

工程陶瓷材料的 加工技术及其应用

于思远◎主 编
林 彬◎副主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



工程陶瓷材料的加工 技术及其应用

主 编 于思远

副主编 林 彬

参 编 郭瑞松 曲远方 于爱兵 林 滨

李志宏 任成祖 袁巨龙 田欣利

主 审 于启勋



机械工业出版社

本书共7章,第1章介绍以结构陶瓷(包括刀具陶瓷材料)和功能陶瓷(包括石英晶体、光学玻璃)为主的工程陶瓷材料及其应用研究的新成果,介绍其物理力学性能及应用领域;第2~5章系统地介绍了陶瓷材料切削加工、磨削加工、光整加工及特种加工新技术、新工艺,依次介绍其加工机理、加工方法、加工特性、新技术、新工艺及国内外研究发展动向,并介绍了加工实例;第6章介绍陶瓷零件表面、亚表面质量评定要素的检测仪器、检测原理与方法、表面质量的评价与预报;第7章介绍陶瓷材料及其制品在各工程领域中的应用。

本书可供高等院校机械制造及相关专业高年级学生和研究生使用,也可供从事陶瓷材料及其加工技术科研与生产单位的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程陶瓷材料的加工技术及其应用/于思远主编. —北京:机械工业出版社, 2008.3

ISBN 978-7-111-23567-5

I. 工… II. 于… III. ①陶瓷-工程材料-加工②陶瓷-工程材料-应用 IV. TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第026190号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:周国萍 版式设计:冉晓华 责任校对:李秋荣

封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷

2008年5月第1版第1次印刷

169mm×239mm·16.25印张·635千字

0 001—4 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-23567-5

定价:55.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

销售服务热线电话:(010) 68326294

购书热线电话:(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话:(010) 68351729

封面无防伪标均为盗版

前 言

工程陶瓷材料（以下简称陶瓷材料）以其优良的物理和化学性能，在航空、航天、通信、石油化工、电力、冶金、机械及现代生物医学等领域得到了广泛的应用，已成为新材料的发展中心而受到广泛的关注。21 世纪，金属材料、非金属材料 and 陶瓷材料将成为材料科学的三大支柱，陶瓷材料及其制品也将形成一新兴产业。另一方面，陶瓷材料硬度高、脆性大、热导率低，是一种难加工材料，为了满足工业界对陶瓷零件高精度、高表面质量、高效率 and 低成本的要求，有必要系统地从事陶瓷材料加工理论、加工技术的研究。随着加工技术的不断成熟，陶瓷材料的切削加工、磨削加工、光整加工及特种加工技术不仅成为现代尖端产品重要的生产手段，而且也是一个国家能否在国际竞争中取胜的关键技术。在 21 世纪，陶瓷材料及其加工技术正迎来一个崭新的繁荣时代。

为了及时总结近年来陶瓷材料与加工技术的最新研究 and 应用成果，促进其更快、更好地发展，我们应邀编写了《工程陶瓷材料的加工技术及其应用》一书。本书较全面 and 系统地阐述了近 20 年来国内外陶瓷材料及其加工技术的发展 and 取得的新成果，特别是包括了天津大学先进陶瓷材料与加工技术教育部重点实验室成员及访问学者在陶瓷材料、加工工艺 and 新技术、新工艺研究等方面取得的学术成果。本书以各类加工工艺的加工理论、加工特性、新技术、表面质量检测与评价及其应用为主线，辅以国内外其他学者的新成果，内容丰富、素材翔实、层次分明、颇具特色。本书可用做高等院校机械制造及相关专业高年级学生及研究生的教科书或参考书，也可供从事陶瓷材料及其加工技术科研及生产单位的科技人员参考。

本书由于思远任主编，负责全书的构思、组稿 and 编审，林彬任副主编。参加编写的有林彬（第 2 章 2.3.2、第 3 章 3.1、3.4、3.5、3.6 和第 5 章 5.3）、郭瑞松（第 1 章 1.1、1.2）、曲远方（第 1 章 1.3 和 1.4）、于爱兵（第 2 章 2.1、2.2、2.3.1、2.3.3 和 2.4）、李志宏（第 3 章 3.2 和 3.3）、林滨（第 3 章 3.7 和 3.8、第 5 章 5.1，第 6 章 6.4.5 和 6.5）、任成祖（第 5 章 5.2 和第 7 章）、袁巨龙（浙江工业大学，第 4 章和第 5 章 5.5，周兆忠及湖南大学吕冰海两位老师参与了编写工作）、田欣利（装甲兵工程学院，第 5 章 5.4 和第 6 章 6.1、6.2、6.3 和 6.4.1~6.4.4）。

