

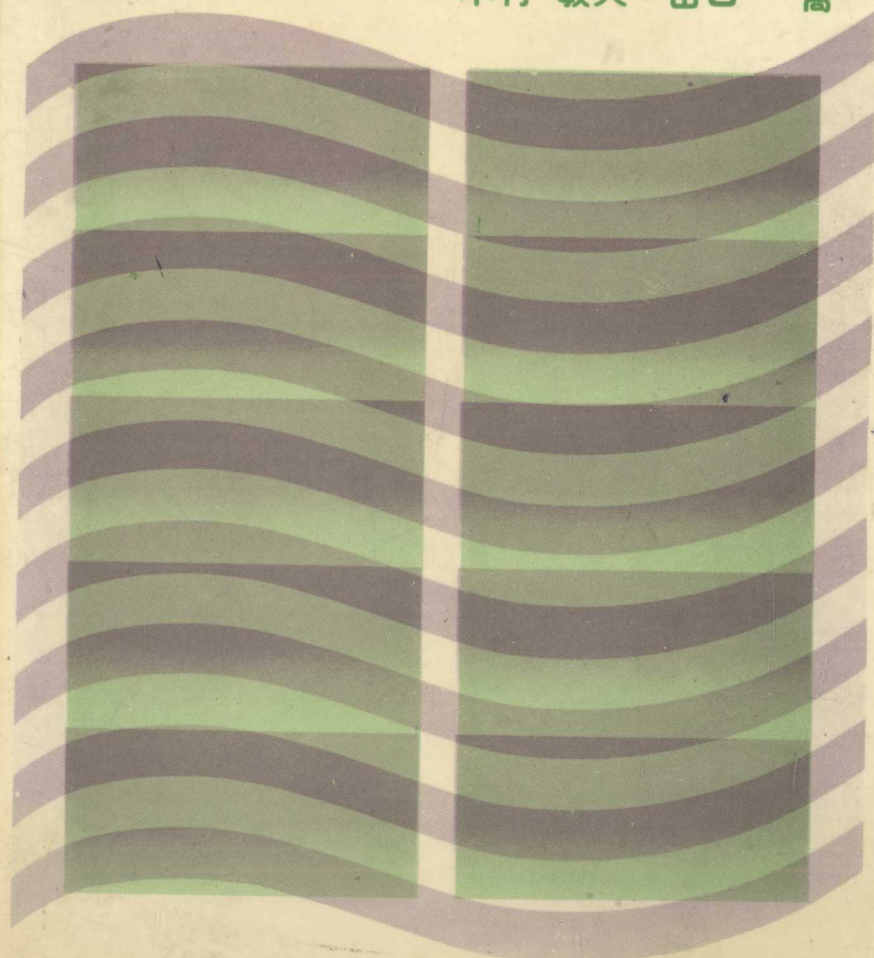
精密材料科技

工業陶瓷製程

INDUSTRIAL CERAMICS PROCESSES

(基礎研究・應用技術)

