

M 高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

特种陶瓷工艺与性能

Special ceramics Process and Properties

毕见强 赵 萍 编
邵明梁 吴玉敏

交叉性 前沿性 融合相关学科 代表材料领域的发展方向
先进性 科学性 院士专家著书 反映材料科学的最新成果
可读性 广交性 内容丰富翔实 促进材料工程的应用实践

哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

特种陶瓷工艺与性能

毕见强 赵萍 邵明梁 吴玉敏 编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书由7章组成,主要包括绪论,特种陶瓷粉体的制备及其性能表征,特种陶瓷成型工艺,特种陶瓷烧结工艺,特种陶瓷后续加工,结构陶瓷,功能陶瓷,纳米陶瓷及其他特种陶瓷材料等内容。

本书是高等院校材料科学与工程及其相关专业教材,同时也是科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

特种陶瓷工艺与性能/毕见强等编.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.3

(材料科学与工程系列教材)

ISBN 978-7-5603-2271-1

I.特… II.毕… III.特种陶瓷 IV.TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 086529 号

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16.75 字数 387 千字

版 次 2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2271-1

印 数 1~3 000

定 价 26.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

无机非金属材料是人类生活和社会发展中不可缺少的材料,它和金属材料、高分子材料并列为当代三大固体材料。我国陶瓷研究历史悠久,成就辉煌,堪称是中华文明的伟大象征之一,在我国科学技术发展的历史上占有极其重要的位置。

20世纪以来,特别是第二次世界大战之后,随着科学技术和航天事业的飞速发展,随着宇宙探索、原子能工业、电子和电子计算机等领域的迅速发展,现有材料已经不能满足要求,因此对新材料有了迫切的需求,陶瓷材料就是这些领域迫切需要的材料之一。陶瓷材料虽然具备了许多独特的优点,但要满足这些领域的要求,还要在性质、品种和质量等方面不断提高。经过无数人的努力攻关使陶瓷材料成为具有一系列特殊功能的无机非金属材料,并赋予其新的名称即特种陶瓷。目前,特种陶瓷材料及其制备技术已经得到飞速发展。特种陶瓷材料在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的甚至是核心的地位。

本书概述了特种陶瓷的发展历史,系统深入地介绍了特种陶瓷从粉体制备、材料成型、烧结到后续加工等方面的工艺,并详细论述了结构陶瓷、功能陶瓷、纳米陶瓷等其他特种陶瓷的主要品种、性能及其应用,综合归纳了目前国内外特种陶瓷生产和研究的现状。其中不仅有编者多年来从事特种陶瓷研究所获得的成果,也有大量国内外特种陶瓷研究方面的最新发现。

本书是高等学校材料及其相关专业本科生专业课教材,也是从事无机非金属材料方面的工程技术人员的参考书。

本书共分7章,其中绪论、第1章、第6章6.1和6.2节由山东大学毕见强编写,第2章、第5章、第6章6.3~6.8节由山东轻工学院赵萍编写,第3章由济南大学邵明梁编写,第4章、第7章由河南理工大学吴玉敏编写。本书由毕见强主编并统稿。

特种陶瓷涉及学科广泛,编者水平有限,尽管在编写过程中竭尽全力但错误缺点仍在所难免,殷切期望广大读者谅解并不吝赐正。

编 者

2007年5月

目 录

绪 论	(1)
0.1 传统陶瓷与特种陶瓷	(1)
0.2 特种陶瓷的分类、性能与应用	(5)
0.3 特种陶瓷的发展	(8)
第 1 章 特种陶瓷粉体的制备及其性能表征	(11)
1.1 特种陶瓷粉体应有的特征	(11)
1.2 特种陶瓷粉体的性能及表征	(13)
1.3 特种陶瓷粉体的制备	(28)
第 2 章 特种陶瓷成型工艺	(42)
2.1 配料计算	(42)
2.2 坯料预处理	(46)
2.3 成型工艺	(51)
第 3 章 特种陶瓷烧结工艺	(75)
3.1 烧结理论	(75)
3.2 烧结工艺	(84)
第 4 章 特种陶瓷后续加工	(95)
4.1 概述	(95)
4.2 冷加工	(96)
4.3 热加工	(100)
4.4 表面金属化	(102)
4.5 封接	(107)
第 5 章 结构陶瓷	(112)
5.1 概述	(112)
5.2 特种陶瓷的力学性能	(114)
5.3 氧化物陶瓷	(121)
5.4 非氧化物陶瓷	(138)
第 6 章 功能陶瓷	(169)
6.1 概述	(169)
6.2 功能陶瓷的基本性质	(171)
6.3 磁性陶瓷	(173)

6.4	电介质陶瓷	(178)
6.5	压电陶瓷	(190)
6.6	敏感陶瓷	(199)
6.7	超导陶瓷	(207)
6.8	生物陶瓷与其他功能陶瓷	(214)
第7章	纳米陶瓷及其他特种陶瓷材料	(224)
7.1	纳米陶瓷材料	(224)
7.2	陶瓷纤维	(243)
7.3	陶瓷涂层	(250)
7.4	陶瓷复合材料	(252)
参考文献	(260)