在本书编写过程中，参阅并引用了一些国内外学者的著作、论文、论述及成果，得到同行专家的支持 and 帮助，也得到国家自然科学基金重点项目“先进

IV

陶瓷精密高效加工技术基础研究”(项目编号:50535040)及国家自然科学基金项目“先进陶瓷磨削表面力学损伤评价及其可控磨削技术的研究”(项目编号:50475144)的资助,在此一并表示感谢。

编者

目 录

前言

第1章 工程陶瓷材料 1

1.1 工程陶瓷材料概述 1

1.1.1 引言 1

1.1.2 陶瓷材料的分类及基本特征 3

1.2 结构陶瓷材料 5

1.2.1 结构陶瓷材料的基本特性与分类 5

1.2.2 氧化物陶瓷 5

1.2.3 非氧化物陶瓷 19

1.3 功能陶瓷的分类及应用 39

1.4 功能陶瓷材料 41

1.4.1 氧化铝陶瓷 41

1.4.2 滑石瓷 48

1.4.3 BN 陶瓷 54

1.4.4 AlN 陶瓷 56

1.4.5 铁电介质陶瓷 57

1.4.6 热敏电阻陶瓷 68

1.4.7 压敏陶瓷 73

1.4.8 压电陶瓷 76

参考文献 80

第2章 工程陶瓷材料的切削加工技术 82

2.1 工程陶瓷材料的切削机理 82

2.1.1 理论研究方法 82

2.1.2 陶瓷材料的切削过程 85

2.2 工程陶瓷材料的切削特性 94

2.2.1 刀具磨损 94

2.2.2 切削力 99

2.2.3 切削表面 101

2.2.4 切削温度 102

2.3 工程陶瓷材料的车削、铣削与钻削工艺 103

2.3.1 工程陶瓷材料的车削加工 103

2.3.2 工程陶瓷材料的铣削加工 113

2.3.3 可切削陶瓷材料的钻削加工 118

2.4 金刚石切削工具的应用 120

2.4.1 单晶金刚石刀具 121

2.4.2 聚晶金刚石刀具 125

参考文献 126

第3章 工程陶瓷材料的磨削加工技术 128

3.1 工程陶瓷材料的磨削机理 128

3.1.1 概述 128

3.1.2 压痕断裂力学模型 129

3.1.3 加工观察法 140

3.1.4 陶瓷材料的破碎去除机理 144

3.1.5 陶瓷材料的延性域磨削 149

3.1.6 陶瓷材料的粉末化去除 151

3.1.7 总结 153

3.2 金刚石砂轮的种类与选择 154

3.2.1 金刚石砂轮的种类 154

3.2.2 金刚石砂轮的特征及表示方法 158

3.2.3 金刚石砂轮的选择 162

3.3 金刚石砂轮的修整 165

3.3.1 金刚石砂轮的修整目的 165

3.3.2 金刚石砂轮的修整过程与基本方法 166

3.3.3 金刚石砂轮的基本整形方法	166
3.3.4 金刚石砂轮的基本修锐方法	170
3.4 工程陶瓷材料的磨削特性	174
3.4.1 磨削力	175
3.4.2 比磨削刚度	177
3.4.3 比磨削能	177
3.4.4 表面粗糙度	179
3.4.5 磨削温度	181
3.4.6 磨削比	182
3.4.7 结论	182
3.5 工程陶瓷材料的端面磨削	183
3.5.1 概述	183
3.5.2 端面磨削陶瓷材料温度场的理论研究	185
3.5.3 端面磨削陶瓷材料的试验研究	196
3.6 工程陶瓷材料的大背吃刀量缓进给磨削	211
3.6.1 概述	211
3.6.2 大背吃刀量缓进给磨削工艺的特点	212
3.6.3 大背吃刀量缓进给磨削的分类	213
3.6.4 工程陶瓷大背吃刀量缓进给磨削机理	213
3.6.5 大背吃刀量缓进给磨削工艺	219
3.6.6 大背吃刀量缓进给工艺对磨床的要求	224
3.7 工程陶瓷超精密磨削技术	224
3.7.1 超精密磨削特点与机理	224
3.7.2 超精密磨削砂轮及修整	231
3.7.3 超精密磨削设备	234
3.7.4 超精密测量技术	234
3.7.5 环境条件控制技术	235
3.8 高速磨削加工技术及其在先进陶瓷加工中的应用	235

3.8.1 高速/超高速磨削加工技术的发展	235
3.8.2 高速/超高速磨削加工技术的特点	236
3.8.3 高速/超高速磨削工艺的典型形式	237
3.8.4 高速磨削技术在陶瓷加工中的研究进展	241
3.8.5 高速/超高速磨削的关键技术	248
参考文献	251

