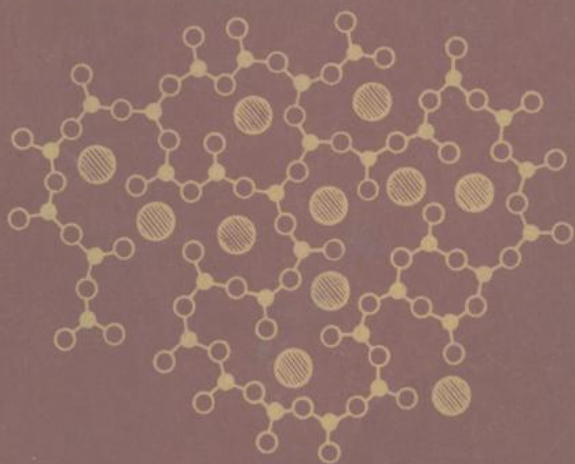


机械工程材料丛书

工程陶瓷材料

金志浩 周敬恩 编



机械工业出版社

机械工程材料丛书

工 程 陶 瓷 材 料

金志浩 周敬恩 编



机 械 工 业 出 版 社

本书是《机械工程材料》丛书之一，是为机械类非材料专业的学生课外阅读和机械工程技术知识更新而编写的。

本书简要叙述了工程陶瓷材料的结构及相组成、陶瓷生产的工艺过程，着重介绍了工程陶瓷材料的力学、电学、磁学等性能，并以一定篇幅介绍了陶瓷材料在发动机、工具、冶金、化工及电工等诸多领域中的应用。本书文字浅显，通俗易懂，适合自学使用。

工程陶瓷材料

金志浩 周敬恩 编

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南里二号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

*

开本 787 × 1092 毫米 1/32 · 印张 5 1/2 · 字数 118 千字

1986 年 9 月北京第一版 · 1986 年 8 月北京第一次印刷

印数 0,001—3,950 · 定价 1.20 元

*

统一书号:15033 · 6493

《机械工程材料丛书》出版说明

国民经济及科学技术的飞速进步,使机械工业产品朝着大型化、高速化、高性能、高精度方向发展。因而对材料科学提出愈来愈高的要求,新的材料不断出现。为了帮助在机械工程行业工作的中、高级工程技术人员开拓工程材料的知识领域,进行知识更新,正确选择和使用材料,充分发挥材料的性能潜力,使机械工业产品的水平得到进一步提高;同时也考虑到高等工业学校非材料专业本科生及研究生的机械工程材料课程涉及内容广泛而学时数有限,为使学生在学习机械工程材料课程时,有一套教学参考用书加以配合,我们组织编写了这套《机械工程材料丛书》,拟陆续出版十分册。这十分册是:《工程陶瓷材料》、《模具材料》、《工程塑料》、《低温材料》、《耐热钢及耐热合金》、《复合材料》、《胶接与密封材料》、《高强度及超高强度钢》、《耐磨及减摩材料》、《铝合金及钛合金》。

这套丛书的读者对象是:机械工程行业的中、高级技术人员,高等工业学校非材料专业的本科生及研究生。

丛书的内容以机械工程结构材料为主,适当介绍一些功能材料。内容的重点在于应用和选材,一般性谈及机理。阐述工程材料性能时,以使用性能为主,适当介绍其它性能,同时力求文字简洁,通俗易懂,便于自学。

由于条件和水平限制,特别是编审小组缺乏组织丛书编写的经验,因此丛书内容难免有不妥之处。希望读者尤其是各高等工业学校从事机械工程材料教学的教师提出宝贵意见,帮助我们改进提高。

高等工业学校机电类

《机械工程材料及物理化学》教材编审小组

1985.2

前 言

当今世界,我们正面临着一场新的技术革命,这次革命是以信息科学、材料科学和生物科学为前沿的。机械工业也不例外,随着信息科学和材料科学的发展,新产品不断涌现。长期以来,机械工程材料一直是以金属材料为主,特别是钢铁材料为主。虽然金属材料具有许多优良性能,如强度高、延展性好、导电导热性优良等。但是在许多情况下,如要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损和声、光、电、磁等特殊功能时,金属材料已不能满足要求,人们不得不寻求其它材料,例如陶瓷材料和高分子材料。

