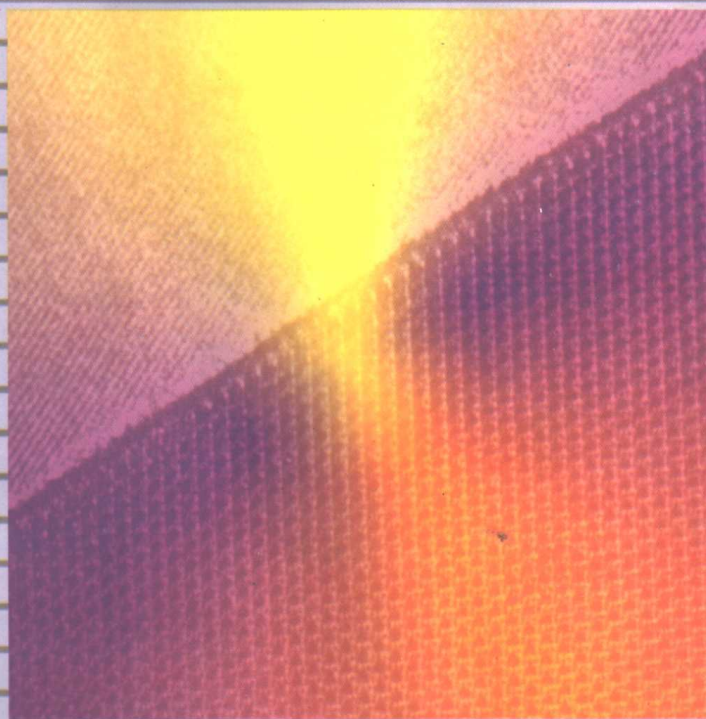


学术著作丛书

# 陶瓷基复合材料

——原理、工艺、性能与设计

张长瑞 郝元恺 编著



X  
U  
E  
S  
H  
U  
Z  
H  
U  
Z  
U  
O  
C  
O  
N  
G  
S  
H  
U

国防科技大学  
学术著作专项  
经费资助出版

# 陶瓷基复合材料

——原理、工艺、性能与设计

张长瑞 郝元恺 编著

唐羽章 审校

国防科技大学出版社

·长沙·

**图书在版编目(CIP)数据**

陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计/张长瑞,郝元恺编  
著. —长沙:国防科技大学出版社,2001.1

ISBN 7-81024-603-8

I.陶… II.①张…②郝… III.陶瓷复合材料 IV.TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 57547 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4555681 邮政编码:410073

E-mail:gfkdubs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:黄煌

新华书店总店北京发行所经销

长沙环境保护学校印刷厂印装

\*

850 × 1168 1/32 印张:19.75 字数:495千

2001年1月第1版第1次印刷 印数:1—1500册

\*

**定价:48.00元**

## 内 容 简 介

本书是作者在总结近十余年来有关陶瓷基复合材料方面的研究成果和研究生课程教学经验的基础上完成的。内容丰富全面,论述系统,具有理论分析与实践相结合的特点,反映了当前国内外在此领域中崭新的研究进展以及作者所在单位用先驱体转化法制备陶瓷基复合材料和纳米陶瓷等方面的特色,对于新型材料的研究与应用将起到积极的推动作用。

全书介绍了高科技对结构陶瓷及其复合材料的需求牵引,各主要国家在该领域的研究进展,陶瓷的本征脆性和增韧机制,陶瓷基复合材料的组分材料(基体、增强体)的性能和结构,对陶瓷基复合材料界面相的要求与控制,先驱有机聚合物转化法、化学气相渗透法以及其他方法制备陶瓷及陶瓷基复合材料的工艺,陶瓷基复合材料的力学性能的研究与表征,陶瓷基复合材料的设计与连接,并分别介绍了几种典型的陶瓷基复合材料及其应用。