第4章 工程陶瓷材料的光整加工

4.1 工程陶瓷材料的研磨与抛光加工技术	258
4.1.1 工程陶瓷材料的研磨加工技术	258
4.1.2 工程陶瓷材料的抛光加工技术	260
4.1.3 研磨与抛光的主要工艺因素	261
4.1.4 工程陶瓷材料珩磨加工技术	269
4.2 工程陶瓷材料的非接触抛光	276
4.2.1 弹性发射加工	276
4.2.2 动压浮离抛光	278
4.2.3 浮动抛光	279
4.2.4 切断、开槽及端面抛光	285
4.2.5 非接触化学抛光	286
4.3 工程陶瓷材料的界面反应抛光	287
4.3.1 机械化学固相反应	288
4.3.2 水合反应	289
4.3.3 界面反应抛光原理	290
4.3.4 机械化学抛光	290
4.3.5 水合抛光	292
4.3.6 胶态 SiO_2 抛光	294

4.4 工程陶瓷材料的磁场辅助光整加工技术	296	5.4.2 激光打孔	368
4.4.1 磁性磨料研磨加工	296	5.4.3 激光切割	372
4.4.2 磁流体抛光	301	5.4.4 激光加工陶瓷微裂纹分析	375
4.4.3 磁流变抛光	305	5.4.5 陶瓷加工中激光技术的其他应用	378
参考文献	309	5.5 微细加工技术	381
第5章 工程陶瓷材料的特种加工技术	310	5.5.1 微机械及微细加工技术的概念与特点	381
5.1 超声波加工技术	310	5.5.2 微细加工机理	383
5.1.1 概述	310	5.5.3 硅微细加工技术	386
5.1.2 超声波加工原理与特点	311	5.5.4 光刻加工技术	389
5.1.3 超声波加工设备	313	5.5.5 LIGA 技术及准 LIGA 技术	390
5.1.4 工程陶瓷材料的超声波加工技术	320	5.5.6 准分子激光微细加工技术	394
5.2 在线电解修锐加工技术	335	参考文献	397
5.2.1 ELID 磨削系统的组成及其基本原理	335	第6章 工程陶瓷加工的表面完整性	401
5.2.2 ELID 磨削对砂轮的要求	337	6.1 陶瓷加工表面残余应力	401
5.2.3 ELID 磨削的磨削力特征	338	6.1.1 磨削表面残余应力的测试	402
5.2.4 ELID 磨削中氧化膜的作用及影响其特性的因素	340	6.1.2 残余应力的产生机理	406
5.2.5 陶瓷材料 ELID 磨削材料去除机理	342	6.1.3 磨削表面残余应力的理论模型	413
5.2.6 ELID 磨削方式	342	6.2 陶瓷加工表面变质层	415
5.2.7 ELID 磨削的适用范围及其优点	344	6.2.1 电镜分析	416
5.2.8 ELID 磨削发展概况	345	6.2.2 X 射线衍射谱线与俄歇能谱分析	416
5.3 电火花加工技术	346	6.2.3 玻璃态化合物(玻璃相)的产生机理	417
5.3.1 概述	346	6.2.4 微晶的形成与结构模型的建立	418
5.3.2 电火花加工机理与特点	347	6.2.5 表面变质层的细观—微观分析	420
5.3.3 工程陶瓷的电火花加工技术	348	6.3 陶瓷磨削表面材料的相变	423
5.3.4 陶瓷电火花加工的后处理	360	6.3.1 相变机理	423
5.3.5 陶瓷电火花的特种加工	362		
5.4 激光加工技术	363		
5.4.1 激光加工原理	364		

6.3.2 磨削表面的相变分布	424
6.3.3 磨削应力诱发马氏体相变	425
6.4 陶瓷磨削表面粗糙度	426
6.4.1 砂轮粒度和背吃刀量对陶瓷表面粗糙度的影响	427
6.4.2 不同陶瓷材料的加工表面粗糙度	428
6.4.3 陶瓷晶粒度与磨削表面粗糙度的关系	428
6.4.4 磨削表面粗糙度的数学模型	428
6.4.5 陶瓷材料的磨削表面形貌测量	430
6.5 陶瓷磨削表面缺陷的无损检测	441
6.5.1 概述	441
6.5.2 陶瓷表面的加工损伤	443
6.5.3 陶瓷表面损伤图像检测的主要步骤	444
6.5.4 损伤图像检测的关键技术	445
6.5.5 工程陶瓷表面加工损伤检测与评价	451
6.5.6 工程陶瓷表面损伤图像处理系统的构成	453
参考文献	454

第7章 陶瓷精密零件的应用

及发展前景

7.1 工程陶瓷材料在机械工业中的应用	458
7.1.1 陶瓷刀具	458
7.1.2 陶瓷轴承	474
7.1.3 其他陶瓷部件	480
7.2 工程陶瓷材料在汽车工业中的应用	487
7.2.1 工程陶瓷在发动机中的应用	487
7.2.2 工程陶瓷在燃气轮机中的应用	493
7.3 工程陶瓷材料在航空及航天领域中的应用	496
7.3.1 工程陶瓷在航空领域的应用	496
7.3.2 工程陶瓷在航天领域的应用	498
7.4 在其他领域中的应用	498
7.4.1 工程陶瓷材料在化工行业中的应用	498
7.4.2 工程陶瓷材料在军事领域中的应用	506
7.4.3 工程陶瓷在能源中的应用	511
参考文献	512

