

陶瓷核燃料工艺

主编 尹邦跃

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

陶瓷核燃料工艺

主编 尹邦跃

内 容 简 介

近年来,陶瓷材料的应用已经渗透到各个领域,在制备工艺创新和性能提高方面取得了许多重大突破。特别是核燃料从目前广泛应用的 UO_2 燃料扩展到 MOX、UC、UN 等燃料,甚至掺杂第二相的 UO_2 和纳米核燃料也正成为国内外研究热点。本书将粉末冶金原理和工艺与陶瓷核燃料相结合,使得陶瓷核燃料工艺知识更加系统、完整。

全书共分七章,第1章介绍陶瓷的定义和分类、特种陶瓷的特性和应用、纳米陶瓷、陶瓷核燃料。第2章介绍陶瓷材料的化学键、晶体结构、组织、缺陷等基础理论。第3章介绍陶瓷粉末制备原理及工艺。第4章介绍陶瓷成形原理及工艺。第5章介绍陶瓷烧结原理及工艺。第6章介绍纳米陶瓷的研究进展。第7章介绍 UO_2 、 PuO_2 和 MOX 等3种重要的核燃料。书后附有主要参考文献。

本书是中核集团“十二五”核专业研究生教育的规范教材之一,可作为材料、冶金、核材料、核化学、核化工、核燃料循环、核科学与工程、核技术应用等专业本科生和硕士的专业课程教材,也可以作为从事粉末冶金、陶瓷材料研发、核燃料生产、核燃料设计等工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷核燃料工艺/尹邦跃主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2015.2
ISBN 978-7-5661-1004-6

I. ①陶… II. ①尹… III. ①陶瓷核燃料+工艺学-
教材 IV. ①TL2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第037011号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街124号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 23.75
字 数 600千字
版 次 2016年1月第1版
印 次 2016年1月第1次印刷
定 价 59.00元
<http://www.hrbeupress.com>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

编者撰写的《陶瓷学原理及工艺》自 2005 年以来一直作为核工业研究生部自编的研究生教材,近年来根据国内外最新研究进展和编者所在团队的研究成果进行了补充完善,并突出陶瓷核燃料制造工艺等内容,汇编成此书。

本书共 7 章。其中:第 1 章为概述,介绍了陶瓷的定义、分类和发展历史,以及特种陶瓷的特性和应用、纳米陶瓷和陶瓷核燃料;第 2 章为陶瓷基础理论,介绍了化学键、晶体结构、氧化物晶体结构及特性、非氧化物晶体结构及特性、硅酸盐晶体结构及特性、晶体结构缺陷、相组织等;第 3 章为陶瓷粉末制备原理及工艺,介绍了机械球磨法、还原-化合法、固相热分解法、高温自蔓延法、化学气相沉积法、气相分解法、溶剂蒸发法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法等 10 种制粉工艺;第 4 章为陶瓷粉末成形原理及工艺,介绍了模压成形、冷等静压成形、注浆成形、流延成形、注射成形、挤压成形、热压铸成形、凝胶注模成形等 8 种成形工艺;第 5 章为陶瓷烧结原理及工艺,介绍了无压烧结、反应烧结、高温自蔓延烧结、微波烧结、液相烧结、热压烧结、热等静压烧结、放电等离子烧结、气压烧结等 9 种烧结工艺;第 6 章为纳米陶瓷,介绍了纳米陶瓷的特性、发展现状和趋势、制备工艺和性能表征以及纳米核燃料;第 7 章为陶瓷核燃料,介绍了 UO_2 、 PuO_2 、MOX(铀、钚混合氧化物)等 3 种核燃料的特性、制备工艺和基本性能。

感谢核工业研究生部对本书出版的大力支持!感谢中国原子能科学研究院核燃料工艺创新团队的屈哲昊、吴学志、李强、牛恺、郑新海等同志们所做的文献调研工作!

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,希望广大读者批评指正。

编 者

2014 年 3 月

目 录

第 1 章 陶瓷材料概述	1
1.1 陶瓷	1
1.2 特种陶瓷	10
第 2 章 陶瓷基础理论	52
2.1 化学键	52
2.2 晶体结构	58
2.3 氧化物晶体结构及特性	64
2.4 非氧化物晶体结构及特性	75
2.5 硅酸盐晶体结构及特性	85
2.6 晶体结构缺陷	89
2.7 相组织	95
第 3 章 陶瓷粉末制备原理及工艺	103
3.1 陶瓷粉末应具备的性能	103
3.2 陶瓷粉末性能检测方法	107
3.3 陶瓷粉末制备方法的分类	117
3.4 机械球磨法	118
3.5 化合或还原 - 化合法	127
3.6 热分解法	132
3.7 高温自蔓延法	133
3.8 化学气相沉积法	136
3.9 气相分解法	142
3.10 溶剂蒸发法	144
3.11 化学沉淀法	146
3.12 溶胶 - 凝胶法	154
3.13 水热法	157
第 4 章 陶瓷粉末成形原理及工艺	161
4.1 成形前粉末的预处理	161
4.2 成形方法的分类	164
4.3 模压成形	165
4.4 冷等静压成形	173
4.5 注浆成形	176
4.6 流延成形	183