山口 喬・柳田 博明 編 水谷 惟恭・尾崎 義治 著
木村 敏夫・山口 喬



黃忠良譯著

復漢出版社印行

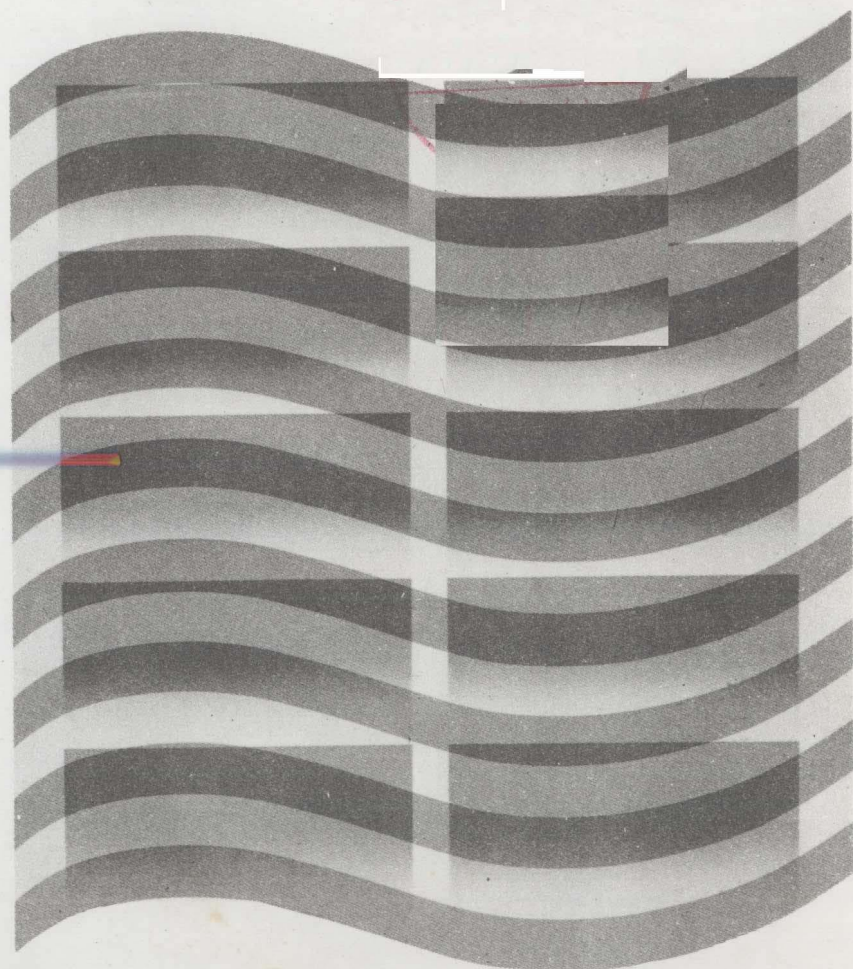
精密材料科技

工業陶瓷製程

INDUSTRIAL CERAMICS PROCESSES

(基礎研究・應用技術)

山口 喬・柳田 博明 編 水谷 惟恭・尾崎 義治 著
木村 敏夫・山口 喬



黃忠良譯著

復漢出版社印行

序

性質再好的物質若無法實際合成，就成不了材料，陶瓷的材料化在技術上特別困難。陶瓷製造法即是克服此困難，誕生優秀材料的科學和技術。

人類早就製造陶器，不過以往偏重日常生活用品的餐器、磚瓦、美術工藝品等，直到 19 世紀後半發明電燈後，要求大量生產有特異機能的陶瓷磚子，開發乾式加壓法，經 100 年而至於今，陶瓷已成新素材開發的目標之一。

陶瓷製造技術是隨陶瓷材料的進步而發展，目前在學術、技術上仍未完成，一直在進步中。要求有新機能的材料，就需要新製程，本書因局限於篇幅，着重介紹基礎體系或觀念。

第 1 章敘述陶瓷製造技術的地位。第 2 章從單粒子和凝集粒子的立場解說陶瓷原料粉體的性質或特性化的手法，合成法主要討論共通的觀念。第 3 章的成形法敘述成形方法與粉體舉動。第 4 章以燒結的基礎概念——特別是粒、氣孔、粒界的活動為中心，不談燒結機構的數學討論。第 5 章敘述不以粉體為原料的陶瓷製法、構造、性質。

但願讀者能由本書瞭解陶瓷製程的基本觀念。

1986 年元月

編者

目次

第 1 章 陶瓷製程序論	1
1.1 製程與陶瓷的性質	1
1.2 陶瓷製程	2
1.3 陶瓷的純度	3
第 2 章 陶瓷粉體與測定	8
2.1 陶瓷粉體	8
2.1.1 陶瓷粉體的特色	8
2.2 粉體基礎學	9
2.2.1 粉體粒子的構造	9
2.2.2 粉體的特色	12
2.2.3 陶瓷粉體的性質	16
2.3 陶瓷粉體的合成	18
2.3.1 從液相合成粉體	18
2.3.2 從氣相合成粉體	32
2.3.3 從固相合成粉體	42
2.4 陶瓷粉體的測定	52
2.4.1 前言	52
2.4.2 粒子的大小與分析	53
2.4.3 粒子的充填	59
2.4.4 凝集粒子的性質	62
2.4.5 粉體的燒結特性	64