第1章 工程陶瓷材料

1.1 工程陶瓷材料概述

1.1.1 引言

材料是指具有满足指定工作条件下使用要求的形态和物理性状的物质，是组成生产工具的物质基础。材料是人类文明进步的里程碑。时代的发展需要材料，而材料又推动时代的进步。所以，人们通常把能源、材料、信息并列为现代科学技术的三大支柱。材料不仅是人类进化的标志，而且是社会现代化的物质基础与先导。20世纪80年代，人们把新型材料、生物工程和信息作为产业革命的重要标志。材料，尤其是新型材料的研究、开发与应用，直接反映着一个国家的科学技术与工业水平，它关系到国家的综合国力与安全，因此各发达国家无不把材料放在重要地位来发展。1978年，我国科学大会将材料科学技术列为八个新兴的综合性科学技术领域之一，此后各个五年计划中，一直把材料科学技术作为重点发展的领域之一。

材料的核心问题是结构和性能。为了深入了解和理解材料的各种变化过程和现象，如屈服过程、变形过程、断裂过程、相变过程，以及材料的各种性能，必须对结构有较深入的掌握。材料的性能是由材料的内部结构决定的，而结构的形成又与外界条件有关。材料的加工过程亦是如此，不同结构的材料，性能往往相差很大，因而导致其加工特性有很大变化。

材料的组成对材料的电学、磁学、热学、光学乃至耐蚀性能、加工性能都有重要影响，尤其是电子的排列会影响原子的键合，使材料表现出金属、陶瓷或高分子材料的固有属性。金属、陶瓷和某些高分子材料在空间均具有规则的原子排列，或者说具有晶体的构造。晶体结构会影响到材料的诸多物理性能，如强度、塑性、韧性等。石墨和金刚石都是由碳原子组成，但二者原子排列方式不同，因此强度、硬度及其他物理性能差别明显。当材料处于非晶态，即玻璃态时，与晶体材料相比，性能差别也很大。非晶态金属比晶态金属具有更高的强度和耐蚀性能。

材料的显微组织也是决定其性能的重要因素。显微组织的描述，即在各种显微镜下所观察到的构成材料各相（物理和化学相同的部分）的组合图像，或者说材料的显微组织是材料中各相的含量及形貌所构成的图像。

在研究材料结构与性能的关系时，除了考虑其内部原子排列的规则性以外，还必须考虑其尺寸的影响。从原子角度看，把在三维方向上尺寸都很大的材料称为块体材料；把在一维、二维或三维方向上尺寸很小的材料称为低维材料。低维材料可能具有块体材料所不具备的性质，如作为零维材料的纳米粒子（尺寸小于 100nm）具有很强的表面效应、尺寸效应和量子效应，使其具有独特的物理、化学性能，如纳米级金属颗粒是电的绝缘体及吸光的黑体；以纳米微粒制成的陶瓷具有较高的断裂韧度和超塑性；纳米金属铝的硬度为块体铝的 8 倍等；作为一维材料的高强度有机纤维、光导纤维，作为二维材料的金刚石薄膜、超导薄膜等都具有特殊的物理性能。现在，在微米、纳米尺度上对材料进行加工被称作“微纳加工”。

材料性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下的行为，材料的性能只有在外界条件下才能表现出来。外界条件是指温度、载荷、电场、磁场、力场、化学介质等。例如在给定的温度下，材料将表现出自己稳定的相结构；在特定的温度下将发生从一个相向另一个相的转变；材料扩散与温度密切相关；在表征材料拉伸行为的载荷—位移曲线或应力—应变曲线上，采用屈服、缩颈、断裂等行为判据，分别有屈服强度、抗拉强度、断裂强度等力学性能；材料在磨削过程中受到机械力的作用，表现出不同的屈服、变形行为和去除机理。

图 1-1 所示为刀具材料切削速度的变化趋势，以此来说明材料的发展进程。材料具有如此高速、持续的发展势头，主要动力来源于以下两个方面。第一，应用需求的牵引，成为材料科学发展最重要的动力。例如信息技术的发展，从电子信息处理，到光电子信息处理，以至于光子信息处理，需要一系列材料作为基础，包括光电子材料、非线性光学材料、光波导纤维、薄膜与器件等；又如能源工程技术的发展，需要耐高温、可靠性高以及寿命可预测的结构材料，同时要求更好的耐磨损、耐腐蚀材料等。第二，多学科交叉的推动。材料科学本身就具有多学科交叉渗透的特征，具有丰富的内涵。例如材料的组分（分子）设计与合成，涉及到许多化学学科的分支，包括高温过程的热力学、动力学以及在温和

