

“十一五”国家级规划教材

# 特种陶瓷工艺学

刘维良 主编

江西高校出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

特种陶瓷工艺学/刘维良主编. —南昌:江西高校出版社, 2010.8

“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5493-0049-5

I. ①特... II. ①刘... III. ①特种陶瓷-工艺学-高等学校-教材 IV. ①TQ174.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第169882号

出版发行	江西高校出版社
社址	江西省南昌市洪都北大道96号
邮政编码	330046
总编室电话	(0791) 8504319
销售电话	(0791) 8511423
网址	www.juacp.com
印刷	江西教育印务实业有限公司
照排	江西太元科技有限公司照排部
经销	各地新华书店
开本	787mm×1092mm 1/16
印张	32.5
字数	791千字
版次	2010年8月第1版第1次印刷
印数	1~2000册
书号	ISBN 978-7-5493-0049-5
定价	65.00元

赣版权登字-07-2010-144

版权所有 侵权必究

## 【内容简介】

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。供无机非金属材料专业本科教学用书。全书共分十八章,详细介绍了特种陶瓷主要品种的化学组成、制备工艺、晶体结构、性能和用途。着重对特种陶瓷主要品种的化学组成—工艺过程—显微结构—性能之间的关系作了详细的介绍,并列举了典型应用实例。该书还综合了国内外无机非金属材料学科前沿的最新技术和科技成果。

该书除作教材外,还可作从事特种陶瓷的科研人员、工程技术人员、研究生等的工具书和参考文献。

# 前 言

本书是根据普通高等教育“十一五”国家级规划教材的要求,按照无机非金属材料专业教材编写计划编写而成。

本书是在现代陶瓷教科丛书《先进陶瓷工艺学》的基础上,总结了在教学使用中的经验和教训,紧密结合学科、专业、科技发展和教学需要,按照无机非金属材料专业《特种陶瓷工艺学》专业课程教学大纲规定的教学内容重新编写而成。本书立足于我国特种陶瓷工业发展的现状和国际发展前沿,力求在先进性、科学性和实用性等方面有所体现。无机非金属材料学科的发展日新月异,为了使教学跟上 21 世纪时代发展的步伐,培养高质量的专业人才,使学生全面地了解无机非金属材料学科的知识,本书综合了国内外无机非金属材料学科的最新技术和科研成果,吸收了国内现有教材、有关书籍的有益内容,同时结合了景德镇陶瓷学院和其他院校的科技成果以及专业教学实践活动经验,组织编写而成。

本书由景德镇陶瓷学院刘维良教授任主编。各章编写人员为:景德镇陶瓷学院刘维良教授(绪论,第 2、3、4、5、6、7、8、9、11、12、17、18 章),喻佑华教授(第 13、14、15 章),李月明教授(第 10 章),江西理工大学王平教授(第 16 章)。在统稿过程中,景德镇陶瓷学院陈建华讲师参与了大量的编辑和整理工作。本书由北京科技大学材料学院李福迁教授、北京航空航天大学材料学院陈汴琨教授和景德镇陶瓷学院顾幸勇教授担任主审。

本书编写时间比较紧迫,编写资料的搜集尚欠详尽,加之编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,恳请专家和读者批评指正!

编者

2010 年 04 月

# 目 录

## 1 绪论

- 1.1 普通陶瓷与特种陶瓷
  - 1.2 特种陶瓷的分类、特性与用途
  - 1.3 特种陶瓷的研究方法
  - 1.4 特种陶瓷的发展前景
- 习题与思考题

## 2 氧化铝陶瓷

- 2.1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结晶形态与性能
  - 2.2 工业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料的制备
  - 2.3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉的预烧
  - 2.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的制造
  - 2.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的烧结
  - 2.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的性能
  - 2.7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的用途
- 习题与思考题

