

21 世纪新材料科学与技术丛书

陶瓷材料的 强韧化

穆柏春 等 著

冶金工业出版社

Taoci Cailiao de Qiangrenhua

21 世纪新材料科学与技术丛书

陶瓷材料的强韧化

穆柏春 等著

冶金工业出版社

2002

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷材料的强韧化/穆柏春等著. —北京:冶金工业出版社, 2002. 7

(21 世纪新材料科学与技术丛书)

ISBN 7-5024-2997-2

I. 陶… II. 穆… III. 陶瓷-无机材料-韧性-强化
IV. TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 022095 号

陶瓷材料的强韧化

出 版 人 曹胜利 (北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)
作 者 穆柏春等
策划编辑 张 卫 (电话:010-64027930)
责任编辑 赵培德
美术编辑 熊晓梅
责任校对 王贺兰
责任印制 李玉山
版式设计 张 青
出 版 冶金工业出版社 (网址:www.cnmp.com)
发 行 冶金工业出版社 电话 010 64044283; 传真:010-64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711); 电话:010-65289081
经 销 全国各地新华书店
印 刷 北京百善印刷厂
开 本 850mm×1168mm
印 张 10 75 印张
字 数 286 千字
页 数 328 页
版 次 2002 年 7 月第 1 版
印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷
印 数 1~3000 册
书 号 ISBN 7-5024-2997-2/TQ·119
定 价 29 50 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编者的话

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础,新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。

在刚刚过去的 20 世纪,科学技术迅猛发展,各学科交叉融合。随着科学的发展与工业技术的进步,传统的金属材料、无机非金属材料和高分子材料越来越不能满足现代科技应用的需要,科技工作者不断研制出新材料,特别是新型功能材料,如超导材料、智能材料、纳米材料、生物医用材料、储能材料、环境材料、薄膜材料、先进陶瓷材料等等。正是这些新材料所具有的特殊性能,使其他高新技术及产业得以高速发展,同时材料科学与技术本身相关产业也将快速发展。如纳米材料和技术为功能器件的小型化、多功能化和智能化展示了其未来诱人的发展前景;又如光电子材料的研究与开发为信息技术及产品不断满足人们的要求提供了保障。

21 世纪,材料科学与技术将与信息技术、生物技术等其他科学技术一同为人类的进步做出贡献。然而,目前有些具有良好发展前景的新型材料的研究与开发,还

处于基础阶段,还需要材料工作者做大量理论研究与技术开发工作,并不断总结提高。基于此,我社将有重点、有系统地组织国内从事新材料基础研究、材料制备工艺与先进测试分析技术研制以及产品应用开发的科技工作者,将其取得的最新科技成果及时归纳总结,撰写成著作,编入《21 世纪新材料科学与技术丛书》陆续出版,以推进我国材料科学与技术及其产业化的进程,满足其他高新技术产业发展对新材料提出的更高要求;同时,让更多的科技工作者同享这些研究成果,记录我国在 21 世纪中材料科学与技术的发展历程。

欢迎承担国家“863”项目、国家自然科学基金资助项目、国家“973”项目以及省、部重点研究课题的材料研究学者踊跃参与此项工作,欢迎广大科技工作者和读者提供建议和意见。

2001 年 6 月

前 言

材料是科技进步、社会发展、国力增强的重要物质基础,历来受到高度重视并得到快速发展。尤其是作为三大基础材料之一的陶瓷材料,近年来有了长足的发展,已成为材料学科的一个热点研究领域。

陶瓷材料由于具有共价键和复杂离子键的键合以及复杂的晶体结构,因而具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优异性能,是最具发展潜力的材料之一。但是陶瓷材料的脆性问题一直制约着陶瓷材料的进一步发展,如何改善陶瓷材料的脆性(同时提高强度,至少不降低强度)是当今学者们面临的重要课题之一。近年来,人们对克服陶瓷材料的脆性,提高其韧性和强度进行了大量的研究工作并取得了可喜的成果,陶瓷材料的强韧化技术应运而生。为及时总结陶瓷材料强韧化方面的最新科研成果,加强该领域科学工作者的交流与磋商,促进材料科学的发展,为高校相关专业提供教材或参考书,作者参考了国内外有关文献,同时主要结合自己的科研工作实践编著了

这本《陶瓷材料的强韧化》。

本书从陶瓷材料的基本理论出发,概述了陶瓷材料的微观结构、性能、强韧化以及制备技术;结合实例重点论述了陶瓷材料的强韧化理论和具体措施,主要包括第二相颗粒强韧化、晶须与纤维强韧化、添加稀土改善显微组织强韧化、多孔陶瓷强韧化及其应用、陶瓷涂层及其应用。