大家知道,陶瓷材料是最古老的一种材料,也是日常生活中不可缺少的一种材料。它在近二三十年来得到了很大的发展,创造出具有各种性能的新材料,并在现代工业和科学技术上获得了广泛的应用。例如由于压电石英晶体的开发,带来了钟表业的革命;铁氧体磁性材料的开发,带来了电子计算机的发展;高温陶瓷(如 Si_3N_4)的开发,将给发动机带来新的革命;新型陶瓷工模具材料的出现,又将使机械工业的许多领域出现新的景象。

现代的机械工程技术人员,为了使自已设计和生产的产品在国内外市场具有竞争力,必须充分重视产品的更新换代,为此仅有金属材料的知识已经显得不够了,还必须对非金属材料(陶瓷材料、高分子材料和复合材料)的知识有所了解。本书是面向大专院校机械类非材料专业的师生以及机械工程技术人员而编写的,简要叙述工程陶瓷材料的基本知识和应

用。编写时力求做到通俗易懂、深入浅出,不过多的涉及有关专业理论,以便于自学和教学。

本书编写后,除由西安交通大学陈寿田副教授和殷富昌讲师审阅外,饶启昌副教授对本书提出了许多宝贵意见,在此一并致谢。

由于时间和编者水平的限制,书中难免出现错误和不妥之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

1985.9

目 录

第一章 概述	1
§ 1-1 古老而又年轻的陶瓷材料	1
§ 1-2 陶瓷材料的特性与发展前景	2
第二章 陶瓷材料的物质结构与显微结构	6
§ 2-1 陶瓷材料的结合键	6
§ 2-2 金属电子理论浅说	10
§ 2-3 陶瓷材料的相组成	15
§ 2-4 陶瓷材料的显微结构与相平衡状态图	28
§ 2-5 晶界与缺陷	35
第三章 陶瓷工艺过程	42
§ 3-1 传统陶瓷的工艺过程	42
§ 3-2 特种结构陶瓷的工艺过程	57
第四章 陶瓷材料的力学性能	65
§ 4-1 陶瓷材料的弹性变形及其抗力指标	65
§ 4-2 陶瓷材料的塑性变形及其抗力指标	67
§ 4-3 陶瓷材料的断裂	75
§ 4-4 陶瓷材料的合理使用与联合强度理论	83
第五章 陶瓷材料的物理性能	89
§ 5-1 热学性能	89
§ 5-2 电学性能	102
§ 5-3 磁学性能	120
§ 5-4 光学性能	128
第六章 陶瓷材料的应用	137

§ 6-1 发动机用高温高强度陶瓷材料	137
§ 6-2 超硬工模具陶瓷材料	140
§ 6-3 能源开发用陶瓷材料	144
§ 6-4 特殊冶金和电炉用耐火、绝热陶瓷材料	149
§ 6-5 化工陶瓷材料	151
§ 6-6 电介质陶瓷材料	152
§ 6-7 磁性陶瓷材料	156
§ 6-8 光学和其它陶瓷材料	157
第七章 工程陶瓷材料研究动向	159
主要参考文献	164

第一章 概 述

§ 1-1 古老而又年轻的陶瓷材料

陶瓷是最古老的一种材料,是人类在征服自然中获得的
第一种经化学变化而制成的产品。它的出现比金属材料早得
多。它是人类文明的象征之一,也是人类文化史上重要的研
究对象。陶瓷在我国有着悠久的历史,也是我国古代灿烂文
化的重要组成部分。根据出土文物考证,我国陶瓷早在距今
八千至一万年左右的新石器时代便已经出现。瓷器是我国劳
动人民的重要发明之一,它出现于东汉时期,距今已有一千八
百多年的历史,它对世界物质文化的发展有着伟大的贡献。
我国瓷器在唐代时期已有相当数量输出国外,唐代都城长安
的西市就是一个国际性市场,而瓷器是中国独有的商品。到
了明代,中国瓷器几乎遍及亚、非、欧、美各大州,世界许多国
家的大型博物馆都藏有中国明代瓷器。

