



华夏英才基金学术文库

王树海 李安明 乐红志 崔文亮 编著

先进陶瓷的 现代制备技术



化学工业出版社



华夏英才基金学术文库

先进陶瓷的现代制备技术

王树海 李安明 乐红志 崔文亮 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从先进陶瓷结构与性能出发,根据作者多年从事先进陶瓷制备技术研究开发工作的成果,结合目前国际和国内研究开发最前沿的技术,系统介绍先进陶瓷干法成型、先进陶瓷的塑性成型、浆料脱水固化成型、浆料原位固化成型、先进陶瓷的烧结、先进陶瓷的特种制备、陶瓷基复合材料特种制备、计算机辅助无模成型的技术及其特点,并给出具体应用实例。可供从事相关行业研究开发、产业化和工程化研究、投资创业的生产和管理人员参考,也可为材料专业在校研究生及高年级本科生提供一本课外参考书。

图书在版编目(CIP)数据

先进陶瓷的现代制备技术/王树海等编著. —北京:
化学工业出版社, 2007. 7
ISBN 978-7-122-00722-3

I. 先… II. 王… III. 陶瓷-生产工艺 IV. TQ174.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第098925号

责任编辑:王向民 白艳云

装帧设计:张辉

责任校对:周梦华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张11¼ 字数312千字

2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

It was the best of times, it was the worst of times.
it was the age of wisdom, it was the age of foolishness.
it was the epoch of belief, it was the epoch of incredulity.
it was the season of light, it was the season of darkness.
it was the spring of hope, it was the winter of despair.

——Charles Dickens

对现代陶瓷制备工艺科学和技术做出了卓越贡献的已故学者卡尔·施瓦茨沃尔德 (Kal Schwartzwalder) 博士于 30 年前曾引用这段狄更斯《双城记》中的诗句来描述当时的陶瓷工艺科学状况, 那时陶瓷制备技术科学和技术中充满挑战。最近三十年来, 现代陶瓷工艺科学与技术得到了长足的发展, 但是这种挑战依然存在。而在此一个很重要的问题即是陶瓷材料的工程可靠性问题, 先进陶瓷现代制备技术发展的主要趋势是在较低成本的前提下确保陶瓷部件的工程可靠性。

提高陶瓷的可靠性有以下几个途径:

- ① 对陶瓷部件施以预应力, 以期减小使用时的有效作用应力;
- ② 采用一些增强、增韧措施来提高材料抵抗破坏的能力, 如相变增韧、纤维或晶须增强等;
- ③ 减小材料内部的危险缺陷尺寸。

以上的前两点已被广泛地注意并有大量的研究工作围绕其进行, 也初步获得了可喜的成果, 减小危险缺陷尺寸的问题虽然较晚被提出来讨论, 但却越来越引起人们的高度重视和极大的兴趣。

通常有三种方法可以减小陶瓷部件中的潜在临界缺陷尺寸: 保证试验、无损检测、通过工艺控制提高材料的均匀性。

保证实验和无损检测大多在制备工艺之后进行, 而通过工艺来

控制缺陷的出现更具有积极意义。即通过减少缺陷数量、减小缺陷尺寸来提高材料和部件的均匀性。这里均匀性包含两方面的内容：其一是微域均匀性，即材料内局部显微结构的均匀性，有时也称为微观（显微）均匀性，这包括物相组成、颗粒形状及尺寸的相对均匀及气孔形状尺寸的相对均匀或相结构的规律性；其二是整体均匀性，亦称为宏观均匀性，即部件内部各部分之间的均匀性，包括不同部位物相组成、结构性能的一致性。微域均匀性是陶瓷材料局部性能的基本保证，而整体均匀性则是陶瓷部件充分发挥材料性能潜力的保证（梯度材料要求结构在某一方向连续变化）。研究结果表明微域均匀性和整体均匀性往往不能同时达到最佳，因此陶瓷部件制备工艺技术的选择和其发展是一重要的策略问题，需要系统考查，综合权衡；另外，所有制备技术都各有其特点和局限性，每种工艺技术都适宜于一些不同的制品，不可能有一种制备技术能满足所有制品的制备要求，这就需要人们针对特定应用背景下的特定制品来选用合适的制备技术。

目前国内尚缺乏对先进陶瓷的现代制备技术进行系统介绍的专著，20 世纪末由科学出版社出版的《材料科学与技术丛书》中译版中的第 17 卷《陶瓷工艺》是由国际上的一些专家分章撰写的，该书较为完整地介绍了先进陶瓷的主要制备技术，但是与现代陶瓷制备技术的快速发展不相适应。