本书共分7章,其撰写分工如下:第1章、第2章由李强、于景媛撰写;第4章由刘秉余撰写;第6.3.2节由穆柏春、贾天敏撰写;第6.3.3节由吴宪龙、刘伟撰写;其余部分由穆柏春撰写。全书由穆柏春主编并统改定稿。

在本书的撰写过程中,参考了国内外一些专著文献,特向有关作者致谢,并向在本书编写、出版等过程中给予帮助和支持的所有人员表示谢意。

限于作者水平,书中疏漏之处,敬请指正。

作 者

2002年6月于辽宁工学院

21世纪新材料科学与技术丛书

已出书目

- 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用
- 金属凝固过程中的晶体生长与控制
- 复合材料液态挤压
- TiC/Fe复合材料的自蔓延高温合成工艺
及其应用
- 陶瓷材料的强韧化

目 录

1 陶瓷材料简介	(1)
1.1 陶瓷材料的发展概况	(1)
1.2 制备陶瓷材料的原料	(2)
1.2.1 原料分类	(2)
1.2.2 陶瓷原料的标准化	(7)
1.3 陶瓷材料的结构	(7)
1.3.1 陶瓷材料的组成与结合键	(7)
1.3.2 陶瓷材料的显微结构	(8)
1.4 陶瓷材料的力学性能	(16)
1.4.1 陶瓷材料的弹性变形	(16)
1.4.2 陶瓷材料的塑性变形	(18)
1.4.3 陶瓷材料的断裂过程	(19)
1.4.4 陶瓷材料的强度	(20)
1.4.5 陶瓷材料的断裂韧性	(24)
1.4.6 陶瓷材料的疲劳强度	(27)
1.4.7 陶瓷材料的耐磨性	(31)
1.4.8 陶瓷材料的抗热震性	(32)
1.5 陶瓷材料的强韧化	(33)
1.5.1 相变韧化	(35)
1.5.2 纤维增韧	(37)
1.5.3 晶须及颗粒韧化	(39)
参考文献	(40)

2 陶瓷材料的成形与烧结技术	(41)
2.1 普通成形方法	(41)
2.1.1 注浆成形法	(41)
2.1.2 可塑成形	(47)
2.1.3 压制成形法	(51)
2.2 等静压成形法	(52)
2.2.1 液静压法	(53)
2.2.2 软模压制	(55)
2.2.3 热等静压	(55)
2.3 微机控制无模具成形方法	(56)
2.3.1 激光选区烧结成形技术	(58)
2.3.2 层片叠加成形技术	(58)
2.3.3 熔化覆盖成形技术	(58)
2.3.4 立体印刷成形技术	(59)
2.3.5 三维打印成形技术	(60)
2.3.6 喷射打印成形技术	(60)
2.4 原位凝固成形方法	(61)
2.4.1 原位凝固成形方法的特点	(62)
2.4.2 原位凝固注模成形法制备铁——莫来石复合材料 坯体研究实例	(62)
2.5 普通烧结方法	(66)
2.5.1 活化烧结法	(69)
2.5.2 松装烧结法	(69)
2.5.3 浸透法	(70)
2.5.4 电火花烧结法	(71)
2.6 微波烧结方法	(72)
2.7 热压烧结方法	(73)
2.7.1 反应热等静压法	(74)

2.7.2 反应准等静压法	(74)
2 8 自蔓延高温合成法	(75)
2.8.1 自蔓延高温合成法简介	(75)
2.8.2 SHS 在制备陶瓷及金属间化合物的应用	(77)
2.8.3 自蔓延高温合成制备 $TiAl$ 基金属间化合物研究实例	(78)
参考文献	(91)
 3 第二相颗粒强韧化	 (92)
3.1 相变第二相颗粒增韧补强	(93)
3.1.1 相变增韧	(94)
3.1.2 微裂纹增韧	(103)
3.1.3 表面韧化	(106)
3.1.4 ZrO_2 弥散相强韧化陶瓷的实例	(107)
3.2 非相变第二相颗粒增韧补强	(112)
3.2.1 应力诱导微开裂增韧	(114)
3.2.2 残余应力场增韧	(115)
3.2.3 断裂能模型	(116)
3.2.4 裂纹偏转与裂纹桥联增韧	(116)
3.2.5 裂纹弯曲增韧	(118)
3.2.6 延性颗粒增韧	(120)
3.2.7 颗粒增强模型	(121)
3.2.8 非相变第二相颗粒增韧补强实例	(122)
3.3 表面改性第二相颗粒增韧补强	(132)
3.3.1 表面改性第二相颗粒强韧化基本原则	(132)
3.3.2 表面改性第二相颗粒强韧化实例	(133)
3.4 热处理对第二相颗粒强韧化的影响	(139)
3.4.1 退火热处理	(139)
3.4.2 表面微氧化热处理	(139)