2.4.6 成形體的性質	65
第3章 成形	67
3.1 前言	67
3.2 成形的基礎	67
3.2.1 前言	67
3.2.2 成形法與粉末—水系的狀態	68
3.2.3 成形法與結合劑	70
3.3 加壓成形法	73
3.3.1 前言	73
3.3.2 壓機的動作原理	73
3.3.3 壓機的種類	75
3.3.4 加壓使粉體高密度化	77
3.3.5 加壓成形的粉體流動	79
3.3.6 加壓所致成形體中壓力分佈的變化	80
3.3.7 實現均勻充填的加壓成形用原料調製法	81
3.4 泥漿鑄入成形法	81
3.4.1 前言	81
3.4.2 粒子的帶電	82
3.4.3 電氣二重層	83
3.4.4 電氣二重層對泥漿粘性的影響	84
3.4.5 泥漿中粒子的凝集	86
3.4.6 泥漿鑄入成形的的方法	87
3.4.7 泥漿的着肉速度	88
3.4.8 原料的粒徑	89
3.5 電泳鑄入成形法	90
3.5.1 前言	90
3.5.2 電泳	90
3.5.3 電泳鑄入的方法	91
3.6 其他鑄入成形法	92
3.7 刮刀法	92

3.7.1 前言	92
3.7.2 刮刀成形法的裝置	93
3.7.3 漿體的調製	95
3.8 靜水壓成形法	95
3.8.1 前言	95
3.8.2 靜水壓成形機	95
3.8.3 原料粉體	96
3.9 濕式加壓成形法	97
3.10 押出成形	97
3.10.1 押出成形機	97
3.10.2 坯土的流動特性	98
3.11 射出成形法	99
3.11.1 前言	99
3.11.2 射出成形機	100
3.11.3 射出成形用原料的流動特性與改善	100
3.12 結語	101

第4章 燒成 102

4.1 燒成中發生的物質移動	102
4.2 燒成中發生的變化	103
4.2.1 緻密化——氣孔的變化	104
4.2.2 粒成長	108
4.2.3 緻密化與粒成長的關係	110
4.2.4 氣孔與粒界的相互作用	113
4.2.5 異常粒成長	117
4.3 工程參數對微細構造的影響	118
4.3.1 粉體的性質	118
4.3.2 成形體的性質	125
4.3.3 添加物	127
4.3.4 燒成法	136
4.4 燒結體的構造與其測定	145

4.4.1 燒結體的構造	146
4.4.2 燒結體構造的測定	149
第5章 單結晶、非晶質、薄膜、纖維	161
5.1 單結晶	161
5.1.1 氣相法	161
5.1.2 液相法	162
5.2 非晶質陶瓷	167
5.2.1 非晶質陶瓷的構造	167
5.2.2 非晶質陶瓷的製法	168
5.3 薄膜	172
5.3.1 真空蒸着法	173
5.3.2 濺散法	178
5.3.3 CVD法	180
5.4 陶瓷纖維	183
5.4.1 陶瓷纖維的製法	184
5.4.2 纖維的構造	191

第 1 章 陶瓷製程序論

1-1 製程與陶瓷的性質

陶瓷製程 (ceramic processing) 是指從原料到作成有希望機能和形態之陶瓷的製造工程，也包括支持它的基礎科學。

陶瓷的機能不只因構成的元素種類和結合狀態，也因結晶（原子的充填）構造及結晶的凝集狀態而變化。例如，單結晶的性質主由原子的充填構造和電子構造控制。燒結體不只因構成粒的性質（接近單結晶），粒、氣孔、粒界、2 次相等微細構造也很影響性質，實際使用材料時，外形也很重要，亦即，微粒子（0 次元材料）、纖維 1 次元、薄膜（2 次元）及塊狀（bulk）（3 次元）

之類外形變化會產生不同的性質。同樣的纖維中，鬚晶為單結晶、玻璃纖維為非晶質，SiC 纖維為微粒子的集合體，微細構造不同，圖 1.1 是原子的凝集狀態與形態的組合。

