

陶瓷-金属

复合材料

李荣久 主编

冶金工业出版社



71.22238
4042

陶瓷-金属复合材料

李荣久 主编

北京
冶金工业出版社
1995

034494

图书在版编目 (CIP) 数据

陶瓷-金属复合材料/李荣久主编.-北京:冶金工业出版社, 1995.12

ISBN 7-5024-1591-2

I. 陶… II. 李… III. 陶瓷复合材料: 金属复合材料 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 13405 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京昌平百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995 年 12 月第 1 版, 1995 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 12.375 印张; 333 千字; 385 页; 1-1500 册

16.00 元

编 者

(按姓氏笔画为序)

孙旭东	博士, 副教授
刘玉英	副教授
刘俊喜	工程师
任京丽	工程师
李荣久	教授
李继光	博士
何永峰	博士
何凤鸣	高级工程师
肖振声	高级工程师
赵志江	工程师
赵效德	副教授
茹红强	副教授
修稚萌	硕士
柴志刚	硕士
焦德辉	高级工程师

编者的话

半个世纪以来材料科学工作者都在致力于某类单一材料(金属及合金、陶瓷材料(新型工程陶瓷材料)、高分子材料等)的研究与攻关,超级合金、热机(陶瓷)材料及工程塑料就是典型的代表。人们力求使其性能达到理论值水平,虽然取得某些进展,但距理论值还有较大差距。值得庆幸的是许多科技工作者开始把注意力集中在复合材料的研究、开发上,有人曾预言 21 世纪将是复合材料的世纪。陶瓷-金属复合材料便是复合材料的典型代表之一。比如,热机用工程陶瓷材料按目前的研究水平,断裂韧性 K_{Ic} 达到 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 是有很大难度的,而陶瓷-金属复合材料可以轻易地达到 $13\sim 15\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[1],而且重现性好。陶瓷-金属复合材料已经在许多领域得到广泛应用,并显示了优异的性能。

近年来,已有许多关于“陶瓷-金属复合材料”方面的文献报道,其中,美国 J. R. 丁格尔波夫和 W. B. 克兰道尔主编的《金属陶瓷》(1960)^[2]和前苏联 R. S. 基斯莱主编的《金属陶瓷》(1985)^[3],是陶瓷-金属复合材料方面的重要专著。

人们习惯上把金属与陶瓷的复合材料称为“金属陶瓷”。按现代材料的分类,它应属于复合材料;而按材料组成而言,多数应用材料,陶瓷相含量大于 50%。因此编者把书名定为“陶瓷-金属复合材料”。

我国对陶瓷-金属复合材料已经进行了大量的研究工作,并取得了很多成果,但至今尚没有一部陶瓷-金属复合

材料方面的专著。为了使我国陶瓷-金属复合材料方面的开发不仅有理论作指导,而且能够充分借鉴国外的研究及应用成果,促进我国陶瓷-金属复合材料尽快形成一门产业,推动我国科学技术及新材料工业的发展,编写一部陶瓷-金属复合材料方面的专著是十分必要的。

本书的编写主要参阅了迄今为止发表的重要文献和专著。为了更好地为科技工作者的研究开发提供方便,书中把制造陶瓷-金属复合材料所用的主要粉末原料的性能及基本制取工艺作为独立的一篇予以介绍,书中最后一篇简要明了地介绍了陶瓷-金属复合材料的研究和设计方法。因此,本书不仅可以作为材料科学专业的学生、研究生的教材,也可以作为材料科技工作者在陶瓷-金属复合材料的制造、评价和使用过程中的有价值的参考书。

编者希望通过阅读本书,使有关科技工作者不仅掌握和了解陶瓷-金属复合材料的优异性能,而且对其制造的原理、工艺和应用有一个较系统的了解,能激发读者对陶瓷-金属复合材料研究与开发的兴趣,为推动我国新型复合材料的发展尽一点微薄之力。

