

「日」工业调查会编辑部 编
陈俊彦 译

最新精细陶瓷技术

中国建筑工业出版社

最新精细陶瓷技术

17/27

最新精细陶瓷技术

[日] 工业调查会编辑部 编

陈俊彦 译

中国建筑工业出版社

本书将33篇论文按总论、在电子工业中的应用、在化学工业中的应用、新的应用领域、机械加工技术及其存在问题等五部分对精细陶瓷的制备、特性、加工、应用作了全面阐述。文章简明扼要、重点突出，是一本实用性较强、内容新颖的书籍。

本书可供从事精细陶瓷研究、生产的科技人员阅读，对于使用精细陶瓷的工程技术人员及高等院校陶瓷专业的师生也有参考价值。

最新ファインセラミックス技術

工業調査会編集部 編

1983年10月10日初版発行

発行所 株式会社 工業調査会

*

最新精细陶瓷技术

陈俊彦 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 20¹/₂ 字数: 485 千字

1988年4月第一版 1988年4月第一次印刷

印数: 1—5,830册 定价: 5.50元

ISBN7—112—00239—7/TU·175

统一书号: 15040·5309

译 者 的 话

随着新技术革命的兴起和发展,材料科学领域出现了崭新的局面,各种新工艺、新技术、新材料相继出现。被誉为“万能材料”的精细陶瓷,不失时机,脱颖而出,成为“面向二十一世纪的新材料”。

精细陶瓷是用高纯度的微细粉料制备成的,它既具有传统陶瓷的耐高温、耐腐蚀特性,又具有光电、压电、介电、透光等优异性能。因此精细陶瓷不仅可作为结构材料,而且可作为功能材料,在电子学、声学、光学、力学等领域有着广泛的用途。

近年来,一些工业发达的国家对精细陶瓷的研究开发工作非常重视,研究费用和研究人员逐年增长,其中最突出的是日本,从政府到产业界都投入很大力量从事精细陶瓷的开发工作,甚至出现了一股“陶瓷热”。究其原因主要有如下三方面:1)精细陶瓷与能源系统的改进有着密切关系,在节能技术上精细陶瓷有很大潜力;2)与高、精、尖技术有密切关系,精细陶瓷是发展高技术的重要材料;3)从资源上讲,精细陶瓷的原料相当丰富,这对金属矿产资源贫乏的日本来讲有着重大意义。据统计,在1976~1990年中,日本政府在精细陶瓷开发方面预计总投资在400亿日元以上。正是由于日本政府的大力支持及产业界、学术界的通力合作,日本在精细陶瓷领域的开发和应用显得最为活跃,成果也较多。

本书对日本近年来精细陶瓷的发展作了系统论述,所述内容反映了日本七十年代末、八十年代初精细陶瓷的发展水平,对从事精细陶瓷研制、生产的科技人员有很大参考价值。

本书翻译过程中得到很多同志的帮助指导,译文由苗惠珠同志校对,对此一并表示衷心感谢。由于译者水平有限,译文中难免有不妥之处,诚恳地希望读者批评指正。

译 者

1986年12月

目 录

第一篇 总 论

一、从传统陶瓷发展到精细陶瓷	3	3.切割、开孔技术	27
1.精细陶瓷	3	4.表面处理	28
2.研制精细陶瓷的意义	4	5.接合、封接	28
3.精细陶瓷的发展现状及对今后的 展望	5	四、陶瓷的高强度和高韧性	30
二、精细陶瓷的制备技术	12	1.高温、高强度陶瓷	31
1.成形技术	12	2.高强度、高韧性陶瓷	37
2.烧结技术	17	五、飞速发展中的精细陶瓷工业	40
三、陶瓷材料的精密加工技术	22	1.引言	40
1.陶瓷加工的基础	22	2.精细陶瓷的功能和用途	40
2.表面加工技术	24	3.精细陶瓷的市场规模	43

第二篇 在电子工业中的应用

六、电容器陶瓷	49	4.应用	64
1.电容器材料的变化过程	49	八、磁性陶瓷——非晶态铁氧体	68
2.陶瓷电容器的特性和结构	50	1.非晶态磁性氧化物的研究概况	68
3.制备方法	53	2.铁磁性非晶态铁氧体的制法及其 特性	68
4.典型的陶瓷电介质材料	54	九、多芯片式封装用陶瓷多层基板	73
5.新材料	56	十、传感器陶瓷	75
6.今后动向	58	1.陶瓷和传感器	75
七、压电陶瓷材料	59	2.陶瓷传感器	80
1. PbTiO_3	59	3.对将来的展望	87
2.压电薄膜	62		
3.复合材料	63		