如此，陶瓷製程與陶瓷機能的關係密切，不瞭解陶瓷製程，就不能作成有所望機能的陶瓷。

Si、III - V 族化合物半導體的性

質已經詳查，可在桌上設計必要的性質，陶瓷材料却未發展到此地步，單結晶等的物性值知道得較多，可靠的資料仍少。例如純度就很難保持一定。反觀現已實用化的材料相當複雜，一個陶瓷電容器就添加粘土，用多種元素。新陶瓷與普通陶瓷在這方面也相同。陶瓷的複雜性是發見



圖 1-1 陶瓷的形態與凝集狀態

（粗線為一般情形）

新機能的根源，例如粒界也見於陶瓷以外的金屬材料，陶瓷在製造過程不易完全融解而均勻化，必然有粒界，利用此粒界——液相燒結、粒界偏析、析出、粒界擴散等——可形成或控制粒界高電阻層、粒界阻擋層、 $p-n$ 接合、粒成長抑制等。陶瓷不只粒界，氣孔、2 次相、表面、接合、接着面等也形成界面，在此也形成不連續狀態，使熱、物質、電荷等的輸送現象起大變化，形成 Schottky 阻擋層等空間電荷分佈。今後，在積層複合化技術、接合其他材料而裝置化時，界面現象的重要性必日增。

為實現陶瓷的複合化、高機能化、輕薄短小化等，須供給各種形態，小形者需要薄膜、厚膜、超微粒子，CFRM (ceramic fibre reinforced metal)、CFRC 需要陶瓷纖維。在陶瓷發泡體、固定化觸媒、氣體感知器、氣體分離等，控制氣孔徑的多孔體有重要功能。

陶瓷共通的重要製程與性質的關係可應用於預測可靠性與壽命，這無異於密切關連製程的管理，但目前的理論及方法尚不充分，例如製程很影響機械性強度。陶瓷性脆，會從製品表面或內部的傷痕開始破壞。知道此傷痕在製造中的何一工程生成，實是陶瓷工程管理或壽命預測上的重要指針。材料的實用化須兼具應有的主要性質——例如磁氣性質及使用環境要求的性質——例如耐熱性、強度等副性質。設計滿足材料規範的製造程式，並在實施中評價程式。

1-2 陶瓷製程

陶瓷製程尚未十分發達，大有待於今後的進步，但以往屬於秘訣的技術已逐步解明，秘訣的關鍵也有科學的說明，漸成可廣用於全體陶瓷的基礎技術。最近，陶瓷知識普及，製法也確立某種程度共通的手法。這促使不同領域的研究者或技術者參加，結果，製造裝置的開發、改良、新手法의發表、製品評價方法的發展等都很顯著。但各種現象尚未有科學上充分的說明，例如可表現粉體性質或形態的定量解析法仍不充分。

。

研究最多的是從粉末原料製造燒結體的工程。

0.1 ~ 數十 μm 粉末加壓成某形狀者為成形體，主由粒子與空隙組成，在此階段，將之燒成之際，易成氣孔的部份與容易緻密的部份形成

某種程度。瞭解此成形體粉末粒子的充填狀態，非破壞分析充分的話，燒結體的微細構造控制較容易。從粒子接觸部份開始燒結（初期粒子的再配列與粒子的形態變化很重要），生成粒界，也有1個粒子內有粒界的原料。粒界移動而盡量減小能量，此即粒成長。燒結與粒成長為個別現象。燒結所致頸部的形成是粒間形成氣孔，粒成長是粒內形成氣孔的原因。2次相或多相構造燒結體的各相相對形狀可依各相間的界面能量之大小決定某種程度，例如第2相為液相時，依接觸角的大小而使液相圓化，或包覆另一相的周圍，這些現象詳後述，例如若不特定材料，注意製程，即可製造下列燒結體。

- ①粒子盡量小而無氣孔的燒結體
- ②不增大粒子，氣孔多的燒結體
- ③由孔徑均勻的小氣孔組成的燒結體
- ④使2次相均勻分佈於粒界的燒結體
- ⑤粒子較大而無氣孔的燒結體
- ⑥粒子高度配向的燒結體

