不仅由透光性能所决定,而且由其他综合性能所决定,如耐火度,抗腐蚀介质的稳定性,热机械和电性能以及有无气孔等等。然而大多数情况下,在以各种具体情况为重要性能的同时,陶瓷的透明度是陶瓷应用中决定性的性能。

应该指出,除了国外文献中所发表的有关应用透明陶瓷材料的资料如氧化铝陶瓷 (Lucalox)、氧化钇陶瓷 (Yttralox)、氧化镁陶瓷以外,还出现了有关制备新型透明材料的资料,例如二氧化钛、氧化铍、贵重的镁尖晶石、氧化锆(在氧化介质中温度达2270K下是稳定的)、氧化钪(在碱金属蒸气和熔体中有高的耐火度)以及复杂成份的光电陶瓷等。

由于透明陶瓷材料范围如此广泛,以及新出现的有关资料的报道可以作出结论:透明陶瓷材料由于其固有的性能,将会获得越来越广泛的应用。

众所周知,在透明陶瓷材料的应用领域中,使用该材料作为高压钠灯发光管引起了人们的重视。

除了透明氧化铝用作钠灯的管壳之外,还意图应用透明氧化钇瓷、透明的氧化锆瓷(由锆、钇、钽氧化物混合物制得)以及氧化铍瓷等。

在六十年代初,制成了透明刚玉瓷发光管的高压钠灯,这是光源发展中最重大的事件之一。它奠定了使用腐蚀金属和化合物蒸气中高压放电来制备新型气体放电光源的基础。只有在获得了能经受高温和耐碱金属作用的透光材料之后,制备高压钠灯才有了可能。

使用透明氧化铝发光管的钠灯具有高的发光效率、高亮

度的小尺寸发光体。光通量下降小而寿命长和令人满意的显色性等特点。所有这一切使高压钠灯成为室内外照明非常有前景的光源。钠灯用于照明体育建筑物、城市街道、汽车干线、机场、工业厂房以及温室的照明和取暖。

由于高压钠灯比白炽灯、汞灯和其它灯有明显的优点（高光效），因此获得了国外许多国家广泛的应用。生产这种灯的公司有美国的通用电气，英国的Осрам，联邦德国的Филипс和Дегусса，法国的Мозда等公司。日本也在七十年代初开始生产钠灯。外国公司生产灯的详细特性列于文献(3)中。

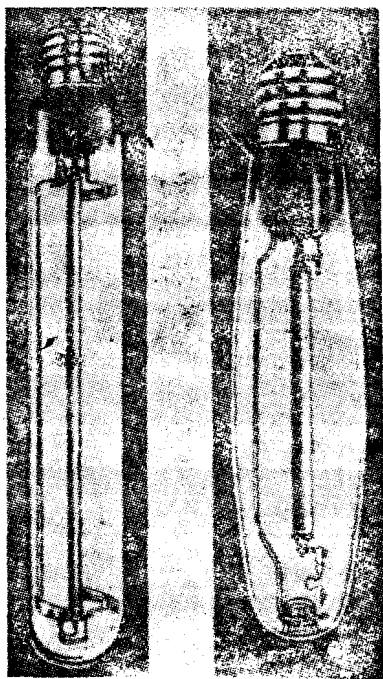


图2 高压钠灯样品

美国通用电气公司的样灯示于图2。通用电气公司生产灯的功率有125、200、275、400、700和1000W，其寿命达10000~15000小时。功率400W灯获得了最广泛的应用。其发光效率达117lm/w。经过6000小时工作后光通量下降不超过7%。透明氧化铝管总透光率为90~92%。对钠灯发光管提出下列要求：对可见光波有高的透明度，耐钠蒸气腐蚀，真空致密和不透气性以及在使用温度下有高的体积电阻率^[4]。

曾有资料报道锂、铯、铷、钙、镓、铟、锌及其卤化物蒸气陶瓷发光管中的发光工作状态。在可见光谱区，从饱和光谱线的观点出发，认为稀土元素化合物是最有前途的。

除照明工程（钠灯）外，可指出透明陶瓷材料的一系列最有前途的应用领域，尤其是光学仪器领域。

在红外光学元件（透镜）和光学仪器应用领域中，氧化钇、氧化镁、镁铝尖晶石和氟化镁材料是很有前途的。氧化钇型陶瓷特别有前景，它尤其在红外光谱区具有高的直线透光性能。氧化钇透明瓷由于其高的折射率和小散射系数是做透镜的良好材料。