第三篇 在化学工业中的应用

十一、精细陶瓷在机械结构材料 方面的应用	91	1.引言	102
1.引言	91	2.金属——载体相互作用 (SMSI 效应)	103
2. SiC 、 Si_3N_4 陶瓷的发展概况	91	3.分布(所在区域)控制	104
3.在机械结构材料方面的应用	94	4.新的沸石催化剂	105
4.今后技术方面的课题	100	5.防止大气污染的催化剂和陶瓷载体	106
5.结语	100	6.接触燃烧法	109
十二、陶瓷在催化剂和催化剂载体 方面的应用	102	十三、陶瓷纤维的应用和今后的 发展	113

1.引言.....	113	6.将来的打算.....	169
2.陶瓷纤维的最近动向.....	113	十八、陶瓷填料.....	170
3.陶瓷纤维的特性.....	117	1.引言.....	170
4.陶瓷纤维在炉衬材料方面的应用.....	122	2.陶瓷填料的种类.....	170
5.各种实例(包括效果与经济效益).....	123	3.填料的性能.....	172
6.陶瓷纤维的今后发展方向.....	129	4.陶瓷填料的耐腐蚀性.....	179
十四、陶瓷在固定化酶载体方面的应用.....	130	5.其它填料.....	180
1.引言.....	130	十九、陶瓷过滤器及其应用.....	181
2.酶工业.....	130	1.引言.....	181
3.固定化酶.....	131	2.陶瓷过滤器的制法和结构.....	181
4.多孔玻璃固定化酶.....	132	3.陶瓷过滤器的性能.....	186
5.多孔玻璃固定化酶的性能.....	135	4.陶瓷过滤器的应用.....	187
6.多孔玻璃载体所存在的问题.....	136	5.工业领域中的应用实例.....	190
7.多孔陶瓷载体.....	137	6.结语.....	191
8.在分析、测试、检测中的应用.....	137	二十、泡沫陶瓷——其特性与用途.....	193
9.微生物的固定.....	138	1.引言.....	193
10.结语.....	138	2.泡沫陶瓷的制法.....	193
十五、陶质换热器——T/8800*“哈尼克尔”.....	140	3.泡沫陶瓷的特征.....	194
1.引言.....	140	4.泡沫陶瓷的种类.....	194
2.换热器的原理.....	140	5.泡沫陶瓷的性能.....	196
3.对换热元件性能的要求.....	142	6.泡沫陶瓷的用途.....	199
4.哈尼克尔.....	143	7.结语.....	202
5.制造方法.....	146	二十一、硅酸钙为芯材的真空隔(绝)热板.....	203
6.应用.....	146	1.引言.....	203
7.陶瓷哈尼克尔的利用.....	151	2.真空隔(绝)热板.....	204
8.结语.....	151	3.埃纳卡特的性能.....	208
十六、陶瓷传感器的应用.....	152	4.埃纳卡特的应用.....	211
1.引言.....	152	5.结语.....	211
2.热敏电阻.....	153	二十二、陶瓷的注射成形技术.....	213
3.湿度传感器.....	154	1.引言.....	213
4.结露传感器.....	156	2.陶瓷的制备技术及成形的作用.....	213
5.气体传感器.....	157	3.陶瓷的注射成形法.....	216
6.其它陶瓷传感器.....	158	4.陶瓷注射成形机.....	221
7.结语.....	160	5.结语.....	224
十七、精细陶瓷阀门“菲尼克斯”.....	161	二十三、陶瓷粉料的制备技术和今后的发展.....	226
1.引言.....	161	1.引言.....	226
2.精细陶瓷的各种性质.....	161	2.粉料制备技术的重要性.....	226
3.各种阀门.....	164	3.微粉的制备方法.....	228
4.精细陶瓷阀门系列“菲尼克斯”的特点.....	168	4.从液相制备微粉的方法.....	229
5.效果.....	168	5.从气相制备微粉的方法.....	232
		6.结语.....	242

第四篇 新的应用领域

二十四、汽车用陶瓷.....	245	3.燃气轮机用陶瓷.....	247
1.陶瓷.....	245	4.其它汽车用陶瓷.....	249
2.排(废)气净化用陶瓷.....	245	二十五、生物陶瓷.....	251

