

本书

民政府资助出版

陶瓷材料的焊接

于启湛 编著

汇集国内外研究成果
提供全品种解决方案



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

本书由大连市人民政府资助出版

陶瓷材料的焊接

于启湛 编著



机械工业出版社

本书对各类陶瓷材料的性能、焊接性、焊接材料的选用、焊接工艺、焊接质量保障等方面进行了比较详细的阐述,包括 Al_2O_3 陶瓷的焊接、 SiO_2 陶瓷的焊接、 ZrO_2 陶瓷的焊接、碳化物陶瓷的焊接、氮化物陶瓷和其他陶瓷材料的焊接。

本书可供从事陶瓷材料焊接的研究人员、生产和维修技术人员以及高等院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

陶瓷材料的焊接/于启湛编著. —北京:机械工业出版社, 2018. 7
ISBN 978-7-111-60553-9

I. ①陶… II. ①于… III. ①陶瓷—金属材料—焊接工艺
IV. ①TG457. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 168319 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 吕德齐 责任编辑: 吕德齐

责任校对: 刘 岚 封面设计: 马精明

责任印制: 张 博

三河市宏达印刷有限公司印刷

2018 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·20.75 印张·505 千字

0001—1500 册

标准书号: ISBN 978-7-111-60553-9

定价: 98.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

前 言

随着科学技术的发展,具有特别性能的新型工程材料不断涌现,陶瓷材料就是其中的重要一员。

陶瓷是一种既古老又新颖的材料,由于新型的陶瓷材料具有熔点高、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等特殊性能,而且还具有抗辐射、耐高频、耐高压、绝缘等优良的电气性能,因此在化学工业、电子工业、核工业、航空航天工业和现代通信事业中得到了广泛的应用。

在这些领域中,不可避免地会发生陶瓷与陶瓷、陶瓷与金属之间的焊接。因此研究它们的焊接性,提高其焊接接头的性能,具有重要的意义,这也是提高陶瓷使用效能的关键。

陶瓷材料是一种焊接性很差的材料,它涉及现代物理、化学、力学、材料学、真空技术、表面工程技术、焊接冶金和检测设备等技术,需要采用特殊的焊接工艺和焊接材料才能得到比较满意的接头。

陶瓷材料是一种很有应用潜力的新型高温结构材料,它比高强度镍基合金有更高的高温强度、更加优异的抗氧化和耐腐蚀能力、较低的密度和较高的熔点,可以在更高的温度和恶劣的环境下工作,在航空航天等高技术领域有着广阔的应用前景。

由于陶瓷材料具有其他材料无法取代的性能,因此它作为很有应用前景的新型材料而受到人们的关注。近年来,人们对陶瓷材料进行了大量的研究,我国的科学技术工作者,在这一领域也取得了不少重要的研究成果,并且已经在一些重要结构上得到了应用。为了适时总结这些成果,使其得到进一步的推广应用,我们编写了此书。

由于陶瓷材料是以金属与非金属的化合物为基体的材料,因此陶瓷材料自身或者陶瓷材料与其他材料(比如金属或者金属间化合物)之间的焊接往往有多种化学元素参与其中。也就是说,陶瓷材料的焊接往往有多种化学元素的相互作用、相互扩散、相互反应,形成了十分复杂的系统。这个系统在外界条件的作用下,能够形成非常复杂的组织。外界条件发生些许改变,系统的组织就会发生剧烈的变化,其性能也就会发生巨大的变化。换句话说,焊接条件的些许改变,就会使得接头组织和性能发生很大变化,也就是说,焊接条件对陶瓷材料接头的组织和性能有着巨大的影响,所以本书在讨论陶瓷材料焊接时,将重点分析焊接接头界面反应产生的接头组织。

陶瓷材料主要用于制造工作条件比较恶劣的构件,也是开发应用时间较短,但是发展很快的新型材料。因此本书将国内外关于这类材料焊接应用的研究成果汇集成册,以供从事陶瓷材料焊接应用的研究人员、生产和维修技术人员以及高等院校师生参考。

本书中对各类陶瓷材料的性能、焊接性、焊接材料的选用、焊接工艺、焊接质量保障进行了比较详细的讨论。

由于本人水平有限,加之科学技术发展迅速,有关新技术、新材料不断涌现,因此书中难免有不足和谬误之处,敬请广大读者指正、谅解。若本书对您有所裨益,本人不胜荣幸。对本书引用资料的国内外作者表示敬意和感谢!

本书由大连市人民政府资助出版。

目 录

前言

第1章 陶瓷材料概述 1

- 1.1 陶瓷材料的种类、性能及用途 1
 - 1.1.1 陶瓷材料的种类 1
 - 1.1.2 陶瓷材料的性能 2
 - 1.1.3 陶瓷材料的应用 10
- 1.2 陶瓷材料性能的改善 17
 - 1.2.1 陶瓷材料的强化 17
 - 1.2.2 复合增韧陶瓷材料的组织 18
- 1.3 陶瓷基增强复合材料的分类、性能及应用 21
 - 1.3.1 陶瓷基增强复合材料的分类 21
 - 1.3.2 陶瓷基增强复合材料的性能及应用 22

第2章 陶瓷材料的焊接性 25

- 2.1 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的焊接性 25
 - 2.1.1 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的润湿性 25
 - 2.1.2 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间焊接的问题 27
- 2.2 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间焊接性的改善 28
 - 2.2.1 改善润湿性 28
 - 2.2.2 降低接头应力 55
- 2.3 陶瓷材料适用的焊接方法 56
 - 2.3.1 胶接 58
 - 2.3.2 高能束焊接 58
 - 2.3.3 摩擦焊 58
 - 2.3.4 超声波焊 58
 - 2.3.5 微波焊接 58
 - 2.3.6 表面活化焊接 59
 - 2.3.7 自蔓延高温合成焊接 59
 - 2.3.8 场助扩散焊 59
 - 2.3.9 过渡液相焊接 59
 - 2.3.10 局部过渡液相焊接 59