本书编写过程中,东北大学李规华教授、魏海荣教授、严兰英副教授等为本书提出了许多宝贵意见;东北大学薛宏伟、李红雨对本书文字修改、某些技术细节的审定方面做了大量工作。这部著作的完成是与他们的辛勤劳动分不开的,在此谨表示谢意。

由于编者水平所限,本书一定有许多不足之处,甚至错误,请不吝指正。

编者

1995年5月

术 语 汇 编

一、常用物理常数

a	导热系数
c	热容量
D_v	体扩散系数
D_s	表面扩散系数
D_c	空位扩散系数
d_v	密度
d_∞	致密体密度
E_a	激活能
E_{at}	原子活化能
E_c	键能
E_v	迁移能
E	弹性模量
e	电子电荷
f	摩擦系数
G_{298}°	标准压力下的吉布斯热力势
g	重力加速度
HM	显微硬度
HV	维氏硬度
HRA	洛氏硬度
H_{298}°	标准压力下的生成热
H_c	矫顽力
h	普朗克常数

M	分子量
m	质量
N_0	阿伏加德罗常数
p	压力
P	孔隙度
R	气体常数
S_{298}°	标准压力下的熵
T	温度
V	体积
W_K	附着功
W_a	粘附功
α	膨胀系数
γ	表面自由能
ε	应变
θ	润湿角
ν	泊松比
σ_b	抗拉强度
σ_{bb}	抗弯强度
σ_{bc}	抗压强度
σ_s	屈服强度
二、书中符号含义	
C_A, C_B	组元 A, B 的相对浓度
C_v	浓度
C_0	平衡浓度

C_g	物质中气体的浓度	p_{O_2}	氧分压
D	直径	p_L	拉普拉斯压力
D_0	烧前直径	p_g	气体压力
D_s	烧后直径	R_1, R_2, R_3	稳定性的判据
D_p	压件密度	r	半径
d_L	液体密度	r_0	晶粒初始半径
d_s	烧结体密度	r_V	圆筒、球体半径
d_n	相对耐磨性	r_K	毛细管半径
G	位移系数	S	表面积
H	充填高度	T_A	组元 A 的熔点
H_0	毛坯高度	T_L	液相线温度
H_s	制品最终高度	T_M	熔点
h_0	新相晶核尺寸	T_c	共晶温度
K_A	新相生成速度	v	物体宏观速度
K_0	体配位数	v_M	金属宏观速度
K_h	原子平面配位数	v_C	陶瓷宏观速度
K_y	排列因子	v_P	多孔体宏观速度
K_C	陶瓷的体收缩系数	v_d	致密体宏观速度
K_M	金属的体收缩系数	u_k	单相界面结合强度
L_A, L_B	组元的相对线收缩	u_s	双相界面结合强度
I_M	金属电离电位	U_1, U_2, U_3	1, 2, 3 相的强度
I_{O_2}	氧电离电位	u_{II}	纵向变形速度分量
M_A, M_B	组元 A, B 化学位	V_0	分子体积
n_a	分子中的原子数	V_a	α -相体积
n	硼化物的化学计量因子	V_M	金属相体积
		V_C	陶瓷相体积
		V_P	孔的体积
p_g	蒸气压	V_s	烧结体体积
p_0	平衡蒸气压	V_d	致密体体积
p_a, p_p	相表面压力		