陶瓷这一古老的材料,长期以来,它的发展靠的是工匠技
艺的传授,产品主要是日用器皿,建筑材料(如砖、玻璃)等。
但是,近二十多年来,随着许多新技术部门(如电子技术、空间
技术、激光技术、计算机技术等)的兴起以及基础理论(如矿物
学、冶金学、物理学等)和测试技术(如电子显微技术、X射线
衍射技术和各种谱仪等)的发展,陶瓷材料又得到了惊人的新
发展,进入了新的发展期或称“开花期”。由于材料科学的发展,
人们对材料的结构和性能之间的关系有了深刻的认识,通过
控制材料的化学成分和微观结构(组织)、具有不同性能的

陶瓷材料相继研制成功。陶瓷作为未来最有希望的高温结构材料,日益受到人们的重视。各种功能陶瓷材料(如电子材料、光导纤维、敏感陶瓷材料等)得到了愈来愈广泛的应用。目前,陶瓷材料的研究和开发,已经成为材料科学和工程的一个重要组成部分,它已被看作为单独的一类工程材料,与金属材料 and 聚合物材料一起,三足鼎立,成为工程材料的三大支柱。但是,陶瓷作为工程材料而加以系统研究的历史尚短,许多方面远不如金属材料成熟和深入,因此,就这个意义上说,陶瓷材料又是一种新型的、年轻的材料。

§ 1-2 陶瓷材料的特性与发展前景

陶瓷材料具有熔点高、耐高温、硬度高、耐磨损、化学稳定性高、耐氧化和腐蚀以及重量轻、弹性模量大、强度高等优良性能,但陶瓷材料的塑性变形能力差,易发生脆性破坏和不易成型加工,这是它的缺点。

陶瓷材料的上述性能主要由它的物质结构和微观组织的特点所决定。陶瓷的结合键是强固的离子键和共价键。为了说明它的强固性,表 1-1 比较了一些金属和相应的陶瓷材料的熔点。可以看出,由于结合键的变化(金属键转变为离子键),材料的性质发生了极大的变化(熔点提高了十倍到几十倍)。陶瓷材料结构上的另一个特点是其显微组织的不均匀性和复杂性,这是因为陶瓷材料的生产制造过程与金属材料不同。金属材料通常是从相当均一的金属液体状态凝固而成,随后还可以通过冷热加工等手段来改善材料的组织和性能。即使金属材料中有第二相析出,其分布也比较均匀。一般情况下,金属材料不含或极少含有气孔,相对陶瓷而言,其

显微组织均匀而单纯。陶瓷材料一般经过原料粉碎配制、成型和烧结等过程,其显微组织由晶体相、玻璃相和气相组成,而且各相的相对量变化很大,分布也不够均匀,陶瓷材料一旦烧制成型,其显微组织无法通过冷热加工的方法加以改变。

由于上述基本特性,使陶瓷材料能够在各种苛刻的服役条件下(如高温、腐蚀和辐照环境下)工作,成为一种非常有发展前途的工程结构材料;另一方面,陶瓷材料具有性能和用途的多样性与可变性,使它在磁性材料、介电材料、半导体材料、光学材料等方面占据了重要的地位并展现了愈来愈广阔的应用前景,成为一种非常有发展前途的功能材料。一些典型的特种陶瓷的性能和用途,如表 1-2 所示。

当前,先进工程材料的研制主要集中在高强重比材料、高温高强度结构材料和具有各种特殊性能的功能材料方面。其中,陶瓷材料具有巨大的潜力。陶瓷材料是以地球上最富有的元素(如 Si、Al、O、Mg、Ca、Na 等)制得的,它的原料可以说是取之不尽用之不竭,不像金属材料那样受自然资源的限制。另外,使用这些元素,通过改变它们的配比和排列方式又可合成具有各种特殊功能特性的无机新材料。但是,由于这些化合物耐高温,不易使它们变成气体或液体状态,又具有高的化学稳定性,难以进行化学合成,因此,长期以来,它的发展不像聚合物材料那样快。但是,近年来超高温和高压技术得到了飞速发展,大大推动了金属化合物的合成和处理方面的研究工作,新的陶瓷材料和制造方法也在不断地研制成功。在这方面突出的例子是高温高强度结构陶瓷的开发和各种功能陶瓷的应用。