3.4.3 表面涂层热处理	(140)
3.4.4 热处理改善材料性能实例	(140)
3.5 冷处理对第二相颗粒强韧化的影响	(143)
3.5.1 基本原理	(143)
3.5.2 冷处理实例	(143)
3.6 第二相颗粒强韧化陶瓷基复合材料设计	(146)
3.6.1 设计原则	(146)
3.6.2 制备工艺	(148)
参考文献	(151)
4 纤维与晶须强韧化	(154)
4.1 强韧化机理	(155)
4.1.1 桥联增韧	(156)
4.1.2 裂纹偏转增韧	(156)
4.1.3 拔出效应	(157)
4.1.4 界面的物理相容性	(158)
4.1.5 界面的化学相容性	(160)
4.1.6 线胀系数对 CMC 性能影响实例	(161)
4.2 纤维与晶须	(161)
4.2.1 碳纤维	(162)
4.2.2 碳化硅纤维	(165)
4.2.3 氮化硅纤维	(167)
4.2.4 氧化铝纤维	(168)
4.2.5 碳化硅晶须	(169)
4.3 CMC 制备工艺	(170)
4.3.1 连续纤维 CMC 制备工艺	(171)
4.3.2 短纤维 CMC 制备工艺	(183)
4.4 纤维强韧化	(186)
4.4.1 碳/碳复合材料	(186)

4.4.2 纤维/玻璃基复合材料·····	(187)
4.4.3 纤维/陶瓷基复合材料·····	(195)
4.4.4 碳纤维增强堇青石基复合材料实例 ·····	(198)
4.5 晶须强韧化 ·····	(204)
4.5.1 SiC 晶须/氮化硅陶瓷基复合材料 ·····	(204)
4.5.2 SiC 晶须/氧化铝陶瓷基复合材料 ·····	(204)
4.5.3 SiC 晶须/氮化铝陶瓷基复合材料 ·····	(206)
4.6 自生纤维(晶须)强韧化 ·····	(206)
4.6.1 自生纤维(晶须)机理 ·····	(207)
4.6.2 自生莫来石晶须增强氧化铝基陶瓷材料 实例 ·····	(212)
参考文献·····	(216)
 5 显微结构强韧化 ·····	(219)
5.1 陶瓷材料显微结构的形成 ·····	(219)
5.1.1 烧结 ·····	(219)
5.1.2 晶粒长大 ·····	(221)
5.2 影响陶瓷材料显微结构的因素 ·····	(226)
5.2.1 原料及添加剂的影响 ·····	(226)
5.2.2 坯体制备的影响 ·····	(228)
5.2.3 坯体烧成的影响 ·····	(228)
5.3 陶瓷显微结构对材料力学性能的影响 ·····	(229)
5.3.1 弹性模量、强度与气孔率的关系·····	(229)
5.3.2 晶粒尺寸对强度的影响 ·····	(230)
5.3.3 晶粒形状对强度和韧性的影响 ·····	(231)
5.3.4 几种有利于强韧化的显微结构 ·····	(231)
5.4 稀土与陶瓷显微组织及其强韧化 ·····	(238)
5.4.1 实验方法 ·····	(239)
5.4.2 实验结果与讨论 ·····	(240)

5.4.3 结论	(242)
5.5 不锈钢纤维强韧化	(242)
5.5.1 实验材料及方法	(243)
5.5.2 结果与分析	(244)
5.5.3 结论	(250)
5.6 纳米材料强韧化	(250)
参考文献	(252)
6 多孔陶瓷强韧化及其应用	(253)
6.1 多孔陶瓷的基本性质	(253)
6.1.1 孔隙率	(253)
6.1.2 孔隙直径	(253)
6.1.3 透气度	(254)
6.1.4 强度	(254)
6.1.5 抗热震性能	(254)
6.1.6 耐酸、碱腐蚀性能	(255)
6.2 过滤净化分离用的多孔陶瓷简介	(255)
6.2.1 用于金属过滤的多孔陶瓷	(256)
6.2.2 用于控制大气污染的多孔陶瓷	(257)
6.2.3 用于医药食品行业的多孔陶瓷	(260)
6.3 多孔陶瓷强韧化及其应用研究实例	(261)
6.3.1 氧化铝-莫来石基透气性陶瓷材料的研究	(261)
6.3.2 强韧化多孔陶瓷在金属液过滤净化方面的 应用	(274)
6.3.3 强韧化多孔陶瓷在汽车尾气催化净化方面 的应用	(286)
参考文献	(311)