本书既注重陶瓷和陶瓷基复合材料的制造和应用以及性能方面的讨论,又突出当前材料工程界和学术界所关注的理论问题,可供从事复合材料及新材料研究的有关科技人员、高等理工科学校教师进行材料设计和应用研究及教学参考,亦可供高等理工科院校研究生和高年级本科生作为学习相关课程的阅读材料。

## 前 言

陶瓷基复合材料是以陶瓷材料为基体,以陶瓷纤维、晶须、晶片或颗粒为增强体,通过适当的复合工艺制备的、性能可设计的一类新型材料。陶瓷基复合材料具有陶瓷的耐高温、高硬度、耐腐蚀、高耐磨性等优点,同时通过增强体的加入可以改善其本征脆性,避免突发性破坏。陶瓷基复合材料在高新技术领域、航空航天、国防以及国民经济各部门具有广阔的应用前景,是军用先进材料领域的研究前沿之一,也是我国高新技术计划的研究重点。

中华民族的文明史与陶瓷的发展紧密相连。20世纪50年代,我国开始进行先进陶瓷的研究,发展十分迅速。到90年代,其研究已进入世界科技发达国家所共同关注的前沿课题(如纳米陶瓷)。我国陶瓷材料的特色是以应用为目标,开发性能合适的陶瓷和陶瓷基复合材料。研究中涉及的主要问题是陶瓷材料增强增韧的途径和机制。本书重点论述陶瓷基复合材料的材料组成、显微结构、工艺方法与性能之间的关系,强调陶瓷基复合材料的制备科学和工艺过程中物理与化学变化。作为指导选择最佳工艺的基础理论知识,本书还介绍了陶瓷基体和增强体的特性和各相之间的关系,着重论述了对纤维/基体之间界面相的要求、界面功能和界面相的形成,为控制界面和改善陶瓷基复合材料的性能提供了途径;由于纤维等增强体的加入,陶瓷基复合材料的力学行为具有不同于陶瓷材料的相应的表征方法和测量方法,本书对此也进行了论述;另外,对陶瓷基复合材料的显微结构设计,纤维及其编织物、晶须等增强复合材料的设计以及陶瓷基复合材料的加工与连接方法等也作了介绍与分析。

本书第一、二、七、九章由郝元恺撰写,第三、四章由郝元恺、张长瑞撰写,第五章由张长瑞撰写,第六章由周新贵撰写,第八章由

江大志撰写,第十章由张长瑞、周新贵、郝元恺撰写。曹英斌、何新波参加了编写工作。全书由郝元恺统稿,唐羽章审校定稿。

本书的出版得到总装备部预研局和军用先进材料专家组的大力支持,得到国防科技大学科研部学术著作出版基金的资助,在此谨致谢意。

尽管作者在编写此书过程中兢兢业业、一丝不苟,但限于水平,疏漏和谬误之处在所难免,恳请读者不吝批评指正。

编者谨识

2000年10月6日

# 目 录

## 第一章 陶瓷基复合材料导论

1.1 陶瓷、现代陶瓷和陶瓷基复合材料	(2)
1.1.1 陶瓷	(2)
1.1.2 现代陶瓷	(4)
1.1.3 结构陶瓷	(5)
1.1.4 陶瓷基复合材料	(6)
1.2 高科技对结构陶瓷的需求	(8)
1.2.1 结构陶瓷的优点与不足	(8)
1.2.2 结构陶瓷应用展望	(10)
1.3 陶瓷和陶瓷基复合材料的进展	(18)
1.3.1 我国陶瓷及陶瓷基复合材料的发展概况	(18)
1.3.2 美国在本领域的发展概况	(26)
1.3.3 日本、欧洲等国陶瓷及陶瓷基复合材料的研究进展	(41)
参考文献	(46)

## 第二章 陶瓷的脆性及其增韧机制

2.1 陶瓷脆性的本质	(54)
2.1.1 陶瓷的键合与结构	(54)
2.1.2 缺陷对陶瓷性能的影响	(58)
2.2 陶瓷的增韧机制	(59)
2.2.1 改善陶瓷脆性的途径	(59)
2.2.2 纤维复合材料的断裂模式及增韧机制	(60)
2.2.3 应力诱导相变增韧机制	(66)
2.2.4 晶须陶瓷基复合材料的增韧机制	(70)