众所周知,热机的效率随工作温度的提高而增加,根据计算,若发动机的工作温度提高 55.5°C ,则其热效率可增加

表1-1 金属及其氧化物的熔点

金属/氧化物	Mg/MgO	Ca/CaO	Al/Al ₂ O ₃
熔点/℃	650/2800	843/2580	660/2045

表1-2 特种陶瓷的性能和用途

	材 料	性 能 特 点	例	用 途
结构材料	耐热材料	热稳定性高 高温强度高	MgO ThO ₂ SiC Si ₃ N ₄	耐火件 透平叶片
	高强度材料	高弹性模量 高硬度	SiC Al ₂ O ₃ C TiC B ₄ C BN	复合材料用纤维 切削工具
功能材料	磁性材料	软磁性 硬磁性	ZnFe ₂ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃ SrO·6Fe ₂ O ₃	磁带 硬铁
	介电材料	绝缘性 热电性 压电性 强介电性	Al ₂ O ₃ Mg ₂ SiO ₄ PbTiO ₃ BaTiO ₃ PbTiO ₃ LiNbO ₃ BaTiO ₃	集成电路基板 热敏电阻 振荡器 电容器
	半导体材料	离子导电性效应 非线性阻抗效应 界面阻抗变化效应 光电导效应 阻抗温度变化效应 阻抗发热效应 热电子放射效应	β-Al ₂ O ₃ ZrO ₂ ZnO-Bi ₂ O ₃ SnO ₂ ZnO CdS-Ca ₂ Sx VO ₂ NiO SiC LaCrO ₃ ZrO ₂ LaB ₆ BaO	固体电介质、 传感器 非线性电阻 气体传感器 太阳能电池 温度传感器 发热体 热阴极
	光学材料	荧光、发光性 红外透过性 高透明度 电发色效应	Al ₂ O ₃ Cr-Nd玻璃 CaAs CdTe SiO ₂ WO ₃	激光 红外线窗口 光导纤维 显示器

11 %。七十年代初发展起来的弥散强化和定向凝固镍基超合金的极限使用温度为 1100°C 左右。在更高温度下使用,将发生高温氧化和蠕变等问题。但是,为了大幅度提高发动机的热效率,降低燃料的消耗,减少大气污染,希望发动机的工作温度能提高到 1200°C 以上,在这样高的工作温度下,最有希望的材料是氮化硅(Si_3N_4)和碳化硅(SiC)陶瓷材料。这两种材料具有优良的高温强度,而且与金属相比热传导性低,工作中产生的热量不易逸散,从而可以提高能源的利用率,同时利用它们制造发动机还可以节约资源,不用或少用战略物资如 Ni 、 Co 、 Cr 及 W 等。为了开发原子能、核聚变能等新的能源,需要一种能耐 2000°C 左右高温的耐热材料,目前只能使用陶瓷。

随着新技术革命的兴起,功能材料愈来愈受到世界各国的重视。功能陶瓷材料品种日益增多,应用愈来愈普遍。例如,一种通电后能在五十微秒时间内从透明变为不透明的陶瓷材料已经试制成功。应用这种材料可制作防护用眼镜、飞机的防护窗及每秒传输五十亿位的计算机信息输入装置等。石英电子钟表不仅价格便宜,而且走时准确,愈来愈受到消费者的喜爱,大有取代机械钟表的趋势,其原理是利用了石英单品的压电效应。又如光导纤维的出现,不但通讯量大,而且抗干扰,又十分经济。例如铺设一万公里的电缆,需要五千吨铜和两万吨铅,而采用光导纤维只需几十公斤石英就够了。至于压电陶瓷在其它方面的广泛应用,更是众所周知的事实。综上所述,陶瓷材料无论作为结构材料还是功能材料都很有发展前途。当然,陶瓷材料要作为一种高温高强度结构材料使用,尚需作大量的研究工作。

第二章 陶瓷材料的物质结构和显微结构

陶瓷材料的性质主要取决于其物质结构和显微结构。所谓物质结构是指材料的化学结合键和晶体结构。所谓显微结构是指在光学显微镜或电子显微镜下所观察到的结构,包括相分布、晶粒尺寸和形状、气孔大小和分布、杂质缺陷及晶界等。在前节已简单提到,陶瓷材料的一系列特性是由这两种结构因素决定的。下面分别讨论这两种结构因素。