4.7	注射成形	185
4.8	挤压成形	189
4.9	热压铸成形	194
4.10	凝胶注模成形	196
第5章	陶瓷烧结原理及工艺	199
5.1	烧结热力学	199
5.2	烧结动力学	201
5.3	烧结方法的分类	211
5.4	无压烧结	211
5.5	反应烧结	214
5.6	高温自蔓延烧结	215
5.7	微波烧结	217
5.8	液相烧结	227
5.9	热压烧结	233
5.10	热等静压烧结	239
5.11	放电等离子烧结	245
5.12	气压烧结	250
第6章	纳米陶瓷	252
6.1	纳米陶瓷的特性	252
6.2	纳米陶瓷的发展现状和趋势	262
6.3	纳米陶瓷的制备工艺	270
6.4	纳米陶瓷的性能表征	273
第7章	陶瓷核燃料	275
7.1	核燃料概述	275
7.2	UO ₂	277
7.3	PuO ₂	300
7.4	MOX 燃料	316
参考文献		372

第 1 章 陶瓷材料概述

1.1 陶 瓷

1.1.1 陶瓷的定义和分类

1. 陶瓷的定义

材料的确切定义为:将原料通过物理或化学方法加工制成的、具有一定性能的固体物质,它既可以作为原材料或半成品使用,也可以在单级工艺过程中制成最终产品。材料具有三个特点,即能够进行工业化制造、具有一定的性能、有开发和应用价值。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。人类发展的历史证明,材料是社会进步的里程碑,是社会现代化的物质基础和先导。20 世纪 70 年代,人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。20 世纪 80 年代,以高技术群为代表的新技术革命,又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。

根据化学组成和显微结构特点,一般可将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料四大类。材料科学是指探索材料的组织、结构与性质之间的关系,这属于基础研究。实际上,材料研究的最终目的在于工程应用,因此,材料科学又是一门应用科学。材料工程是指研究材料在批量生产过程中的工艺和工程技术问题。材料的组成与结构 (Composition-structure)、生产工艺 (Synthesis-process)、特性 (Property)、使用性能 (Performance) 是材料科学与工程四个基本要素。材料的特性主要与其成分、化学键和晶体结构有关;材料的使用性能是指材料在某种环境或条件作用下,所表现出的最终使用状态下的行为,主要与其性质、制造工艺、微观结构和使用条件有关(图 1-1)。

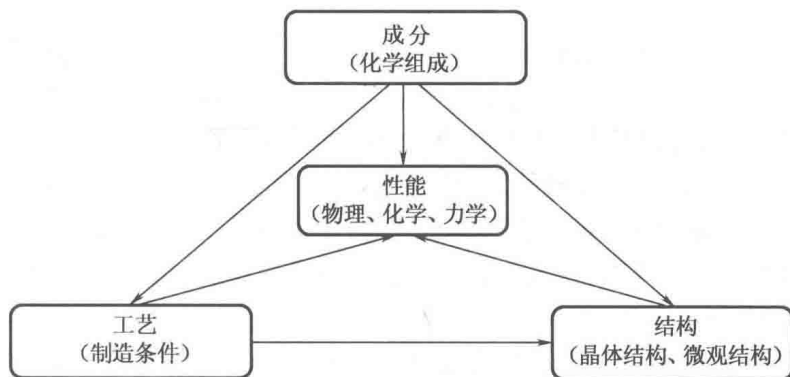


图 1-1 材料的成分、工艺、结构与性能之间的相互关系示意图

金属材料以金属(原子)键为主,价电子被所有原子共有,因此,金属具有很高的导电

率。金属键没有方向性,使得大多数金属具有可塑性。金属的熔点和硬度变化很大,具有良好的塑性、高的力学强度和冲击韧性,但是在高温下强度急剧降低,还极易氧化,如 Fe, Al, Si, Cu, Zn, Ni, Ti, Zr, W, Mo, Be, U, Pu 等。