陶瓷未必要從粉體出發，薄膜、纖維不經乾粉而製成。燒結是陶瓷製程重要的物理現象，另一方面，無燒結製程也是夢想之一。粉碎、混合也易成陶瓷性質不均勻的要因，例如溶膠—凝膠法等膠體化學手法是解決這些問題的有力方法之一。陶瓷原料包括化合物的合成與所得粉體的調製——粒度或形態等，陶瓷是在高溫燒結，不便使用會在低溫分解或改變構造的物質，今後，新機能材料要求準安定相或非平衡相，需要低溫燒結技術。此種物質的合成技術也不止於只利用溶解度之差的沈澱法，其對象須擴張到錯體或有機金屬化合物、聚合物等。

欲使陶瓷成為新素材或構件材料時，加工、裝配（接合等）須容易，今後的陶瓷製程中，也增加工學技術的重要性。

1-3 陶瓷的純度

處置物質時，純度必成問題，高純度、超高純度的形容是相對性，而非絕對性，其基準隨科學、技術的進步而變化，通常 ppm ($\mu\text{g/g}$) 以上時稱為微量濃度，其以下時稱為痕跡濃度。分析無機物時，有時可得 0.005 ~ 0.1ppm 的定量界限，在化學歷史上，增高純度的努力常

發見新物質、新機能。

現在世界上純度最高的材料為矽（Si），在最高純度報告中，室溫電阻係數 $1.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，很接近預想的理想純度之電阻係數 $2.35 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，不純物金換算為硼時的不純物推定含量為 0.0018 原子比 ppb，這是純度的界限，這是 Si 反覆 71 次浮游帶熔法而製成，理論上，進一步反覆，應可增高純度，但因氣相的塵埃、擴散泵浦的油污染，實際上不再增高純度，表 1.1 例示不純物對各種物質性質的影響。

表 1-1 不純物與結晶

物 質	物質的變化（純度增高時）
金 屬	展延性增加，耐蝕性增高（與成不純物混入的異種金屬之局部電流等所致），電阻減少（電子散射減少）
共價鍵結晶 （半導體等）	光的吸收敏銳，吸收端明確，電阻值增高
離子結晶	光的吸收光譜單純化，（有色調者常減淡），螢磷光常減弱
分子性結晶	通常色變淡，光吸收也單純化，螢磷光減弱，融點明銳

在玻璃之類均勻體，不純物含量為瞭解性質的尺度，但在有燒結體、多相構造、複合組織的材料，塊狀全體的平均不純物濃度不大有意義，因在這些材料，不純物不均勻分佈於材料全體，特定不純物選擇性積蓄於玻璃相，圖 1.2 是 Sc、Fe、Cr 顯著偏析於 MgO 粒界之例，偏析濃度達粒內的 100 倍以上。陶瓷須如表 1.2 所示瞭解何種不純物在何處以何種狀態分佈何種程度，才能知道不純物對陶瓷的影響。

表 1-2 陶瓷不純物

①	不純物元素種類
②	存在場所 （巨視）表面，粒界，單純混合（粒子） （微視）格子座、格子間
③	存在狀態 原子價，與缺陷的會合、化合物的形成 附着、固溶
④	分佈 均勻，不均勻，濃度斜度，凝集狀態 特定相或結晶構造
⑤	濃度

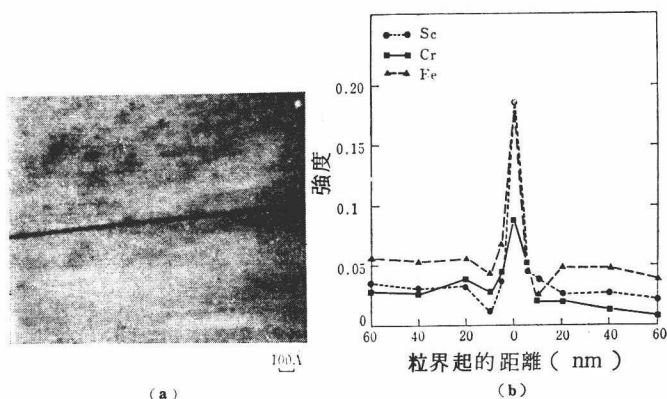


圖 1-2 MgO 粒界(a)與 Sc, Cr, Fe 的偏析(b)