应该指出，红外光谱区在许多方面比可见光谱区来得方便。由于该区域的透光性好，故散射小，并且该波段使用的检波装置比较有效和经济。因此上述的透明材料可作为透镜、检波器、滤波器、高温显微镜、激光器和作为高压釜和高温炉窗口。

透明陶瓷材料可作为存储装置的微波基片和集成电路板。用几乎完全没有气孔的透明陶瓷材料能获得高质量的集成电路。这些均可使用透明氧化铝瓷，氧化铍瓷和透明氧化钇瓷。

透明氧化钛瓷、多晶氧化铝A-121瓷、氧化钪瓷作为高温和高压下工作的照明灯和容器窗口是高效的和有前景的。

透明光电陶瓷在透明材料中占有特殊的地位，它的成份含有氧化铝、氧化镧、氧化锆和氧化钛。透明酒石酸钾钠压电陶瓷^[6]的制成导致了该领域的广泛研究，并从光学性能与附加电场的关系研制出有关的部件。它用作为电子计算机存储元件。

非氧化物的透明材料显得特别有意思。如门捷列夫周期表中Ⅱ、Ⅲ和Ⅵ族元素的氟化物为基的材料所制成的光量子放大器是透明多晶材料发展中的新阶段^[6]。以锌和镉的硫属化物，铜和银的卤化物为基的光学材料，已广泛用于量子技术中的辐射调制器。这些材料的透明度范围宽，从可见光到远红外，即从 $0.4\sim 20\mu\text{m}$ ^[6]。

当然所列出的透明材料的应用范围还是不完全的。这有待于工艺过程的改进和新的透明材料的制成，考虑到每种陶瓷都有自己固有的性能，故应用范围将会越来越扩大。

第二章 制备透明陶瓷的理论基础

一、纯氧化物的固相烧结

烧结是高温下晶体混合物或粉末压制品中所进行的复杂物理-化学过程。在烧结时产生了晶体混合物或压制品的致密化和强固化，外部主要表现为体积变化、密度增大和气孔率降低。

在烧结物理学的领域内，文献〔8~13〕从理论和实践上阐明了许多研究方向的基本看法。

在制备透明陶瓷时，原材料的烧结是在固相中进行的，因其起始成分是一种氧化物（ Al_2O_3 、 MgO 等）或氧化物的混合物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ 等），它们在烧结温度范围内不生成共晶熔融物。添加氧化物的含量一般很少（例如刚玉瓷中含有0.1或0.3%（重量） MgO ）。因此，由化学作用可能产生第二相的量也不大〔7〕。

目前还没有完善的陶瓷材料的烧结理论，即要同时考虑到下列所有有关因素的综合影响（再结晶，液相作用杂质影响、热力学条件等方面）的理论还做不到〔6, 9〕。

文献〔10〕较为正确地提出了三种烧结机理（体积扩散、表面扩散、塑性流动），但至今尚在争论。固相氧化物烧结是在加热时离子迁移率大大强化扩散和自扩散过程时开始的，这些过程是以离子间“位置交换”或离子（或空位）从晶格中的一个位置移动到另一位置作为条件的。这些过程证实了烧结过程中各种动力因素的重要作用〔11~13〕。

从热力学观点出发，应该把在烧结时由于晶粒总表面

缩小使体系趋向于自由表面能减小作为烧结过程的驱动力^[16]。在文献〔8〕中提出将整个复杂的烧结过程假定分为三个阶段，但它们之间并没有明确的分界线^[8]。起始阶段，粉末颗粒的烧结表征出粒子间接触面积增大及其中心相互靠近。第二阶段，气孔是以两种无序而间断的物相和孔隙的形式出现的。此阶段，封闭气孔尚未形成，单个粒子间的接触消失，结构单元之间的边界分布是任意的，并且与粒子间最初接触位置无关。在第三阶段，烧结体中仅出现封闭的绝缘气孔，由于相互绝缘气孔的数量和总容积的减小使烧结体致密化。