## 3 氧化锆陶瓷

- 3.1 概述
  - 3.2  $\text{ZrO}_2$  的性质与晶型转变
  - 3.3 稳定  $\text{ZrO}_2$  与部分稳定  $\text{ZrO}_2$
  - 3.4  $\text{ZrO}_2$  增韧陶瓷(ZTC)的韧化机理
  - 3.5 氧化锆粉末的制备
  - 3.6 氧化锆陶瓷的制备
  - 3.7 增韧氧化锆陶瓷材料及制备
- 习题与思考题

## 4 碳化物陶瓷

- 4.1 碳化硅( $\text{SiC}$ )陶瓷
  - 4.2 碳化钛( $\text{TiC}$ )陶瓷
  - 4.3 碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )陶瓷
  - 4.4 其他碳化物陶瓷
- 习题与思考题

## 5 氮化物陶瓷

- 5.1 氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷
- 5.2 氮化铝( $\text{AlN}$ )陶瓷

5.3 氮化硼(BN)陶瓷

5.4 氮化钛(TiN)陶瓷

5.5 赛隆(Sialon)陶瓷

习题与思考题

## 6 硅化物陶瓷

6.1 概述

6.2 二硅化钼( $\text{MoSi}_2$ )陶瓷

6.3 硅化锶( $\text{SrSi}_2$ )陶瓷

6.4 硅化铌( $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ )陶瓷

6.5 硅化镁( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )陶瓷

习题与思考题

## 7 硼化物陶瓷

7.1 概述

7.2 硼化钛( $\text{TiB}_2$ )陶瓷

7.3 硼化锆( $\text{ZrB}_2$ )陶瓷

7.4 二硼化镁( $\text{MgB}_2$ )

习题与思考题

## 8 复合材料

8.1 概述

8.2 复合材料用补强剂

8.3 纤维补强陶瓷基复合材料

8.4 颗粒补强陶瓷基复合材料

8.5 层状复合补强增韧陶瓷基复合材料

8.6 金属陶瓷

8.7 梯度陶瓷

习题与思考题

## 9 纳米陶瓷

9.1 概述

9.2 纳米陶瓷的制造方法

9.3 纳米陶瓷的显微结构分析、表面分析和性能

9.4 纳米陶瓷的应用前景和展望

习题与思考题

## 10 低膨胀陶瓷

10.1 概述

10.2 堇青石质低膨胀陶瓷

10.3 锂辉石质低膨胀陶瓷

10.4 钛酸铝低膨胀陶瓷

10.5 磷酸盐低膨胀陶瓷

10.6 低膨胀微晶玻璃

习题与思考题

## 11 多孔陶瓷

11.1 概述

11.2 普通多孔陶瓷

11.3 蜂窝陶瓷

11.4 开口气孔泡沫陶瓷

11.5 轻质隔热材料

习题与思考题

## 12 绝缘陶瓷

12.1 绝缘陶瓷的分类及性能要求

12.2 镁质绝缘陶瓷

12.3 氧化铝质绝缘陶瓷

12.4 莫来石质绝缘陶瓷

12.5 氮化物绝缘陶瓷

习题与思考题

## 13 电容器陶瓷

13.1 高频温度补偿型介电陶瓷

13.2 高频温度稳定型介电陶瓷

13.3 低频高介型介电陶瓷

13.4 半导体(低频)型介电陶瓷

13.5 叠层(独石)电容器瓷

13.6 微波介电陶瓷

习题与思考题

## 14 压电和热释电陶瓷

14.1 压电陶瓷的结构与压电性

14.2 压电陶瓷的性能参数

14.3 典型耦合压电陶瓷

14.4 压电陶瓷的生产工艺

14.5 压电陶瓷的应用

14.6 热释电陶瓷

习题与思考题

## 15 敏感陶瓷

15.1 敏感陶瓷的分类及应用

15.2 敏感陶瓷的结构与性能

15.3 敏感陶瓷的半导化过程

15.4 热敏陶瓷

15.5 压敏陶瓷

15.6 光敏陶瓷

习题与思考题

## 16 磁性陶瓷

- 16.1 概述
- 16.2 铁氧体的晶体结构
- 16.3 铁氧体制造
- 16.4 铁氧体微观结构与性能
- 16.5 铁氧体的类型及用途
- 16.6 叠层电感(缩写 MLCI) 元件
- 16.7 钕铁硼强磁性材料