- 2.3.11 混合氧化物焊接 60
- 2.3.12 钎焊 63
- 2.3.13 扩散焊 64
- 2.3.14 无压固相反应焊接 65
- 2.4 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的钎焊 65
 - 2.4.1 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间钎焊存在的问题和解决的措施 65
 - 2.4.2 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间钎焊的钎料 67
 - 2.4.3 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的钎焊工艺 68
 - 2.4.4 表面状态及钎焊工艺对钎焊接头强度的影响 70
- 2.5 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的扩散焊 70
 - 2.5.1 金属与陶瓷材料扩散焊中的中间层 70
 - 2.5.2 金属与陶瓷真空扩散焊接头的界面反应 74
 - 2.5.3 影响固相扩散焊质量的因素 75
 - 2.5.4 固相扩散焊的焊接参数及接头性能 79
- 2.6 陶瓷与陶瓷及金属与陶瓷之间的过渡液相焊接 84
 - 2.6.1 局部过渡液相焊接的机理 84
 - 2.6.2 局部过渡液相焊接的过程 84
 - 2.6.3 中间层材料的选择 86
 - 2.6.4 中间层材料的设计 86
 - 2.6.5 多层复合中间层的应用 87
 - 2.6.6 以 Al 作为中间层用过渡液相扩散法焊接 SiC 陶瓷 89
- 2.7 金属与陶瓷材料的摩擦焊 89
- 2.8 陶瓷材料的静电加压焊接 91
- 2.9 陶瓷的反应成形法和反应烧结法焊接 92

2.9.1 陶瓷的反应成形法焊接	92	3.7.1 Al_2O_3 陶瓷与 Ta 的焊接	143
2.9.2 陶瓷的反应烧结法焊接	92	3.7.2 Al_2O_3 陶瓷与 Nb 的焊接	143
2.10 用超塑性陶瓷作为中间层来 焊接陶瓷	93	第4章 SiO_2 陶瓷的焊接	150
2.10.1 超塑性陶瓷作为中间层来焊接 陶瓷的特性	93	4.1 概述	150
2.10.2 焊接机理	94	4.1.1 玻璃的成分和性能	150
2.10.3 用超塑性陶瓷作为中间层的 Al_2O_3 的 HIP 材陶瓷的焊接	94	4.1.2 玻璃的形成条件	153
2.10.4 残余应力	96	4.1.3 特殊用途玻璃	153
2.10.5 其他采用陶瓷材料作为中间层来 焊接陶瓷的技术	96	4.2 玻璃的焊接性	156
2.11 在半熔化的材料中加压溶浸进行 金属与陶瓷的连接	96	4.2.1 玻璃与金属焊接时的问题	156
2.11.1 采用加压溶浸制备复合材料	96	4.2.2 玻璃与金属焊接性的改善	157
2.11.2 半熔化金属加工	97	4.2.3 降低残余应力的方法	157
第3章 Al_2O_3 陶瓷的焊接	100	4.3 玻璃的焊接方法	159
3.1 Al_2O_3 陶瓷之间的焊接	100	4.3.1 玻璃的焊接接头形式	159
3.1.1 Al_2O_3 陶瓷之间的直接焊接	100	4.3.2 玻璃与金属焊接组合及其 接头性能	159
3.1.2 Al_2O_3 陶瓷之间加中间层的 焊接	105	4.4 日用陶瓷与不锈钢的钎焊	162
3.2 Al_2O_3 陶瓷与 Fe 及其合金的焊接	109	4.4.1 采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊日用 陶瓷与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢	162
3.2.1 Al_2O_3 陶瓷与 Fe 的扩散焊	109	4.4.2 采用 Sn-3.5Ag 钎料钎焊镍日 用陶瓷与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢	163
3.2.2 Al_2O_3 陶瓷与低碳钢的钎焊	109	4.5 微晶玻璃的焊接	165
3.2.3 Al_2O_3 陶瓷与 Q235 钢的钎焊	112	4.5.1 微晶玻璃的钎焊	165
3.2.4 Al_2O_3 陶瓷与可伐合金的焊接	114	4.5.2 真空扩散焊	169
3.2.5 Al_2O_3 陶瓷与不锈钢的焊接	119	4.6 石英玻璃的焊接	169
3.2.6 复相 Al_2O_3 基陶瓷和 45 钢的 火焰钎焊	124	4.6.1 石英玻璃之间的钎焊	169
3.3 Al_2O_3 陶瓷与铝及其合金的焊接	125	4.6.2 石英玻璃与金属的焊接	170
3.3.1 Al_2O_3 陶瓷与 Al 的焊接	125	4.7 SiO_2 玻璃陶瓷的焊接	172
3.3.2 Al_2O_3 陶瓷与 Al 合金的焊接	129	4.7.1 SiO_2 玻璃陶瓷与钛合金的钎焊 ..	172
3.4 Al_2O_3 陶瓷与金属 Cu 的焊接	131	4.7.2 SiO_2 玻璃与铝和铜的扩散焊	176
3.4.1 Al_2O_3 陶瓷与金属 Cu 的 扩散焊	131	4.7.3 玻璃与 Co 合金的阳极焊接	177
3.4.2 Al_2O_3 陶瓷与金属 Cu 的钎焊	134	4.8 硅铝玻璃的真空扩散焊	178
3.5 Al_2O_3 陶瓷与 Ni 及其合金的焊接	137	4.8.1 硅铝玻璃与铌的真空扩散焊	178
3.5.1 Al_2O_3 陶瓷与 Ni 的焊接	137	4.8.2 硅铝玻璃与钛的真空扩散焊	179
3.5.2 Al_2O_3 陶瓷与 Ni 合金的焊接	139	4.9 硅硼玻璃与可伐合金的真空扩散焊	179
3.6 Al_2O_3 陶瓷与 Ti 及其合金的焊接	140	4.9.1 硅硼玻璃与可伐合金的激光 熔化焊	179
3.6.1 Al_2O_3 陶瓷与 Ti 的钎焊	140	4.9.2 硅硼玻璃与可伐合金的 真空扩散焊	181
3.6.2 Al_2O_3 陶瓷与 Ti 的扩散焊	142	4.10 采用 Ag-Cu-In-Ti 钎料真空钎焊 SiO_2 纤维- SiO_2 复合陶瓷与铌	182
3.7 Al_2O_3 陶瓷与高熔点金属之间的焊接 ..	143	4.10.1 材料	182
		4.10.2 钎焊工艺	182
		4.10.3 接头性能	183