本书从先进陶瓷结构与性能出发，根据作者多年从事先进陶瓷制备技术研究开发工作的成果，结合目前国际和国内研究开发最前沿的技术，系统介绍先进陶瓷各种现代制备技术及其特点，给出具体应用实例。

第 1 章讨论了先进陶瓷性能与制备工艺技术的关系以及均匀性和可靠性控制原则，从原理上提出使用条件对制备技术提出的根本要求；第 2 章简要介绍了陶瓷起始粉料及其制备技术，由于目前先进陶瓷粉体制备技术的参考书目比较多，因此粉体制备技术不是本书的重点。

由于成型过程是先进陶瓷最重要的制备技术阶段，并且也是目

前人们从科学的角度对其了解最少的阶段,因此本书用四章的篇幅按各制备技术成型前后物料的形态及变化情况分类重点介绍了先进陶瓷的成型技术,并重点讨论了具有广泛应用前景的浆料成型技术(浆料脱水固化技术和浆料原位固化技术),并特别介绍了超声波辅助压滤成型工艺及动态注凝成型技术。

随后在第7章讨论了先进陶瓷的烧结技术,关于陶瓷烧结的专著也比较多,这不是本书的重点,本书重点讨论了大尺寸制品及薄壁制品烧结过程中的收缩引起的变形和开裂控制,并提出了一种控制烧结收缩的方法。

第8和第9章分别介绍了先进陶瓷的特种制备技术和陶瓷复合材料的特种制备技术;近年计算机辅助无模成型技术发展很快,因此第10章对先进陶瓷的各种无模成型技术进行了专门介绍;第11章作为应用实例介绍了一些典型的先进陶瓷制品的生产制备技术,具有一定的参考价值。

本书旨在面向本领域从事研究开发、产业化和工程化研究、投资创业的生产和管理人员提供实用的系统的综合技术参考资料,也可作为材料类专业在校研究生及高年级本科生提供一本课外参考书。

全书第1章、第5章、第10章、第11章1、2节由王树海编写;第2章、第9章、第11章5、6节由李安明编写;第3章、第6章由崔文亮编写;第4章、第7章、第8章、第11章3、4、7节由乐红志编写。

编著

2007年7月

目 录

第 1 章 先进陶瓷的结构、性能与制备技术的关系	1
1.1 先进陶瓷的应用	1
1.2 先进陶瓷的结构、性能与制备工艺的关系	6
1.3 先进陶瓷均匀性及可靠性控制原则	8
第 2 章 先进陶瓷粉体和颗粒	10
2.1 颗粒和粉体的性能及表征	10
2.1.1 概述	10
2.1.2 颗粒的粒度、粒径及形状表征	10
2.1.3 粉体的性能	21
2.2 粉体制备技术	24
2.2.1 概述	24
2.2.2 合成法制备粉体	25
2.3 粉体表面处理和改性	47
2.3.1 概述	47
2.3.2 表面改性方法与工艺	49
2.3.3 表面改性剂	53
参考文献	59
第 3 章 先进陶瓷的干法成型技术	62
3.1 干法成型原理	62
3.2 粉料处理	64
3.2.1 粉料的造粒工艺	64
3.2.2 压制过程对坯体的影响	66
3.2.3 加压对坯体质量的影响	68
3.2.4 添加剂的选用	69

3.3 模压成型	70
3.3.1 加压方式与压力分布	70
3.3.2 模压成型工艺参数控制	71
3.3.3 成型工艺的特点	71
3.3.4 干压成型设备	72
3.4 等静压成型	74
3.4.1 等静压成型方法	74
3.4.2 常温等静压成型工艺	76
3.4.3 等静压成型的特点	77
3.4.4 等静压成型设备	77
3.5 滚制成型	80
参考文献	81

第4章 先进陶瓷的塑性成型技术	82
4.1 塑性成型原理	82
4.2 注射成型	83
4.2.1 混合操作	90
4.2.2 分散体的鉴定技术	92
4.2.3 注射成型用浆料的流动性	93
4.2.4 浆料的物理性质	100
4.2.5 型腔中的固化	103
4.2.6 有机载体的脱除	110
4.2.7 陶瓷注射成型用有机材料	116
4.3 其他塑性成型技术	118
4.3.1 旋坯成型	118
4.3.2 挤出成型	121
4.3.3 塑性充模成型	123
4.3.4 轧膜成型	124
参考文献	126