习题与思考题

## 17 生物陶瓷

- 17.1 概述
- 17.2 生物惰性陶瓷
- 17.3 生物活性陶瓷
- 17.4 医用陶瓷

习题与思考题

## 18 抗菌陶瓷

- 18.1 概述
- 18.2 陶瓷用无机抗菌剂
- 18.3 抗菌陶瓷的制备
- 18.4 抗菌剂的性能表征与评价方法以及抗菌陶瓷的评价标准
- 18.5 国内外抗菌材料及制品的研究开发应用状况及发展前景

习题与思考题

## 参考文献



# 1 绪论

## 1.1 普通陶瓷与特种陶瓷

陶瓷与人类的发展是密切相关的。我国的陶瓷有着悠久的历史。英文单词“china”其首写字母大写时意为“中国”，小写时意为“瓷器”，据考证，它是中国景德镇在北宋真宗景德年之前（即公元1004年之前）的古名昌南镇的音译。可见，我国是陶瓷之国，瓷器是中国劳动人民的伟大发明之一。

在一个相当长的历史时期，我国的陶瓷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，产品主要是日用器皿、陈设瓷、建筑瓷（如墙地砖）、卫生瓷等，通常称为普通陶瓷（或称传统陶瓷）。

近四十年来，随着新技术（如电子技术、空间技术、激光技术、计算机技术等）的兴起，以及基础理论和测试技术的发展，陶瓷材料研究突飞猛进。为了满足新技术对陶瓷材料提出特殊性能的要求，从原材料、工艺和性能上均与普通陶瓷有很大差别的一类陶瓷应运而生了。于是就出现了一系列名词称呼这类陶瓷以区别于普通陶瓷或传统陶瓷。这些名词有：高性能陶瓷（High Performance Ceramics）、先进陶瓷（Advanced Ceramics）、精细陶瓷（Fine Ceramics）、特种陶瓷（Special Ceramics）、新型陶瓷（New Ceramics）、近代陶瓷（Modern Ceramics）、高技术陶瓷（High Technology Ceramics）、工程陶瓷（Engineering Ceramics）等。各个国家和各种文献、著作称谓均不统一，为了与无机非金属材料专业培养计划中课程设置相互一致性，本教材以“特种陶瓷”称呼之。

特种陶瓷尚无精确定义，一般来说，通常认为特种陶瓷是“采用高度精选或合成的原料，能精确控制化学组成，按照便于进行显微结构设计和控制的制造技术加工，并且具有高性能的一类陶瓷。”特种陶瓷和普通陶瓷一样都是经过高温热处理而制成的无机非金属材料。特种陶瓷与普通陶瓷主要区别见表1.1。

表 1.1 特种陶瓷与普通陶瓷的主要区别

区别点	普通陶瓷	高性能陶瓷
原料	天然矿物原料	人工精制化工原料和合成原料
成分	主要由黏土、长石、石英的产地决定	原料是纯化合物，由人工配比决定
成型	注浆、可塑法成型为主	模压、热压铸、轧膜、流延、等静压、注射成型为主

区别点	普通陶瓷	高性能陶瓷
烧成	温度一般在 1350℃ 以下, 燃料以煤、油、气为主	结构陶瓷常需 1600℃ 左右高温烧结, 功能陶瓷需精确控烧成温度, 燃料以电、气、油为主
加工	一般不需加工	常需切割、打孔、磨削、研磨和抛光
性能	以外观效果为主, 较低力学性能和热性能	以内质量为主, 常呈现耐温、耐腐蚀、耐磨和各种电、光、热、磁、敏感、生物性能
用途	炊、餐具, 陈设品和墙地砖、卫生洁具	主要用于宇航、能源、冶金、机械、交通、家电等行业