4.10.4 接头组织	183	6.3.1 材料	221
4.11 采用复合钎料钎焊 SiO ₂ 陶瓷和 BN ...	184	6.3.2 接头组织	221
4.11.1 材料	184	6.3.3 接头力学性能	222
4.11.2 接头组织	184	6.4 SiC 陶瓷与钛合金的钎焊	222
4.11.3 接头力学性能	184	6.4.1 SiC 陶瓷与 TC4 钛合金的反应 钎焊	222
第 5 章 ZrO₂ 陶瓷的焊接	185	6.4.2 SiC 陶瓷与钛合金的 (Ag-Cu-Ti)-W 复合钎焊	223
5.1 ZrO ₂ 陶瓷的显微组织	185	6.5 SiC 陶瓷与 TiAl 合金的焊接	224
5.2 ZrO ₂ 陶瓷的扩散焊	187	6.5.1 SiC 陶瓷与 TiAl 合金的 真空钎焊	224
5.3 ZrO ₂ 陶瓷与钢铁的钎焊	187	6.5.2 SiC 陶瓷与 TiAl 合金的扩散焊 ...	225
5.3.1 ZrO ₂ 陶瓷与灰铸铁的钎焊	187	6.6 SiC 陶瓷与 Fe 基合金的焊接	226
5.3.2 ZrO ₂ 陶瓷与 40Cr 钢的钎焊	190	6.6.1 SiC 陶瓷与 Fe 的界面反应	226
5.4 ZrO ₂ 陶瓷材料与铝合金的钎焊	191	6.6.2 SiC 陶瓷与 Fe 的界面反应的 改善	227
5.4.1 ZrO ₂ 陶瓷材料与铝合金的 钎焊性	191	6.7 SiC 陶瓷与 Cu 的摩擦焊	227
5.4.2 铝与 ZrO ₂ 陶瓷材料钎焊性的 改善	193	6.8 SiC 陶瓷与 Ni 及其合金的焊接	229
5.5 ZrO ₂ 陶瓷材料与镍基合金的焊接	194	6.8.1 SiC 陶瓷与 Ni 及其合金的直接 扩散焊	229
5.5.1 ZrO ₂ 陶瓷材料与镍基合金的 扩散焊	194	6.8.2 SiC 陶瓷与镍合金加中间层的 扩散焊	230
5.5.2 镍合金与 ZrO ₂ 陶瓷材料的 钎焊	195	6.9 SiC 陶瓷与高熔点材料 (Ta、Mo、Nb) 的焊接	231
5.6 ZrO ₂ 陶瓷与 Ti 的焊接	197	6.9.1 SiC 陶瓷与 Ta 的焊接	231
5.6.1 ZrO ₂ 陶瓷与 Ti 的焊接性分析	197	6.9.2 SiC 陶瓷与 Mo 的焊接	231
5.6.2 ZrO ₂ 陶瓷与 Ti 的真空钎焊	198	6.9.3 SiC 陶瓷与 Nb 的焊接	233
5.6.3 ZrO ₂ 陶瓷与钛合金的非晶钎焊 ...	200	6.10 SiC 陶瓷与贵金属 Pt 的焊接	234
5.7 ZrO ₂ 陶瓷与 Al ₂ O ₃ 陶瓷的焊接	202	6.11 SiC 陶瓷与 SiC 颗粒-2024 复合材料的 软钎焊	235
5.7.1 以 Pt 为中间层的 ZrO ₂ 陶瓷与 Al ₂ O ₃ 陶瓷的扩散焊	202	6.11.1 材料	235
5.7.2 以 Au 为中间层的 ZrO ₂ 陶瓷与 其他材料的焊接	203	6.11.2 镀 Cu	235
5.7.3 ZrO ₂ 陶瓷与 Al ₂ O ₃ 陶瓷在 空气中的钎焊	203	6.11.3 钎焊参数	235
5.7.4 采用 Ag-CuO 钎焊 ZrO ₂ 陶瓷与 Al ₂ O ₃ 陶瓷	207	6.11.4 接头组织	236
第 6 章 碳化物陶瓷的焊接	208	6.11.5 接头性能	236
6.1 SiC 陶瓷的性能及应用	208	6.12 TiC 陶瓷与铁合金的焊接	236
6.1.1 SiC 陶瓷的性能	208	6.12.1 TiC 金属陶瓷与中碳钢的钎焊 ...	236
6.1.2 SiC 陶瓷的应用	209	6.12.2 TiC 金属陶瓷与铸铁的钎焊	237
6.2 SiC 陶瓷的焊接	210	6.12.3 TiC 金属陶瓷与不锈钢的钎焊 ...	238
6.2.1 SiC 陶瓷的焊接方法	210	6.12.4 Ti(C,N) 金属陶瓷与 45 钢的 钎焊	239
6.2.2 SiC 陶瓷的钎焊	211	6.13 TiNiNb 钎焊 C 纤维-SiC 与 TC4 的钎焊	240
6.2.3 SiC 陶瓷的过渡液相扩散焊	220		
6.3 采用复合钎料钎焊 SiC 陶瓷	221		