绪 论

材料是我们衣食住行的必备条件,是社会发展的物质基础,它先于人类存在,并且与人类的出现和进化有着密切的联系。纵观整个人类历史,每一种重要材料的发现和使用都会把我们支配自然和改造自然的能力提高到一个新的水平,给社会生产力和人们的生活水平带来巨大的进步,把人类物质文明和精神文明提到一个新的高度。因此,材料的发展水平就是人类社会文明程度的标志,人类文明史中的石器时代、铜器时代、铁器时代就是按当时生产活动中所使用的代表性材料作为依据划分的。材料与食物、居住空间、能源和信息共同组成人类生活的基本资源,不仅在我们的日常生活中,而且对国家的繁荣和安全也起着举足轻重的作用。

究竟什么是材料呢?“材料是用以制造有用物件的物质”,具体地说,材料是用来制造各种产品的物质,这些物质能用来生产和构成功能更多、更强大的产品。金属、陶瓷、玻璃、半导体、超导体、塑料、橡胶、纤维、砂子、石块,还有许多复合材料都属于材料的范畴。矿物燃料、空气和水虽也可看做是广义的材料,但通常还是把它们归入其他领域。新材料被视为新技术革命的基础和先导。世界各发达国家对材料的研究、开发、生产和应用都极为重视,并把材料科学技术列为 21 世纪优先发展的关键领域之一。

0.1 传统陶瓷与特种陶瓷

按照构成,材料一般分为金属材料、无机非金属材料 and 有机材料。1968 年美国科学院将陶瓷定义为“无机非金属材料或物品”。在材料的大家庭中,陶瓷是最古老的一种,是人类征服自然过程中获得的第一种经化学变化而制成的产品,陶瓷的使用早于人类使用的第一种金属——青铜约 3 000 年。我国现存最早的陶器残片出土于南方的一些洞穴居住遗址中,据碳-14 测定,距今 9 000 ~ 10 000 年。此外,1977 年发掘的中原裴李岗遗址中的陶器为公元前 5 935 年左右的陶器,1976 年发现的磁山遗址中的陶器距今 7 300 年,1973 年发现的浙江余姚河姆渡遗址中的陶器,据测定距今约 7 000 年,2002 年发掘的甘肃大地湾遗址的紫红色三足钵等 200 多件陶器,形态精美,距今 8 000 年。最早出现的陶器大都是泥质和夹砂红陶、灰陶和夹炭黑陶,这类早期陶器的烧结温度为 800 ~ 900℃。随着陶器制作的不断发展,到新石器时代,即仰韶文化时期,出现了彩陶,故仰韶文化又称“彩陶文化”。在新石器时代晚期,长江以北已从仰韶文化过渡到龙山文化,长江以南则从马家浜文化进入良渚文化。山东济南历城区龙山镇出现了“黑陶”,所以这个时期称为“龙山文化”时期,又称“黑陶文化”。龙山黑陶在烧制技术上有了显著进步,它广泛采用了轮制技术,因此,器形浑圆端正,器壁薄而均匀,将黑陶制品表面打磨光滑,乌黑发亮,薄如蛋

壳,厚度仅 1 mm,人称“蛋壳陶”。进入有文字记载的殷商时代,陶器从无釉到有釉,在技术上是很大的进步,是制陶技术上的重大成就。为从陶过渡到瓷创造了必要的条件,这一时期釉陶的出现是我国陶瓷发展过程中的“第一次飞跃”。大批精美的秦俑的发掘充分证明了中国秦代(公元前 221 ~ 206 年)的制陶术已非常发达,制陶工业达到相当高的水平。汉代以后,釉陶逐渐发展成瓷器,无论从釉面和胎质来看,瓷器的出现无疑是釉陶的又一次重大飞跃。

瓷的发明晚于陶 4 000 ~ 5 000 年。如果说制陶是人类社会的普遍现象,只是中国比古埃及、古希腊早 2 000 ~ 3 000 年,那么瓷则是中国独一无二的发明。黄河流域和长江以南的商、周遗址的发掘表明,殷、周时期,陶器的烧结温度已达 1 200℃,达到了瓷器的烧制温度。“原始瓷器”在中国已有 3 000 年的历史,起始于商成熟于东汉。在浙江出土的东汉越窑青瓷是迄今为止我国发掘的最早瓷器,距今 1 700 年,烧结温度达 1 300 ~ 1 310℃,在许多方面都达到了近代瓷器的水平。当时的釉具有半透明性,胎还欠致密,这种“重釉轻胎倾向”一直贯穿到宋代的五大名窑(汝、定、官、越、钧)。我国陶瓷发展过程中的“第三次飞跃”是瓷器由半透明釉发展到半透明胎。唐代越窑的青瓷、邢窑的白瓷、宋代景德镇湖田、湘湖窑的影青瓷都享有盛名。到元、明、清朝代,彩瓷发展很快,釉色从三彩发展到五彩、斗彩,一直发展到粉彩、珐琅彩和低温、高温颜色釉。晋朝(公元 265 ~ 316 年)吕忱的《字林》中已收入了“瓷”字。英国的李约瑟在《中国科学技术史》中认为,在瓷器方面西方落后于中国 11 ~ 13 个世纪。