2 2 5 第二相颗粒的增韧机制 .....	(79)
2 2 6 纳米颗粒增强及增韧机制 .....	(96)
参考文献 .....	(102)

### 第三章 陶瓷基复合材料的基体和增强体

3.1 陶瓷基体 .....	(105)
3 1 1 氧化物陶瓷 .....	(105)
3 1 2 氮化物陶瓷 .....	(113)
3 1 3 碳化物及碳陶瓷 .....	(125)
3 1 4 其他作为复合材料基体的陶瓷 .....	(127)
3 1 5 有机聚合物先驱体转化的陶瓷基体 .....	(129)
3.2 陶瓷基复合材料的粉末原料制备 .....	(131)
3 2 1 粉末原料粒径的界定及超细粉末的特性 .....	(131)
3 2 2 制备超微颗粒的固相法 .....	(133)
3 2 3 制备超微颗粒的气相法 .....	(142)
3 2 4 制备超微颗粒的液相法 .....	(159)
3 2 5 制备超微颗粒的综合方法 .....	(170)
3 2 6 高能球磨法 .....	(175)
3.3 陶瓷基复合材料的增强体 .....	(175)
3 3 1 碳纤维 .....	(175)
3 3.2 石墨晶须 .....	(185)
3 3 3 碳化硅纤维 .....	(187)
3 3 4 碳化硅晶须 .....	(193)
3.3 5 氧化铝纤维 .....	(197)
3 3 6 氮化硅晶须 .....	(202)
3.3 7、氮化硅纤维 .....	(203)
3 3 8 陶瓷基复合材料纤维增强体的编织技术与编织物 .....	(204)
参考文献 .....	(220)



## 第四章 陶瓷基复合材料的界面和界面控制

4.1 界面及其类型 .....	(223)
4.2 有关复合材料界面的基本概念 .....	(227)
4.2.1 润湿角 .....	(227)
4.2.2 热残余应力 .....	(228)
4.2.3 界面相容性与不稳定性 .....	(229)
4.2.4 界面反应动力学 .....	(233)
4.2.5 界面结合方式 .....	(234)
4.2.6 界面粗糙度 .....	(237)
4.3 界面力学 .....	(240)
4.3.1 界面在传递载荷与复合材料增韧中的作用 .....	(240)
4.3.2 复合材料界面受力分析 .....	(242)
4.4 陶瓷基复合材料中的界面控制 .....	(249)
4.4.1 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式与界面结合强度的关系 .....	(250)
4.4.2 纤维/基体界面相的功能、控制途径、要求与种类 .....	(251)
4.4.3 纤维涂层工艺 .....	(257)
4.4.4 界面相的性能表征 .....	(262)
4.4.5 纤维增强陶瓷基复合材料中的纤维涂层实例 .....	(267)
参考文献 .....	(270)

## 第五章 先驱有机聚合物转化制备陶瓷及陶瓷基复合材料

5.1 有机先驱体转化法的特点和对先驱体的基本要求 .....	(273)
5.1.1 用先驱有机聚合物转化制备陶瓷及陶瓷基复合材料的特点 .....	(273)
5.1.2 对陶瓷先驱体的基本要求 .....	(274)