无机非金属材料一般具有离子键和共价键的混合键。离子键没有方向性,而共价键有很强的方向性。在以离子键为主的金属氧化物中,由负离子骨架构成的结构是松弛的,熔点和硬度较低,这种氧化物并不常用,如 Li_2O , K_2O 等。而由正离子骨架构成的结构是稳定的,如 Al_2O_3 , ZrO_2 , UO_2 , PuO_2 , ThO_2 等。各种金属碳化物、氮化物、硼化物等含有较高比例的共价键,由于正离子与间隙碳、氮或硼等原子的键合力非常坚固,因此,结构非常稳定,如 TiC, SiC, UC, UN, AlN, TiN, Si_3N_4 , TiB_2 , ZrB_2 等。结构稳定的无机非金属材料具有高熔点、高硬度、高强度、耐腐蚀、抗辐照等优良性能,但是,它们的最大缺点是脆性较大,经不起冲击。

无机非金属材料几乎包括了除金属材料 and 有机高分子材料以外的所有材料,主要有玻璃、陶瓷、耐火材料、胶凝材料(如水泥、石膏等)、搪瓷、炭素等,如图 1-2 所示。可见,陶瓷是无机非金属材料的一个重要分支。耐火材料是指熔点超过 $1\,728\text{ }^\circ\text{C}$ 的难熔化合物。最初是用氧化物耐火材料来制造特殊场合耐高温的部件和冶炼贵金属的坩埚,后来又发展了许多熔点在 $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的非氧化物耐火材料。因此,在一定程度上,耐火材料与陶瓷有很多相似之处。

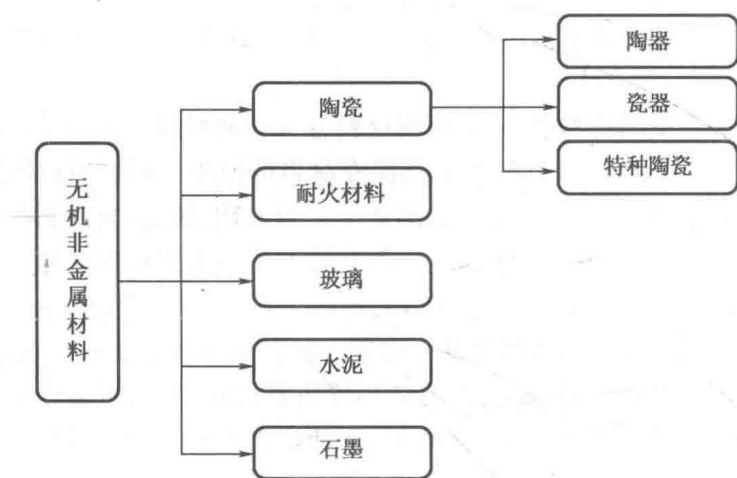


图 1-2 无机非金属材料的分类图

目前,“陶瓷”一词还没有十分严格的并为国际所公认的定义。1968 年,美国科学院将陶瓷定义为“无机非金属材料或物品”。从狭义来说,陶瓷是指以黏土等硅酸盐为主要原料,经高温烧结而得到的制品,通常包括陶器、炆器和瓷器。从广义来说,陶瓷还包括砖瓦、玻璃以及不含硅酸盐的耐火材料、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硅化物等无机非金属材料,也包括水泥和石墨。

陶瓷最初用于建筑材料、容器或装饰品,到了 20 世纪中叶,研制出了各种先进的特种陶瓷,如 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 等,成为近几十年来材料研究中最活跃的领域,有人甚至认为“新陶瓷时代”即将到来。由于陶瓷的脆性问题一时难以解决,并且价格过高,作为结构材料还没有像钢铁和高分子材料一样得到广泛应用,但近年来纳米陶瓷的兴起将有朝一日彻底解决这一难题。

有机高分子材料以分子键为主,即是以范德华力结合的化学键,材料种类繁多,性能千变万化,应用五花八门。但由于结合力较弱,结构疏松而容易剥离,熔点、硬度和强度较低,不耐高温,易老化。在陶瓷制备过程中经常会用到一些高分子材料,例如,聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA,粉末冶金常用黏结剂)、聚乙二醇(PEG,分散剂)、酚醛树脂(电木)、聚氨酯(硬度很高的高分子材料)、聚碳硅烷(PCS,制备SiC纤维的原材料)、聚丙烯腈纤维(PAN,制备碳纤维的原材料)、丁钠合成橡胶(可作为粉末冶金黏结剂)、尼龙(强度很高的高分子材料)等。

复合材料是20世纪后期发展起来的另一类新型材料。目前国际上复合材料还没有一个统一的、普遍接受的定义,但根据一些约定俗成的观点,复合材料应包括以下要素:

(1)复合材料是人工制造的,而不是天然形成的;

(2)至少包含两种物理和力学性质不同的相,相之间被明显的界面分离(这一点与合金不同),其中第二相通常为纤维、晶须或颗粒,其含量一般不低于20%;

(3)利用复合手段将组元的优良性能进行叠加,而将组元的弱点掩盖起来,复合材料的性质取决于组元性质的优化组合,在某些方面它应优于独立组元的性质,特别是强度、刚度、韧性和高温性质等。