陶与瓷的重要区别之一是坯体的孔隙度,即吸水率,它取决于原料和烧结温度。它们之间有一个过渡产品,叫炻器。炻器的代表是紫砂。紫砂是一类细炻,始烧于宋,成熟于明。随着中国茶文化的盛行,紫砂成为一类重要的实用品和工艺品。这三类陶瓷制品的主要区别如表 0.1 所示。

表 0.1 日用陶、瓷器的分类

种类	粗陶	普通陶	细陶	炻	细炻	普通瓷	细瓷
吸水率/%	11 ~ 20	6 ~ 14	4 ~ 12	3 ~ 7	< 1	< 1	< 0.5
烧结温度/℃	~ 800	1 100 ~ 1 200	1 250 ~ 1 280	—	1 200 ~ 1 300	1 250 ~ 1 400	1 250 ~ 1 400

在一个相当长的历史时期,陶瓷的发展经历了三个阶段,取得三个重大突破。三个阶段是陶器、原始瓷器(过渡阶段)、瓷器,三个重大突破是原料的选择和精制、窑炉的改进和烧成温度的提高、釉的发现和使用。尽管如此,长期以来陶瓷发展是靠工匠技艺的传授,只是满足人们日常生活的需要和达官贵人的享受,没有上升成为一门科学。产品主要是日用器皿、建筑材料(如砖、玻璃)等,通常称为普通陶瓷(或称传统陶瓷)。进入 20 世纪,特别是第二次世界大战之后,为满足电子、电气、热机、能源、空间、自控、传感、激光、通信、计算机等高新技术迅速发展的需要,以及基础理论和测试技术的不断发展,陶瓷材料的研究突飞猛进。为了满足新技术对陶瓷材料提出的特殊性能要求,人们采用传统陶瓷的基本原理和工艺制备出了一系列新型的材料用于现代科学技术中,从原料、工艺和性能上与普通陶瓷有很大差别的一类陶瓷——特种陶瓷应运而生。特种陶瓷这一术语首先出现于 20 世纪 50 年代的英国,当时人们以其性质和用途的不同,分别称作耐火材料、电瓷、电子陶瓷、原子能陶瓷等。可见“特种陶瓷”这一术语可看做无机非金属材料发展过程中的一

个过渡阶段的特有称谓。为区别原有的“陶瓷”，人们用各种名称去称呼这种新发展起来的陶瓷，如先进陶瓷、精细陶瓷、工程陶瓷、新型陶瓷、近代陶瓷、高技术陶瓷、高性能陶瓷、工业陶瓷以及特种陶瓷等。虽然它们在含义上有细微的差别，但总的来说是一致或十分相近的。通常认为，特种陶瓷是一类“采用高度精选的原料，具有能精确控制的化学组成，按照便于控制的制造技术加工的，便于进行结构设计的，具有优异特性的陶瓷”。

传统意义上的陶瓷主要指陶器和瓷器，也包括玻璃、搪瓷、耐火材料、砖瓦等。这些材料都是用黏土、石灰石、长石、石英等天然硅酸盐类矿物制成的。因此，传统的陶瓷材料是指硅酸盐类材料，按照性能特点和用途，可分为日用陶瓷、建筑陶瓷、电器绝缘陶瓷（高压陶瓷）、化工陶瓷、多孔陶瓷等。现今意义上的陶瓷材料已有了巨大变化，许多新型陶瓷已经远远超出了硅酸盐的范畴，不仅在性能上有了重大突破，在应用上也已渗透到各个领域。所以，一般认为陶瓷材料是指各种无机非金属材料的通称。表 0.2 所示为特种陶瓷材料与传统陶瓷材料的差别主要体现在以下几个方面：①原材料不同。传统陶瓷以天然矿物，如黏土、石英和长石等不加处理直接使用；而特种陶瓷则使用经人工合成的高质量粉体作起始材料，突破了传统陶瓷以黏土为主要原料的界线，代之以“高度精选的原料”。②结构不同。传统陶瓷是由黏土的成分决定，不同产地的陶瓷有不同的质地，所以由于原料的不同导致传统陶瓷材料中化学和相组成的复杂多样、杂质成分和杂质相较多而不易控制，显微结构粗劣而不够均匀，多气孔；而特种陶瓷一般化学和相的组成较简单明晰，纯度高，即使是复相材料，也是人为调控设计添加的，所以特种陶瓷材料的显微结构一般均匀而细密。③制备工艺不同。传统陶瓷所用的矿物经混合可直接用于湿法成型，如泥料的塑性成型和浆料的注浆成型，材料的烧结温度较低，一般为 900 ~ 1 400℃，烧成后一般不需加工；而特种陶瓷一般用高纯度粉体添加有机添加剂才能适合于干法或湿法成型，材料的烧结温度较高，根据材料不同为 1 200 ~ 2 200℃，烧成后一般尚需加工。在制备工艺上突破了传统陶瓷以炉窑为主要生产手段的界限，广泛采用诸如真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压等先进手段。④性能不同。由于以上各点的不同，导致传统陶瓷和特种陶瓷材料性能的极大差异，不仅后者在性能上远优于前者，而且特种陶瓷材料还发掘出传统陶瓷材料所没有的性能和用途。传统陶瓷材料一般限于日用和建筑使用，而特种陶瓷具有优良的物理化学性能，高强、高硬、耐磨、耐腐蚀、耐高温、抗热震，而且在热、光、声、电、磁、化学、生物等方面具有卓越的功能，某些性能远远超过现代优质合金和高分子材料。因而特种陶瓷材料登上新材料革命的主角地位，在各个工业领域，如石油、化工、钢铁、电子、纺织和汽车等行业中，以及尖端技术领域如航天、核工业和军事工业中有着广泛的应用价值和潜力。