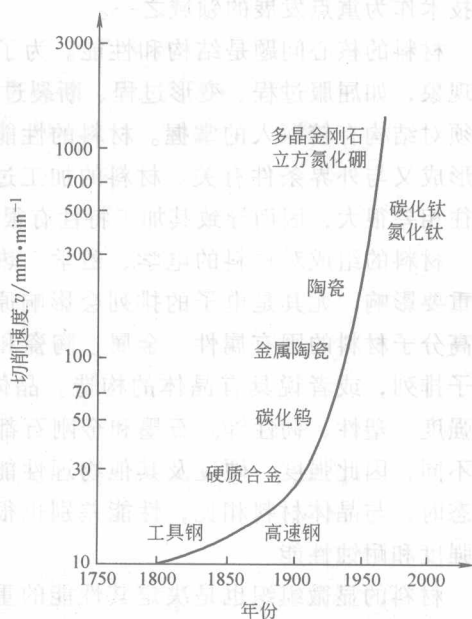


图 1-1 刀具材料切削速度的变化趋势

条件下的仿生合成等。当研究材料的微观结构与性能的关系时,涉及到物理学,特别是凝聚态物理学,同时涉及到非连续介质微观力学等学科。

现代科学技术的发展具有学科之间相互渗透、综合交叉的特点。科学和经济之间的相互作用,推动了当前最活跃的信息科学、生命科学和材料科学的发展,促成了一系列高新技术和高性能材料的诞生。信息功能材料、高温结构材料、复合材料、生物材料、智能材料和纳米材料取得了较大的发展,它们正成为国民经济发展的重要动力。信息功能材料是当代新技术,如能源技术、信息技术、激光技术、计算机技术、空间技术、海洋工程技术、生物工程技术的物质基础,是新技术革命的先导。高温结构材料是人类遨游太空,从必然王国飞跃到自由王国的基础。毫米时代,人类发明了拖拉机;微米时代,人类发明了计算机;以纳米材料为基础的纳米时代,人类将会创造出更大的辉煌。21世纪的人类科学技术,将以先进材料技术、先进能源技术、信息技术和生物技术四大学科为中心,通过其相互交叉和相互影响,为人类创造出完全不同的物质环境。受欢迎的新型材料,是与生物和自然具有良好适应性、相容性的材料。材料与人类生存息息相关,人类生活的进步、社会的发展都是以材料的发展为前提的。因此,性能不断提高、来源愈来愈广泛、满足人类社会日益增长的需要的新材料,将会具有更快的发展速度,以及更高的质量和性能。

1.1.2 陶瓷材料的分类及基本特征

无机非金属材料门类较多,按照生产工艺和用途分,主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四类,它们的主要原料是天然的硅酸盐矿物和人工合成的氧化物及其他化合物。它们的生产过程与传统陶瓷的生产过程相似,需经过原料处理—成型—烧结三个主要环节。陶瓷是最早使用的无机材料,在国外习惯上将无机非金属材料统称为“Ceramics”。按照成分、化学结构和用途,无机非金属材料的分类如图1-2所示。

陶瓷一般是含有玻璃相和气孔相的多晶多相的物质结构。绝大多数陶瓷是一种或几种金属元素与非金属元素组成的化合物。按照性能和用途,陶瓷可分为传统陶瓷和特种陶瓷,后者随着现代技术的发展,又不断被赋予新的命名和定义,如精细陶瓷、高性能陶瓷和先进陶瓷。传统陶瓷以天然硅酸盐矿物为原料,经粉碎、成型和烧结制成,主要用作日用陶瓷、建筑陶瓷和卫生陶瓷(部分传统陶瓷也作为工程陶瓷使用),要求烧结后不变形、外观美,但对强度要求不高。特种陶瓷则是以人工合成化合物(氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等)为原料制成,主要应用的领域有:电子、信息、能源、机械、化工、动力、生物、航空航天和某些高新技术领域。先进陶瓷又分为结构陶瓷和功能陶瓷两类。