6.13.1 材料	240	7.9.1 Si_3N_4 与镍及镍基合金的钎焊	288
6.13.2 钎焊参数	240	7.9.2 Si_3N_4 陶瓷/Inconel600 合金的 扩散焊	293
6.13.3 接头组织	240	7.10 Si_3N_4 陶瓷与高温金属 (W、Mo、 Nb、Ta) 的焊接	295
第7章 氮化物陶瓷的焊接	242	7.10.1 Si_3N_4 陶瓷与 W 的焊接	295
7.1 AlN 陶瓷焊接的研究概况	242	7.10.2 Si_3N_4 陶瓷与 Mo 的焊接	296
7.2 Ag-27Cu-2Ti 钎料钎焊 AlN 陶瓷与 金属	244	7.10.3 Si_3N_4 陶瓷与 Nb、Ta 的焊接	298
7.3 Si_3N_4 陶瓷的晶体形态及其特性	246	7.11 Si_3N_4 陶瓷和 TiAl 合金的焊接	299
7.4 Si_3N_4 陶瓷之间的钎焊	247	7.11.1 材料	299
7.4.1 利用 Cu-Ni-Ti 钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷	247	7.11.2 钎焊工艺	299
7.4.2 用 Al/Ni/Al 复合中间层来钎焊 Si_3N_4 陶瓷	248	7.11.3 接头组织	299
7.4.3 Si_3N_4 与 Si_3N_4 之间的真空 钎焊	252	7.11.4 接头性能	300
7.4.4 用 Al-Ti 和 Al-Zr 合金作为钎料在 大气中钎焊 Si_3N_4 陶瓷	253	7.12 Si_3N_4 复相陶瓷的半固相连接	300
7.4.5 采用急冷非晶体钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷	257	7.12.1 材料	301
7.4.6 Si_3N_4 陶瓷高温接头的钎焊	262	7.12.2 钎焊工艺	301
7.5 Si_3N_4 陶瓷的部分瞬间液相扩散焊	267	7.12.3 接头组织	301
7.6 Si_3N_4 陶瓷与金属的钎焊	271	7.12.4 接头性能	301
7.6.1 Si_3N_4 陶瓷与金属的钎焊 接头形式	271	第8章 其他陶瓷材料的焊接	303
7.6.2 钎料	272	8.1 超导用氧化物陶瓷材料 Y-Ba-Cu-O 的 焊接	303
7.6.3 接头强度	273	8.1.1 加中间层的扩散焊	303
7.6.4 应力缓解层 (中间层)	274	8.1.2 不加中间层的直接扩散焊	306
7.7 Si_3N_4 陶瓷与铝的焊接	274	8.1.3 微波加热扩散焊	308
7.8 Si_3N_4 陶瓷与钢的焊接	274	8.1.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 陶瓷与 Ag 的钎焊	309
7.8.1 Si_3N_4 陶瓷与低碳钢的钎焊	274	8.2 超导用氧化物陶瓷材料 Bi-Pb-Sr- Ca-Cu-O 的焊接	310
7.8.2 用无银的铜基钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷及 45 钢	276	8.2.1 熔化焊	310
7.8.3 Si_3N_4 陶瓷与 Q235 钢的焊接	278	8.2.2 扩散焊	311
7.8.4 Si_3N_4 与 40Cr 钢的真空钎焊	282	8.2.3 微波加热扩散焊接	312
7.8.5 Si_3N_4 与 15CrMo 的真空钎焊	286	8.3 复合陶瓷的焊接	313
7.8.6 Si_3N_4 与 42CrMo 的真空钎焊	287	8.3.1 ZB_2/SiC 复合陶瓷的焊接	313
7.8.7 Si_3N_4 与因瓦合金的焊接	288	8.3.2 C/SiC 复合陶瓷与 Nb 的钎焊	314
7.8.8 Si_3N_4 与其他铁基合金的焊接	288	8.3.3 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}$ 复合陶瓷与 GH99 高温合金的焊接	315
7.9 Si_3N_4 与镍基合金的焊接	288	8.3.4 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合陶瓷的焊接	315
		8.3.5 蓝宝石陶瓷的焊接	315
		参考文献	317

陶瓷材料概述

1.1 陶瓷材料的种类、性能及用途

1.1.1 陶瓷材料的种类

1. 按组成物分类

(1) 氧化物陶瓷 这种陶瓷材料最多, 它包括简单的氧化物, 如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 BeO 、 CaO 、 V_2O_3 等, 以及各种氧化物的混合物, 如 Al_2O_3 中加入 SiO_2 、 MgO 及 CaO ; ZrO_2 中加入 Y_2O_3 或加入 MgO 、 CaO ; SiO_2 中加入 Na_2O 、 Al_2O_3 、 MgO 等。还有具有超导性能的复杂的氧化物陶瓷, 如 Y-Ba-Cu-O ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)、 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) 等。

(2) 非氧化物陶瓷 包括如下种类:

1) 碳化物陶瓷, 如 WC 、 HfC 、 ZrC 、 W_2C 、 ThC 、 BC 、 ZrC 、 MoC 、 SiC 、 TiC 、 VC 、 TaC 、 NbC 等。

2) 氮化物陶瓷, 如 ZrN 、 HfN 、 TaN 、 UN 、 BeN 、 VN 、 Cr_2N 、 Mo_2N 、 SiN 、 TiN 、 Si_3N_4 、 BN 、 AlN 、 NbN 等。

3) 硼化物陶瓷, 如 ZrB_2 、 HfB_2 、 TaB_2 、 WB_2 、 WB 、 NbB_2 、 ThB_2 、 MoB_2 、 MoB 、 CrB_2 、 TiB_2 、 W_2B_5 等。

4) 硅化物陶瓷, 如 Mg_2Si 、 WSi_2 、 W_5Si_3 、 MoSi_2 、 NbSi_2 、 Zr_6Si_3 、 CoSi 、 ZrSi 、 Ti_5Si_3 、 TiSi 、 HfSi 等。

5) 氟化物陶瓷, 如 CaF_2 、 BaF_2 、 MgF_2 等。

6) 硫化物陶瓷, 如 ZnS 、 TiS_2 、 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (M 为 Pb 、 Cu 、 Cd) 等。

生产中广泛应用的主要是氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷等, 本书也只是讨论这些陶瓷的焊接问题。

2. 按结晶组织分类

按结晶组织分类, 有单晶相陶瓷、多晶相陶瓷和非晶相陶瓷。生产中单晶相陶瓷较少, 多晶相陶瓷较为普遍。单晶相陶瓷有蓝宝石、钇铝石榴石和水晶石等, 多晶相陶瓷有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 、 Si_3N_4 、 BN 、 SiC 、结晶化玻璃等, 其晶体结构有面心立方结构 (FCC)、密排六方结构 (HCP) 和体心立方结构 (BCC)。

非晶相陶瓷主要是各种成分的玻璃。

3. 按形态分类

按形态分类, 陶瓷主要有粉状陶瓷、纤维状陶瓷和块状陶瓷以及薄膜陶瓷等。

粉状（颗粒状）陶瓷可以加入金属形成金属基颗粒增强复合材料，以达到增大强度、塑性和韧性的目的，如 Al_2O_3 质量分数为 30% 的 6061Al 的铝基复合材料等。

将陶瓷材料制成纤维状或者丝状，并加入金属形成金属基纤维增强复合材料，同样可以达到增大强度、塑性和韧性的目的，如 SiC 质量分数为 20% 的 6061Al 的铝基晶须复合材料等。