19 世纪末，人类已经成功地合成氮化硅(Si_3N_4)和碳化硅(SiC)，拉开了特种陶瓷进入现代科技文明的序幕，较高纯度陶瓷原料的合成技术和烧结工艺初步形成。第二次世界大战爆发后，为了弥补战略物资的不足，德国考虑使用陶瓷代替钨、钴、镍、铜等特殊金属材料。为此大力开展了关于高纯度耐火陶瓷，具有陶瓷和金属的复合结构的金属陶瓷，以及陶瓷表面涂层等方面的研究。进入 20 世纪 70 年代后，世界范围的石油危机使特种陶瓷再次受到重视。在开发新能源和有效利用石油能源的呼声中，相继掀起了有关特种陶瓷材料研究和开发的热潮。人们希望能够用耐高温高强度陶瓷取代耐热合金，制备具有高效率的燃气轮发电机和汽车发动机。为此陶瓷材料的研究和应用技术取得了很大的进展。

表 0.2 特种陶瓷材料与传统陶瓷材料的主要区别

主要区别	特种陶瓷材料	传统陶瓷材料
原料	人工合成“高度精选的原料”(氧化物和非氧化物两大类)	天然矿物原料,如黏土、石英和长石等
成型	压制、热压铸、注射、轧膜、等静压成型为主	注浆、可塑成型为主
烧成	1 200~2 200℃,广泛采用诸如真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压等先进手段,燃料以电、油、气为主	一般在 1 350℃以下,燃料以煤、油、气为主
性能	以内在质量为主,具有优良的物理化学性能,高强、高硬、耐磨、耐腐蚀、耐高温、抗热震,而且在热、光、声、电、磁、化学、生物等方面具有卓越的功能	以外观效果为主
加工	一般需要加工(切割、打孔、研磨和抛光)	一般不需要加工
用途	在石油、化工、钢铁、电子、纺织和汽车等行业中,以及在很多尖端技术领域如航天、核工业和军事工业中有着广泛的应用价值和潜力	炊具、餐具、工艺品

表 0.3 列出有代表性的特种陶瓷材料的研发和应用,其中稳定氧化锆陶瓷(PSZ)的发明将特种陶瓷材料的研究向前推进了一大步。PSZ 陶瓷具有接近 3 000 MPa 的高强度(抗弯)和超出 10 MPa·m^{1/2}的高韧性。PSZ 陶瓷大量用来制备光纤接口、陶瓷刀具和模具。但是,因为 PSZ 陶瓷的高温强度性能不佳,耐高温陶瓷的研究重点不断倾斜到氮化硅(Si₃N₄)上, Si₃N₄ 已用来制备一些汽车发动机部件。日本日产汽车公司于 1985 年首次将装有陶瓷涡轮增压器的轿车投入市场,引起社会的极大关注并鼓舞了从事陶瓷研究工作的科学技术人员。陶瓷涡轮增压器主要利用陶瓷的质量轻和耐高温等特性来提高汽车的加速性能。目前,关于碳化硅(SiC)陶瓷的研究和应用也取得了进展。SiC 是共价键结合很强的物质,因此 SiC 的常压烧结技术属于一项很大的突破。SiC 主要用来制作机械密封垫,半导体生产设备的零部件。