5.2	聚碳硅烷的合成及其裂解转化过程 .....	(275)
5.2.1	聚碳硅烷的合成 .....	(275)
5.2.2	聚碳硅烷的裂解转化 .....	(278)
5.3	聚硅氮烷的合成与裂解转化过程 .....	(282)
5.3.1	聚硅氮烷的合成 .....	(282)
5.3.2	聚硅氮烷的裂解转化 .....	(283)
5.4	其他陶瓷先驱有机聚合物 .....	(284)
5.5	先驱体转化制备颗粒增强的陶瓷基复合材料工艺 .....	(285)
5.5.1	先驱体转化制备颗粒增强陶瓷基复合材料的一般工艺 流程 .....	(285)
5.5.2	颗粒增强陶瓷基复合材料坯件制备工艺 .....	(286)
5.6	先驱体转化制备陶瓷基复合材料的聚合物浸渍 - 裂解法和增密工艺 .....	(287)
5.6.1	聚合物浸渍 - 裂解工艺 .....	(287)
5.6.2	增密工艺 .....	(288)
5.6.3	浸渍 - 裂解法存在的主要问题 .....	(289)
5.6.4	粉末浸渍与先驱有机聚合物浸渍 - 裂解联用制备陶 瓷基复合材料的工艺 .....	(290)
5.7	先驱体转化制备陶瓷基复合材料的泥浆浸渍热压 烧结工艺 .....	(291)
5.8	先驱体转化与 CVI 联用制备纤维增强陶瓷基复合 材料 .....	(295)
5.9	先驱体转化陶瓷基复合材料的性能与应用 .....	(297)
5.9.1	先驱体转化制备陶瓷基复合材料的性能 .....	(297)
5.9.2	先驱体转化陶瓷基复合材料的应用 .....	(300)
	参考文献 .....	(303)

## 第六章 化学气相渗透(CVI)法制备陶瓷基复合材料

6.1	CVI原理及分类	(308)
6.1.1	CVI一般原理及工艺过程	(308)
6.1.2	CVI技术分类	(310)
6.1.3	CVI模型	(314)
6.2	CVI工艺设计	(316)
6.2.1	先驱体的选择	(316)
6.2.2	增强纤维的选择、预制件加工与固定	(318)
6.2.3	纤维/基体的界面控制	(319)
6.2.4	CVI技术类型与工艺参数的确定	(320)
6.2.5	气体流动设计	(321)
6.3	典型 CVI 陶瓷基复合材料的性能	(322)
6.3.1	CVI陶瓷基复合材料的用途	(322)
6.3.2	CVI碳化硅基复合材料的性能	(322)
6.3.3	不同基体 CVI 陶瓷基复合材料的性能对比	(331)
6.4	CVI技术的发展方向	(331)
6.4.1	材料	(332)
6.4.2	CVI技术的发展趋势	(333)
	参考文献	(334)

## 第七章 制备陶瓷基复合材料的其他工艺

7.1	与陶瓷基复合材料工艺原理有关的相间相容性	(339)
7.1.1	相间热匹配	(339)
7.1.2	相间化学相容性与化学反应控制	(341)
7.1.3	烧结致密化过程的驱动力	(344)
7.2	连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备	(345)
7.2.1	料浆浸渍及热压烧结法	(345)

7 2 2	直接氧化沉积法	(349)
7 2 3	溶胶-凝胶法	(350)
7.3	晶须(或短切纤维)增强陶瓷基复合材料制备工艺	(351)
7 3 1	外加晶须(或短切纤维)增强陶瓷基复合材料制备工艺	(352)
7 3 2	原位生长晶须增强陶瓷基复合材料工艺	(361)
7 4	颗粒弥散型陶瓷基复合材料制备工艺	(362)
7 4 1	原料处理	(362)
7 4 2	坯件成型	(365)
7 4 3	颗粒增强陶瓷基复合材料的常压烧结技术	(371)
7 4 4	颗粒增强陶瓷基复合材料的热压烧结技术	(376)
7 4 5	制备颗粒增强陶瓷基复合材料的其他技术	(383)
7.5	纳米陶瓷复合材料的制备工艺	(384)
7 5 1	纳米粒子的分散与制粒	(385)
7 5 2	纳米陶瓷复合材料的烧结	(389)
7 5 3	制备纳米陶瓷复合材料的原位生成法	(390)
	参考文献	(393)