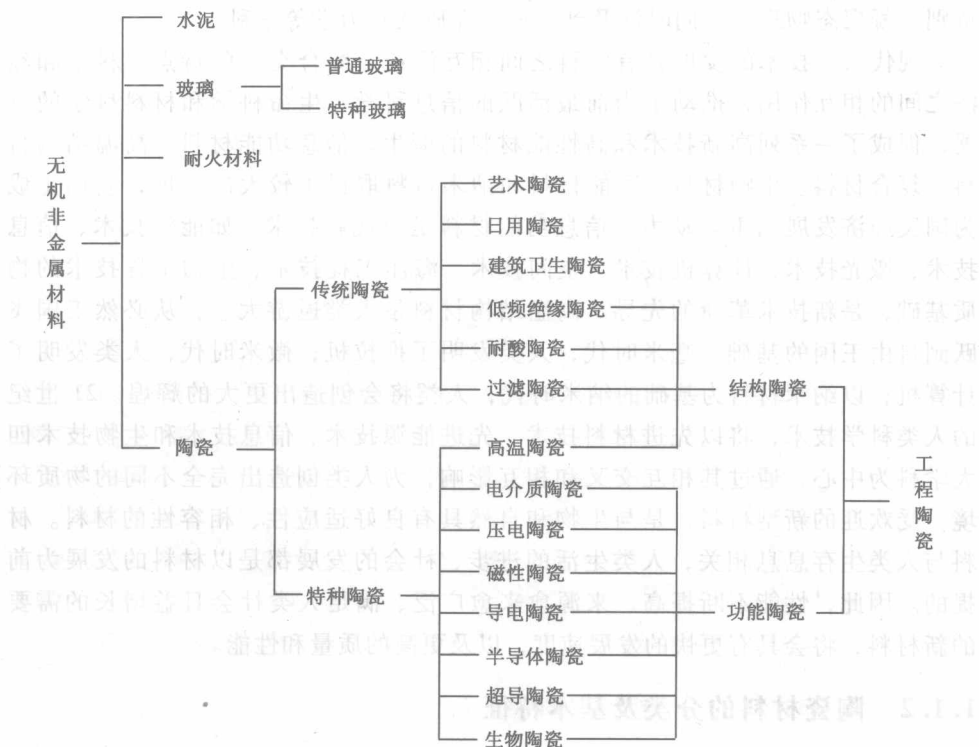


图 1-2 无机非金属材料的分类

无机非金属材料的基本性质：第一，化学键主要是离子键、共价键以及它们的混合键；第二，硬而脆，韧性低，抗压不抗拉，对缺陷敏感；第三，熔点高，具有优良的耐高温、抗氧化性能；第四，自由电子数目少、导热性和导电性较小；第五，耐化学腐蚀性好；第六，耐磨损。

陶瓷材料以硬脆性为其显著特征，因而又被称为硬脆材料。此类材料在 20 世纪中后期以前，往往被认为不可加工或者无法加工，人们只能在制作生坯时，将其加工成所需形状，烧结后直接使用。出现这种情况，除了与材料本身硬脆特性有关外，还与当时缺乏加工工具和加工手段有关。虽然人们很早以前就发现了金刚石、立方氮化硼等硬度大大超过陶瓷材料的超硬材料，但是陶瓷材料的机械加工却是最近几十年才发展起来的，人们将金刚石、立方氮化硼制作成加工工具，并找到了合适的加工方法，实现了对硬脆陶瓷材料的磨削加工，现在已经发展到精密加工和微纳加工。

1.2 结构陶瓷材料

1.2.1 结构陶瓷材料的基本特性与分类

结构陶瓷主要是指应用在承受载荷、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等场合的陶瓷材料,广泛应用于机械、能源、电子、化工、石油、汽车、航空航天等领域。结构陶瓷分为两大类:氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷。

氧化物陶瓷是金属元素与氧结合而形成的化合物,原子间化学键主要是离子键,因此这类化合物熔点不是很高,硬度、强度、韧性也各不相同。此类陶瓷有简单氧化物和复合氧化物之分,前者如氧化锆(ZrO_2)、氧化铝(Al_2O_3)等,后者如莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等。氧化物陶瓷的特性与无机非金属材料的基本性质相似。

由非金属元素 B、C、N 与金属元素 Al、Si、Zr、Hf 等结合而成的化合物被称为非氧化物陶瓷,具有高熔点、强共价键及其他许多优良性能(如高强度、高温强度衰减小、高硬度、低膨胀系数等)。特别是其中有些陶瓷材料(如 Si_3N_4 、 SiC) 在冶金、化工、机械、电子等领域获得了广泛应用,并有可能在高效率发动机和燃气轮机中取得应用。某些硼化物可应用于 3000°C 以上的高温环境。概括起来讲,非氧化物陶瓷具有如下特点:第一,非氧化物陶瓷一般是共价键很强、难熔化合物;第二,非氧化物陶瓷的发展历史相对较短,比如 20 世纪 50 年代发现氮化物陶瓷具有很好的力学、热学和电学性能以后,氮化物陶瓷才日益受到人们的广泛关注和重视;第三,与氧化物陶瓷不同,非氧化物陶瓷的原料在自然界中不存在,需人工合成,然后按照陶瓷工艺来做成各种陶瓷制品;第四,非氧化物陶瓷易氧化。从原料制备、陶瓷烧结直至应用中,遇到氧气就会发生氧化反应转变成氧化物,生成氧化物后将会影响材料的高温性能。因此,原料合成及陶瓷烧结都需要在无氧环境中进行,通常是氮气、氩气或真空环境。陶瓷烧结后在使用过程中,由于具有一定的抗氧化性,可在较高温度下使用。不同材料具有不同的抗氧化能力,其最高使用温度也依材料而异,材料在高温下发生氧化反应将会影响其使用寿命。