## 1.2 特种陶瓷的分类、特性与用途

特种陶瓷按其特性和用途, 可分为两大类: 结构陶瓷和功能陶瓷。

结构陶瓷是指能作为工程结构材料使用的陶瓷。它具有高强度、高硬度、高弹性模量、耐高温、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化、抗热震等特性。结构陶瓷大致分为氧化物系、非氧化物系和结构用的陶瓷基复合材料。其分类、特性和用途见表 1.2。

表 1.2 结构陶瓷的分类、特性和用途

系列	材料	特性	用途
氧化物	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、莫来石	高强度、高硬度、高韧性、高导热性、耐磨性	各种受力构件、汽车、车床、机床零件、拉丝模具、刀具、测量工具、磨介
非氧化物	碳化物 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiC}$	耐高温、超硬性、抗热震、抗氧化	汽车发动机零件、燃气轮机叶片、高温润滑材料、耐磨材料、耐火材料
	氮化物 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Sialon}$		
	硅化物 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$		
	硼化物 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{TiB}_2$		
纳米陶瓷	纳米氧化物、非氧化物	超塑性、高韧性	各种高性能结构零件
低膨胀陶瓷	堇青石、锂辉石、钛酸铝	$\alpha < 2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	耐急冷急热结构零件
陶瓷基复合材料	$\text{C}_f/\text{SiO}_2$ $\text{SiCw}/\text{ZrO}_2$	高温力学性能优良	火箭头罩、飞行器表面瓦、发动机零部件

功能陶瓷是指具有电、磁、光、声、超导、化学、生物等特性, 且具有相互转化功能的一类陶瓷。功能陶瓷大致上可分为电子陶瓷(包括电绝缘、电介质、铁电、压电、热释电、敏感、导电、超导、磁性等陶瓷)、透明陶瓷、生物与抗菌陶瓷、光学、发光与红外辐射陶瓷、多孔陶瓷。功能陶瓷的分类、特性和用途见表 1.3。

表 1.3 功能陶瓷的分类、特性和用途

功能	系列	材料	特性	用途	
电子陶瓷	绝缘陶瓷	$Al_2O_3$ 、BeO、MgO、AlN、BN、SiC	高绝缘性	集成电路基片、装置瓷、真空瓷、高频绝缘瓷	
	介电陶瓷	$TiO_2$ 、 $La_2Ti_2O_7$ 、 $MgTiO_3$	介电性	陶瓷电容器、微波陶瓷	
	铁电陶瓷	$BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$	铁电性	陶瓷电容器	
	压电陶瓷	PZT、PT、LNN、(PbBa) $NaNb_3O_{15}$	压电性	换能器、谐振器、滤波器、压电变压器、压电电动机、声纳	
	热释电陶瓷	$PbTiO_3$ 、PZT	热电性	探测红外辐射计数和温度测定	
	敏感陶瓷	热敏	PTC、NTC	半导体性、传感性	热敏电阻(温度控制器)、过热保护器
		气敏	$SnO_2$ 、ZnO、 $ZrO_2$	传感性	气体传感器、氧探头、气体报警器
		湿敏	Si - $Na_2O$ - $V_2O_5$ 系	传感性	湿度测量仪、湿度传感器
		光敏	CdS、CdSe	传感性	光敏电阻、光传感器、红外光敏元件
		压敏	ZnO、SiC	传感性	压力传感器
	磁性	软磁	Mn - Zn 铁氧体	软磁性	记录磁头、磁芯、电波吸收体
		硬磁	Ba、Sr 铁氧体	硬磁性	铁氧体磁石
	导电陶瓷	$LaCrO_3$ 、 $ZrO_2$ 、SiC、Na - $\beta$ - $Al_2O_3$ 、 $MoSi_2$	离子导电性	钠硫电池固体电解质、氧传感器	
超导陶瓷	Re - Ba - Cu - O 系	超导性	电力系统、磁悬浮、选矿、探矿、电子		
热学、光学功能陶瓷	耐热陶瓷	$Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、MgO、SiC、 $Si_3N_4$	耐热性	耐火材料	
	隔热陶瓷	氧化物纤维、空心球	隔热性	隔热材料	
	导热陶瓷	BeO、AlN、SiC	导热性	基板	
	透明陶瓷	$Al_2O_3$ 、MgO、BeO、 $Y_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、PLZT、YAG	透光性	高压钠灯、红外输出窗材料、激光元件、光存储元件、光开关	
	红外辐射陶瓷	SiC 系、Zr - Ti - Re 系、Fe - Mn - Co - Cu 系	辐射性	SiC 红外辐射器、保暖内衣、红外医疗仪、水活化器、生物助长器	
	发光陶瓷	ZnS: Ag/Cu/Mn	光致发光、电致发光	路标标记牌、显示器标记、装饰、电子工业、国防方面	