表 0.3 特种陶瓷材料研发和应用的代表性里程碑

年 代	研发和应用成果
1844 年	Bailamnn 发现 Si ₃ N ₄
1891 年	Acheson 发现 SiC
1931 年	Al ₂ O ₃ 点火栓的应用
1959 年	美国通用电气公司研制出透明 Al ₂ O ₃
1960 年	AlN 的热压烧结成功
1961 年	英国发现在 Si ₃ N ₄ 粉中添加 MgO 后可以热压得到高密度的 Si ₃ N ₄ 陶瓷
1971 年	日本开发出常压 AlN 烧结工艺
1973 年	美国通用电气公司成功研制出 SiC 常压烧结工艺
1975 年	澳大利亚发现部分稳定氧化锆陶瓷的增韧强化机理
1985 年	在日本载有陶瓷涡轮增压器的轿车投入市场

20世纪70年代掀起了一股世界性的特种陶瓷热,1971年美国率先推出“脆性材料计划”旨在研究涡轮发动机零件。装有104个陶瓷零件的示范涡轮发动机试验表明:涡轮进口温度提高200℃,功率提高30%,燃料消耗降低7%。1979年美国能源部进一步提出了先进燃气轮机计划,研制成功的AGT100和AGT101发动机,涡轮入口温度分别达到1288℃和1371℃,在实验室单机室温试验时已达到10万r/min的水平。德国1974年开始实施国家科学部资助的国家计划,1980年底进行室温试验时,转速6.5万r/min,1350℃时,转速5万r/min,在奔驰2000汽车上运行了724km。日本政府1978年制定了“月光计划”,包括磁流体发电、先进燃气轮机、先进电池和储能系统等项目,1981年日本又制定了“下一代工业基础技术发展计划”。特种陶瓷是其中重要的项目之一,1984年制成的全陶瓷发动机,其热效率达48%,节约燃料50%,输出功率提高30%,质量减轻30%。1983年美国能源部为了支持当时正在进行的陶瓷发动机及部件的研究和开发,制定了“陶瓷技术计划”(1996年改为“发动机系统材料计划”),经过10年的研究,美能源部认为结构陶瓷的可靠性问题已经解决,主要是昂贵的价格阻碍了它的商品化。为此,1993年又开始了为期5年的“热机用低成本陶瓷计划”。其他国家,如英国、瑞典等都相继参加了这场竞争。我国紧跟世界步伐,1986年开始实施“先进结构陶瓷与绝热发动机”的5年计划。20世纪80年代末,一台无冷却六缸陶瓷柴油发动机大客车运行了15000km。随后,两种沙漠车,EQ2060和WTC5400或UI300,在1995年进行了行车实验,分别跑了1万余千米和1100h,使我国成为世界上少数几个进行陶瓷发动机行车试验的国家之一。

0.2 特种陶瓷的分类、性能与应用

陶瓷材料根据所需的特性不同,作为机械材料、耐热材料、化学材料、光学材料、电气材料和生物医学材料在不同的领域得到广泛的应用。根据性能及用途的不同,特种陶瓷可分为结构材料用陶瓷(主要是用于耐磨损、高强度、耐热、耐热冲击、硬质、高刚性、低热膨胀性和隔热等结构陶瓷材料)和功能陶瓷(包括电磁功能、光电功能和生物-化学功能等陶瓷制品和材料,另外还有核陶瓷材料和其他功能材料等)两大类。特种陶瓷材料按化学组成可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷等。此外,为了改善陶瓷的性能,有时要在陶瓷基体中添加各种纤维、晶须、超细微粒等,这样就构成了多种陶瓷基复合材料。与结构陶瓷相比,功能陶瓷的应用技术更成熟,为实现当今的信息技术的高速发展起到了重要作用。从市场销售比例来看,功能陶瓷占三分之二,结构陶瓷占三分之一。近年来,随着科学技术的发展,结构陶瓷和功能陶瓷的界限已逐渐模糊。功能陶瓷也不断需要很好的力学性能,同时兼备一些特殊功能的结构陶瓷也不断出现。结构陶瓷除具有耐高温、耐磨、耐腐蚀性能外,还具有质量轻、高弹性、低膨胀性、电绝缘性等特性,因此在许多领域得到应用。虽然市场规模不大,但最具有影响的应用应该是以陶瓷燃气轮机为代表的耐高温陶瓷机器零部件。利用陶瓷的高硬度、低磨损性、低摩擦系数等特性,广泛地应用于刀具及模具等耐磨零部件。另一方面,陶瓷材料具有其他材料所没有的高刚性、质量轻、耐蚀性等特性,从而被有效地应用在精密测量仪器和精密机床等方面。另外,陶瓷材料具

有很好的化学稳定性和耐热性,使之在化工机械和生物工程以及医疗等方面也得到广泛应用。结构陶瓷材料的具体用途如表 0.4 所示。随着科学技术的发展,新材料不断出现,新功能不断开发,结构陶瓷与功能陶瓷的界限逐渐模糊,有的材料兼有优越的力学性能和优良的功能效应,这就是“结构陶瓷功能化,功能陶瓷结构化”。