此外，陶瓷还可以按用途进行分类。

1.1.2 陶瓷材料的性能

由陶瓷材料的种类可知，陶瓷材料是各种金属与氧、氮及碳等经人工合成的无机化合物材料。

1. 物理性能

陶瓷材料在耐热性、耐磨损性、耐蚀性、绝热性、电气绝缘性、强度、硬度等诸方面有着比金属更加优越的性能，有的还具有超导以及其他特殊性能，在电子工业、化工、汽车、冶金、航天、航空、能源、机械、光学及其他产业得到了广泛的应用。但是，由于陶瓷是脆性材料，韧性极低，容许缺陷的尺寸极小，强度波动大，易发生脆性破坏，加工困难，因此很难单独用来制造结构件。此外，陶瓷材料价格也高，加工性很差，这就决定了它必须与金属材料复合才能得到实际应用。目前所用的陶瓷主要是氧化铝、氮化硅、氮化铝、碳化硅及部分稳定的氧化锆（PSZ）。

陶瓷是非常坚固的离子/共价键结合，比金属键强得多。这种结合使陶瓷具有高硬度、低导热性、低导电性、化学不活泼性的特点。一般认为陶瓷是热/电绝缘体，而陶瓷氧化物（如以 Y-Ba-Cu-O 为基的陶瓷）则具有高温超导性。金刚石、BeO 和 SiC 的导热性比 Al 和 Cu 还好。

表 1-1~表 1-3 给出了一些陶瓷的熔点、表面张力和一些体系的固-液界面能的数据。表 1-4、表 1-5 分别给出了几种简单氧化物陶瓷和多元氧化物陶瓷的物理性能。表 1-6 所列为几种非氧化物陶瓷的物理性能，表 1-7 列出了一些非氧化物高温陶瓷的物理性能。

表 1-1 一些陶瓷的熔点

陶瓷材料	熔点/℃	陶瓷材料	熔点/℃	陶瓷材料	熔点/℃	陶瓷材料	熔点/℃
Al_2O_3	2054	ZnO	1975	Y_2O_3	24.3	TaC	3985
BaO	2013	V_2O_5	2067	UO_2	2825	ZrC	3420
MgO	2852	TiO_2	1857	Fe_3O_4	1597	MgSiO_3	1577
ZrO_2	2677	SiC	2837	Fe_2O_3	1462（分解）	TiC	3070
Bi_2O_3	825	Li_2O	1570	TiB_2	2897	WC	2775
BeO	2780	In_2O_3	2325	ZrN	2980	Mg_2SiO_4	1898
CaO	2927	CaSiO_3	1544				

2. 陶瓷材料的热物理和力学性能

（1）陶瓷的线胀系数 陶瓷的线胀系数比较低，而有些金属的线胀系数较高，在陶瓷材料与金属的焊接中容易产生较大残余应力，从而降低接头强度。表 1-8 给出了一些陶瓷材料的平均线胀系数。影响陶瓷材料线胀系数的因素如下：

表 1-2 一些陶瓷的表面张力

材料	温度/℃	表面张力 /(N/m)	材料	温度/℃	表面张力 /(N/m)	材料	温度/℃	表面张力 /(N/m)
云母	25	0.38	Al ₂ O ₃ (S)	1850	0.905	Na ₂ SiO ₃ (L)	1000	0.25
B ₂ O ₃	900	0.08	BaF ₂	-195	0.28	KCl	25	0.11
MgO	20	1.00	NaCl	-196	0.32	CaF ₂	-195	0.45
Al ₂ O ₃	1850	0.905	NaCl	25	0.227			
Al ₂ O ₃ (L)	2080	0.70	TiO ₂	1100	1.190			

表 1-3 一些体系的固-液界面能

体系	Al ₂ O ₃ -Pb	Al ₂ O ₃ -Ag	Al ₂ O ₃ -Fe	SiO 玻璃- 硅酸钠	SiO 玻璃-Cu	TiC-Cu	MgO-Ag	MgO-Fe
温度/℃	1000	1000	1570	1000	1120	1200	1300	725
界面能 /(J/mm ²)	1.44	1.77	2.30	<0.025	1.37	1.225	0.85	1.60

表 1-4 几种简单氧化物陶瓷的物理性能

性 能		氧化铝			氧化铍 (BeO)	氧化锆 (ZrO ₂)	氧化镁 (MgO)
		w(Al ₂ O ₃)=75%	w(Al ₂ O ₃)=95%	w(Al ₂ O ₃)=99%			
熔点(分解点)/℃		—	—	2025	2570	2550	2800
密度/(g/cm ³)		3.2~3.4	3.5	3.9	2.8	3.5	3.56
弹性模量/GPa		304	304	382	294	205	345
抗压强度/MPa		1200	2000	2500	1472	2060	850
抗弯强度/MPa		250~300	280~350	370~450	172	650	140
线胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	25~300℃	6.6	6.7	6.8	6.8	≥10	≥10
	25~700℃	7.6	7.7	8.0	8.4	—	—
热导率 /[W/(cm·K)]	25℃	—	0.218	0.314	1.592	0.0195	0.419
	300℃	—	0.126	0.159	0.838	0.0205	—
电阻率/Ω·cm		>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
介电常数(1MHz)		8.5	9.5	9.35	6.5	—	8.9
介电强度/(kV/mm)		25~30	15~18	25~30	15	—	14

表 1-5 几种多元氧化物陶瓷的物理性能

物理性质	滑石瓷 (MgO·SiO ₂)	镁橄榄石瓷 (2MgO·SiO ₂)	致密堇青石瓷 (2MgO2Al ₂ O ₃ 5SiO ₂)	锆石瓷 (ZrO ₂ ·SiO ₂)
密度/(g/cm ³)	2.65	2.90	2.65	3.68
最高使用温度/℃	930	980	1200	1160
线胀系数/×10 ⁻⁶ K ⁻¹	4.4	5.8	2.1	2.4
抗拉强度/MPa	7000	7000	6650	8400
介电强度/(kV/m)	9600	9600	9200	9200
介电常数	6.1	6.2	6.2	8.8
介电损耗	0.007	0.002	0.0579	0.009

