

高温陶瓷工艺学

窦叔菊 主 编

曲殿利 副主编

东北大学出版社

前 言

本书根据高温陶瓷工艺课程教学大纲编写。

全书由鞍山钢铁学院窦叔菊主编。参加编写工作的有窦叔菊(绪论、第一篇第一、二、三、四章,第二编第一章),曲殿利、李志坚(第二篇第二、三章)。

本书在编写过程中得到各方面同志的大力支持,特在此表示忠心感谢。

由于陶瓷材料科学的迅速发展,需要进行科学总结的内容很多,一些新型材料的理论研究还不完善,加之编者水平有限,书中难免还有一些缺点和错误,敬请读者批评指正。

编 者

1993 年 12 月

目 录

绪论

第一篇 高温陶瓷生产工艺原理

第一章 高温陶瓷粉体的物理性能及其制备

第一节 高温陶瓷粉体的基本物理性能.....	(4)
一、粉体的粒度与粒度分布	(5)
二、粉体颗粒的形态及其表征	(13)
三、粉体的基本性质	(14)
第二节 高温陶瓷粉体制备方法	(21)
一、固相法制备粉末	(21)
二、液相法制备粉末	(24)
三、气相法制备粉末	(30)
四、合成微粉的实例	(38)
五、机械粉碎法	(42)

第二章 高温陶瓷成型方法

第一节 配料计算与制备	(45)
一、配料计算	(45)
二、成型辅助剂	(49)
三、造粒	(51)
第二节 成型方法	(53)
一、注浆成型法	(54)
二、可塑成型法	(55)

三、模压成型法	(59)
四、等静压成型法	(61)
五、带式成型法	(65)
六、注射成型法	(68)

第三章 高温陶瓷的烧结

第一节 低温烧结	(76)
一、引入添加剂	(76)
二、压力烧结	(78)
三、使用易于烧结的粉料	(78)
第二节 压力烧结	(78)
一、热压法	(79)
二、高温等静压法	(79)
第三节 气氛烧结	(82)
一、制备透光性烧结体的气氛烧结	(83)
二、为防止氧化的气氛烧结	(84)
第四节 其他烧结方法	(85)
一、反应烧结法	(85)
二、二段烧结法	(88)
三、活化烧结	(88)
四、活化热压烧结	(90)
五、超高压烧结	(90)

第四章 陶瓷的精加工技术

第一节 陶瓷加工的特殊性	(92)
第二节 陶瓷的加工方法	(93)
一、表面加工技术	(94)
二、切割、开孔技术	(97)
第三节 表面处理	(98)

第四节 接合与封接	(98)
-----------------	------

第二篇 高温陶瓷

第一章 氧化物陶瓷

第一节 氧化铝陶瓷	(103)
一、氧化铝陶瓷的类型、性能及用途	(103)
二、氧化铝原料	(104)
三、氧化铝陶瓷的生产工艺	(104)
第二节 氧化锆陶瓷	(108)
一、氧化锆陶瓷的性质和用途	(116)
二、二氧化锆的相变及稳定化	(116)
三、二氧化锆原料	(117)
四、氧化锆陶瓷的生产工艺	(120)
五、二氧化锆增韧陶瓷	(124)
第三节 氧化镁陶瓷	(125)
一、氧化镁陶瓷的性质与应用	(138)
二、氧化镁原料	(139)
三、氧化镁陶瓷的制造工艺	(141)
第四节 氧化铍陶瓷	(144)
一、氧化铍陶瓷的性质及用途	(144)
二、氧化铍原料	(147)
三、氧化铍陶瓷的制造工艺	(147)
四、氧化铍陶瓷生产中的安全防护	(151)
第五节 氧化锡陶瓷	(152)
一、氧化锡陶瓷的性质和用途	(152)
二、氧化锡陶瓷的生产工艺	(153)
第六节 氧化钙陶瓷	(154)