根据增强颗粒的几何特点,复合材料分为颗粒(Particle)增强、纤维(Fiber)增强、相变增韧(主要是利用四方晶 ZrO_2 的马氏体相变)等类型的复合材料。晶须(Whisker)增强复合材料实际上就是一种短纤维增强复合材料。复合材料一般是依靠坚硬的增强体承担载荷,而强度相对较低但韧性很好的基体材料可以保证延展性。增强体的断裂属于脆性断裂,由于塑性好的基体材料对裂纹扩展具有阻碍作用,使得这种脆性断裂不能连续扩展。因此,复合材料可以同时保持高的强度和好的延展性。

钢筋混凝土是典型的复合材料,混凝土可以承受很大的压应力,而钢筋可以承受很大的拉应力。近几十年来,利用树脂的易成形、金属的韧性好,以及陶瓷的高模量、高强度、耐高温,制成了树脂基复合材料和金属基复合材料。树脂基复合材料已得到应用,而金属基复合材料因制造难度大、价格高等原因尚未能广泛应用。为了改善陶瓷的性能,也制成陶瓷基复合材料,如 SiC_w/SiC 复合陶瓷。碳是使用温度最高可达2500℃的材料,为了改善其抗热震性和力学性能而研制的 C_f/C 复合材料已广泛应用于国防和民用领域。图1-3是几种复合陶瓷材料的微观组织。

2. 陶瓷的分类

陶瓷有两种常见的分类方法,即根据陶瓷的发展历程,陶瓷可分为传统陶瓷和特种陶瓷;根据陶瓷的性能和特征,可分为结构陶瓷和功能陶瓷(图1-4)。

在一个相当长的历史时期,陶瓷的发展主要是靠工匠们技艺的传授,缺乏科学的指导,没有上升为一门科学。那时的产品也主要是为满足日用器皿和建筑材料的需要。这种以天然黏土即硅酸盐矿物为原料,采用简单工艺制造出来的陶瓷称为传统陶瓷或普通陶瓷。黏土的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和结晶水(H_2O),还含有少量 K_2O 、 Na_2O 等碱金属氧化物, CaO 、 MgO 等碱土金属氧化物,以及 Fe_2O_3 、 TiO_2 等着色氧化物。

近40多年来,由于科学技术的迅速发展,特别是电子技术、计算机技术、空间技术和能源技术的发展,迫切需要一些具有特殊性能的材料,而某些制造精细的陶瓷恰恰能满足这些要求。因此,高新技术的发展和应用大大推动了陶瓷材料的进一步发展,从而出现了一类与传统陶瓷在原料、工艺和性能上均不同的新型陶瓷。这种新型陶瓷称为特种陶瓷