表 1-6 几种非氧化物陶瓷的物理性能

性 能	氮化硅 (Si ₃ N ₄)		碳化硅 (SiC)		氧化硼 (BN)		氮化铝 (AlN)	赛隆 (Sialon)	
	热压 烧结	反应 烧结	热压	常压	六方	立方	—	常压	热压
熔点（分解点）/℃	1900 (升华)	1900 (升华)	2600 (分解)	2600 (分解)	3000 (分解)	3000 (分解)	2450 (分解)	—	—
密度/(g/cm ³)	3~3.2	2.2~2.6	3.2	3.09	2.27	—	3.32	3.18	3.29
硬度 HRA	91~93	80~85	93	90~92	2 (莫氏)	4.8 (莫氏)	1400H	92~93	95
弹性模量/GPa	320	160~180	450	405	—	—	279	290	31.5
抗弯强度/MPa	65	20~100	78~90	45	—	—	40~50	70~80	97~116
线胀系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹	3	2.7	4.6~4.8	4	7.5	—	4.5~5.7	—	—
热导率/[W/(cm·K)]	0.30	0.14	0.81	0.43	—	—	0.7~2.7	—	—
电阻率/Ω·cm	>10 ¹³	>10 ¹³	10~10 ³	10~10 ³	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹²	>10 ¹²
介电常数	9.4~9.5	9.4~9.5	45	45	3.4~5.3	3.4~5.3	8.8	—	—

表 1-7 一些非氧化物高温陶瓷的物理性能

材料	熔点/℃	密度/(g/cm ³)	热导率/[W/(m·K)]	线胀系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹
TaN	3100	14.1	—	—
ZrN	2980	7.32	13.8	6~7
TiN	2950	5.43	21.7	9.3
BN	3000（升华）	2.27	15.0~28.8	0.59~10.51
AlN	2450	3.26	20.0~30.1	4.03~6.09
Al ₃ N ₄	1900（升华）	3.44	1.67~2.09	9
VN	2030	6.04	11.3	—
SiC（热压）	2500（分解）	3.2	65	4.8
BiC	2450	2.52	29	2.6~5.8

1) 陶瓷材料熔点的影响。线胀系数与熔点有一定关系。

元素的线胀系数与熔点的关系为

$$\alpha=0.020/T_m \tag{1-1}$$

化合物的线胀系数与熔点的关系为

$$\alpha=(0.020/T_m)-7.0\times10^{-6} \tag{1-2}$$

图 1-1 给出了一些化合物的线胀系数与熔点之间的关系。

表 1-8 一些陶瓷材料的平均线胀系数

材 料	线胀系数 (0~1000℃)/10 ⁻⁶ K ⁻¹	材料	线胀系数 (0~1000℃)/10 ⁻⁶ K ⁻¹
Al ₂ O ₃	8.8	AlN	4.5
BeO	9.0	BN	2.7 (垂直热压方向)
MgO	13.5	Si-B-C-N	0.5
莫来石	5.3	Y ₂ O ₃	9.3
尖晶石	7.6	ZrO ₂ (稳定化的)	10.8
ThO ₂	9.2	熔融 SiO ₂ 玻璃	0.5
UO ₂	10.0	钠-钙-硅酸盐玻璃	9.0
B ₄ C	4.5	瓷器	6.0
TiC	7.4	黏土耐火材料	5.5
SiC ^①	4.4	MgO·Al ₂ O ₃	9.0
SiC ^②	4.8	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	2.5
SiC ^③	4.8	锂霞石	-6.4
Si ₃ N ₄ ^④	3.2	锂辉石	1.0
Si ₃ N ₄ ^②	3.4	堇青石	2.5
Si ₃ N ₄ ^⑤	2.6	TiC 金属陶瓷	9.0
β-塞隆	3	ZrSiO ₄	4.5

- ①浸硅法。
- ②常压烧结。
- ③CVD 法。
- ④反应烧结。
- ⑤热压烧结。

2) 线胀系数与温度的关系。材料的线胀系数一般随着温度的升高而增大，陶瓷材料也是如此。图 1-2 所示为非晶体 Si₃N₄伸长量与温度之间的关系，可以明显看到存在两个线性区。

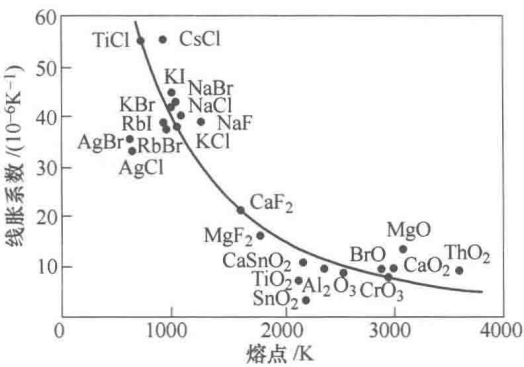


图 1-1 一些化合物的线胀系数与熔点之间的关系

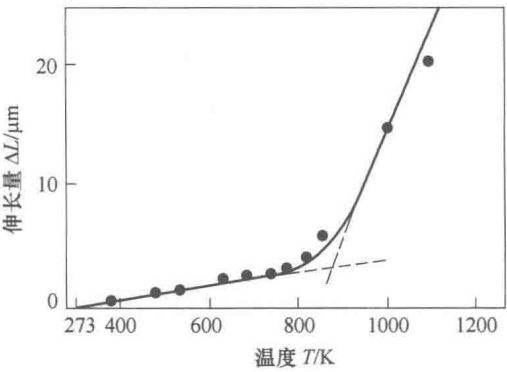


图 1-2 非晶体 Si₃N₄伸长量与温度之间的关系

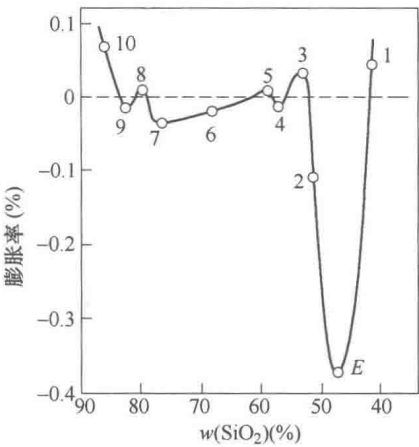
3) 组织特征的影响。非晶体比晶体的线胀系数大得多。晶粒尺寸越大，线胀系数越小，如 α-Al₂O₃ 陶瓷，其晶粒直径为 80nm，线胀系数为 9.3×10⁻⁶K⁻¹；晶粒直径为 105nm，线胀系数为 8.9×10⁻⁶K⁻¹；晶粒直径为 5μm，线胀系数为 4.9×10⁻⁶K⁻¹。

4) 线胀系数的方向性。线胀系数还具有方向性，表 1-9 给出了一些陶瓷在垂直和平行方向上的线胀系数。

表 1-9 一些陶瓷在垂直和平行方向上的线胀系数 (单位: 10^{-6}K^{-1})