精密陶瓷傾向高純度化，電磁材料、光學材料特別注意不純物，在光纖或大輸出雷射窗，過渡金屬離子、 OH^- 、 SO_4^{2-} 及膠體分散系有害。在氧化鋁基板，鈉、鈷、鈦等對絕緣性、回路動作性有不良影響。在鐵氧磁體、電容器、變阻體等也查出有害體。

成為製品後固不待言，在製造工程中也不易除去不純物，對策是盡

表 1-3 代表性陶瓷原料的不純物含有量

(a) Si			(b) Al ₂ O ₃		
不純物	半導體素子用	放射線檢出用		普通氧化鋁	高純度氧化鋁
B	<0.1 (ppba)	<0.01 (ppba)	Fe ₂ O ₃	0.01 (wt%)	Fe 8 (ppm)
P	<0.2	<0.01	SiO ₂	0.01	Si 15
Al	<0.01	<0.001	Na ₂ O	0.3	Na 10
Fe	—	—	Al ₂ O ₃	99.6	99.99
C	<500	<10		拜耳法	水中放電法 有機鋁法
O	<500	<10			
(c) ZrO ₂			(d) MgO		
	市售品	高純度品		輕燒氧化鎂	電融單結晶
ZrO ₂	92.7 (wt%)		MgO	99.2 (%)	>99.9
Y ₂ O ₃	5.3	5.4 (wt%)	CaO	0.1	<0.006
Al ₂ O ₃	0.02	<0.003	SiO ₂	0.3	<0.002
SiO ₂	0.2	<0.001	Fe ₂ O ₃	0.15	<0.008
Fe ₂ O ₃	0.02	<0.005	Al ₂ O ₃	0.07	<0.003
N ₂ O	0.003				
加水分解法 alkoxide 法					

(e) SiC			(f) Si ₃ N ₄			
	S 公司	I 公司		S 公司	T 公司	T 公司
結晶形	α -SiC	β -SiC	Si	free Si <0.1	59.2	—
SiC	—	>89	N	—	37.8	—
free C	—	0.14	Fe	0.02	0.007	50 ppm
Al	0.01	0.11	Al	0.03	0.002	10 "
Fe	0.01	0.05	Ca	0.01	0.007	10 "
O	0.49	—	C	0.18	0.9	0.1%
SiO ₂	—	—	O	1.5	1.8	1%
	Acheson 法	Acheson 法	α 化率	>90 Si 直接氮 化法	93 SiO ₂ 還原 氮化法	90 醯亞胺

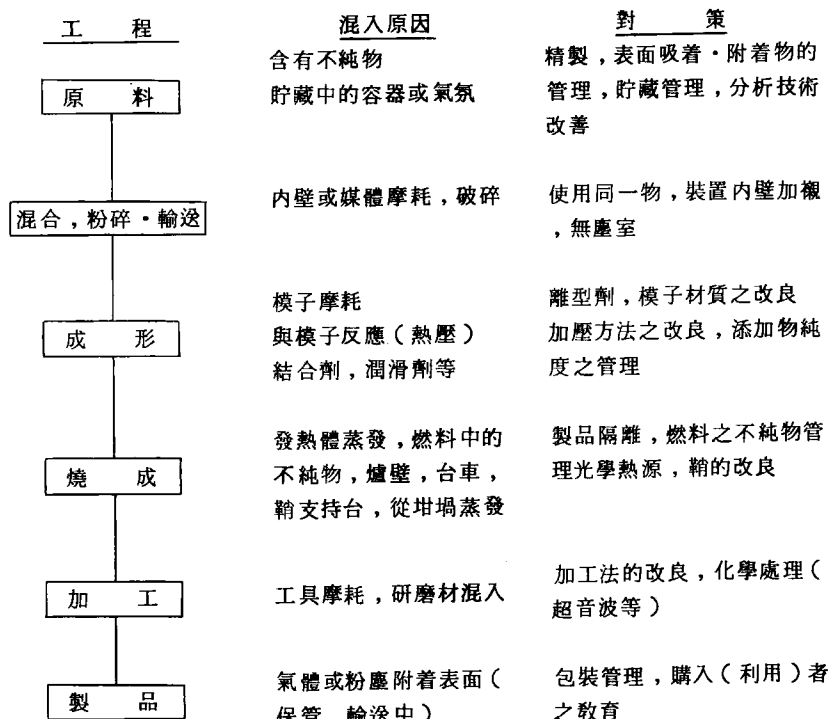


圖 1-3 陶瓷製程與不純物混入

量避免不純物混入原料或製造工程。圖 1.3 是製造工程中預想的不純物混入與其對策。

原料是左右純度的最大要因。表 1.3 為代表性原料粉末的不純物。最近已能供給高純度原料，燃燒時的爐內污染、原料或半製品處置中空氣中粉塵等的污染成為要因，須設置無塵室，嚴密管理爐內。