功能	系列	材料	特性	用途
生物、抗菌陶瓷	生物惰性	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、单晶、微晶陶瓷	生物相容性	人工关节
	生物活性	HAP、TCP	生物吸收性	人工骨材料
	医用陶瓷	压电、磁性、光纤	诊断传感性	用于内科、外科、妇产科、皮肤科的诊断仪器、超声波治疗、诊断、检测器
	银系	沸石载银、磷酸锆载银	抑制和杀灭细菌	抗菌布、抗菌塑料、抗菌陶瓷
	钛系	TiO <sub>2</sub> + Re	光催化杀菌	光催化杀菌陶瓷、光催化杀菌涂料
多孔化学陶瓷	化学载体	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、堇青石	吸附载体性	固定酶载体、催化剂载体、生物化学反应控制装置
	蜂窝	堇青石、钛酸铝	催化载体性	汽车尾气净化器用催化载体、热交换器
	泡沫	高铝质、低膨胀材料	开口多孔性和闭口隔热性	金属铝液、镁合金液体过滤; 轻质隔热材料

### 1.3 特种陶瓷的研究方法

近四十年来,世界科学与技术的高速发展令人瞩目,特种陶瓷的制备技术也随之日新月异,特种陶瓷已成为当今社会不可缺少的新材料之一。特种陶瓷工艺学是一门研究特种陶瓷材料合成与制备、组成与结构、性能和使用效能四者的关系与规律的科学。特种陶瓷研究方法如图 1.1 所示。

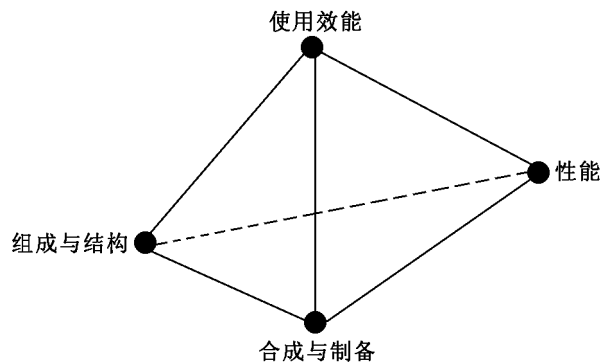


图 1.1 研究方法四面体的四个组元之间的关系图

有效地控制特种陶瓷制备的工艺流程,使其达到预定的结构,对于提高特种陶瓷材料的性能和进一步发掘其新的功能、提高使用效能都是十分重要的。目前,特种陶瓷材料的制备技术还不够成熟,尚有许多机理不十分清楚,很难从理想的结构设计而得到所需的显微结构,从而很难达到所需的性能和效能。因此,需要进一步加强工艺技术探索与研究。本书介绍了特种陶瓷的工艺技术现状,如图 1.2 所示。