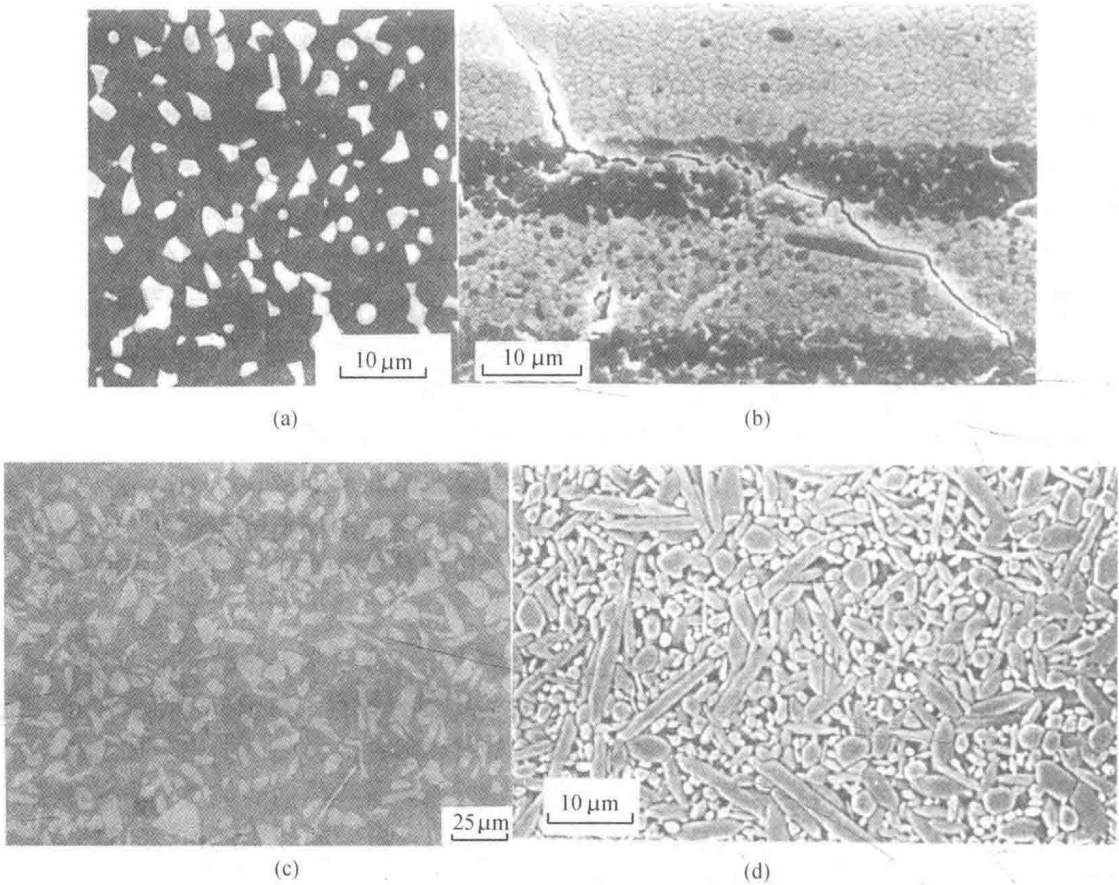


图 1-3 几种复合陶瓷材料的微观组织示意图
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷(颗粒强化); (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 复合层状陶瓷(裂纹偏转);
(c) $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷(晶须强化); (d) 自补强 Si_3N_4 陶瓷(纤维状晶粒可提高 K_{IC})

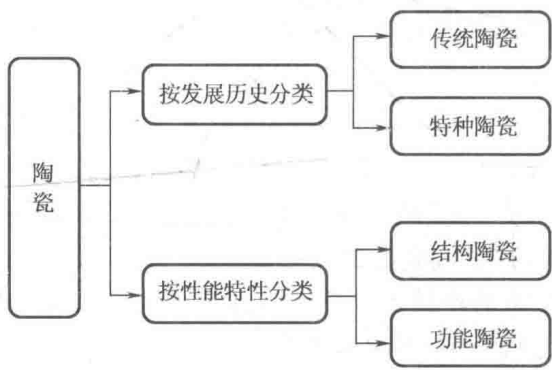


图 1-4 陶瓷的分类框图

(Special Ceramics, 美国)、精细陶瓷(Fine Ceramics, 日本)、先进陶瓷(Advanced Ceramics)、高技术陶瓷(High Technology Ceramics)、高性能陶瓷(High Performance Ceramics)等。我国以称“特种陶瓷”者居多,但习惯上将电瓷和耐火材料从特种陶瓷中分出去。

特种陶瓷的定义是: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加工,便于进行结构设计,并具有优异特性的陶瓷。

特种陶瓷与传统陶瓷主要有以下区别:

(1)在原料上,特种陶瓷突破了传统陶瓷以黏土为主要原料的界限,代之以“高度精选的原料”。特种陶瓷一般以专门合成的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硅化物等为主要原料。

(2)在成分上,传统陶瓷的化学组成由黏土的成分决定,所以,不同产地的陶瓷有不同的质地。而特种陶瓷的原料一般是纯化合物,其成分由人工配比决定,其质量由原料的纯度和制造工艺决定,而不是由产地决定。因此,特种陶瓷的质量指标具有可调整性和重现性。

(3)在制备工艺上,特种陶瓷突破了传统陶瓷以手工拉坯和炉窑火烧为主要生产手段的界限,而广泛采用机械压制成形、等静压成形、注射成形、气相沉积和真空烧结、保护气氛烧结、热压烧结、热等静压烧结、微波烧结、等离子体烧结等先进手段。特别是近年来刚刚出现的纳米陶瓷,将促使陶瓷材料的制备工艺迈上一个崭新的阶段。

(4)在性能上,特种陶瓷具有不同于传统陶瓷的特殊性质和功能,例如高强度、高硬度、抗腐蚀以及在光、电、磁、热、声、生物工程等各方面的特殊功能,从而可广泛应用于高温、机械、电子、宇航、核、医学工程等领域,成为近代尖端科学技术的重要组成部分。纳米陶瓷还会出现一些微米陶瓷和亚微米陶瓷所不具备的、新颖的、奇特的性能,从而迎来一段纳米陶瓷的研究和应用高潮。

结构陶瓷是以力学性能为基础,用以制造受力构件的陶瓷材料,对强度、硬度、塑性、冲击韧性、断裂韧性、高温强度等性能指标提出一定的要求。当然,结构陶瓷对物理或化学性能也有一定要求,如光泽、热导率、抗辐照、抗腐蚀、抗氧化等。结构陶瓷具有高强、耐磨、耐高温、耐腐蚀等特性,主要用于切削刀具、发动机、轴承、磨料、喷嘴、机械密封环、模具等工程领域,因此也被称为工程陶瓷(Engineering Ceramics)。典型的结构陶瓷有 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , B_4C , TiC , TiB_2 , Si_3N_4 , WC-Co 等。