在烧结细分散纯氧化物陶瓷粉时，致密化过程主要是由体积扩散所决定。体积扩散机理是物质在整个颗粒容积内依靠空位（或原子反方向）定向迁移。空位扩散的驱动力是体积内各点上的空位浓度梯度，该梯度往往存在于具有各种大小的粒子、气孔和处于应力状态的区域中。在体积扩散时晶界具有重要意义，它能吸收大量的空位，因而犹如空位的通道。结构单元间的界面对快速烧结的影响，看来是造成晶格严重无序及其界面大量缺陷的结果。

扩散系数是控制烧结（物质扩散传质）的物理变量之一。温度不同，扩散系数的变化首先取决于晶格（间隙空位或离子）的缺陷浓度及其沿晶格迁移的活化能^[2, 16]。

由于表面扩散，在烧结时，随着粒子表面凹凸度减小而使密度提高^[17]。文献〔8〕指出，在烧结时界面网络，裂纹和亚微米裂纹将起到决定性的作用，因为所列举的缺陷会显著地增大有效扩散系数，它与网络几何形状和晶粒体积内以及沿网络单元的实际扩散系数有复杂的关系。

文献〔8〕表明，界面和表面扩散系数超过体扩散系数

$10^4 \sim 10^5$ 数量级。

在文献〔8、12〕中指出了界面网络的重要作用，按现代概念它是由位错组成。这一点已由许多晶体生长和腐蚀图形的观测以及镶嵌部分小角度界面的性能研究所证实。

对结晶材料，可依靠引入少量增大晶格缺陷的添加剂来提高扩散系数。在温度升高时，烧结速度加快，这主要是与体系中扩散系数增大有关。实验研究表明，在烧结终了时，即在大部分气孔被去除，并且剩余气孔率为8~10%的情况下〔10〕，晶体开始显著的长大。该过程称为再结晶。沿晶界两侧的晶体自由能的差值是迫使晶界向曲率中心移动的驱动力〔10〕。

多于六边的晶粒会长大，而少于六边的晶粒会减小。晶粒生长速度与其起始尺寸成反比，并能按下列方程获得：

$$D = D_0 + Kt^{1/2}$$

式中 D_0 ——晶粒起始尺寸

t ——烧结时间

K ——与温度有关的常数

晶体的生长是物质通过晶界扩散来实现的，是依靠具有较小曲率半径和较大自由能的小晶体向具有较小自由能的大晶体上传质。

在烧结以纯氧化物为基的粉末时，如不加改性添加剂甚至在接近于熔融温度下也不能获得具有高于97~99%理论密度的材料，这是因为在烧结最后阶段，晶体开始极快的生长而只留下封闭的气孔之故。由于剧烈的再结晶，晶体捕获了大量微小气泡，它们能很快地进入晶体内部而从晶界处消失。因此，气孔（特别是远离晶界的气孔）扩散长大过程的效果变得较小〔10〕。气孔中气体的压力随着气孔尺寸减小而

增大，并平衡束缚气孔表面的张力。在此情况下，气孔不再成为空位的源泉，气孔“治愈”停止。透明多晶陶瓷的制备最重要的是最后的固相烧结阶段，该阶段是从封闭气孔的出现和剧烈再结晶产生的瞬间开始的。

根据封闭气孔的消除而达到高密度状态的烧结，应该发生在烧结的最后阶段（图3）。业已确定，若形成的封闭气孔主要是沿晶界分布，则致密过程以充分的速度进行，若在

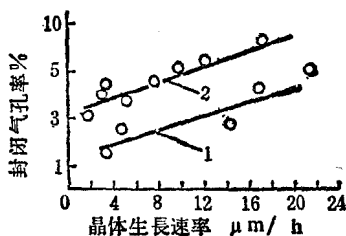


图3 在最后烧结致密化阶段，纯刚玉晶体生长速度与封闭气孔率的关系

1—1973K 2—1873K

烧结时，晶体内部形成了大量的封闭气孔，则烧结过程会大大减慢。后者烧结过程的解释是：由固相物质填充晶体内部的封闭气孔只有依靠体积扩散才能进行，而填充晶间的气孔则主要是依赖晶界高速的表面扩散。很明显，晶体内部剧烈形成封闭气孔与激烈再结晶有关系，因为快速生长的晶体捕获了界面的气孔。文献〔20〕提出了使表面气孔减少的两种方法。