第五篇 机械加工技术及其存在问题

二十六、硬质脆性材料的基本特性 及其加工技术.....	257	1.电解电火花磨削加工的原理.....	294
1.引言.....	257	2.MEEC加工的特点.....	295
2.陶瓷的进展.....	257	3.采用电解电火花复合加工法的平面磨床 和计算机数控(CNC)微细切割 (COMMEC).....	295
3.陶瓷的特性.....	258	4.硬质脆性材料的加工.....	297
4.陶瓷加工方法的种类.....	260	5.结语.....	299
5.硬质脆性材料的加工方法.....	262	三十一、硬质脆性材料的EMG磨削 加工.....	301
6.硬质脆性材料的加工特性.....	263	1.引言.....	301
7.结语.....	264	2.EMG磨削加工的原理.....	301
二十七、陶瓷磨削中金刚石砂轮的 选择.....	266	3.磨削砂轮.....	303
1.引言.....	266	4.关于装置的说明.....	303
2.金刚石砂轮的种类.....	266	5.EMG的磨削特性.....	303
3.选择金刚石砂轮的方法.....	267	6.加工实例.....	304
4.磨削方式的讨论.....	269	7.结语.....	306
5.陶瓷磨削时的碎屑.....	271	三十二、硬质脆性材料的超精密研磨 与抛光技术.....	307
6.适应陶瓷时代的新型结合剂.....	272	1.引言.....	307
7.半导体硅的磨削加工.....	273	2.研磨、抛光方式的超精密加工和加工零部件 的工序.....	307
8.结语.....	274	3.采用游离磨料的超精密加工.....	310
二十八、用金刚石砂轮精密切割 硬质脆性材料.....	277	4.结语.....	312
二十九、硬质脆性材料的无心磨削 技术.....	279	三十三、从新材料工具看材料的发展 趋向.....	313
1.引言.....	279	1.引言.....	313
2.硬质脆性材料的加工.....	280	2.新材料工具的特点和性能.....	313
3.硬质脆性材料的精密磨削.....	283	3.结语.....	319
4.结语.....	293	附录 单位换算表.....	320
三十、用MEEC加工法加工硬质 脆性材料.....	294		

第一篇 总 论

一、从传统陶瓷发展到精细陶瓷

陶瓷是具有悠久历史的材料，通常作为陶瓷器、砖瓦、卫生陶器等民用产品用于人们日常生活。另外，陶瓷也可作为工业产品，历来广泛用于炼铁耐火材料、电绝缘子、磨削砂轮等领域。虽然这些工业陶瓷是工业技术方面的重要材料，但是人们通常仍没有充分认识其重要性。例如，日本的钢铁工业，无论从技术方面，还是从经济方面看，在世界上是第一流的，然而其中耐火材料技术的发展却容易被人忽视。总之，对于某些工业系统中的主要材料而言，这类陶瓷还处于辅助材料的位置。

可是，近年来由于有关陶瓷科学技术的发展，具有优良性能的陶瓷陆续出现，对于陶瓷的评价也就发生了变化。特别是随着最近电子技术的发展，用作电子材料的陶瓷的发展也十分引人注目，目前正在研制具有绝缘性、铁电性、压电性、半导体性、磁性等性能的各种陶瓷元器件，可以说陶瓷是影响电子技术发展的重要材料，人们对这方面的认识正在不断提高。另外，最近人们还在尝试用陶瓷替换各种机械零部件材料，这类工作是先在发动机上开始进行的。装上陶瓷发动机的汽车开动时的情景已在电视上播出，这样陶瓷就更引人注目了。

就这样，陶瓷在这十年左右经历了巨大的质的变化，可以说已处于从以往的辅助材料位置发展到主要材料位置的开端。

相对于以往的传统陶瓷，这里将具有新的性能的陶瓷称为新型陶瓷或精细陶瓷，这些名称的日语都和英语有对应关系，技术上的词汇是随着技术的发展而变化的，这已是公认的了。当然，严格讲术语的定义需在学会等机构上讨论，将来也许还要对这类新发展起来的陶瓷进行命名，作为世界共同的术语，本文中我们以通用的精细陶瓷这个名称加以论述。

1. 精 细 陶 瓷

如上所述，关于精细陶瓷的定义，虽然还有一些值得讨论的问题，但是不妨可作如下定义：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制造、加工的，便于进行结构设计的，具有优异特性的陶瓷。这个定义似乎比新型陶瓷的含义窄一些。这个定义在化学组成的精确性上考虑得多一些，这是因为总希望将来新发展起来的陶瓷也具有上述特点所致。

可是，谈到精细陶瓷，还应作如下说明：目前已制订了精细陶瓷的研究开发计划（属于通产省的下一代产业基础技术研究开发制度的一部分），研究内容是指氮化硅、碳化硅等高强度结构材料，但是，不仅这些是精细陶瓷，精细陶瓷还包括具有电学的、磁学的、光学的、化学的、生物体等功能材料。因而，如表1-1中所列出的那样，精细陶瓷的种类很多，其应用范围也很广。其中氧化物系材料是目前使用最广泛的材料。但是，最近氮

化物、碳化物、硼化物、碳素材料等非氧化物系材料的研究发展得很快。由于很多非氧化物系材料具有氧化物系材料所没有的功能，因而今后研制非氧化物系精细陶瓷是很有发展前途的。

精 细 陶 瓷 的 种 类

表 1-1

种 类	例 子
氧化物	Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 , UO_2 , 铁氧体, ZnO , BaTiO_3 , PZT
碳化物	SiC , B_4C , WC , UC
氮化物	Si_3N_4 , AlN , BN
硼化物	ZrB_2 , TiB_2 , LaB_6
硅化物	MOSi_2
氟化物	CaF_2 , BaF_2 , MgF_2
硫化物	ZnS , MxMo_6S_8 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Gd}$), TiS_2
碳和石墨	C