功能陶瓷则主要是利用物质的独特物理、化学性质或生物功能等而形成的一类陶瓷材料,对光、电、磁、声、热、催化、生物功能等性能指标提出一定的要求。功能陶瓷是用以实现光、电、磁、声、热、核、生物等功能转换的陶瓷材料,种类非常繁多,成为设计和开发智能材料、器件的重要基础材料。典型的功能陶瓷有 BaTiO_3 , PbTiO_3 (PZT), ZnO , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$, UO_2 , Li_4SiO_4 等。

力学性能对于非结构应用的陶瓷也是非常重要的。例如,在航天飞机上采用多孔 SiO_2 纤维做耐热瓦,主要是利用其低热导率的性能,但在设计和使用时也必须考虑其抵抗热应力和结构应力的力学性能。又如,用固体 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷电解质制造高能量密度和高功率密度的钠硫电池,如果 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的力学性能较低,则由于在反复充放电过程中导致电解质开裂,使得电池寿命受到很大影响。

有些陶瓷往往既是结构陶瓷又是功能陶瓷,如 Al_2O_3 陶瓷既可以做耐高温、耐磨损、耐腐蚀等化工机械部件,又可以做集成电路导热基片、透明灯管和钠硫电池材料。掺杂稳定型四方晶 ZrO_2 陶瓷可以做耐磨损、耐腐蚀、能承受较高应力的机械工程部件,立方晶 ZrO_2 陶瓷可以做氧离子传感器。 SiC 陶瓷既可以做耐高温、耐磨损、耐腐蚀的机械密封环、喷嘴等,又可以做非线性电阻(发热体)、电子封装材料、导热基片和半导体(碳化硅单晶)。

1.1.2 陶瓷的发展历史

1. 陶器和瓷器的起源

陶瓷是中国古代劳动人民的伟大发明之一。在材料的大家庭里,它比金属和塑料要早得多。在距今 8 000 ~ 10 000 年前就已经出现了陶器。上古时期,人类利用大自然的恩赐——黏土来制造一些盛器,或许在经历一场森林大火之后,当人们回到原来居住的地方时,意外地发现这些盛器不像其他物品那样被烧掉,反而变得更加坚硬结实,这可能就是上古陶器的起源。高岭土是制作陶器的主要原料。早期的陶器由于烧制温度不高,有一定的吸水率,断面粗糙无光,不透明。

5 000 年前,我国的陶器烧制温度已达到 1 050 °C 左右,并会制作彩陶。1921 年,在中国黄河流域的河南渑池仰韶村发现了新石器时代的彩陶。这类陶器质粗色灰,外表呈红色,虽然烧制工艺处于原始阶段,但具有相当的纹饰水平。此时期称为“仰韶文化”时期,也称彩陶文化。

1928 年,在山东历城龙山镇发现了新石器时代晚期的黑陶。黑陶器形端正,表面光亮,表面层厚度仅 1 mm,制陶技术比彩陶有了显著进步。所以,这个时期被称为“龙山文化”时期或黑陶文化。

3 000 年前的殷周时期(公元前 17 世纪),人们在实践中发明了釉料,即在多孔陶器上覆盖一层玻璃质,创造出釉陶和用高岭土制成的白陶。釉陶中的一部分器皿已经具备瓷器的某些特征,因此,可以认为釉陶的出现标志着陶器向瓷器开始过渡。当时的釉料主要以 CaO 为熔剂,Fe₂O₃ 为着色剂,釉层呈现青色或青绿色,所以,那时的釉陶又称原始青瓷。后来,陶器开始用于秦代的万里长城和阿房宫等建筑。大批精美的秦代兵马俑的挖掘,更是充分证明了中国在公元前 220 ~ 206 年的制陶技术已经非常发达。

全世界陶器的出现差不多都是在一万年前左右,有普遍性,是人类社会发展到一定阶段的必然产物。而瓷器却是中国的伟大发明,是中国古代文明的象征,早在商朝瓷器就被制造了出来。而欧洲直到 16 世纪才掌握制瓷技术,比我国晚得多。外国人以瓷器称中国,英文单词“CHINA”既是中国之名,又是瓷器之称。

瓷是在陶的基础上,对原料和制作工艺控制更严格,烧制温度更高($\geq 1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$),而得到的一种致密度较高、吸水率低、覆有釉层、半透明的坯体。黄河流域和长江以南商周时代遗址的发现表明,“原始瓷器”在中国已有约 3 000 年的历史。到了东汉,原始瓷器的质量出现飞跃,开始生产出比较成熟的瓷器。浙江出土的东汉越窑青瓷是迄今为止我国挖掘的最早瓷器,距今已有 1 700 年。第一部有“瓷”字记载的史书是 1 600 年前吕忱的《字林》。当时的馒头窑和龙窑的烧成温度已较高,瓷器的吸水率和显气孔率均降低。釉层成分以 CaO 为主,Fe₂O₃ 只占 2% 左右,瓷器呈青灰色。瓷器内部已经有发育的莫来石晶体和熔融的细石英颗粒。