表 0.4 结构陶瓷材料的主要特性和用途

主要特能	主要应用范围
高温强度及耐热特性	燃气轮发动机部件,汽车发动机部件,陶瓷压辊,陶瓷导辊,热交换器,耐火材料
耐腐蚀,化学稳定性	陶瓷过滤(器)片,泵材料,阀门材料,陶瓷喷嘴,半导体工业用的热处理坩埚
高硬度,耐磨性	陶瓷工具,机械密封垫,陶瓷轴承,模具
密度小,高强比	陶瓷吸盘和夹具
高弹性,低膨胀系数	精密仪器部件,半导体生产装置部件
生物化学性	人工骨头,人工牙根,人工关节
其他	陶瓷菜刀、剪刀等日常生活用品

初步具有市场规模的主要陶瓷产品有:

- (1) 刀具和模具等耐磨陶瓷工具;
- (2) 涡轮增压器,陶瓷蜂窝器,火花塞汽车发动机用零部件;
- (3) 用于钢铁生产工业陶瓷轧辊和导辊及耐火材料等;
- (4) 机械密封垫、陶瓷过滤器、耐腐蚀容器等化工材料;
- (5) 陶瓷轴承;
- (6) 半导体工业用的热处理坩埚、陶瓷吸盘和夹具;
- (7) 精密机械和仪器的陶瓷零部件;
- (8) 日常生活和医疗用新型陶瓷。

由于大多数特种陶瓷是离子键或共价键极强的材料,所以与金属和聚合物相比,它的熔点高,抗腐蚀和抗氧化,耐热性好,弹性模量、硬度、高温强度高。它的最大缺点是塑性变形能力差,韧性低,不易成型加工。由于这一缺点,材料一经制成,其显微结构就难以像金属和合金那样可通过变形来求得改善,特别是其中的孔洞、微裂纹和有害夹杂不可能通过变形改变其形态和被消除。与此同时,陶瓷力学性能的结构敏感性比金属和合金要强得多,从而陶瓷材料受力时会产生突发性脆断。因此,陶瓷材料韧化问题的研究是当前陶瓷材料重要的研究领域之一,已取得了引人注目的进展。

脆性是陶瓷材料的一个致命弱点。陶瓷的脆性,其直观表现是:在外载荷作用下断裂是无先兆的,爆发性的;间接表现是:无机机械冲击性和温度急变性。脆性的本质主要由陶瓷材料的化学键性质和晶体结构所决定。陶瓷材料的化学键主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键不仅结合强度高,而且还具有方向性。从晶体结构看,在陶瓷中缺少独立的滑移系统,陶瓷材料一旦处于受力状态就难以通过滑移所引起的塑性形变来松弛应力。另外,陶瓷材料中存在着大量的微裂纹,这些微裂纹易于引起应力的集中

集中,导致陶瓷材料产生脆性断裂。因此,改善陶瓷材料的脆性、提高韧性是陶瓷工作者长期关注的问题。近几十年来通过研究证实用来改善陶瓷脆性以及强化陶瓷的主要途径是:①氧化锆相变增韧;②微裂纹增韧;③颗粒弥散补强增韧;④纤维(晶须)补强增韧;⑤纳米陶瓷增强增韧。特种陶瓷材料结构的另一个特点是显微结构的不均匀性和复杂性,陶瓷中存在相当数量的气孔相和玻璃相。这些结构特点直接决定了各种陶瓷材料所具备的特殊力学性能和物理性能(电、磁、声、光、热等)。由于上述结构特点,我们不难理解结构陶瓷为什么具有高熔点、耐磨损、高强度、耐腐蚀等优点,但存在脆性大、难加工、可靠性与重现性差等致命的弱点,给陶瓷材料的工程应用带来许多困难。例如,陶瓷材料强度在同样负荷条件下测试的数据分散性大,用这些数据来考虑实际强度时,一般采用 Weibull 统计法,在考虑陶瓷材料平均强度的同时,用 Weibull 模量(m)作为陶瓷材料强度均匀性的量度, m 值越大,陶瓷材料平均强度值的可信度越高。另外,特种陶瓷材料可以是绝缘体、半导体,也可以成为导体甚至超导体,在电、磁、声、光、热等性能及相互转化方面显示出特殊的优越性,这方面是金属和高分子材料所难以比拟的,功能陶瓷材料在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的地位。

应该指出,许多陶瓷都具有十分优异的综合性能。例如, Si_3N_4 既具有优良的力学性能,可作为结构材料,又具有高的硬度、低的热胀系数、高的热导率、好的抗腐蚀性、绝缘性等,可以用做刀具材料、抗腐蚀和电磁方面应用的材料。 Al_2O_3 除广泛用做电瓷外,又是最重要的刀具陶瓷、磨料、砂轮材料。 SiC 既有优良的高温力学性能,是极有前途的高温结构材料,又是常用的发热材料、非线性压敏电阻材料、耐火材料、砂轮和磨料以及原子能材料。 ZrO_2 既是优良的刀具材料,又是好的发热材料、耐火材料、高温结构材料,特别是它还具有优良的半导体特性,可用做敏感元件。 Al_2O_3 、 ZrO_3 等还是有名的宝石材料,可用做饰品和轴承。因此我们必须注意发掘陶瓷材料的综合潜力,不断开拓它的新的应用领域,以适应新技术发展对材料的需求。