一、氧化钙陶瓷的性质和用途	(154)
二、氧化钙原料及防水化措施	(154)
三、氧化钙陶瓷的生产工艺	(156)
第七节 透明氧化物陶瓷	(157)
一、透明陶瓷概述	(157)
二、透明氧化铝陶瓷	(161)
三、其它透明陶瓷	(164)
第二章 非氧化物陶瓷	
第一节 氮化物陶瓷	(166)
一、氮化硅陶瓷	(167)
二、氮化硼陶瓷	(192)
三、氮化铝陶瓷	(202)
四、氮化钛陶瓷	(205)
五、赛隆陶瓷	(208)
第二节 碳化物陶瓷	(215)
一、碳化硅陶瓷	(217)
二、碳化硼陶瓷	(260)
三、碳化钛陶瓷	(264)
第三节 硼化物、硅化物陶瓷	(265)
一、硼化物陶瓷	(265)
二、硅化物陶瓷	(270)
第三章 复合材料	
第一节 金属陶瓷	(274)
一、金属陶瓷基础	(274)
二、氧化物基金属陶瓷	(278)
三、碳化物基金属陶瓷	(280)
第二节 无机纤维增强复合材料	(282)
一、概述	(282)

二、陶瓷纤维、晶须的制备	(283)
三、无机纤维增强复合材料的制造	(292)
第三节 高温涂层	(296)
一、高温熔烧法	(297)
二、火焰喷涂法	(300)
三、等离子喷涂法	(302)
四、化学气相沉积法	(303)
主要参考文献	(305)

绪 论

陶瓷有史以来就与人类生息相关,是人类生活和现代化建设中不可缺少的一种材料。并和金属材料、有机高分子材料并列为当代三大固体材料。

陶瓷没有统一的定义,其范围在国际上也没有统一的界限,例如,在美国和日本,陶瓷(Ceramics)是硅酸盐或窑业产品的同义词,它不仅包括了陶瓷和耐火材料,还包括水泥、玻璃与珐琅在内。从其生产工艺特点和构成上来看,不妨可作如下定义:陶瓷是用天然或人工合成的粉状化合物,经过成型和高温烧结制成的,由金属或非金属元素的无机化合物构成的多晶固体材料。生产的发展与科学技术的进步,要求充分利用陶瓷材料的物理与化学性质,不断开发出多种优质的新型产品,使陶瓷从古老的工艺与艺术领域中进入到现代科学技术的行列中,因此,陶瓷既是古老的手工业制品,又是最新科学技术的产物。

新型材料的发现与生产是保证近代科学技术发展的基础。因此,采用高度精选的原料,进行制造、加工具有能够精确控制化学组成和优异特性的特种陶瓷(也可称为近代陶瓷、技术陶瓷、新型陶瓷、精细陶瓷、工程陶瓷等),必将得到很大发展。

作为特种陶瓷之一的高温陶瓷,随着科学技术的发展,特别是能源、空间技术的发展,需要在比较苛刻的条件下使用。例如,磁流体发电的通道材料,既要能耐高温,又要能经受高

温高速气流的冲刷和腐蚀。而空间技术的发展(如航天器的喷嘴,燃烧室的内衬,喷气发动机的叶片等)对材料提出了愈来愈高的要求。石油化工、能源开发等方面的反应装置、热交换器、核燃料,要求材料的耐高温性,耐腐蚀性,耐磨性也日益严格。如果认为目前一般超耐热合金的使用极限温度为 $950\sim 1100^{\circ}\text{C}$,那么,能经受 $1200\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 及其以上高温的材料只有陶瓷。由此可见,高温陶瓷越来越显得特别重要,其品种与需要与日俱增。总之,由于高温陶瓷材料具有金属等其它材料所不具备的优点,即具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、高硬度、高强度和重量轻等特点,因此,近年来得到迅速发展。

高温陶瓷的种类很多,其应用范围也很广,其中氧化物陶瓷是目前应用最广泛的材料。但是,最近氮化物、碳化物、硼化物等非氧化物系陶瓷的研究发展得很快,由于很多非氧化物陶瓷具有氧化物陶瓷所没有的功能,因而今后研制非氧化物系高温陶瓷是很有前途的。

从资源方面看,高温陶瓷有很多有利因素。其主要原料氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙等资源在地球上相当丰富,容易得到,价格便宜。特别是,如能代替目前使用的以镍、铬、钴等为主要成分的超耐热合金作为耐热机械零部件,那么就可以节约这些战略资源,这是有深远意义的。

为了提高现有高温陶瓷的质量和探索新的高温陶瓷材料,必须深入了解和掌握陶瓷材料的组成、结构、与性能之间的关系。当化学组成确定后,工艺过程便是控制材料结构的主要手段。因此,研究高温陶瓷材料的性能及其改变途径;研究制备材料的最佳工艺成为发掘材料的新性能,发展新的高温陶瓷材料的重要研究内容。