對陶瓷的另一問題是組成的均勻性。玻璃或單結晶的全體組成大致一定，但燒結體等未必一定，考慮含 2 種以上金屬元素的化合物合成工程，先是混合原料，從雙方粒子的接觸點藉離子擴散進行反應，不久，組成變均勻。在無機化合物，即使元素種類相同，也有各種組成的化合物，容易作成固溶體，易因材料中的

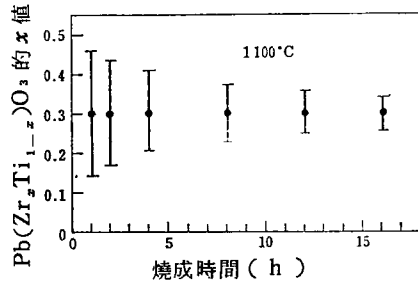


圖 1-4 PZT 組成變動因燒成時間所致的變化

場所而使組成不均勻，例如，欲製造 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的 PZT 陶瓷時，若混合 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 粉末，鈣鈦礦構造 (perovskite structure) 的 A 座只有 Pb 介入，B 座有 Ti 與 Zr 介入，此時，Ti 與 Zr 未必照原料配方混入，形成各種比率的粉末，圖 1.4 是從 X 光繞射圖瞭解格子常數的變動，推定組成的不均度，在 1 小時的加熱中會在 $\text{PbZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3 \sim \text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3$ 之間變動，長時間加熱會減小變動幅度，理想的 Sr/Ti 比是 1.0，Sr 却常較多而成 1.27、6.07、2.23、2.06，粉末全體的分析值約為 1.0，包括不少未反應的 TiO_2 。

陶瓷材料不包括使全體成均勻相的製程（例如熔融等），在製程所有階段須詳慮不純物的存在狀態與組成均勻性。

第2章 陶瓷粉體與測定

2-1 陶瓷粉體

材料的性能通常取決於原子種類、配列狀態。陶瓷却不只是原子種類、配列狀態，結晶配列狀態也是重要角色，亦即控制結晶構造（crystal structure）與微細構造（microstructure）在製造陶瓷時很重要。只材料的化學無法規定陶瓷的性能，性能因微細構造而大幅變化，甚至有從化學完全預想不到的性能。在多結晶體，微細構造很重要，金屬材料也是多結晶體，不同的是陶瓷以粉體為出發原料，金屬材料經過融體，此差異特別呈現於材料的均勻性、粒界的功能。

陶瓷以粉體為出發原料，除了原料的化學性質外，粉體的性質也影響製品性能，控制燒結體的各種特性，才能決定陶瓷的性能。在微細構造的控制上，出發原料的陶瓷粉體為重要角色。遺憾的是目前不詳知何種微細構造與化學的組合會實現何種性能？微細構造關連粉體的何種性質。但是，瞭解粉體性質，解析在製造工程引起的變化，可得控制微細構造的指標。

2.1.1 陶瓷粉體的特色

粉體廣用於各種工業分野，這是由於粉體有很多比塊狀固體有利的性質。圖 2.1 依粒子的大小表示主要粉體，粒子的大小為數十 $\text{\AA}$ ~ 數 mm，這些工業材料用粉體以數 μm 為界而有不同的用法。一是大粒子，粉體原態使用，利用固體的性質，磨料、肥料等對應於此。另一是小粒子，不成固體單獨使用，當成橡膠、塑膠、紙、油等的充填劑，分散使用，或用為吸着劑、觸媒，重點在表面性質甚於固體的 mass。所以