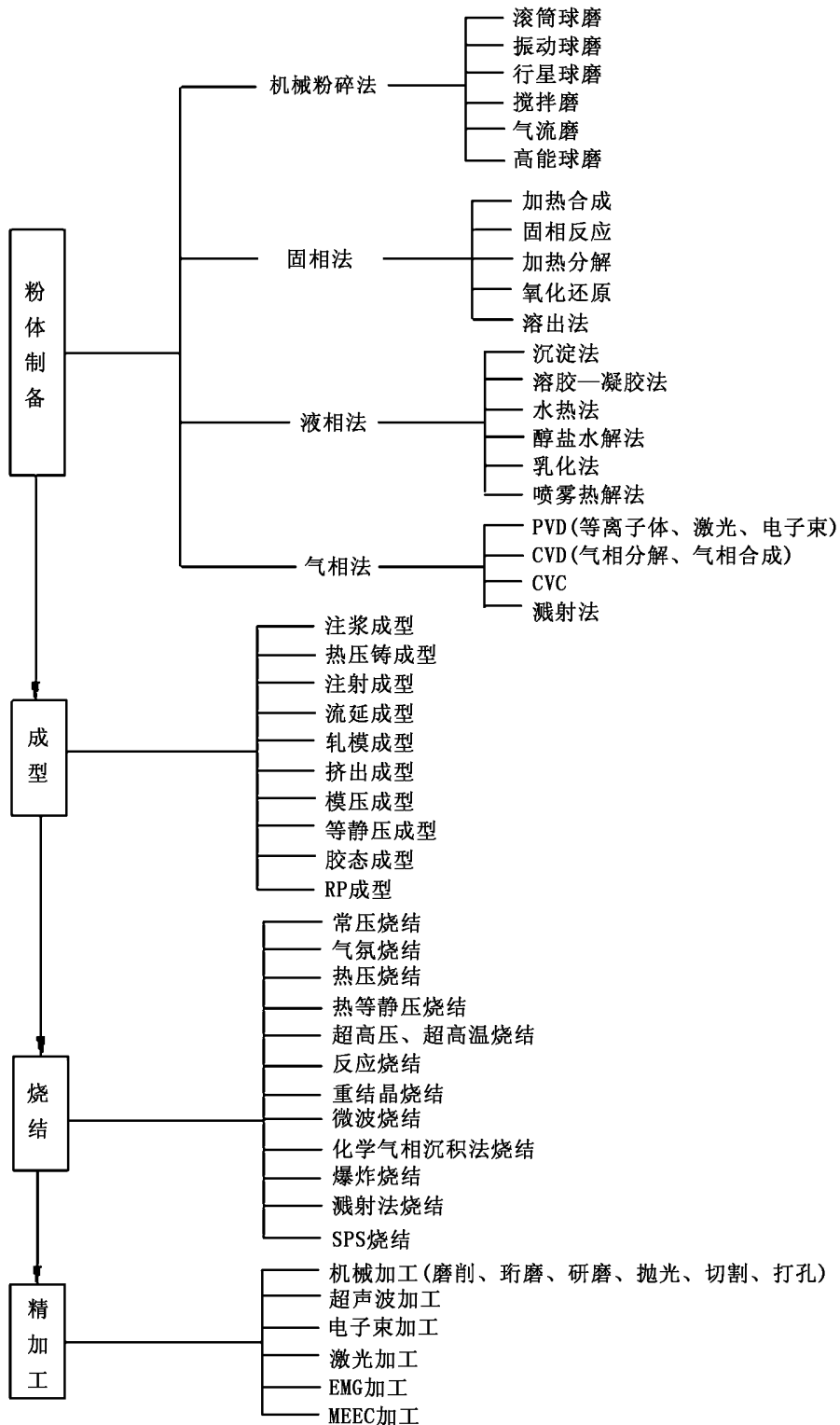


图 1.2 特种陶瓷的工艺技术现状

特种陶瓷的研究任务是: 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。

陶瓷材料的高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、抗氧化等性能远远优于金属材料和高分子材料。但是,脆性(brittleness)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,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有: ①氧化锆相变增韧; ②微裂纹增韧和表面强化增韧; 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。