## 第八章 陶瓷基复合材料力学性能表征及测试方法

8 1	陶瓷基复合材料力学性能表征的基本问题	(397)
8 2	陶瓷基复合材料的断裂	(404)
8 2 1	陶瓷基复合材料的断裂模式	(404)
8 2 2	界面力学性能的表征	(406)
8 2 3	残余应力的测量	(414)
8 2 4	纤维性能	(415)
8 2 5	单向复合材料中的基体开裂	(419)
8 2 6	双向复合材料中的基体开裂	(428)
8.3	疲劳性能	(438)

8 3 1	基本现象	(438)
8 3 2	基体裂纹扩展	(440)
8 3 3	多重开裂和破坏	(445)
8 3 4	热 - 机械疲劳	(447)
8 3 5	实验结果	(448)
8.4	蠕变	(452)
8 4 1	基本行为	(452)
8 4 2	纤维断裂的影响	(455)
8 4 3	界面解离	(456)
8 4 4	基体开裂	(456)
8 4 5	应变回复	(458)
8 4 6	实验结果	(459)
8 5	陶瓷及陶瓷基复合材料的环境持久性	(460)
8 5 1	研究现状	(460)
8 5 2	未来需求	(468)
	参考文献	(469)

## 第九章 陶瓷基复合材料的设计与连接

9.1	陶瓷基复合材料的设计	(476)
9 1 1	陶瓷增韧显微结构设计	(479)
9 1 2	协同增韧效应设计	(491)
9 1 3	晶须增韧陶瓷的设计方法	(494)
9 1 4	连续纤维增强陶瓷基复合材料的设计方法	(496)
9 1 5	编织物增强陶瓷基复合材料的设计方法	(499)
9 1 6	陶瓷及陶瓷基复合材料设计的发展方向	(502)
9.2	陶瓷和陶瓷基复合材料的连接	(504)
9 2 1	陶瓷和陶瓷基复合材料连接的基本概念	(504)
9 2 2	致密的陶瓷基复合材料部件的连接技术	(507)
9 2 3	在未烧结态下连接	(515)
9 2 4	连接质量的无损检测	(516)

9.2.5 对连接技术研究的展望 .....	(517)
参考文献 .....	(519)

## 第十章 典型陶瓷基复合材料

10.1 碳化硅/氮化硅 .....	(528)
10.1.1 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的制备工艺 .....	(529)
10.1.2 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的结构 .....	(529)
10.1.3 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的性能 .....	(530)
10.1.4 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的应用 .....	(531)
10.2 碳化硅晶须增强氧化铝 .....	(532)
10.2.1 $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备工艺 .....	(532)
10.2.2 $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构 .....	(532)
10.2.3 $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的性能 .....	(533)
10.2.4 $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的应用 .....	(535)
10.3 碳化硅晶须增强氮化硅 .....	(535)
10.3.1 $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的制备工艺 .....	(535)
10.3.2 $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的结构 .....	(536)
10.3.3 $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的性能 .....	(537)
10.3.4 $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的应用 .....	(538)
10.4 纤维增强先驱体转化碳化硅 .....	(538)
10.4.1 单向纤维增强 $\text{SiC}$ .....	(538)
10.4.2 三维编织 $\text{SiC}$ 基复合材料 .....	(547)
10.5 先驱体转化-热压烧结碳纤维增强碳化硅 .....	(549)
10.5.1 制备工艺 .....	(550)
10.5.2 $\text{C}_f/\text{SiC}$ 复合材料的结构 .....	(551)
10.5.3 $\text{C}_f/\text{SiC}$ 复合材料的性能 .....	(555)
10.5.4 纤维涂层对 $\text{C}_f/\text{SiC}$ 复合材料性能的影响 .....	(558)
10.5.5 $\text{C}_f/\text{SiC}$ 复合材料的应用 .....	(560)

10.6 碳/碳复合材料 .....	(561)
10.6.1 碳/碳复合材料的应用和技术需求 .....	(563)
10.6.2 碳/碳复合材料的工艺 .....	(565)
10.6.3 碳/碳复合材料的结构 .....	(585)
10.6.4 碳/碳复合材料的性能 .....	(587)
10.6.5 碳/碳复合材料的发展方向 .....	(594)
参考文献 .....	(599)
主要西文缩略语 .....	(604)
主要符号说明 .....	(610)