2. 研制精细陶瓷的意义

日本在能源和资源十分有限的情况下，为了满足人们各种各样的要求，保持国际上和平相处以及长期稳定的发展，充分发挥人的聪敏才智（可以说是日本唯一的资源），创造性地独立自主地发展技术是极其重要的。

在独创性技术的发展过程中，作为基础的材料技术的作用是很大的。即不仅当前节能、节省资源（技术上的奋斗目标）等方面需要，而且作为下一代技术革新领域——生物工艺学、新能源、信息处理、宇宙开发、海洋开发等也急需新材料的出现。可以说不研制出高性能材料，这些领域的技术革新就无法进行。

这样，在今后的材料技术中，精细陶瓷占据非常特殊的位置。历来金属材料或有机高分子材料是主要材料，在材料技术发展过程中，这些材料处于重要地位，在应用方面已有一定程度的发展，而且对这些材料已进行了很多研究，材料设计所需的资料亦很多。但精细陶瓷的发展历史比较短，而且从人的因素和资金方面看，存在很多限制，精细陶瓷的研究工作在广度上和深度上都比不上金属材料，不言而喻，目前材料设计所需的资料也不多。反之，在精细陶瓷中，从性能上讲也好，从材料上讲也好，发现新材料的几率却是很大的。

从功能方面看，精细陶瓷比金属材料、有机高分子材料具有更多有实用价值的功能。也就是说，精细陶瓷既是热稳定和化学稳定材料，同时又具有电绝缘性、半导体性、导电性、压电性、铁电性、磁性、耐腐蚀性、化学吸附性、生物适应性、吸声性（能）、耐辐射性等很多功能，而且精细陶瓷中还有光学透明材料。因为需要利用材料的这些功能，所以迫使人们研制各种材料。特别要说明的是，如果要使材料兼具几种性能，然后加以利用的话，那末就要能研制出多功能的材料。例如，具有透光性、电绝缘性、耐腐蚀性和耐热性的高压钠蒸气灯发光管材料，具有透光性和铁电性的电光材料等。精细陶瓷中还有在高温条件下具有高强度和耐腐蚀性的材料。这类材料将来很可能用作高温结构材料。表1-2¹⁾中列出这些精细陶瓷的功能、主要材料及应用。

陶瓷功能材料的分类¹⁾

表 1-2

功 能	材 料	应 用
电学功能	Al ₂ O ₃ , BeO BaTiO ₃ BaTiO ₃ , PZT SiC, BaTiO ₃ , ZrO ₂ 系, ZnO-Bi ₂ O ₃ 系, V ₂ O ₅ 系 β-Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ 系	集成电路基片, 封装 电 容 器 振子, 换能器 发热体, 热敏电阻 非线性电阻 固体电解质, 氧气传感器
磁学功能	Zn-Mn铁氧体 Sr铁氧体	磁芯、磁带、磁头 磁 铁
光学功能	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ -ThO ₂ , PLZT	钠蒸气灯发光管, 激光材料 电光材料
化学功能	SnO ₂ , ZnO, NiO, MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ Al ₂ O ₃ , 堇青石 Fe-Mn-Zn化合物-铝酸钙	气体传感器 湿度传感器 催化剂载体 催化剂(臭气)
生物体功能	Al ₂ O ₃ , 磷灰石	人工骨骼, 人工牙根
放射性功能	UO ₂ , C, B ₄ C SiC, Li ₂ O	核燃料, 核反应堆材料 热核反应堆材料
吸声功能	多孔陶瓷, 陶瓷纤维	吸 声 板
热学功能	ZrO ₂ 系, TiO ₂ 系陶瓷	红外线辐射体
力学功能	Al ₂ O ₃ , TiC Si ₃ N ₄ , SiC	研磨材料, 切削材料 透平(燃气轮机)叶片

另外, 从资源方面看, 精细陶瓷有很多有利的因素。精细陶瓷的主要原料氧化铝(Al₂O₃)、二氧化硅(SiO₂)、氧化镁(MgO)等资源在地球上相当丰富, 容易得到, 价格便宜。特别是, 如能用精细陶瓷中耐热材料代替目前使用的以镍(Ni)、铬(Cr)、钴(Co)等为主成分的超耐热合金作为耐热机械零部件, 那末就可节约这些战略资源, 这是有深远意义的。

正如上面指出的那样, 从功能和资源方面看, 精细陶瓷具有很多特点, 在今后的尖端技术领域内, 可作为恶劣环境下使用的材料, 因而十分引人注目。

3. 精细陶瓷的发展现状及对今后的展望

如上所述, 精细陶瓷是具有很多优异性能的材料, 在应用方面, 正作为电子材料、化工材料、生物材料、机械零部件材料等用于各个领域。现就这类精细陶瓷的发展现状及今后发展方向, 结合我们的研究工作加以叙述。