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)。基于上述结构特点,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,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、热等诸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。

## 1.4 特种陶瓷的发展前景

信息、能源、新材料被誉为当代科学技术的三大支柱。特种陶瓷作为一种新材料,以其优异的性能在材料领域独树一帜,受到人们的高度重视,在未来的社会中将发挥显著的作用。随着世界科学技术的不断进步,可以预见,特种陶瓷材料在 21 世纪必将获得惊人的发展。展望未来,纳米陶瓷材料将在以下几方面获得重大突破,对现代科技的发展和人类社会的进步做出重大贡献。

### (1) 气相凝集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。唯有气相凝集法可以实现这一目标。气相凝集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。进而可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 > 50%),有机物含量约 3%,干燥收缩 1% ~ 4%,烧结收缩 < 16%,整个过程收缩率较小;②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。③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

由于微波加热完全不同于普通常规加热方式,有着加热均匀,加热速度快( 500℃ /min 以上)、节能和能实现 2000℃ 以上高温等诸多优点。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( Spark Plasma Sintering) 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长度范围( 1 ~ 100nm) 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 100nm 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。使特种陶瓷材料脆性致命弱点得以根本的改善,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。

## 习题与思考题

1. 什么是特种陶瓷? 它与普通陶瓷有什么区别?
2. 什么是结构陶瓷? 什么是功能陶瓷?
3. 陶瓷材料的脆性是由什么决定的? 改善陶瓷脆性的主要途径有哪些?

## 2 氧化铝陶瓷

### 本章提要

本章介绍了氧化铝陶瓷的性质、制造工艺和用途。要求重点掌握氧化铝陶瓷原料的预烧目的、预烧工艺、 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  含量检测方法,氧化铝陶瓷粉体的制备方法,氧化铝陶瓷的常用配方、成型工艺与设备、烧成制度与设备等;了解陶瓷粉体的各种加工方法(包括机械粉碎法和合成法)、常用的成型方法和烧成方法等。

### 2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结晶形态与性能

氧化铝陶瓷是一种以  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  为主晶相的陶瓷材料。其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 75% ~ 99.9% 之间。通常以配料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量来分类。含量在 75% 左右为“75”瓷,含量在 85% 的为“85”瓷,含量在 95% 的为“95”瓷,含量在 99% 的为“99”瓷。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  有许多种同质多晶变体。研究报道过的变体有 10 多种,但主要有 3 种,即  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶型转化关系如图 2.1 所示。结构不同,性质也各异,在 1300℃ 以上的高温几乎完全转变为  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

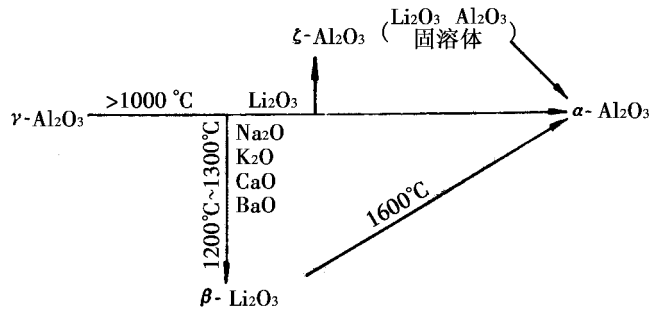


图 2.1 氧化铝的晶型转变

$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 尖晶石型(立方)结构,氧原子呈立方密堆积,铝原子填充在间隙中,它的密度较小,为  $3.42 \sim 3.47 \text{ g/cm}^3$ 。高温下不稳定,机电性能差,很少单独制成材料使用。呈多孔结构,主要用于高温吸附剂。在自然界中不存在。