第一个方法是气孔的“治愈”（自身烧结）并伴有密度的增大和体积的减小。

第二个方法是聚集法，即气孔的扩散结合。由于其总表面减小，据样品测定，气孔的总体积不变，此时的体积和密

度应保持不变。在均匀的晶体介质中聚集法合理的数学理论归纳如下：

1. 在烧成时，多孔体中气孔的平均尺寸和保温时间的关系按公式 $R = t_1/3$ ；

2. 样品的外部界面形成了没有气孔的致密《表面皮》，其厚度与时间的关系如公式：

$$b \approx t^{1/4}$$

聚集法理论^[20]认为，气孔能使介质产生不均匀性。因此，该理论对含有气孔的单晶应是正确的。但是在多数实际情况下，气孔的聚集发生在绝不均匀的介质中。特别是在透明多晶的陶瓷情况下，晶界与气孔相互作用而使介质不均匀。

多孔多晶材料中远离外部界面的区域，在高温烧成过程中，其气孔的尺寸增大，这是由于气孔聚集的原因。研究晶粒体积内和界面上气孔的平均尺寸与时间的关系以及研究晶界的总长度表明，位于界面上的气孔所具有的平均尺寸和生长速度比位于晶粒体积内的都大。

根据粉末冶金学得知，当烧结材料中存在的杂质与基体形成固溶体或在晶界上析出第二相时，再结晶程度会减小。外来杂质的种类和数量会严重影响粉末压制品烧结时的再结晶速度。在陶瓷工艺中，使用了粉末冶金学的原理，即引入所谓致密添加剂之后，在减慢了再结晶过程的同时，成功地提高了材料的烧结密度。

添加剂由于生成固溶体而使晶格疏松或导致在晶格中生成自由的（空位的）结点，这些添加剂强化了晶体粉末的烧结。在烧结 Al_2O_3 时用 MgO 和 MgF_2 作为添加剂，其量为 0.1~0.3% (mol)，而在烧结 Y_2O_3 时用 ThO_2 , ZrO_2 和

HfO_2 ，其量为 2 ~ 15% (mol) [16]。

上述数量 MgO 添加剂的刚玉陶瓷是由正六方晶体组成，没有气孔和气体夹杂物。清晰的细晶粒晶界主要以 120° 角相交。材料完全是单相的，它具有高的透光率并接近于理论密度，约为 3.98 g/cm^3 [19, 21, 22]。用岩相和 x 射线分析法均未发现尖晶的存在。很明显，上述氧化镁的浓度是在 Al_2O_3 的溶解度范围内。若 Al_2O_3 的添加量超过 0.3%，则在烧结的陶瓷中形成第二相，该相析出在刚玉晶界上。这样，在烧结过程中不断减慢刚玉晶粒的生长速度，同时出现气孔并主要集中在刚玉-尖晶石晶界上。

文献 [23] 表明，氧化钇中引入 7 ~ 10% ThO_2 (mol) 时，烧结最后阶段抑制了晶粒的长大，并促使排除气孔，从而获得无气孔结构和理论密度的材料。作者认为， ThO_2 添加剂有部分析出在 Y_2O_3 晶界上并降低了晶界的迁移。为证明所提出的上述假设，研究了晶粒的显微硬度和尺寸与 ThO_2 添加剂数量的关系。在纯氧化钇中，晶界上和体积

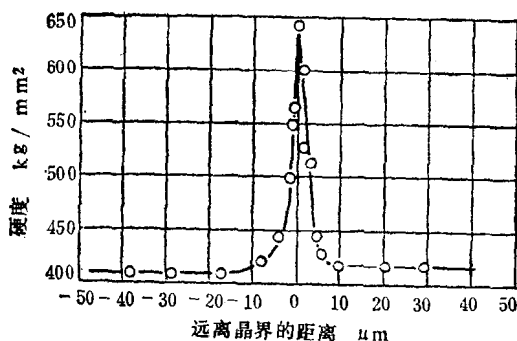


图 4 含有 10% (mol) ThO_2 的氧化钇瓷的显微硬度与远离晶界距离的关系