材料	方向		材料	方向	
	垂直 c 轴	平行 c 轴		垂直 c 轴	平行 c 轴
Al_2O_3	8.3	9.0	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	6.5	-2.0
Al_2TiO_3	-2.6	11.5	LiAlSiO_4	8.2	-17.6
莫来石	4.5	5.7	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	4.0	13.0
CaCO_3	-6.0	25.0	石英	14.0	9.0
TiO_2	6.8	8.3	ZrSiO_4	3.7	6.2

5) 化学成分的影响。化学成分对陶瓷材料的膨胀率也有影响，有时会有很特殊的影响。图 1-3 所示为氧化硅含量对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 陶瓷材料膨胀率的影响，可以明显看到，当氧化硅质量分数超过 40% 之后膨胀率急剧下降，甚至达到负值；达到最小值之后，氧化硅开始固溶，膨胀率又有增加。



(2) 导热性 表 1-10 给出了一些陶瓷材料的热导率。

3. 化学性能

陶瓷的组织结构十分稳定，在某些陶瓷的组织中，金属原子被非金属原子（如氧）所包围，金属原子难以再与介质中的氧发生作用，因而具有十分稳定的化学性能，甚至在高达 1000℃ 的温度下也不会发生氧化。因此，大多数陶瓷都具有良好的耐酸、碱、盐腐蚀的性能。

表 1-10 一些陶瓷材料的热导率

材 料	温度/℃	
	100	1000
	热导率/[W/(m·K)]	
致密 Al_2O_3	30.14	6.28
致密 BeO	219.80	20.50
致密 MgO	37.68	7.12
ThO_2	10.48	2.93
UO_2	10.05	3.35
石墨	180.00	62.8
立方 ZrO_2	1.97	2.30
熔融 SiO_2 玻璃	2.01	2.51
MgAl_2O_4	15.07	5.86

4. 力学性能

由于陶瓷大多是由离子键（如 Al_2O_3 ）或共价键（如 SiN 、 SiC 等）构成的晶体，其多晶体的滑移系很少，在外力作用下几乎不发生塑性变形就会断裂；陶瓷材料的气孔很多，致密性较差，抗拉强度较低；但是，由于陶瓷材料的气孔很多，气孔受压时不会导致裂纹扩展，因此其抗压强度还是比较高的，脆性材料铸铁的抗拉强度与抗压强度之比为 $1/3$ ，而陶瓷为 $1/10$ 左右；陶瓷几乎不能发生塑性变形，韧性极低，常常发生脆性断裂；陶瓷的硬度和室温弹性模量都很高；容许缺陷的尺寸极小，强度波动大，难以发生延迟破坏，加工困难，因此很难单独用来制造结构件。

（1）陶瓷的弹性模量 表 1-11 为一些陶瓷材料的弹性模量，陶瓷材料的弹性模量与其熔点有关，图 1-4 给出了这些关系。

表 1-11 陶瓷的弹性模量和泊松比

材料	弹性模量 /GPa	泊松比	材料	弹性模量 /GPa	泊松比	材料	弹性模量 /GPa	泊松比
金刚石	1000~1050	0.1	ZrO_2	160~241	0.31	ZrB_2	440	0.144
WC	400~650	—	莫来石	145~230	0.24	$\text{ZrO}_2(\text{PSZ})$	190	0.30
TaC	310~550	—	玻璃	35~45	—	B_4C	417~450	0.17
WC-Co	400~530	—	Cf	250~450	—	SnO_2	263	0.29
NbC	340~520	—	AlN	310~350	0.25	ZrSiO_4	195	0.25
SiC	450	0.193	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	90	—	SiO_2	94	0.17
Al_2O_3	390	0.20~0.25	MgAl_2O_4	248~270	—	NaCl, LiF	15~68	—
BeO	386	0.34	BN	84	—	TiO_2	29	—
TiC	379~456	0.18	MgO	250~300	0.18	TiB_2	500~570	0.11
Si_3N_4	220~320	0.22	多晶石墨	10	—			

$$E = (100kT_m)/V_a$$

(1-3)

式中 V_a ——原子体积或者分子体积；
 T_m ——熔点；
 k ——常数。

陶瓷材料一般由粉末烧结而成，因此不可避免地存在不同程度的空隙，使其密度受到烧结条件（温度、保温时间、压力等）的影响，这种密度的变化对弹性模量也会产生一定的影响，因此弹性模量还与密度有关。图 1-5 所示为密度率对 Al_2O_3 陶瓷弹性模量的影响。

（2）陶瓷材料的硬度 对于大多数陶瓷材料来说，陶瓷材料的硬度很高。实际上，陶瓷材料的硬度值覆盖的范围很广，表 1-12 给出了代表性

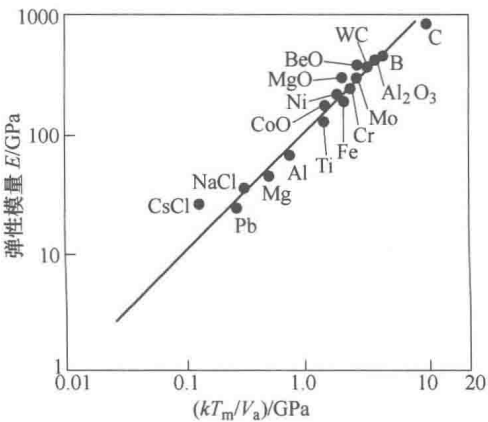


图 1-4 弹性模量与 kT_m/V_a 之间的关系

陶瓷材料莫氏硬度的分级。

(3) 陶瓷材料的断裂韧度 陶瓷材料的断裂韧度很低，表 1-13 给出了一些陶瓷材料的断裂韧度值。

(4) 陶瓷材料的强度 影响陶瓷材料强度的因素有：

1) 显微组织的影响。

①晶粒尺寸的影响。众所周知，晶粒尺寸对材料强度有明显的影响，晶粒尺寸对强度的影响可以用哈尔-裴茨（Hall-Petch）关系式来描述。

$$\sigma = \sigma_{\infty} + cd^{-1/2} \tag{1-4}$$

式中 σ ——强度；

σ_{∞} ——晶粒尺寸无限大时的强度；

c ——与材料结构有关的系数；

d ——晶粒尺寸。

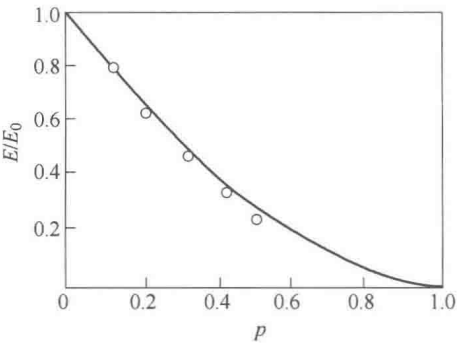


图 1-5 密度率对 Al₂O₃陶瓷弹性模量的影响

表 1-12 陶瓷按照莫氏硬度分级

硬度分级	材料	硬度分级	材料	硬度分级	材料
1	滑石	6	正长石	11	熔融氧化铝
2	石膏	7	SiO ₂ 玻璃	12	刚玉
3	方解石	8	石英	13	碳化硅
4	萤石	9	黄玉	14	碳化硼
5	磷灰石	10	石榴石	15	金刚石