第 5 章 浆料脱水固化成型技术	127
5.1 陶瓷浆料体系	127
5.1.1 陶瓷浆料体系的性能及相互关系	127
5.1.2 固体颗粒间的相互作用力	129
5.1.3 DLVO 理论	133
5.1.4 表面活性剂的作用	134
5.1.5 浆料的流变性能	135
5.1.6 pH 值对浆料体系性能的影响	136
5.1.7 颗粒尺寸和尺寸分布对浆料性能的影响	137
5.1.8 有机添加剂对浆料性能的影响	137
5.1.9 固相含量对浆料流变性的影响	139
5.2 注浆成型	139
5.2.1 注浆成型机理及动力学	140
5.2.2 浆料性能对注浆成型的影响	144
5.2.3 粉末特性对注浆浆料的影响	146
5.3 压滤成型	147
5.3.1 压滤成型坯体的均匀性	148
5.3.2 浆料分散程度对坯体均匀性的影响	150
5.3.3 浆料颗粒尺寸分布对坯体均匀性的影响	151
5.3.4 浆料固相含量对坯体均匀性的影响	151
5.3.5 成型压力的影响	152
5.3.6 模型材料及模型结构对坯体均匀性的影响	153
5.4 同步超声波辅助压滤成型	155
5.4.1 超声波作用对浆料流变性能的影响	155
5.4.2 陈置过程对浆料流变性的影响	157
5.4.3 陈置过程中浆料体系的相分离	158
5.4.4 同步超声波辅助压滤成型工艺	159
5.5 其他浆料脱水固化成型技术	160
5.5.1 可溶性有机模型注浆技术	161
5.5.2 真空注浆成型和离心注浆成型	162
5.5.3 电泳沉积成型	162

5.5.4 聚沉离心注浆技术	163
参考文献	164
第6章 浆料原位固化成型技术	165
6.1 注凝成型	165
6.1.1 注凝成型工艺过程	165
6.1.2 注凝成型工艺特点	166
6.1.3 注凝成型技术进展	167
6.1.4 注凝成型应用前景	170
6.2 直接凝固成型	171
6.2.1 直接凝固成型工艺流程	171
6.2.2 直接凝固成型的工艺特点	172
6.2.3 直接凝固成型的应用	172
6.3 温度诱导絮凝成型	172
6.3.1 温度诱导絮凝成型工艺流程	173
6.3.2 温度诱导絮凝成型应用	173
6.4 高分子交联注凝成型	173
6.4.1 高分子交联注凝工艺流程	174
6.4.2 高分子交联注凝成型制备浆料的方法	174
6.4.3 高分子交联注凝成型应用	174
参考文献	175
第7章 先进陶瓷的烧结	176
7.1 烧结的基本类型	176
7.2 烧结驱动力与致密化机理	178
7.2.1 烧结过程	179
7.2.2 烧结的驱动力	180
7.2.3 烧结机理	182
7.3 烧结工艺	187
7.3.1 固相烧结	187
7.3.2 液相烧结	198

7.3.3 气氛压力烧结	207
7.4 烧结过程的变形和开裂控制	210
7.5 热压烧结和热等静压烧结	211
7.5.1 热压烧结	211
7.5.2 热等静压烧结	212
参考文献	226
第8章 先进陶瓷的特种制备技术	227
8.1 溶胶-凝胶合成法	227
8.1.1 无机盐的水解-聚合反应	228
8.1.2 金属有机分子的水解-聚合反应	230
8.1.3 溶胶-凝胶法在无机材料合成中的应用	231
8.2 无机聚合物热解化工艺	233
8.2.1 聚合物热解工艺过程	234
8.2.2 由聚(有机基团)硅烷制备 SiC 陶瓷	235
8.2.3 由聚(有机基团)硅氮烷制备 Si-N 陶瓷	237
8.2.4 硅基非氧化物陶瓷部件的生产	239
8.3 化学气相沉积	247
8.3.1 化学气相沉积法的化学反应	248
8.3.2 化学气相沉积法的技术装置	252
8.3.3 化学气相沉积法合成梯度功能材料	259
8.4 仿生制备技术	260
8.4.1 仿生制备技术简介	260
8.4.2 典型的生物矿物材料	261
8.4.3 无机晶体形成的模板	262
8.4.4 纳米材料仿生合成	263
参考文献	267
第9章 陶瓷基复合材料特种制备技术	269
9.1 陶瓷基复合材料	269