3.1 氧化物系陶瓷

氧化物系陶瓷是精细陶瓷中开发得较早的材料, 材料种类也很多, 但是, 符合精细陶瓷定义中“采用高纯度原料、便于进行结构设计”的却不多, 这是由于陶瓷的制造技术还不成熟, 而且在材料科学方面有些基本问题尚不十分清楚, 还不能十分有效地控制显微结构(制备陶瓷过程中的关键)所致。其中有些问题是今后应进一步加以研究的, 现就氧化物系精细陶瓷的发展状况叙述如下:

(1) 粉末原料与烧结技术 精细陶瓷的制造, 概括起来讲是将粉末原料的成形体进行热处理后成为制品的过程。图1-1示出最普通的陶瓷制造工序。在制造过程中, 原料处理、成形、烧成等工序是极其重要的, 这些工序进行得如何, 对陶瓷性能的影响很大。特别应指出的是, 粉末原料的特性及其预处理条件等对烧成过程的影响很大, 可以认为制得性能良好的原料是制备优质制品的前提。

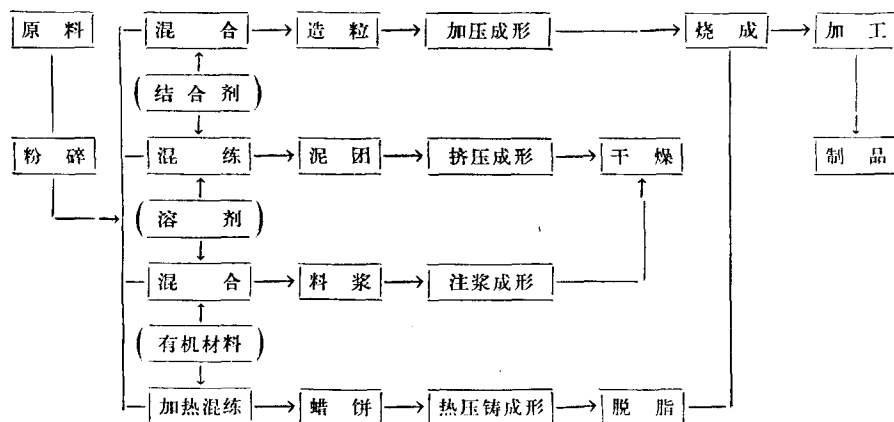


图 1-1 通常的陶瓷制造工序

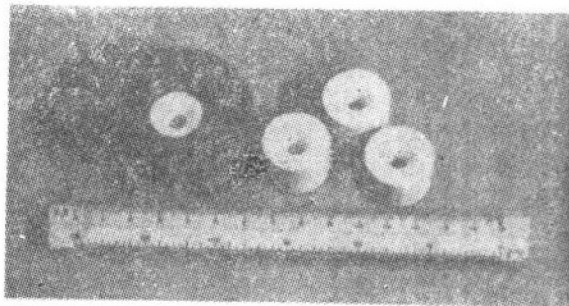
氧化物系精细陶瓷的原料是天然原料经提取、精制后的高纯度粉末原料。通常在高纯度粉末原料中掺入少量添加物, 然后进行烧结。有些场合烧结温度相当高, 然而, 通常需要低温下易于烧结的粉料成形体, 易于烧结的原料(指粉料成形体)究竟是什么样的? 这是个很难回答的问题。影响粉体烧结性的因素是相当多的, 除与颗粒形态有关的微晶直径、颗粒大小和形状、粒度分布等因素外, 还有含有的金属杂质的种类及其含量、晶格不规则、晶格畸变、残余阴离子的种类和含量等。这些因素对于烧结产生不同程度的影响, 综合起来后就决定了粉体的烧结性。

本所重点进行烧结性优良的粉末原料制备过程的基础研究, 并列为精细陶瓷研究的基本问题。特别要强调的是, 对于氧化铝、氧化锆、氧化镁等目前在精细陶瓷中用得最多的氧化物原料, 已能说明上述各种主要因素中有关粉料形态的因素和烧结性之间的关系。在形成这些粉料颗粒的初生(一次)颗粒和再生(二次)颗粒之间的关系中推断出易于烧结的粉体是什么样的。基于这个推理, 研制了烧结性优良的氧化铝粉体, 已知从碳酸铝铵($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$)热分解出的氧化铝显示出优良的特性。不言而喻, 由于碳酸铝铵的合成条件和热分解条件对于分解产物会产生不同的影响, 因而要制备易于烧结的粉体, 就必须设定这些条件。实际上不仅仅停留在粉体优良的烧结性方面, 还掌握了易于制成透光性优良的烧结体的方法。目前, 借助于新技术开发事业团的资金, 进行了工业试验。这种材料正用作电子材料、高压钠蒸气灯发光管、其它特殊氧化铝制品的原料。

另外, 采用有机溶剂蒸馏法制成了氧化锆超微颗粒, 可在低温下烧结的、强度和断裂韧性非常大的部分稳定氧化锆(PSZ)的制备技术也已掌握, 考虑应用在拉(拔)丝模、导辊、工卡具、陶瓷刀具、耐磨部件等处。照片1-1示出用PSZ制成的拉丝模。