7 耐高温防腐蚀陶瓷涂层	(313)
7.1 耐高温防腐蚀陶瓷涂层简介	(313)
7.1.1 高温化学气相沉积法	(313)
7.1.2 自蔓延高温合成陶瓷涂层	(314)
7.1.3 超音速火焰喷涂	(315)
7.1.4 等离子喷涂法	(316)
7.1.5 高温焙烧法	(317)
7.2 耐热防腐蚀复相陶瓷涂层的研究	(317)
7.2.1 实验方法	(317)
7.2.2 结果与讨论	(318)
7.3 金属表面化学反应陶瓷涂层的研究	(320)
7.3.1 实验方法	(321)
7.3.2 结果与讨论	(321)
7.3.3 结论	(326)
参考文献	(326)

1 陶瓷材料简介

1.1 陶瓷材料的发展概况

陶瓷在人类生活和社会建设中是不可缺少的材料,它和金属材料、高分子材料并列为当代三大固体材料。我国的陶瓷研究历史悠久、成就辉煌。它是中华文明的伟大象征之一,在我国的文化和发展史上占有极其重要的地位。就陶瓷的研究进程来看,可简单概括为以下三个阶段:

远在几千年前的新石器时代,我们的祖先就已经用天然黏土作原料,塑造成各种器皿,再在火堆中烧成坚硬的可重复使用的陶器,由于烧成温度较低,陶瓷仅是一种含有较多气孔、质地疏松的未完全烧成制品。以后大约在 2000 年前的东汉晚期,人们利用含铝较高的天然瓷土为原料,加上釉的发明,以及高温合成技术的不断改进,使陶瓷步入瓷器阶段,这是陶瓷技术发展史上意义重大的里程碑。瓷器烧成温度高,质地致密坚硬,表面有光亮的釉彩。随着科学进步与发展,由瓷器又衍生出许多种类的陶瓷。这些陶瓷都是以黏土为主要原料与其他天然矿物原料经粉碎混练→成形→煅烧等过程制成的,如我们常见的日用陶瓷、建筑陶瓷、电瓷等传统陶瓷。由于它的主要原料取之于自然界的硅酸盐矿物(如黏土、长石、石英等),所以可归为硅酸盐类材料和制品。从原始瓷器的出现到近代的传统陶瓷,这一阶段持续了 4000 余年。

20 世纪以来,特别是第二次世界大战之后,随着人类对宇宙的探索、原子能工业的兴起和电子工业的迅速发展,对陶瓷材料,从性质、品种到质量等方面,均提出越来越高的要求。这促使陶瓷材料发展成为一系列具有特殊功能的无机非金属材料,如氧化物

陶瓷、压电陶瓷、金属陶瓷等各种高温和功能陶瓷,陶瓷研究进入第二个阶段——先进陶瓷阶段。在这一阶段陶瓷制备技术飞速发展,在成形方面有等静压成形、热压注成形、注射成形、离心注浆成形、压力注浆成形等成形方法;在烧结上则有热压烧结、热等静压烧结、反应烧结、快速烧结、微波烧结、自蔓延烧结等。此时采用的原料已不再使用或很少使用黏土等传统原料,而已扩大到化工原料和合成矿物,甚至是非硅酸盐、非氧化物原料,组成范围也延伸到无机非金属材料范围。因此,我们可认为,广义的陶瓷概念已是用陶瓷生产方法制造的无机非金属固体材料和制品的统称。先进陶瓷包括结构陶瓷和功能陶瓷,结构陶瓷主要用于耐磨损、高强度、耐热、耐冲击、硬质、高刚性、低热胀性和隔热等结构材料;功能材料包括电磁功能、光学功能和生物化学功能等陶瓷材料和制品。

到20世纪90年代,陶瓷研究已进入第三个阶段——纳米陶瓷阶段。所谓纳米陶瓷,是指显微结构中的物相就有纳米级尺度的陶瓷材料,它包括晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸、缺陷尺寸等均在纳米量级的尺度上。纳米陶瓷是当今陶瓷材料研究中一个十分重要的发展趋向,它将促使陶瓷材料的研究从工艺到理论、从性能到应用都提高到一个崭新的阶段。

1.2 制备陶瓷材料的原料

陶瓷材料制品由多相的无机非金属材料所构成,所用原料大部分是天然的矿物原料或岩石原料,其中多为硅酸盐矿物,这些原料种类繁多,资源蕴藏丰富,且分布极广。某些陶瓷材料制品对原料的要求很高,需要采用均一且高纯度的人工合成原料。

1.2.1 原料分类

通常,陶瓷原料的分类是根据不同的工艺特性、传统习惯及原料性质等不同角度进行的。综合起来,可分为以下几类:

(1)根据原料工艺特性分为:可塑性原料(也称瘠性原料)、熔剂性原料。