# 第一章 陶瓷基复合材料导论

传统陶瓷是采用瓷石、粘土、长石、石英等天然矿物为原料,经粉碎、混合、磨细、成形、干燥、烧成等工序制成的制品。它分为陶器和瓷器两大类。

20 世纪 20 年代以来,科学与技术的高速发展,对陶瓷提出了新的要求。电力的普及与大规模应用,需要大量高绝缘性和高强度的绝缘子,电子通讯技术需要高频绝缘材料,电容器制作要求能代替日益匮乏和昂贵的高介电性天然云母材料,现代热机、航空航天工业和机械加工,更是需要耐高温、耐腐蚀、高强度或高硬度的材料,所有这些,推动了对陶瓷材料进行广泛而深入的研究,促进了能够满足这些要求的新型陶瓷材料的发展。适应这些新的要求、于近三四十年发展起来的这一类陶瓷,无论在原料、工艺、性能和用途上均与传统陶瓷有很大差异。人们用许多不同的名称来称呼这类陶瓷,以区别于原来的传统陶瓷。这些名词如:现代陶瓷(modern ceramics)、先进陶瓷(advanced ceramics)、精细陶瓷(fine ceramics)、工程陶瓷(engineering ceramics)、新型陶瓷(new ceramics)、高技术陶瓷(high technology ceramics)、高性能陶瓷(high performance ceramics)、特种陶瓷(special ceramics)等,从本质上说,这些称谓具有相同或相近的含义,又各有其不够确切和不够严密的缺陷,迄今还没有能够取得学术界一致认同的统一的称呼。本书根据我国陶瓷界多数学者的习惯,将这类陶瓷称为现代陶瓷(在不至引起误解处,就称为陶瓷)。



## 1.1 陶瓷、现代陶瓷和陶瓷基复合材料<sup>[1]</sup>

### 1.1.1 陶瓷

陶瓷(ceramic)是以无机非金属天然矿物或化工产品为原料,经原料处理、成形、干燥、烧成等工序制成的产品。分为陶器(pottery)和瓷器(porcelain 或 china)两大类,合称陶瓷。国外将介于陶器和瓷器间的陶瓷制品称为炻器(stoneware),并将我国的宜兴紫砂器和原始瓷器称作炻器,也有人把宋代钧窑瓷器归属于炻器,中国陶瓷界对于这些观点未予苟同。

陶瓷的显微结构由结晶相和玻璃相组成,两者的比例视不同品种而异。陶器是以陶土为原料,用可塑法成形后,在 800 ~ 1 000℃ 的温度下烧制而成。由于烧成温度较低,故含有较高的气孔率,有不同程度的渗水性,机械强度较低,断面粗糙无光泽。传统的瓷器则以瓷土、长石、石英等天然矿物为原料,经粉碎、混合后,用湿法、干法或半干法成形,在 1 200 ~ 1 400℃ 的温度下烧制而成。一般都在表面覆盖釉层(也有不上釉的)。胎体的显微结构由玻璃相、莫来石、方石英、石英残骸和少量气泡组成。瓷器的气孔率极低,断面细腻而有光泽,不渗水,质地坚硬,强度远高于陶器,能耐高温,有极好的抗氧化和抗腐蚀性。除陶器和瓷器外,传统陶瓷还包括玻璃、水泥和耐火材料,其化学组成均为硅酸盐类,亦统称硅酸盐材料。

传统陶瓷主要用作日用器皿和建筑、卫生制品。由于它还具有良好的电绝缘和耐化学腐蚀等性能,近代还大量将传统陶瓷用作能满足一般常规要求的低压电瓷、高压电瓷和化学瓷。

为了适应电子技术、空间技术、计算机技术发展的要求,近三四十年在来在传统陶瓷的基础上发展了一类有别于传统陶瓷的现代