进一步讲, 关于氧化铝-氧化镁系的尖晶石(MgAl_2O_4), 从粉末原料直到烧结,

进行了一系列的研究工作。虽然尖晶石的耐热性、耐腐蚀性等均可超过氧化铝等,但不易制得致密的烧结体,因此通常不怎么作为实用品使用。本所研究了以固相反应合成尖晶石时粉末原料所产生的影响,以本所制成的 θ -氧化铝等作为原料,合成的尖晶石在1400°C下烧结,烧结体的密度达理论密度的99%以上。此外,采用共沉淀法、喷雾热分解法等也能合成尖晶石原料粉末。这样制成的尖晶石型陶瓷,是非常致密的,而且具有高强度,目前正迫切希望它能得到应用。



照片 1-1 用PSZ制成的拉丝模

其它还有关于热膨胀系数小、抗热震性优异的堇青石陶瓷,以往这种陶瓷的烧成温度范围较窄,不易烧成致密体,但是经改进后,制得了致密的、强度高的、抗热震性优异的陶瓷。堇青石陶瓷可用作汽车用蜂窝状的催化剂载体、换热器*、其它抗热震部件,是一种重要材料,因而希望堇青石方面的研究工作能得到进一步的发展。

(2) 熔体和单晶的制备(生长)技术 使粉末原料在高温下熔融,然后使熔体慢慢冷却导致结晶化,从而成为陶瓷,这是精细陶瓷的一种制备方法。用这样的方法制备的精细陶瓷在高温下稳定性良好,因而作为耐热材料时,这类材料显示出优良的特性。此外,单晶体的透光性良好,通过添加各种金属元素,可制得激光晶体、宝石、耐磨零部件材料、其它光学晶体、电子学用晶体等。

本所早已采用电弧熔融法和等离子熔融法,研究了具有2000°C以上高熔点的氧化铝、氧化镁、氧化锆、尖晶石、锆酸锶(SrZrO_3)等材料的熔融情况。特别是对氧化镁的研究,使用了纯度非常高的原料,使电弧熔融物慢慢冷却,从而使日本首先成功地生长出几厘米大的氧化镁单晶。

另外,关于单晶的生长方法,使用了维尔纳叶法(Verneuil method)、熔剂法、提拉法、悬浮区熔生长法(FZ法)等,生长出氧化铝、尖晶石,莫来石(mullite)、氧化铬、金绿宝石(BeAl_2O_4)、 $\text{Nd}_x\text{La}_{2-x}\text{Be}_2\text{O}_5$ 等单晶。在用悬浮区熔生长法时,使用了红外线集中加热方式的单晶生长设备,对于新的稀土元素化合物的单晶生长进行了研究。在这些研究中,为了控制单晶的生长,就一定要测量温度,测温技术自然显得十分重要。可是,测量2000°C以上的高温在技术上存在很多困难,目前正在克服这些困难,研究简便而准确的测温方法。此外,为了生长新的稀土元素的化合物,必须制作出高温状态图(生长单晶的基础)。关于这方面工作,本所采用太阳炉,准确地测定了熔点,作成了状态图,这些工作反映出单晶的生长技术水平。

(3) 对今后研究开发工作的展望 控制精细陶瓷的形状和结构(包括薄膜化、纤维化、气孔的含量、非晶态化、晶粒的微细化等),对于提高精细陶瓷的性能和进一步发现新的功能是非常重要的。由于采用了这些技术,就有可能改善陶瓷的性能,甚至使其具有新的功能。例如,关于上述PSZ的高强度和高断裂韧性,这种材料是使用了数百埃以下

* 又称为热交换器——译注

的极细的粉末原料制成的，而且晶粒尺寸在1微米以下，具有这样的微细结构的PSZ才可能显示出高强度和高断裂韧性。此外，氧化铝陶瓷所以能达到透明的程度，是由于使用烧结性良好的粉末原料，改进烧结技术，控制晶粒成长，实现了无气孔化所致。