近年来高温陶瓷的制备技术和性能虽然已有了明显的提

高。可是,要使典型的脆性材料——高温陶瓷能长期地用作高温结构材料,确保其可靠性,还必须进行基础技术的研究和材料特性参数的积累等工作。由于高温陶瓷材料的研究在整个材料科学领域中还比较年轻,很多科学问题还未研究透彻,但随着研究的深入和发展,在探索新型材料和研究基础理论方面都将取得更大的进展。作为基础材料之一的高温陶瓷材料也将随着其重要性日益提高而将进入到新的发展阶段。

第一篇 高温陶瓷生产工艺原理

第一章 高温陶瓷粉体的物理性能及其制备

所谓粉体,就是大量固体粒子的集合体。它表示物质的一种存在状态。它既不同于气体、液体、也不完全同于固体,正如不少国内外学者所认为的,粉体是气、液、固三相之外的所谓第四相。

粉体由一个一个固体颗粒组成,所以它仍然具有很多固体的属性,例如物质结构,密度等。它与固体之间最直观、最简单的区别在于:当我们用手轻轻触及它时,会表现出固体所不具备的流动性和变形。

组成粉体的固体颗粒其粒径大小对粉体系统的各种性质有很大影响。其中最敏感的有粉体的比表面积,可压缩性和流动性。同时固体颗粒粒径的大小也决定了粉体的应用范畴。如土木、水利等行业所用的粉体,其颗粒粒径一般在1cm以上;而冶金、火药、食品等部门则用粒径为 $40\mu\text{m}\sim 1\text{cm}$ 的粉体;而最近开发出来的纳米相材料,其组成颗粒的粒径却小到几纳米~几十纳米。我们所要研究的高温陶瓷粉体,一般是指其组成颗粒的粒径在 $0.05\sim 40\mu\text{m}$ 的物系。

众所周知,决定陶瓷材料性能的主要因素有材料组分和显微结构。长期以来,人们往往把注意力主要集中在材料组分

上,而忽视了材料的显微结构及其影响因素。显微结构,尤其是陶瓷材料在烧结过程中形成的显微结构,在很大程度上由原料粉体的特性,诸如颗粒度,颗粒形状,粒度分布,比表面积,团聚状态以及相组分等决定。

高温陶瓷的制备,实际上是将高温陶瓷的粉体原料经过成型、热处理,最终成为制品的过程。因此,学习和掌握好高温陶瓷粉体的特性,并在此基础上有目的地进行粉体制备和粉体性能调控、处理,是获得优良高温陶瓷制品的重要前提。

第一节 高温陶瓷粉体的基本物理性能

一、粉体的粒度与粒度分布

1. 粉体颗粒

所谓粉体颗粒,是指在物质的本质结构不发生改变的情况下,分散或细化而得到的固态基本颗粒。这种基本颗粒,一般是指没有堆积、絮联等结构的最小单元,即一次颗粒。尽管如此,但一次颗粒由完整的单晶物质构成的情况还比较少见,很多外形比较规则的颗粒,都常常是以完整单晶体的微晶镶嵌结构出现;即使是完全由一颗单晶构成,也在不同程度上存在一些诸如表面层错等缺陷。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微颗粒,虽是一颗单晶,但通过高分辨率透射电镜,可清楚见到沿颗粒周边存在的各层错缺陷。在实际应用的物体原料中,往往都是在一定程度上团聚了的颗粒,即所谓二次颗粒。尤其是高温陶瓷的粉体原料,由于它一般都比较细微,表面活性也比较大,而更易发生一次颗粒间的团聚。不管何种粉体,颗粒之间的自发团聚是客观存在。究其团聚的原因,不外乎以下五种:a. 分子间的范得

华引力;b. 颗粒间的静电引力;c. 吸附水分的毛细管力;d. 颗粒间的磁引力;e. 颗粒表面不平滑引起的机械纠缠力。所以对一次颗粒和二次颗粒必须加以区别和认识。通常认为:一次颗粒直接与物质的本质结构相联系;而二次颗粒则往往是作为研究和应用工作中的一种对颗粒的物态描述指标。