9.1.1	概述	269
9.1.2	陶瓷基复合材料的结构设计	270
9.1.3	陶瓷基复合材料分类及其增强材料的种类	271
9.1.4	陶瓷基复合材料的制备	273
9.1.5	陶瓷基复合材料的未来发展	275
9.2	反应结合技术	276
9.2.1	反应结合机理	276
9.2.2	反应结合技术制备工艺	280
9.2.3	反应结合技术应用实例	281
9.3	化学气相渗积技术	283
9.3.1	化学气相渗积技术原理	283
9.3.2	化学气相渗积的动力学机制	286
9.3.3	化学气相渗积技术工艺类型及其装置	287
9.3.4	化学气相渗积技术的应用实例	292
9.4	前驱体有机聚合物浸渍热解转化技术	293
9.4.1	前驱体有机聚合物浸渍热解转化技术的特点及对前驱体的基本要求	293
9.4.2	前驱体有机聚合物热解转化过程	296
9.4.3	前驱体有机聚合物浸渍热解转化技术制备陶瓷基复合材料的工艺	297
9.4.4	前驱体有机聚合物浸渍热解转化技术存在的问题及解决途径	299
9.4.5	前驱体有机聚合物浸渍热解法制备的陶瓷基复合材料性能	302
9.4.6	前驱体有机聚合物浸渍热解技术的应用实例	304
	参考文献	306
第10章	计算机辅助无模成型技术	309
10.1	计算机辅助无模成型技术原理	309
10.2	三维打印成型	310

10.3	分层叠积成型	311
10.4	熔融沉积成型	311
10.5	立体激光固化成型	312
10.6	激光选域烧结	313
10.7	微区注浆成型	314
10.8	浆料打印成型	315
10.9	其他无模成型技术	316
	参考文献	317

第 11 章	先进陶瓷典型制备工艺及应用实例	319
11.1	先进陶瓷制备技术选择原则	319
11.2	大尺寸结构陶瓷工程化制备技术进展	320
11.2.1	大尺寸结构陶瓷制备技术的特殊难度	320
11.2.2	大尺寸陶瓷制品的成型	322
11.2.3	大尺寸结构陶瓷制品的烧结	326
11.3	陶瓷球体与微珠的制备技术	327
11.3.1	喷雾干燥法	328
11.3.2	溶胶-凝胶法	329
11.3.3	等离子体熔融法	332
11.4	薄壁陶瓷管的制备技术	333
11.4.1	离心注凝成型法	334
11.4.2	胶态注射成型	335
11.5	陶瓷弹簧制备技术	338
11.5.1	陶瓷弹簧成型模具设计	338
11.5.2	陶瓷弹簧的制备方法	339
11.6	泡沫陶瓷制备技术	342
11.6.1	泡沫陶瓷的制备	343
11.6.2	泡沫陶瓷的种类	347
11.6.3	泡沫陶瓷的性能	347
11.6.4	泡沫陶瓷的应用	349

11.7 蜂窝陶瓷的制备工艺	350
11.7.1 蜂窝陶瓷的成型工艺	350
11.7.2 泥团的可塑性	352
11.7.3 调整泥料性能的添加剂	355
参考文献	358

第1章 先进陶瓷的结构、性能与制备技术的关系

1.1 先进陶瓷的应用

先进陶瓷越来越多地应用于现代社会的各个领域，尤其是那些常规材料难以胜任的场合。可以毫不夸张地说，现代文明的各个领域的发展都离不开先进陶瓷材料。

在日用品领域，先进陶瓷材料被用于钟表、电视、计算机等各种日常用品中，先进陶瓷材料还被制成刀、剪、锤子等制成品，其高硬度和耐磨性使其锋利的刃口得以长期保持（图 1-1～图 1-3）。

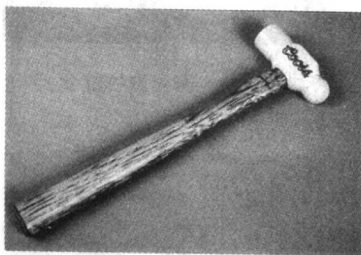


图 1-1 陶瓷锤子

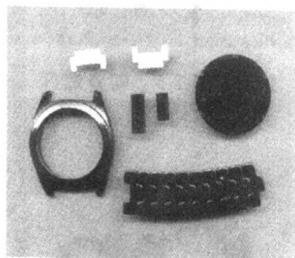


图 1-2 陶瓷手表零件

在机械工业中，由于其优异的耐磨性能，先进陶瓷材料被用于各种耐磨的场合，这些先进陶瓷制品包括机械加工的刀具、磨具、机械密封件、耐磨阀门、柱塞、缸套、轴承以及研磨介质等（图 1-4～图 1-6）。