非氧化物陶瓷的种类有碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等,每一类又有许多化合物,以碳化物来说,就有金属碳化物—— TiC 、 ZrC 、 VC 、 HfC 、 NbC 、 TeC 等和非金属碳化物—— B_4C 、 SiC 等。

1.2.2 氧化物陶瓷

1. 氧化铝陶瓷

氧化铝陶瓷属于传统陶瓷,主要用做结构材料,是研究得最成熟的高熔点氧化物陶瓷,在机械、化工、电子等领域具有广泛的用途。氧化铝原料来源丰富,价格低廉。按组成可将其分为氧化铝陶瓷和高铝陶瓷两大类。

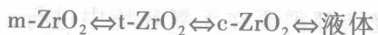
氧化铝陶瓷的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 99% 以上,烧结温度高,当原料粒度较粗时,烧结温度可达 1700°C 。为了改善烧结性,降低烧结温度,往往添加少量 MgO 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 等作为烧结助剂,利用生成固溶体或者生成晶界相,活化晶格,抑制晶粒长大,从而促进烧结,材料的烧结属固相烧结。烧结后材料为刚玉相,亦称刚玉瓷,性能较好。氧化铝陶瓷具有如下特性:第一,力学性能高;第二,电阻率高;第三,硬度高;第四,熔点高、耐腐蚀;第五,优良的光学特性;第六,离子导电性。

高铝陶瓷泛指 95 瓷、90 瓷、85 瓷等不同氧化铝含量的陶瓷,添加了不同数量的硅酸盐液相烧结助剂或者其他物质,因而烧结温度较低,同时材料性能也有所下降,生成的主晶相分别为刚玉或刚玉—莫来石。

氧化铝陶瓷的制备工艺较为简单,将氧化铝粉末与添加剂进行球磨混合,然后成型,成型方法有干压法、等静压法、注浆法、挤压法、注射成型法、热压铸法以及热压法等。除了热压法以外,干压法和等静压法坯体可以进行加工,获得所需形状和尺寸的坯体。对于注浆法坯体要进行修坯,挤压法、注射成型法、热压铸法所得到的坯体,要排除结合剂才能进行烧结。氧化铝陶瓷一般采用常压烧结,烧结方法对材料的性能影响很大,要根据组成、制品形状和性能要求,制定合理的烧结方法和烧结制度。

2. 氧化锆晶体结构和增韧机理

(1) 氧化锆晶体结构及马氏体相变 氧化锆有立方 (Cubic)、四方 (Tetragonal) 和单斜 (Monoclinic) 三种晶型。单斜相是低温稳定相,如果将它加热到 1000°C 以上就转变为四方相,继续升温至 2370°C ,则转变为立方相。氧化锆随温度的变化可表示如下:



其中, $\text{m-ZrO}_2 \rightarrow \text{t-ZrO}_2$ 正向转变温度为 1150°C , $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{m-ZrO}_2$ 逆向转变温度为 950°C ; $\text{t-ZrO}_2 \rightleftharpoons \text{c-ZrO}_2$ 转变温度为 2370°C ; $\text{c-ZrO}_2 \rightleftharpoons \text{液体}$ 的转变温度为 2680°C 。通常称立方相及四方相为高温相,立方相为萤石型晶体结构,四方相为变形的萤石结构。

在氧化锆多晶转变中, $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{m-ZrO}_2$ 的相变属于马氏体转变,这一相变过程伴随着大约 8% 的切应变和 (3~5)% 的体积膨胀效应。氧化锆相变增韧正是基于氧化锆的马氏体相变属性和体积效应。

(2) 氧化锆相变增韧机理 氧化锆相变增韧机理主要可分为两类,即应力诱导相变增韧和微裂纹增韧。

1) 应力诱导相变增韧。四方氧化锆颗粒在应力作用下,向单斜相转变,随着相变的进行,伴有体积膨胀和切应变,并吸收能量,使裂纹扩展阻力增加,起到增韧的作用。应力诱导相变增韧的基本出发点是“相变伴随的体积膨胀产生屏蔽裂纹扩展或残余应力增韧”。据马氏体相变特征可知,临界应力大小与马氏体相变成核过程有关,而成核势垒的大小和马氏体相变起始温度 M_s 有密切联系。因此 M_s 成为控制应力诱导相变增韧的一个极为重要的参数。为了最大限度地提高应力诱导相变增韧的有效性,准确控制 M_s 到略小于材料使用温度,在工艺上非常重要。该机理不但能增韧,往往也能使材料的强度获得提高。

为了提高应力诱导相变增韧机制的作用效果,在材料设计及材料制备过程中应考虑以下要求:①获得尽可能高的介稳四方相体积分数;②复合体的弹性模量要高(因而可选择高弹性模量基体);③应力诱导相变所作的功要大;④相变区要大或相变临界应力要小。