2. 粉体颗粒的粒度

粉体颗粒是构成粉体的基本单位。由于粉体是具有粒度分布的大量团体颗粒的分散相,因而,不可能用单一的大小来描述。凡构成某种粉体的颗粒群,其颗粒的平均大小被定义为该粉体的粒度。

事实上,实际的粉体颗粒,其颗粒形状,不均匀程度都是千差万别的。绝大多数颗粒并不是球形,而是条状,多边形状、片状或各种形状兼而有之的不规则体。这导致表示颗粒群大小的复杂性,形成了多种多样的表示方法。

球状颗粒的大小可用直径描述,正方体颗粒可用边长来表示。但其它不规则形状的颗粒呢?所以必须寻求能表示包括上述二类形状颗粒在内的,任何形状粒度大小的方法。

根据不同要求,表示颗粒群粒度的方法主要有以下几种:

(1)等体积球相当径

这是说某颗粒所具有的体积用同样体积的球来与之相当,这种球的直径,就代表该颗粒的大小即等体积相当径。由于这种方法局限于颗粒体积可求的条件,因此,适用范围不太广。但由于它直接与颗粒的质量对应,所以又很有用处。

(2)等面积球相当径

等面积球相当径是与实际颗粒有相同表面积的球的直径来表示粒度的一种方法。显然,当颗粒形状简单或者比较规则时,表面积容易求得。然而,实际颗粒的形状都较复杂,不易直

接求得。应用中，一般都是通过流体透过法或吸附法等间接方法得到，这种方法比较实用。

(3)等沉降速度相当径

等沉降速度相当径也称为斯托克斯径。斯托克斯假设：当速度达到极限值时，在无限大范围内的粘性流体中沉降的球体颗粒的阻力，完全由流体的粘滞力所致。这时，可用下式表示沉降速度与球径的关系

$$V_{stk} = \frac{(\rho_s - \rho_f)g}{18\eta} \cdot D^2 \quad (1-1-1)$$

式中 V_{stk} ——斯托克斯沉降速度；

D ——斯托克斯径；

ρ_s, ρ_f ——分别是颗粒及流体的密度。

这里必须指出的是，斯托克斯公式的应用多受颗粒-介质系统的阻力系数 C_D 及雷诺数 R_e 的限制。图 1-1 表示了式(1-1-1)的适用范围，即适用于 $R_e \leq 0.2$ 的系统。

利用上式，只要测得颗粒在介质中的最终沉积速度 V_{stk} （而实际中往往取平均速度来计算），就可以求得 D 。该 D 实际上是斯托克斯的所谓相当球径。这种方法应用得比较广泛。

显微镜方法是唯一对颗粒既可观察，又可测量的手段。因此，被科学工作者视为颗粒分析最完美的方法。用显微镜测定颗粒的形状、组成、大小等的灵敏性比其它方法要好得多。这方面的仪器很多，从一般的光学显微镜到扫描电镜、透射电镜、以及大型图象分析仪都为颗粒分析提供了良好的测试条件。利用显微镜方法来测定颗粒度时，也有各种表示方法。因为颗粒在显微镜下的影象一般是二维空间。所以，下面几种方法是合理的。