在化学工业中，由于其优异的耐腐蚀性，先进陶瓷材料被用作各种腐蚀环境下使用的部件，例如各种管道、阀门、添料、过滤

器、分离膜等（图 1-8 和图 1-9）。

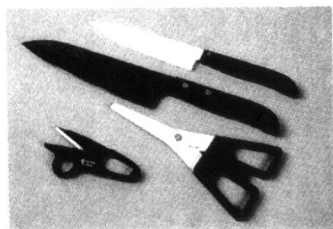


图 1-3 陶瓷刀剪

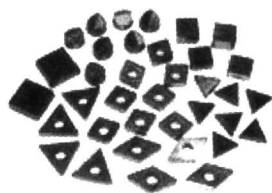


图 1-4 陶瓷车削刀具

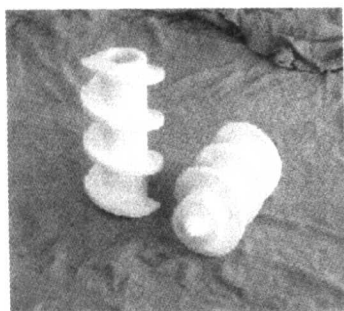


图 1-5 陶瓷螺杆

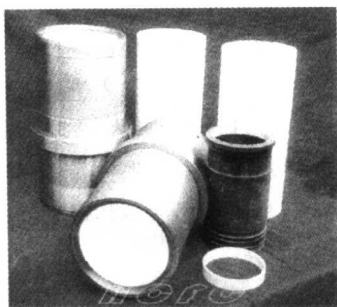


图 1-6 陶瓷内衬缸套



图 1-7 陶瓷耐磨部件

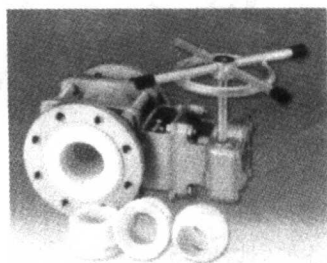


图 1-8 陶瓷阀门

在能源工业中，先进陶瓷材料被用于燃煤发电设备、换热器、核废料处理、太阳能生产以及磁流体发电通道中（图 1-10）。

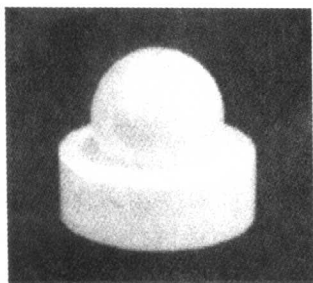
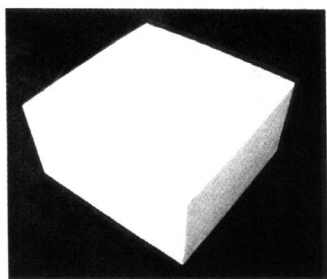


图 1-9 阀门陶瓷件

图 1-10 太阳能电池多晶硅
熔制用陶瓷坩埚

先进陶瓷材料在汽车工业中的应用从汽车发展的前期就起到重要的作用，陶瓷火花在 20 世纪 20 年代就用于汽车中，目前几乎所有现代汽车都装有蜂窝陶瓷催化装置以降低尾气排放，大多现代汽车都装有陶瓷氧传感器；陶瓷材料因为其独特的耐热、耐磨、耐腐蚀、轻质及隔热、绝缘等性能，而有望成为未来发动机关键部件的材料，其应用将提高发动机的热效率，降低排放、提高激性能。目前已经有陶瓷涡轮和陶瓷气门等部件应用于一些高性能赛车上（图 1-11 和图 1-12）。

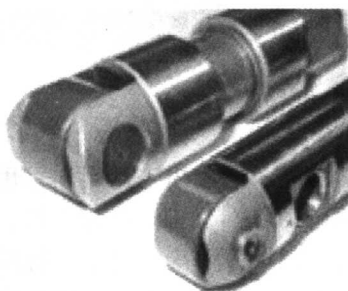


图 1-11 柴油机曲轴陶瓷部件

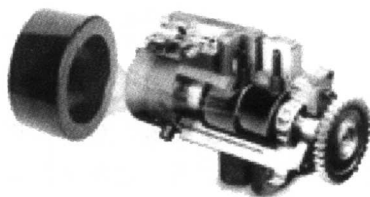


图 1-12 柴油机高压油泵陶瓷部件

先进陶瓷材料越来越多地被应用于电子工业、例如超导、陶瓷传感器、电光器件、半导体、多层电容器等。陶瓷材料是无线技术