从此以后,唐代越窑的青瓷、邢窑的白瓷和唐三彩都享有盛名。越窑青瓷造型秀丽玲珑,釉面晶莹如玉;邢窑白瓷类银似雪,重造型,少纹饰;唐三彩则发展了汉代的低温铅釉,用绿(以 Cu²⁺ 为着色剂)、黄褐(Fe³⁺)、蓝((CoO₄)²⁻)和紫(Mn²⁺, Fe³⁺, (CoO₄)²⁻)等色釉施在雕塑产品或实用器物上,色彩变化多端,堂皇华丽。

宋代是我国瓷器生产蓬勃发展的时期。定窑、汝窑、官窑、哥窑、钧窑等五大名窑举世

闻名,所烧制的高温色釉及碎纹釉产品各具特色。景德镇的白瓷和影青瓷在吸水率、白度和半透明度上都达到了较高的水平。南宋以后,特别是从明代开始,景德镇成为了我国的瓷业中心。从原料的开采、拣选到成形、烧结等一系列工艺上都进行了改进。该地所产的瓷器常被人们视作我国传统精细瓷器的代表,其中的青花、粉彩、祭红、郎窑红等最受国际人士赞誉。

到了元、明、清三代,彩瓷发展很快,釉色从单彩发展到三彩和五彩,采用的装饰手法也丰富多彩。

在北京故宫博物院 135 万多件国家级文物中,瓷器就占 35 万件之多。2005 年,一件元代青花瓷以 2.3 亿元成功拍卖,创下了当时历史最高拍卖价,如图 1-5(a)所示。

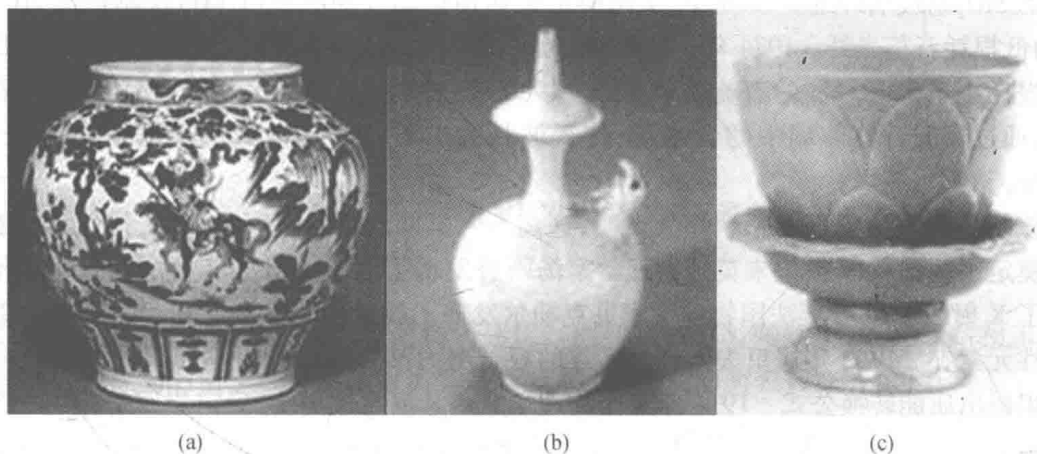


图 1-5 中国古代青花瓷图片

(a) 元代青花瓷; (b) 明代青花瓷; (c) 清代青花瓷

新中国成立后,对于历代名瓷进行了研究和总结,恢复了许多名贵色釉。各类陶瓷工厂的机械化和自动化程度大大提高,各种日用陶瓷、美术陶瓷和建筑陶瓷产品的产量和质量均大幅度提高,还出现了许多特种陶瓷新产品。

2. 特种陶瓷的发展现状和趋势

诺贝尔奖得主麦克迪尔米德指出:“新材料是国民经济发展的先导性行业,它们可以在源头上带动国民经济的发展。”材料作为人类社会发展的物质基础和先导,在经济社会中扮演着非常重要的角色。特别是新材料对传统产业的改造与升级具有关键作用,关系到资源、环境、经济及社会的可持续发展。因此,新材料技术是世界各国高技术竞争的战略重点之一。特种陶瓷在新材料领域具有金属和高分子材料不可替代的重要地位。