在材料的发展过程中,尽管陶瓷出现得最早,但后来还是以金属材料 and 有机高分子材料为主,所以对它们研究的比较透彻、应用的比较广泛和普及,积累的经验 and 资料也较充足,地位也比较重要,正因为如此,相对来说潜力也挖掘得比较充分。特种陶瓷发展的历史较短,研究的深度和广度远不如金属和聚合物,而且特种陶瓷具有许多独特的性能,潜力很大,因此,发现新材料的几率是很高的。

特种陶瓷的性能潜力远比其他材料大,这种性能潜力表现在三个方面:①如前所述,许多特种陶瓷具有优异的多方面性能的综合;②特种陶瓷具有更多的有实用价值的功能,特别是电磁功能、化学功能、半导体功能;③适当改变组成或掺杂后,功能可以按人们的要求改变。而且从资源讲,特种陶瓷的主要原料是 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等,这些原料在地球上储量丰富,容易得到,价格便宜。而金属材料常用的 Ni 、 Cr 、 Co 等,这些金属不仅价格贵,而且资源奇缺,是十分重要的战略原料。因此,特种陶瓷材料具有广阔的发展和应用前景。

0.3 特种陶瓷的发展

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中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,再在火堰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。大约在2000年前的东汉晚期,人们不断改进,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—燃烧等过程制成的。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——特种陶瓷阶段。在这一阶段陶瓷制备技术飞速发展,在成型方面有等静压成型、热压注成型、注射成型、离心注浆成型、压力注浆成型等成型方法。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。特种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、高刚性、低热胀性和隔热等结构材料;功能陶瓷包括电磁功能、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。

传统的陶瓷材料是工业和基础建设所必须的基础材料,特种陶瓷材料更是现代新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代军事技术和生物医学的必要物质条件。

特种陶瓷材料是科学技术的物质基础,是现代技术的发展支柱,在微电子技术、激光

技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的甚至是核心的地位。例如,微电子技术就是在硅单晶材料和外延薄膜技术及集成电路技术的基础上发展起来的。又如空间技术的发展也是与无机新材料息息相关的,以高温 SiO₂ 隔热材料和涂覆 SiC 热解碳/碳复合材料为代表的无机新材料的应用为第一艘宇宙飞船飞上太空作出了重要贡献。

无机非金属材料是建立与发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源及提高我国国际竞争力不可缺少的物质条件。例如,氮化硅、碳化硅和氧化铝、氧化铝增韧的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料的研制成功,一改传统无机非金属材料脆性大、不耐冲击的特点,而作为具有高强度的韧性材料用于制造热机部件、切削刀具、耐磨损耐腐蚀部件等进入机械工业、汽车工业、化学工业等传统工业领域,推动了产品的更新换代,提高了产业的经济效益和社会效益。

国防工业和军用技术历来是新材料、新技术的主要推动者和应用者。在海湾战争中,新技术新武器装备的大量而广泛的应用是多国部队赢得胜利的一个重要因素。在武器和军用技术的发展上,无机新材料及以其为基础的新技术占有举足轻重的地位。由此可见,新世纪的到来给无机非金属材料的发展带来契机和挑战,也为广大材料工作者提出了新任务和新课题。现将纳米陶瓷材料获得的重大突破介绍如下。

(1) 气相凝聚法制备纳米粉体将成为特种陶瓷粉体研究发展的重点

随着人们对特种陶瓷材料制品性能要求的提高,对其所用粉体性能的要求也将更加苛刻,采用传统的粉体制备法已无能为力,只有气相凝聚法可以实现这一目标。气相凝聚法是直接利用气相或是通过各种手段将物质变为气体,使之在气体状态下发生化学反应或物理变化,最后在快速冷却过程中凝聚形成纳米陶瓷粉。其方法主要有气体中蒸发法、化学气相反应法、电弧等离子体法、高频等离子体法、电子束法和激光法等。

(2) 快速原型制造技术(RPM)和胶态成型将向传统成型技术挑战

随着计算机的广泛应用,CAD/CAM 被应用到特种陶瓷的复杂零部件的成型中。RPM 技术就是用积分法制造三维实体,在成型过程中,先由三维造型软体在计算机中变成部件的三维实体模型,然后将其用软件“切”出几个微米厚度的片层,再将这些片层的数据信息传递给成型机,通过材料逐层添加法制造出来,而不需要模具就能成型复杂的特种陶瓷零部件。

特种陶瓷的胶态成型技术结合了普通陶瓷注浆成型工艺和聚合物化学。该工艺技术利用有机单体聚合形成大分子网络将陶瓷粉料的浆料原位固化为坯体,进而制得复杂形状的陶瓷坯体。与注浆成型工艺相比,其优点是:①浆体中固体含量高(体积百分数大于 50%);②有机含量约 3%;③干燥收缩 1%~4%;④烧结收缩 < 16%;⑤整个过程收缩率较小;⑥生坯强度高,便于机械加工,且凝胶在整个系统中均匀发生,坯体密度均匀且缺陷极少。它是一种原位成型技术,易做复杂形状陶瓷零部件,且易工业化生产。