V_P	压坯体体积	γ_{lg}	液-气界面自由能
V_m	球磨机中球的体积	ΔH_A	A 组元的溶解热
V_f	粉末充填体积	$\Delta l/l_0$	相对线收缩
v_n	粉末从漏斗中流出的速度	Δm	质量变化
		ΔS_{sg}	固-气界表面积变化
v_t	冷却速度	ΔS_{lg}	液-气界表面积变化
v_c	共晶体晶粒长大速度	ΔS_{sl}	固-液界表面积变化
W, W'	相对于 E_a 和 E_s 能量状态的概率	Δu	状态内能差
		$\Delta V/V_0$	相对体积收缩
W_f	范德华作用能	δ_c	陶瓷电阻系数
W_x	化学作用能	ϵ	应变
W_s	单位表面范德华作用能	ϵ_v	体变形速率
W_f^M	分子作用能	ξ	体粘性系数
W_n	功率	η_0	增塑剂粘度
x	颗粒接触半径	η_H	初始粘度
x_0	新生晶核半径	η	粘度系数
Z	原子序	η_m	增塑剂的宾加姆粘度
α_M	金属膨胀系数	I_s	饱和磁化强度
α_L	热膨胀系数	Δ	溶解度
a_L	活度	Δ_g	气体在物质中的溶解度
Γ_M	金属原子极化率		
Γ_{O_2}	氧离子极化率	Δ_0	平衡溶解度
γ	表面自由能	λ_a	原子中心距
$\gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AB}$	A-A, B-B, A-B 晶界能	λ_B	波长
		λ_c	共晶体相间距
γ_T	温度 T 时的表面自由能	ν_c	陶瓷泊松比
γ_L	液体表面张力	ν_M	金属泊松比
γ_{sg}	固-气界面自由能	ν_P	压缩比(充填高度与压件高度之比)
γ_{sl}	固-液界面自由能		

P_p	压件孔隙度	φ	材料的体积比
P_s	烧结件孔隙度	χ, χ_0	热平衡时的速度系数
ρ	孔半径、曲率半径	ψ_D	消散函数
ρ_s	比电阻	ψ	熔体润湿晶界的两面角
ρ_T	电阻温度系数	Ω	原子、空位体积
Ω_0	材料平衡转化率	ω	转速
φ_A	材料的原子摩尔比	μ	相对密度
φ_m	材料的质量比		

绪 言

当今世界，正面临着一场新的技术革命。它是以信息科学、材料科学、生物科学为前导的。任何一项科学新技术发明都与新材料分不开，为此，科学工作者都煞费苦心地寻求新的材料。

人们把现代技术中应用的材料分为四大类：金属材料，无机非金属材料，高分子材料和复合材料。金属材料虽然具有许多优良性能，如强度、延展性、导电性、导热性等，但是在许多情况下，耐高温、耐腐蚀、耐磨损等性能远远满足不了新技术发展的要求。无机非金属材料（陶瓷材料）近二三十年来得到了突飞猛进的发展，出现了许多性能优异的新型陶瓷材料，人们形容它们是“轻如铝，坚如钢”的材料，同时也研究出了形形色色的功能陶瓷材料。这些都在实际应用中发挥了巨大的作用。但是，陶瓷材料也还有一些难题需要解决（如韧性等）。高分子材料在高温领域的应用还受到一定的限制。随之得到迅速发展的，便是集上述各类材料之优点，克服其不足的复合材料。复合材料的研究与开发越来越受到世界各国的重视。陶瓷-金属复合材料便是复合材料的典型代表之一。

陶瓷-金属复合材料是由一种或多种陶瓷相与金属或合金组成的多相复合材料。美国标准试验方法（ASTM）陶瓷-金属复合材料研究委员会给陶瓷-金属复合材料下了如下定义：“一种由金属或合金与同一种或多种陶瓷相组成的非均质的复合材料，其中后者约占材料体积的15%~85%，同时在制备温度下，金属相与陶瓷相间的溶解度是极微弱的”。这个定义把某些“硬质相”、陶瓷相及金属相强化的合金从陶瓷-金属复合材料中去掉了，也把著名的烧结铝（SAP）材料从陶瓷-金属复合材料中排除了。

陶瓷-金属复合材料的非金属组分可以是氧化物，或是无氧的

难熔化合物。因此，陶瓷-金属复合材料可分成以下类型：氧化物的（氧化物-金属），碳化物的（碳化物-金属），氮化物的（氮化物-金属），硼化物的（硼化物-金属）和硅化物的（硅化物-金属）。非金属成分使陶瓷-金属复合材料具有所要求的硬度、热强性和耐磨性；金属相把陶瓷-金属复合材料中的固体微粒组合在均一的物料中，目的是使制品能保证必要的强度和可塑性。因此，陶瓷-金属复合材料的性能取决于金属的性能、陶瓷的性能、两者的体积百分数、两者的结合性能及相界面的结合强度。必须指出，如果在相间存在的是单纯的机械结合力，则这种组织的强度极低。这种组织属于多相混合物，而不属于陶瓷-金属复合材料。陶瓷-金属复合材料是多相的并在其相邻相界面上存在化学键的复合物。