(1)马丁径

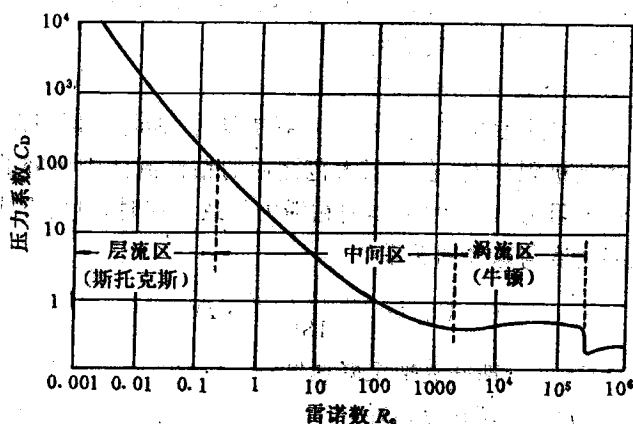


图 1-1 球体颗粒在液体中沉降时雷诺数 R_e 和阻力系数 C_D 的实验关系曲线

也称定向径,是最简单的粒径表示法。它是指颗粒影象的对开线长度。该对开线可以在任何方向上画出,只要对所有颗粒来说,保持同一方向。

(2) 费莱特径

费莱特径是指颗粒影象的二对边切线(相互平行)之间的距离。必须注意,只要选定一个方向之后,任意颗粒影象的切线都必须与该方向平行。

以上两种表示法都是以各颗粒按随机分布为条件的。

(3) 投影面积径

投影面积是指与颗粒影象有相同面积的圆的直径。

上述三种表示法都具有广泛用途,不仅粉体,陶瓷烧结体的晶粒大小测定也常常都用这些方法。其它一些表示法不一赘述。

在此必须指出:这里所说的颗粒径,并不仅对一次颗粒而

言,作为粉体性态参数,团聚颗粒往往更接近实际。粒径小到一定程度后,几乎所有粉体都具有不同程度的团聚。因此,在提到颗粒度的时候,要注意测定方法。比如斯托克斯径测定时,团聚颗粒常常是作为一个运动单位表现其沉降行为的。唯有显微镜法,可以有目的地将一次颗粒与团聚颗粒径分开。

3. 粉体颗粒的粒度分布

对于某一粉体系统来说,如果组成颗粒的粒度都一样或近似一样,就称其为单分散体系;实际粉体所含颗粒的粒度大都有一个分布范围,常称为多分散体系。

粒度分布是表征多分散体系中颗粒大小不均一程度的。粒度分布范围越窄,分布的分散程度越小,其集中度越高。

严格讲,粉体的粒度分布都是不连续的。但在实际测量中,可以将接近于连续的粒度范围视为许多个离散的粒级。得出各粒级的质量百分数或个数百分数之后,就可以描制出粒度的各种分布。

(1) 频度分布

在实际测量中经常碰到的频度分布直方图有两种,即图 1-2 和图 1-3 所示。图中横坐标表示各粒级的起始粒度;纵坐标表示该粒级的颗粒所占百分数 $\Delta\phi/\Delta D$ 。图 1-2 中所取的粒度间隔 ΔD 相等,而图 1-3 中 ΔD 不相等。实际应用中,用哪种取法,因具体粉体物系而异。显然,各 $\Delta\phi/\Delta D$ 等于直方图中所对应矩形面积占有所有矩形总面积的百分数。

在图 1-2 中,可以见到一条沿矩形图所作的一光滑曲线,这只有当测量的粒度间隔 ΔD 取得无限小时,它才有意义。我们把这条曲线称为频度曲线。其意义是:任意粒度间隔内颗粒的百分数等于曲线下方该间隔内的面积占曲线下方总面积的百分数。图 1-4 是典型的频度分布曲线。在该曲线上表示有三

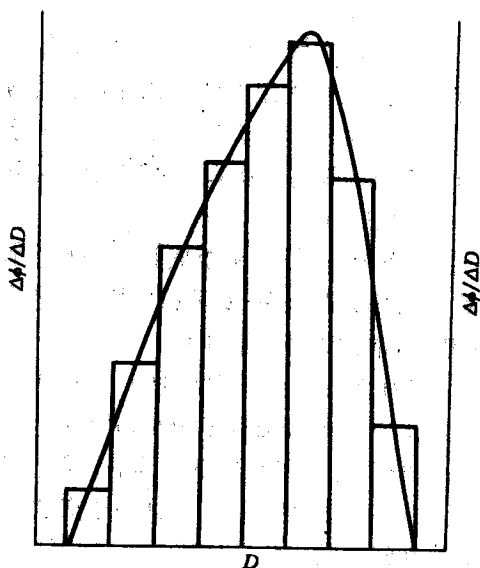


图 1-2 粒度间隔相等的矩形图
和频度分布曲线

个特征粒度。它们分别为：对应于最高点的最大数径或最可几径 D_m ；对应于累积百分数为 50% 的中位径 $D_{1/2}$ ；以及平均径 $\bar{D}$ 。这三个特征粒度是非常有用的。

如果已知频度分布曲线，那么就可以进行计算 $\bar{D}$ ：

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n f_{di} D_i \quad (1-1-2)$$

式中 n ——粒度间隔的数目；

D_i ——每一间隔内的平均径；

f_{di} ——颗粒在该粒度间隔的个数或质量分数。

标准偏差 σ 表示粒径的均方差。