(3) 微波烧结和放电等离子烧结(SPS)是获得纳米块状陶瓷材料的有效烧结方法

微波加热完全不同于普通常规加热方式,具有加热均匀,加热速度快(500℃/min 以上),节能和能实现 2 000℃以上高温等优点。微波加热还能用于陶瓷间的焊接,为复杂异形陶瓷的制作或陶瓷件的修复创造条件。放电等离子烧结是在瞬间产生几千度至一万度

的局部高温,使晶粒表面熔化蒸发,在晶粒接触点(即颈部)凝聚,加速蒸发凝聚的物质传递过程,在较短时间得到高质量的纳米块状陶瓷烧结体。

(4) 纳米材料的应用将为特种陶瓷材料带来新的活力

纳米材料是指在纳米范围内的微粒或结构、结晶或纳米复合的材料,由于纳米材料具有“三个特征”和“四个效应”,即“具有尺寸小于 100 nm 的原子区域(晶粒或相)、显著的界面原子数、组成区域间相互作用”三个特征和“表面效应、小尺寸效应、量子效应、宏观量子隧道效应”四个效应,使特种陶瓷材料的脆性得以根本的改善,像金属材料和高分子材料那样,可实现陶瓷的塑性变形甚至超塑性变形加工。在功能方面,纳米功能陶瓷的电、光、热、磁性能产生突变,为微包覆、超级过滤、吸附、除臭、触媒、传热器、光学功能元件、电磁功能元件以及生活舒适化、改善环境等方面开辟了广泛的应用前景。

总之,特种陶瓷今后的主要研究任务是:①研究现有陶瓷材料的性能及改性的主要途径;②研究制备陶瓷材料的最佳工艺;③对烧结后的半成品进行精加工技术、金属化与焊接技术的研究;④发掘陶瓷材料的潜能和开发新的陶瓷材料。

第 1 章 特种陶瓷粉体的制备及其性能表征

特种陶瓷材料的性能在一定程度上是由其显微结构决定的,而显微结构的优劣取决于制备工艺过程。特种陶瓷的制备工艺过程包括粉体制备、成型和烧结三个主要环节。三者之间粉体制备是基础,如果基础的粉体质量不高,即使在成型和烧结时付出再大的代价,也难以获得理想的显微结构以及高质量的特种陶瓷产品。因为粉体性能的优劣,将直接影响到成型和烧结的质量,如果粉体的流动性差、严重团聚、颗粒粗大,则通过成型,无论如何也不可能得到质地均匀、致密度高、无缺陷的生坯,而这样的生坯必然烧结温度非常狭窄,不但烧结条件难以控制,也绝不可能制出显微结构均匀、致密度高、内部无缺陷、外表平整的瓷坯。因此,粉体作为特种陶瓷材料的主体原料,其优劣对特种陶瓷材料是至关重要的。一般要求其高纯、超细的物体,若原料物体不是高纯和超细的,就不能制得高质量的坯体。理想的粉体应是:①形状规则(各向同性)一致;②粒径均匀且细小;③不结块;④纯度高;⑤能控制相。目前特种陶瓷粉料的制备方法一般分为机械法和合成法两种。前者是采用机械粉碎方法将机械能转化为颗粒的表面能,由粗颗粒获得细颗粒的方法。这种方法工艺简单,成本低,适用于工业化大生产,但在粉碎过程中难免混入杂质,而且不易制得 $1\ \mu\text{m}$ 以下的微细颗粒。后者是通过离子、原子或分子的反应、成核和成长,收集后进行处理获得微细颗粒的方法。这种方法能制得化学纯度高,粒子可控,均匀性好,颗粒微细的微粉,并可以实现颗粒在分子级水平上的复合、均化,适用于特种陶瓷微细粉料的制备。合成法通常又可分为液相法、固相法和气相法,不过固相法合成出来的原料往往需要进行机械粉碎。

1.1 特种陶瓷粉体应有的特性

粉体对制备特种陶瓷的质量是十分重要的,这里的“质量”除了指产品性能优良与一致性好之外,还包括工艺性能优良且稳定性、重复性好。为能达到这种状态,特种陶瓷粉体应具有如下一些特性。

1. 化学组成精确

化学组成精确是一个最基本的要求,因为对特种陶瓷而言,化学组成直接决定了产品的晶相和性能,若化学组成产生偏离,其结果将会是面目全非。如 PZT 压电陶瓷,当 $\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$ 时,正是三方相与四方相的相界,当设计的组成落在四方相区内,其产品的压电性能与四方相对应;若偏离到三方相区内,则产品的压电性能将与设计的要求大不相同,不符合产品质量的要求。