$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 它是一种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量很高的多铝酸盐矿物,其化学组成可以近似地用  $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{R}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  来表示(RO—碱土金属氧化物,  $\text{R}_2\text{O}$ —碱金属氧化物)。六方晶格  $a = 5.60$ ,  $c = 22.5$ , 密度  $3.30 \sim 3.63 \text{ g/cm}^3$ , 氧离子呈六方紧密堆积,  $\text{Na}^+$  完全包含在垂直于  $c$  轴的松散堆积平面内,在此平面内可以快速扩散,因而呈现离子型导电。1400℃ ~ 1500℃ 开始分解,1600℃ 转变为  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。



$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 属三方晶系, 单位晶胞是一个尖的菱面体(如以六方大晶胞表示, 则晶格常数为  $a = 4.75, c = 12.97$ )。密度  $3.96 \sim 4.01 \text{ g/cm}^3$ 。在自然界中以天然刚玉、红宝石、蓝宝石等矿物存在。 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  结构最紧密, 活性低, 高温稳定。它是三种形态中最稳定的晶型, 电学性质最好, 具有优良的机电性能。莫氏硬度为 9。

## 2.2 工业 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原料的制备

制造氧化铝粉的方法是澳大利亚的化学家拜耳(Karl Joseph Bayer)在 1889 ~ 1892 年发明的。

制取工业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料为铝土矿(bauxite)。主要步骤为煅烧、粉碎、溶出、脱硅、分离、干燥和预烧。铝土矿中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分以一水硬铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、一水软铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和三水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )等氧化铝水化物的形式存在, 它们可以溶解于氢氧化钠(NaOH)中。这时, 铝土矿中的杂质( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 等), 如氧化铁和氧化钛等都不溶于 NaOH。虽然  $\text{SiO}_2$  能溶解, 但与氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )、氧化铝结合生成钠长石( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), 后者也不溶解于 NaOH 中。通过过滤把偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )溶液与不溶解的杂质分离, 再把得到的偏铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )溶液冷却至过饱和态加水分解, 就会析出氢氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的沉淀。以上过程工业生产线上采用在管道中反应完成。分离出来的不溶解的杂质(含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  的废渣)用作水泥的原料, 在大面积沉淀池中得到的氢氧化铝沉淀物在  $100^\circ\text{C}$  左右干燥得到氢氧化铝粉, 在  $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  煅烧, 即得到  $\gamma$ -氧化铝粉。掺入添加剂在  $1250^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$  预烧, 即得到  $\alpha$ -氧化铝粉。氢氧化铝粉可用于普通陶瓷釉料,  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  是电解炼铝的中间产物。

对于纯度要求不高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 一般是通过上述化学方法来制备。我国盛产铝土矿的地区有河南巩义、新乡、洛阳, 山西阳泉, 贵州贵阳、遵义等。我国有 3 大铝业公司, 即长城铝业公司、阳泉铝业公司和贵阳铝业公司。

电熔刚玉即是用铝土矿加碳在电弧炉内于  $2000^\circ\text{C} \sim 2400^\circ\text{C}$  熔融制得, 亦称人造刚玉, 或电熔刚玉。由于铝土矿中含大量的氧化铁和氧化钛, 故煅烧后呈棕色, 人们常称为棕刚玉。

## 2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉的预烧

如前所述,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶型不同, 结构也不同, 性能也各异, 而最为稳定的是  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此, 利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制造  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 必须对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行预烧。

预烧的目的: ①使  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  全部转变为  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 减少烧成收缩。②可以去除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料中残留的  $\text{Na}_2\text{O}$ , 提高原料的纯度从而保证产品的性能。

预烧的方法不同, 添加物不同, 气氛不同, 预烧的效果也不同, 质量也不一样。因此, 预烧是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷生产中的重要环节之一。

工业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  预烧时, 通常要加入适量的添加物, 如  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{AlF}_3$  等, 加入量一般为  $0.3\% \sim 3\%$ 。

预烧质量与预烧温度有关, 预烧温度偏低则不能完全转变成  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 且电性能降低, 若