精细陶瓷的薄膜化或非晶态化也是提高陶瓷功能的有效方法。本所采用超急冷法，成功地使陶瓷材料非晶态化、薄膜化，这是采用以往方法无法实现的。这种方法是在以往的滚压（轨制）法的基础上加以改进的方法，称为滚板法，在靠近喷嘴前端两块不锈钢制的冷却板之间喷射陶瓷熔体，同时使冷却板通过橡胶制的双辊（滚柱）之间，迅速拉伸，将熔体压延、冷却，这就同时实现了非晶态化和薄膜化。用这种方法，至今已成功地进行了 Bi_2O_3 、 V_2O_5 那样的简单氧化物和 Bi_2O_3 - GeO_2 （ SiO_2 ）、 PbO - GeO_2 、 LiNbO_3 - KNbO_3 系材料的非晶态化、薄膜化工作。还有，畸变为假四方晶系的具有有序性晶格缺位的钙钛矿型氧化物 LaNb_3O_9 ，经超急冷处理，获得了基本上透明的，且在（hko）面内取向的陶瓷薄膜。这种取向化现象是由于超急冷过程满足了单方向凝固的条件所致。而且用 LaNb_3O_9 超急冷试样（对其晶格缺位有序-无序转变还不了解）时，超（结晶）格子线和晶格畸变消失了。这超急冷相直至762°C还是稳定的，这种无序性晶格缺位的生成是值得注意的现象。从采用超急冷法后所取得的效果可以看出超急冷法在如下两个方面是有实用意义的：其一是将超急冷法应用于介电材料、压电材料和电光材料的制备过程，使这些材料具有透光性、取向性和薄膜性；另一个是由于离子导体中难于自由迁移的有序晶格缺位的无序分布，就有可能进一步提高离子导电性。超急冷法本来是非晶态化的方法，然而，也有希望作为这一类透明的取向性薄膜的制备技术。

陶瓷的纤维化是研制隔热材料、复合增强材料等的重要技术，目前正在不断实现各种各样氧化物陶瓷的纤维化。其中有单晶纤维（晶须），从熔体提拉成的单晶连续纤维，多晶体的长纤维，喷吹熔体制成的短玻璃纤维等，就成本和性能而言，这些方法各有不同的优缺点。应特别注意的是，在高温下使用时，玻璃纤维和多晶纤维会产生玻璃的结晶化、晶粒长大、晶型转变等现象，引起纤维质量的下降。目前正在设法防止这些现象的产生，本所还在研究使纤维状多晶陶瓷单晶化，从而提高性能的方法。

另外，多孔陶瓷也在今后精细陶瓷的功能化中起着重要作用。本所采用特殊的处理方法，制成了气孔的孔径在几百埃以下的陶瓷粉料，使用这种粉料研制了孔径微细的多孔陶瓷。如能自由地控制多孔陶瓷的孔径和气孔率，就可获得极其特殊的材料。

以上阐述了精细陶瓷形状和结构的控制，作为提高其性能的手段，进一步讲，还有陶瓷与陶瓷或陶瓷与其它材料的复合（陶瓷纤维增强陶瓷、陶瓷纤维增强金属）问题，以及在工艺过程中已起过作用而需易于崩裂的陶瓷（例如精密铸造用陶瓷型芯）等，由于吸取了各种有关的方法，就可进一步扩大精细陶瓷的领域。

3.2 非氧化物系陶瓷

在非氧化物系陶瓷中，虽然有象碳素材料、碳化硅材料那样早已付诸实用的材料，但绝大部分是比较新的材料，对于这些新材料还没有进行系统研究。然而，进入二十世纪七十年代，在氮化硅和碳化硅系陶瓷中，制成了高温、高强度材料，接着进行材料的应用研究，将这些材料用作燃气轮机、柴油机等的高温结构材料，氮化物、碳化物领域的研究工作进展得十分快。另外，碳素材料与原子能开发、宇宙开发等有关，目前也在进行这方面的研究。关于其它的非氧化物系陶瓷，正在研究将硼化物、硫化物作为电子材料和超硬质材料。

本文主要阐述氮化硅、碳化硅等结构材料的发展状况。

(1) 高温结构材料的发展状况 可用作高温下具有高强度、高耐腐蚀性的结构材料的陶瓷主要有如下几种：氮化硅、碳化硅、赛隆等。这些精细陶瓷与金属不同，是典型的脆性材料，这对陶瓷的制备和使用产生很大的影响。从技术上着手解决脆性问题，提高陶瓷的可靠性时，主要考虑在制备陶瓷过程中避免缺陷达到脆性断裂起点的尺度。这就必须在制备过程（包括从制备粉末原料到成形、烧结、加工所有工序）中具备精密控制技术。

在制造质地致密、性能优良的非氧化物系精细陶瓷过程中，粉末原料质量所带来的影响是非常大的。高强度陶瓷的理想粉末原料的条件是：高纯度，各向同性，质地均匀，颗粒直径微小而均匀，无结块，能进行相控制等，但是目前全部满足这些条件的粉料还较少。

现将氮化硅和碳化硅的烧结方法列于表1-3，哪一种方法都既有优点，又有缺点，因此一定要根据制品的形状和使用目的分别使用。理想烧结方法需达到如下要求：烧成收缩小，能获得复杂形状的制品，烧结体致密。从以往陶瓷烧结的经验来看，这些要求是很难达到的（从以往的情况看，这些要求是相互矛盾的）。但是，如果使几种烧结方法有机地组合起来，就有可能找到解决困难的途径。