2) 微裂纹增韧。在使用温度下,如果 ZrO_2 晶粒大于临界粒径 d_c ,四方相晶粒自发相变为单斜相。由于体积膨胀,在其周围产生了许多微裂纹或裂纹核,当它们处于主裂纹前的作用区内时,它们的延伸释放主裂纹的部分应变能,增加了主裂纹扩展所需的能量,从而有效地抑制裂纹扩展,提高了材料的断裂韧性。材料的弹性应变能将主要转换为微裂纹的新生表面能。

ZrO_2 周围形成微裂纹的条件是,晶粒尺寸应大于临界粒径 d_c ,但要小于自发产生宏观裂纹的临界粒径 d'_c 。根据增韧公式,材料的断裂韧性随 $1/d$ 而增大,因此应尽可能使晶粒尺寸小些,可取得更好的韧化效果。微裂纹增韧随 ZrO_2 体积分数的增加和晶粒尺寸的减小而增加。在理想情况下,该机理能明显提高材料的断裂韧性,但往往伴有对材料强度不同程度的损害。

表 1-1 列出了一些氧化锆增韧陶瓷材料的弯曲强度和断裂韧性。可见,没有氧化锆增韧的陶瓷材料与经氧化锆增韧后的陶瓷材料,在力学性能上存在明显差别。

表 1-1 氧化锆增韧前后室温抗弯强度 σ_{bb} 和断裂韧性 K_{IC} 对比

材 料	未增韧		增韧后	
	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	σ_{bb}/MPa	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	σ_{bb}/MPa
C-ZrO ₂	2.4	180		
Mg-PSZ			8 ~ 16	650 ~ 900
Y-TZP			6 ~ 10	750 ~ 2500
Al ₂ O ₃	2 ~ 4	300 ~ 500	5 ~ 16	500 ~ 1300
莫来石	1.8	150 ~ 200	5 ~ 8	400 ~ 500
尖晶石	2	180	4 ~ 5	350 ~ 500

(续)

材 料	未增韧		增韧后	
	$K_{IC}/\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	σ_{bb}/MPa	$K_{IC}/\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	σ_{bb}/MPa
Al_2TiO_5	0.8	40	2.5	120
堇青石	1.4	120	3	300
Si_3N_4	5	600	6~8	700~900

影响氧化锆增韧的因素有：粒径、相变温度、稳定剂含量、氧化锆的含量及其分布均匀性和表面强化处理。

如果在氧化锆陶瓷的表层诱发氧化锆颗粒发生马氏体相变，由于体积效应，将在表层产生体积膨胀，从而产生表面压应力层，起到增强作用。这样就在上述两个增韧机理的基础上，引申出第三个强韧化机理，即表面相变压应力增强。主要方法有：①应力诱发表面四方氧化锆相变；②低温处理诱发四方氧化锆相变；③从里到外增加单斜氧化锆的浓度梯度；④通过反应在表面生成单斜氧化锆。

目前，表面研磨诱发表层氧化锆相变是最有效、最具实用意义的方法。对于 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \varphi(\text{ZrO}_2)$ 15% 复合陶瓷，在经过磨削后及经过退火消除表面应力后，所测得的抗弯强度及断裂韧度如图 1-3 所示。低温处理适合于形状较复杂的零部件，但为了建立一个最佳的表面应力层，掌握好在不同低温介质中的停留时间是关键。

表面强化效果与可相变四方氧化锆含量、相变层厚度、弹性模量和基体晶粒大小有关。对于磨削加工，加工表面越粗糙，表面引入的缺陷越大，但相变的厚度也增大。图 1-4 是不同的氧化锆增韧材料所测得的相变层厚度。表 1-2 是用于陶瓷发动机零部件研制的 Mg-PSZ 陶瓷，在不同的测试试条表面条件下，所测得的抗弯强度、韦伯模数和表面单斜氧化锆体积含量。显然，通过表面抛光处理，可明显去掉一部分表面压应力层，显著降低材料抗弯强度。但过于粗糙的表面，虽然表面压应力层较厚，但是由于表面损伤太严重，造成的缺陷太大，使得表面压应力的作用明显降低，因而显示的抗弯强度也不太高。如果既能使表面缺陷减小，又能有较好的压应力层，定可使抗弯强度显著提高。

表 1-2 Mg-PSZ 陶瓷在不同表面条件下的力学性能及相组成

试条表面处理条件	平均抗弯强度 σ_{bb}/MPa	韦伯模数	φ (单斜相) (%)
金刚石锯切剖面	798	4.1	39.1
金刚石锯切剖面 + 抛光去切痕	856	13.9	36.1
金刚石锯切剖面 + 研去 0.15mm + 精抛	751	27.4	21.7
平磨金刚石砂轮磨削面	876	8.9	40.4
平磨金刚石砂轮磨削面 + 抛光去磨痕	891	11.5	38.3