注：在莫氏十级分类中不包含 7、10、11、13、14 级。

表 1-13 一些陶瓷材料的断裂韧度值

材料	断裂韧度/(MPa·m ^{1/2})	材料	断裂韧度/(MPa·m ^{1/2})
Si ₃ N ₄ (热压)	3.0~10.0	莫来石	2.0~4.0
SiC(热压)	3.0~6.0	SiC 单晶	3.7
Al ₂ O ₃	3.5~5.0	Al ₂ O ₃ 单晶 (0001)	>6.0
MgO	2.5	Al ₂ O ₃ 单晶 (1012)	2.2
TiC	3.0~5.0	Y ₂ O ₃	1.5
c-ZrO ₂	3.0~3.6	ThO ₂	1.6
ZrO ₂ (PSZ)	3.0~15.0	TiC	3.0~5.0
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	8.0~15.0	WC	6.0~20.0
MgAl ₂ O ₄	1.9~2.4	CaF ₂	0.8
MgF ₂	1.0	SrF ₂	1.0
硅酸盐玻璃	0.7~0.9	B ₄ C	3.0~ 3.2

在材料晶粒尺寸很小时,断裂的发生往往是从材料表面的裂纹开始的,因此在晶粒尺寸与材料强度的关系图上,明显分为两个区。图 1-6 所示为 TiO_2 晶粒尺寸与弯曲强度之间的关系。

②其他组织因素的影响。可以通过加入溶质原子或者弥散析出第二相而强化,还可以通过纤维强化、晶须强化,如陶瓷基增强材料等。

2) 温度的影响。图 1-7 所示为几种陶瓷材料的弯曲强度与温度之间的关系。可以看到,陶瓷材料强度随着温度的升高而下降的趋势比金属及其合金要平缓得多。因此,陶瓷材料比金属及其合金更耐高温。

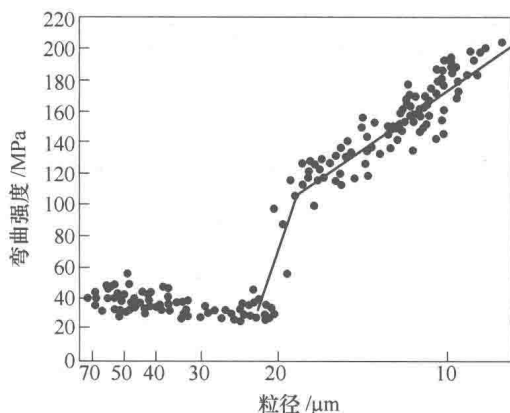


图 1-6 TiO_2 晶粒尺寸与弯曲强度之间的关系

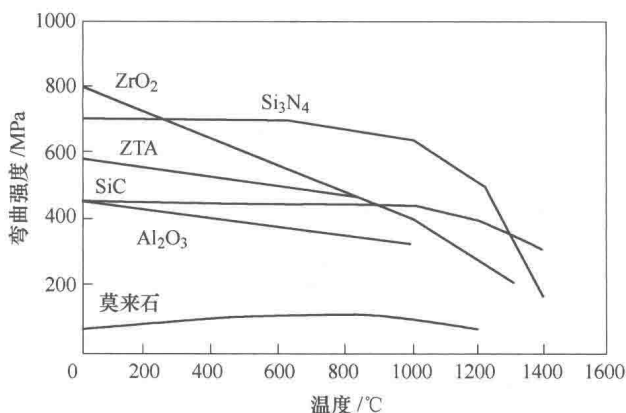


图 1-7 几种陶瓷材料的弯曲强度与温度之间的关系

(5) 陶瓷材料的应变特征 由于陶瓷材料多由离子和共价键构成,其滑移系统少,因此一般塑性较差。图 1-8 所示为陶瓷、金属和天然橡胶的应力-应变曲线,可以看到,陶瓷材料的塑性变形明显比金属和天然橡胶低得多。

(6) 陶瓷材料的超塑性 细晶(晶粒直径小于 $10\mu\text{m}$) 陶瓷材料,在 $T_m/2$ 以上的温度及应变速率在 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 之间容易发生超塑性。图 1-9 所示为氧化铝单晶的屈服应力与温度和应变速率之间的关系。可以看到,随着温度的升高,材料的屈服应力降低;而随着应变速率的增大,材料的屈服应力增大。

1) 晶粒尺寸对超塑性的影响。图 1-10 所示为不同晶粒尺寸在 $1.3 \times 10^{-4} \text{s}$ 的应变速率下, 1400°C 时 TZP 多晶体的应力-应变曲线。可以看到,随着晶粒尺寸的减小,流动应力也减小,材料的塑性增大。

2) 应变速率的影响。图 1-11 所示为不同应变速率下, TZP+5%Si (质量分数) 的应力-应变曲线。可以看到,在温度超过 1200°C 之后,材料出现明显的超塑性。随着温度的升高,材料的延伸率增大;另外,随着应变速率的增大,流变应力也增大;而在相同的应变速率下,流变应力随着温度的升高而减小(见图 1-12)。

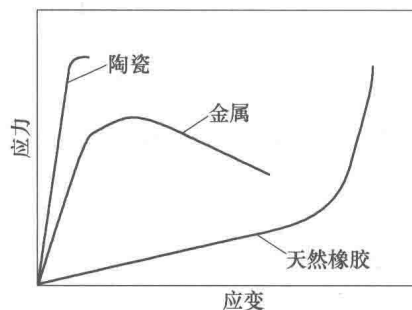


图 1-8 陶瓷、金属和天然橡胶的应力-应变曲线