陶瓷-金属复合材料的优异性能使其可以在各种不同的技术领域内得到应用。同样的陶瓷-金属复合材料可应用于不同的方面。然而，按其性能和用途，可以把陶瓷-金属复合材料划分为以下的几种主要类型：耐热的，高度耐磨的，高度抗腐蚀性的以及具有特殊电性能的。

陶瓷-金属复合材料的研究、制造与应用涉及的学科和有关技术较多，比如化学、物理学、表面物理化学、冶金学、陶瓷材料学、金属学以及其它一些科学技术。

研制陶瓷-金属复合材料的工作始于1923年，当时在德国研制了首批硬质合金——陶瓷-金属复合材料的典型材料，后期又研制出铁-氧化铝的复合物。这些混合物材料被用做火箭发动机的涡轮叶片，而当混合物中铁含量大于30%时它能经受住急冷急热而不破裂（从温度800℃投入水中直接冷却）。

在第二次世界大战以后，新型的陶瓷-金属复合材料研制工作又得到了进一步的发展，开发出以碳化钛为基并添加铌、钽的碳化物的用钴和镍做粘结剂的陶瓷-金属复合材料。该陶瓷-金属复合材料中含有10%~30%的镍，其强度：在室温情况下为560~700MPa，820℃为380MPa，980℃为280MPa，1200℃为88MPa。由L. 基费尔(Kiffer)提出和研制的陶瓷-金属复合材料是以碳化

钛为基，添加碳化钽和碳化铌，并用镍—钴—铬做粘结剂，这种陶瓷-金属复合材料被称之为 WZ-合金。这种陶瓷-金属复合材料的抗弯强度是 1000~1800MPa。以二碳化三铬为基并用镍粘结剂研制出的陶瓷-金属复合材料是 W. W. 格理高求 (Grigokiew) 和 W. N. 科利麦考 (Klimeko) 研制的。这种陶瓷-金属复合材料在碱、酸、海水和熔融玻璃中具有很高的耐腐蚀性。

以纯氮化物为基称为“黄金”类型的陶瓷-金属复合材料已在珠宝工业上采用，还应用于医疗器具上。以 TiN-MgO 为基并用镍粘结剂制成的陶瓷-金属复合材料，以及采用钼和钨粘结剂所制成的 TiN-Al₂O₃ 陶瓷-金属复合材料已众所周知。然而最普遍采用的还是以镍、钼为粘接剂制成的氮碳化物陶瓷-金属复合材料 Ti (CN) -Ni (Mo)。

以硼化物为基研制出的一些陶瓷-金属复合材料，因具有极活泼的化合物的特性，实际上可以同所有金属发生反应。首先研制的硼化物陶瓷-金属复合材料是以锆和铬的硼化物为基并用镍做粘结剂在 1050℃ 用热压法制取的，它能在低温下应用。

在以氧化物基制成的陶瓷-金属复合材料中，质量最好、最成功的是 1950 年研制成的氧化铝—铬陶瓷-金属复合材料。因其在 1200℃ 的高温下还具有很高稳定性，所以这种陶瓷-金属复合材料已被应用在火箭技术上（喷嘴垫片，火焰稳定器）、冶金生产上（调整金属流的芯棒，浇注槽沟，热电偶的保护套管）和涡轮机的制造上（不用润滑油就可正常运转的燃气轮机的高温密封装置）。

基于在高温烧结和结晶的情况下，相界面的结合过程具有重要意义，在研制和开发新型陶瓷-金属复合材料方面，尚需加强基础研究工作。在工艺方面，由于使用新技术制造粉末混合料，能保证组分的均匀混合，以及采用冷等静压和热等静压成型方法，技术上的不断进展是完全可能的。编者 1983 年研制成功的氧化铝—钼系列陶瓷-金属复合材料^[4]在 1200℃ 的铜熔体、1300℃ 的 BaCl₂ 熔盐中可长期使用，并在 1650~1700℃ 的钢熔体中连续使