氮化硅和碳化硅陶瓷的烧结方法及其特征

表 1-3

烧 结 方 法	优 点	缺 点
常压烧结	能制备形状复杂的制品，成本低	烧成收缩大
热 压	致 密 强 度 高	不能制备形状复杂的制品
高温等静压 (HIP)	致密，强度高， 能制备形状复杂的制品	制备方法复杂
反应烧结	能制备形状复杂的制品，没有烧成收缩	氮化硅：多孔，强度低 碳化硅：残余Si
化学气相沉积 (CVD)	致密，硬度高 高温强度高	只适用于薄壁制品，有方向性

另外，虽然目前大多使用金刚石砂轮加工氮化硅和碳化硅那样的硬质陶瓷，但是这种加工方法消耗能量多，加工成本也高。因而有必要设法尽量减少加工量。最好有不需进行加工或加工量小的、尺寸精度高的成形、烧结技术，因此很有必要对这些技术进行研究。就加工方法而言，应研究能量消耗少、加工速度快的加工方法。进一步讲，陶瓷与金属、陶瓷与陶瓷之间的接合也是十分重要的课题，有待于今后这些技术的发展。

以上阐述了精细陶瓷的制备和应用范围，并对各种制备方法给以恰当的评价，为使精细陶瓷广泛地用作下一代的工业材料，通产省工业技术院的下一代产业基础技术研究开发制度中列入了这些精细陶瓷，今后将进行长期的研究开发²⁾。

这项研究工作是由十五个民办公司组织的精细陶瓷技术研究会和四个国家研究机构通力协作下实施的。国家研究机构主要负责成形、烧结、加工、检测分析技术（方法）等基础研究，研究开发的基础技术的主要部分由研究会组织实施。本所分担了这些精细陶瓷的

原料检测技术、分析技术和烧结控制技术的研究, 氮化硅和碳化硅粉末原料的检测项目有: 各种粉末原料的颗粒大小、粒度分布、比表面积、晶相、杂质、真密度、体积密度、休止角等, 测定后就可对粉末原料的质量进行评价, 目前正在研究这些性能与烧结性的关系。

(2) 陶瓷结构材料的力学性质的评价方法 表明精细陶瓷的力学性质的参数比金属材料等少得多, 设计各种机械部件时所需的资料(数据)也不齐全。这是今后将精细陶瓷用作结构材料时的重要问题, 必须及早设法解决。

陶瓷那样的脆性材料, 其力学性质的测定值易受试验片的表面状态、形状、大小及试验条件的影响, 试验片和试验条件的差别造成数据的差异, 数据之间还没有进行过详细的比较。从这个意义上考虑, 测定方法的标准化是先决条件。

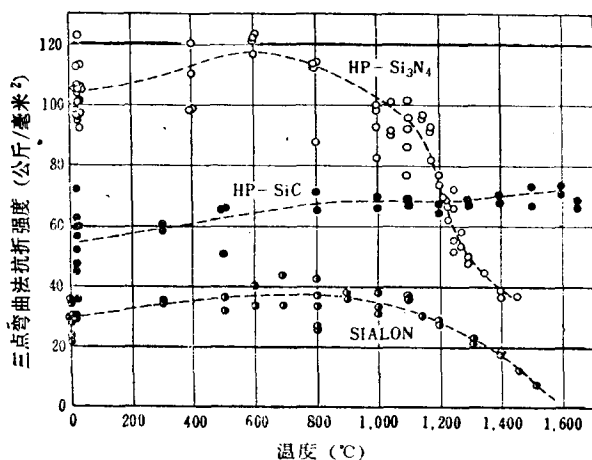


图 1-2 陶瓷的高温抗折强度

数。进一步讲, 最近正在研究如何测定这些材料温度高至1500°C的拉伸蠕变断裂强度、疲劳强度, 不断积累精细陶瓷的滞后断裂的数据。超声探伤法可作为材料中微细缺陷的一种无损检测方法。目前已开展这方面的研究工作。

(3) 对今后技术开发的展望 为了适应节能和节省资源方面的要求, 用作高温结构材料的精细陶瓷的制备技术水平和性能已有了明显的提高。可是, 要使典型的脆性材料——精细陶瓷能长期地用作高温结构材料, 确保其可靠性, 还必须进行基础技术的研究和材料特性参数的积累等工作。另外, 为了设计陶瓷机械部件及确定这些部件的使用方法, 必须作出很大努力, 以填平陶瓷材料工程学和机械工程学之间的鸿沟。

如由于这些研究工作的进展, 使精细陶瓷的可靠性得到提高, 那末所取得的效果一定是非常大的。图1-3示出了利用精细陶瓷后在机械工业领域所取得的技术方面的、经济方面的效果³⁾。这些精细陶瓷具有耐热性、耐磨性、高强度、重量轻等特点, 在新能源技术、节能技术、宇宙开发、航空工业、超精密机床、工业机械等领域的发展过程中起很大的作用。

这些效果既使精细陶瓷的面貌大为改观, 而且还开辟了新的用途(在新的用途中有效地利用精细陶瓷的特性), 从而成为重要性仅次于铁、塑料的第三类材料。