§ 2-1 陶瓷材料的结合键

工程材料有四种键合形式,即金属键、分子键、离子键与共价键。键的性质不同,材料的基本性能便会发生很大差异。

在陶瓷结构中,以离子键(如 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 等)和共价键(如金刚石、 Si_3N_4 、 SiC 等)为主要结合键。实际上单一纯粹的键合很少,一般为两种或两种以上不同键合的混合形式。为了清楚地表示这种混合形式的键合,通常取四种典型结合键为四个顶点,作成正四面体,如图 2-1 所示。不同形式的结合键与材料性能的关系如表 2-1 所示。由表可见,离子键和共价键晶体具有高的熔点和硬度,它反映了这两种结合键具有高的结合强度。

为了进一步说明它的强固性,举例如下:

(1)金属镁在空气中燃烧,放出强烈的光和热,形成白色粉末状的氧化物(MgO)。金属镁的熔点为 650°C ,而变成离

子键的氧化物以后,其熔点为 2800°C 。如表 2-1 所示,要破坏强固的离子结合键,必须加热到更高的温度!消耗更多的能量。

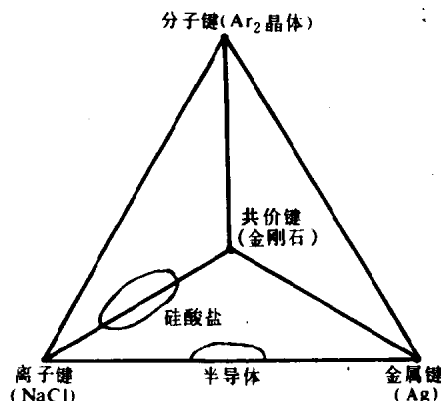


图 2-1 表示键合形式的四面体

表2-1 不同键合种类和性质的比较

结合键种类	熔 点	硬 度	导 电 性	键 的 性 质
离子键	高	较高	固体不导电, 熔化或溶解后导电	无饱和性, 无方向性
共价键	高	高	不导电	有饱和性, 无方向性
金属键	有些高, 有些低	有些高, 有些低	良	无饱和性, 无方向性
分子键	低	低	不导电	有饱和性, 有方向性

(2) 金刚石(C)是典型的共价键晶体, 晶体结构如图 2-2 所示。每一个碳原子周围有四个碳原子, 整个晶体是均匀连续的, 可以把它看成一个具有坚固骨架的大分子。要

破坏这个骨架需要消耗大量的能量。所以金刚石是目前自然界中最坚硬的固体,熔点高达 3750°C 。其它如 Si_3N_4 、 SiC 等共价键陶瓷物质也具有很高的熔点和硬度。

由于陶瓷材料有强固的结合键性质,便不难理解陶瓷材料为什么具有熔点高、硬度高、耐腐蚀、无塑性等性质。

在 § 1-2 中已指出,陶瓷材料的微观组织非常复杂和不均匀,通常可以认为由晶相、玻璃相和气相

组成。晶相是陶瓷中的主要组成相。它往往决定着陶瓷的物理、化学性能。玻璃相是一种非晶态低熔点固体相,起着粘结分散的晶相、填充气孔、降低烧成温度等作用。陶瓷中的玻璃相有时可多达 $20 \sim 60\%$ 。气相或气孔是陶瓷生产工艺过程中不可避免地残存下来的,一般占体积的 $5 \sim 10\%$ 甚至更多,有时为了特殊需要,也有目的地控制气孔的生成。

陶瓷生产的工艺过程对各组成相的结构、数量、形状分布有着重大影响,因而能给陶瓷材料的性能带来很大差异。例如陶瓷表面裂缝、晶界及其它几何缺陷对陶瓷强度的影响有时超过成分与结构的影响。另一方面,如果能够有目的地利用这种不均匀性,又可以开发各种性能不同的新型陶瓷材料。例如,改变气孔的形态和数量,可把不透明陶瓷变成透明陶瓷,或把不透气陶瓷变成透气性陶瓷。若改变相的分布,可

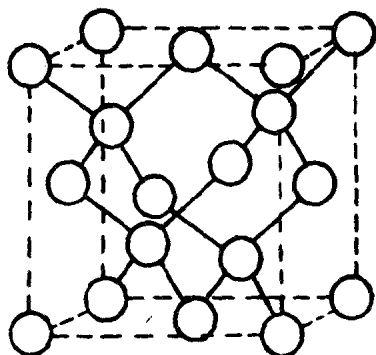


图 2-2 金刚石晶体结构