，粉體材料粒子的大小取決於欲利用何種粉體性質，例如同是氧化鋁粉體，用於薄層層析法的活性氧化鋁、用於研磨劑的氧化鋁磨料有完全不同的粒子大小。

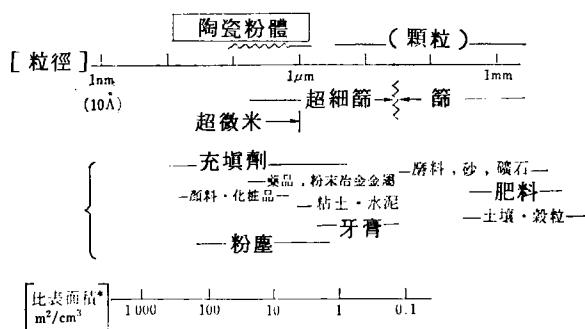


圖 2-1 陶瓷粉體粒子的大小

*單位重量的表面積 (m²/g) 是以密度除此值而求得

陶瓷粉體着重粉體的何種性質？製造陶瓷時，最好均勻而且盡量緻密充填粒子，盡量在低溫高效率燒成。陶瓷粉體着重對充填與熱的順應——燒結與反應，亦即，充填重視固體的 mass 性質，燒結重視固體表面的性質。充填是粒子愈大愈有利，燒結是粒子愈小愈有利。

2-2 粉體基礎學

2.2.1 粉體粒子的構造

固體粒子的集合體稱為粉體，各個粒子為固體，粒子集成的粉體因觀點而有與氣體、液體共通的性質，與氣體、液體的決定性差異在單位粒子的性質。氣體、液體是形狀、大小完全相同的分子之集合體，粉體却無相同的粒子。各種粉體粒子各取出一個而以顯微鏡觀察時，1 個粒子為更多粒子的集合體，或再高的倍率也仍是 1 個。前者稱為高次粒子，後者稱為 1 次粒子（或單位粒子）。輪廓明確而不能進一步識別的固體為構成粉體的最小單位，定義為 1 次粒子。1 次粒子的定義因觀點而異，在此假設以普通的電子顯微鏡觀察。

有的 1 次粒子的輪廓未必明確，碳黑之類從氣相合成的粒子常是粒子成鏈狀連結，嚴格說來，粒子大小依連結部是否有結晶粒界而異，此時不得不權宜處理。

粉體最小單位的 1 次粒子未必為單結晶，有時由很多結晶構成，圖 2.2 為 1 次粒子構造的模型。氧化鋁磨料、高溫焙燒（hard burned）的氧化鎂燒結塊、細糖等為單結晶性〔圖(a)〕，水泥、合成碳酸鈣的 1 次粒子為多結晶〔圖(b)〕。調查 1 次粒子構造的手段之一為電子線繞射，單結晶粒子在結晶方位有獨特的點，後者有環。多結晶粒子也如圖(c)所示，結晶子配列於同一方向時，有時得與單結晶相同的繞射圖形。磁性記錄材料的出發原料 α -FeOOH 為其例，結晶子的大小可由 X 光繞射峯的擴展度推定。



圖 2-2 1 次粒子的構造

由多結晶組成的 1 次粒子有各個結晶子緻密結合者、寬鬆結合者。前者 1 個粒子的密度大，後者小。由比表面積等可知此種結晶子集合狀態的差異。在粉體，1 次粒子未必完全獨立存在，有時是若干個 1 次粒子集合而成的單位，此即高次粒子，依其次數（凝集的階段）稱為 2 次粒子、3 次粒子等，與 1 次粒子的結晶子同樣，凝集粒子也有低次粒子的集合狀態不同者。如此，粉體即使結晶子的大小或 1 次粒子的形狀、大小相同，也因它們的集合狀態而有不同的 1 次或凝集粒子構造，粉體的性質複雜而多種，不宜只以粒子的大小預測粉體的各種性質。

圖 2.3 是有代表性構造之粉體粒子的 SEM 照片，1 次粒子的外形依存於生成條件。粉碎而得的粒子常不規則而成突角形狀〔圖(a)〕，圖(b)是在 flux 中成長的粒子，由表面自由能低的面構成，此稱 Kelvin 的多面體。成長迅速時成為球形〔圖(c)〕，圖(d)為強固的凝集粒子，圖(e)為較寬鬆的凝集粒子。