用也都显示了较好的抗震和耐腐蚀性能。

编者曾用回归设计方法^[5]，给出了成分-性能关系的数学模型，为陶瓷-金属复合材料的成分设计摸索出一条新路。

参 考 文 献

- [1] 孙旭东, 博士论文, Aspects of the Processing and Properties of Nickel Particle Toughened Alumina, 英国 Surrey 大学材料科学与工程系, 1993.
- [2] J.R. 丁格尔波夫, W.B. 克兰道尔, 金属陶瓷, 上海科学技术出版社, 1965.
- [3] П. С. Кислый, Керметы, Издательство, Научная думка, 1985.
- [4] 李荣久, 王魁汉, 孙多惠, 高温盐浴炉连续测温金属陶瓷热电偶保护管的性能与应用, 金属热处理, 1984, 2.
- [5] Li, R. J., Lei, G. H., Zhu, W. Y., Fu, L. K., Optimal Design of Additive Cr_2O_3 in Al_2O_3 -Mo Cermet, Progress in Powder Metallurgy 355-368 [41], 1985.

目 录

术语汇编	(VIII)
绪言	(XII)
参考文献	(XVI)

第一篇 粉末原料的性能及制备方法

1 金属的基本性能及其粉末的制备	(1)
1.1 金属钨的性能及其粉末的制备	(1)
1.2 金属钼的性能及其粉末的制备	(6)
1.3 金属钽和铌的性能及其粉末的制备	(9)
1.4 金属钛的性能及其粉末的制备	(13)
1.5 金属锆的性能及其粉末的制备	(16)
1.6 金属铜的性能及其粉末的制备	(19)
1.7 金属铁、镍、钴的性能及其粉末的制备	(20)
1.8 金属铬的性能及其粉末的制备	(24)
2 金属氧化物的性能及其粉末的制备	(26)
2.1 高纯耐火氧化物的性质	(26)
2.2 陶瓷-金属复合材料常用耐火氧化物的性能	(42)
3 难熔化合物的性能及其粉末的制备	(53)
3.1 碳化物的性能及其粉末的制备	(53)
3.2 硼化物的性能及其粉末的制备	(61)
3.3 硅化物的性能及其粉末的制备	(71)
3.4 氮化物的性能及其粉末的制备	(77)
3.5 难熔硫化物	(82)
参考文献	(83)

第二篇 陶瓷-金属复合原理及材料的制取工艺

4	陶瓷-金属复合原理	(84)
4.1	陶瓷-金属复合材料组成的选择原则	(84)
4.2	相间热力学相容性	(91)
4.3	相间热力学共存性	(98)
4.4	非金属元素在粘结金属中的溶解	(102)
4.5	固态物质的表面能	(106)
4.6	表面张力和液相对固相的润湿	(111)
4.7	相界面的结合强度	(116)
4.8	陶瓷-金属复合材料的增韧机理	(118)
5	陶瓷-金属复合材料粉末料的成型技术	(124)
5.1	钢模内的压制成型	(124)
5.2	粉浆浇注成型	(128)
5.3	热压铸成型	(132)
5.4	挤压成型	(135)
5.5	等静压成型	(138)
6	陶瓷-金属复合材料的烧结技术	(143)
6.1	烧结热力学	(143)
6.2	烧结动力学	(145)
6.3	烧结活化能	(149)
7	陶瓷-金属复合材料的热压技术	(152)
7.1	热压过程的基本规律	(152)
7.2	热压的微观机理	(153)
7.3	烧结速率-压力曲线分析	(157)
7.4	陶瓷-金属复合材料的热压	(160)
7.5	热压设备和装置	(163)
8	陶瓷-金属复合材料的热等静压技术	(168)
8.1	热等静压过程的基本规律	(168)
8.2	气体静压力下的润湿	(172)