特种陶瓷的发展已经有近一个世纪的历史了。从 20 世纪 70 年代起,激光、光通信、宇航、机械、汽车等领域的快速发展对新材料提出了更高的要求,促进了特种陶瓷材料的强劲崛起。特别是最近 20 多年来,科学技术的不断发展对陶瓷材料的性能提出了许多新的、更高的要求,因而相继出现了很多新的制造方法和新的陶瓷材料体系。

结构陶瓷的力学性能在近 30 年来有了很大的提高,这是与陶瓷材料的制备原理、工艺、显微结构、强韧化理论等的研究分不开的。1955 年,美国 W. D. Kingery 等导出以体积扩散为机理的烧结动力学方程。1959 年,美国 W. D. Kingery 提出了液相烧结理论。1961 年,美国 R. L. Coble 用扩散模型解释了陶瓷粉末中、后期烧结现象。1976 年,美国 A. G. Evans 等

指出,从分析陶瓷表面压痕裂纹入手,可以简单地测得临界应力强度因子 K_{IC} 。

国际陶瓷发动机计划的持续开展,使陶瓷的强度、韧性、耐热性、耐磨性、耐腐蚀性提高到以前不可想象的水平。经过 20 多年的努力,虽然陶瓷发动机计划尚未取得当初预想的那样成功,但它对于陶瓷材料制备工艺和强韧化理论的推动作用是不可估量的。

高温超导材料的出现将超导体的临界温度从十几 K 提高到液氮温度(77 K)以上,以绝缘性能优异而著称的陶瓷一下子变成了超导体,使人们对陶瓷这一古老材料有了全新的认识。

以石英玻璃制造的光导纤维取代了铜线,揭开了光纤通信的新纪元。并且传输损耗不断降低,通信容量提高了几十个数量级。1964 年,英国标准电讯实验室研究光纤通信波导上用的 SiO_2 基玻璃纤维。1970 年,美国康尼公司用化学气相沉积(CVD)法制造出 20 dB/km 的低损耗石英光纤。1974 年,美国 Bell 实验室 J. B. Machesney 等用改进后的 MCVD 法制成损耗小于 5 dB/km 的石英玻璃光纤。1980 年,日本电报电话公司用 VAD 法制得石英光纤,通过降低石英玻璃中的含水量,使得波长为 $1.2 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 处的传输损耗仅为 0.5 dB/km。

核能是人类历史上的一项伟大发明,这离不开早期西方科学家的探索,他们为核能的应用奠定了基础。19 世纪末英国物理学家汤姆逊发现了电子。1895 年德国物理学家伦琴发现了 X 射线。1896 年法国物理学家贝克勒尔发现了放射性。1898 年居里夫人发现新的放射性元素钋。1902 年居里夫人经过 4 年的艰苦努力又发现了放射性元素镭。1905 年爱因斯坦提出质能转换公式。1914 年英国物理学家卢瑟福通过实验,确定氢原子核是一个正电荷单元,称为质子。1935 年英国物理学家查得威克发现了中子。1942 年 12 月 2 日美国芝加哥大学成功启动了世界上第一座核反应堆。1945 年 8 月 6 日和 9 日,美国将两颗原子弹先后投在了日本的广岛和长崎。1946 年德国科学家奥托哈恩用中子轰击铀原子核,发现了核裂变现象,人类开始将核能运用于军事、能源、工业、航天等领域。

在 1945 年之前,人类在能源利用领域只涉及物理变化和化学变化。1954 年,苏联建成了世界上第一座电功率为 5 MW 的核电站——奥布灵斯克核电站。随后英、美等国也相继建成各种类型的核电站, UO_2 陶瓷核燃料开始进行批量生产和工业应用。美国、俄罗斯、英国、法国、中国、日本、以色列等国相继展开对核能应用前景的研究,开发出 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 、 ThO_2 等一些新型陶瓷核燃料。

从 20 世纪 70 年代到目前,无论从陶瓷材料的研究开发水平,还是从产品销售额来看,日本和美国始终处于世界领先地位。统计表明,从产品种类来看,电子陶瓷的销售额始终处于第一位,占 86.6%;其次是切削工具,占 7.3%。

随着新技术的不断发展,结构陶瓷和功能陶瓷越来越受到世界各国的重视。当今材料的发展趋势是融合和复合。金属、高分子和陶瓷各有所长,互相补充,制造技术和原理互相借鉴。

特种陶瓷的发展方向主要是围绕以下几方面开展研究:

(1) 结构陶瓷强韧化理论研究

各种陶瓷材料由于其化学组成、晶体结构和本质特性不同,制造工艺不同,使得其显微组织结构存在较大差异,因而在物理、化学和力学等行为方面表现出不同的使用性能。结构陶瓷的强韧化理论一直是研究的热点和难点问题。图 1-6 是几种陶瓷材料的强韧化手段。

首先应尽可能提高烧结密度,优化显微结构,减少缺陷源。通过工艺调整晶粒的长宽

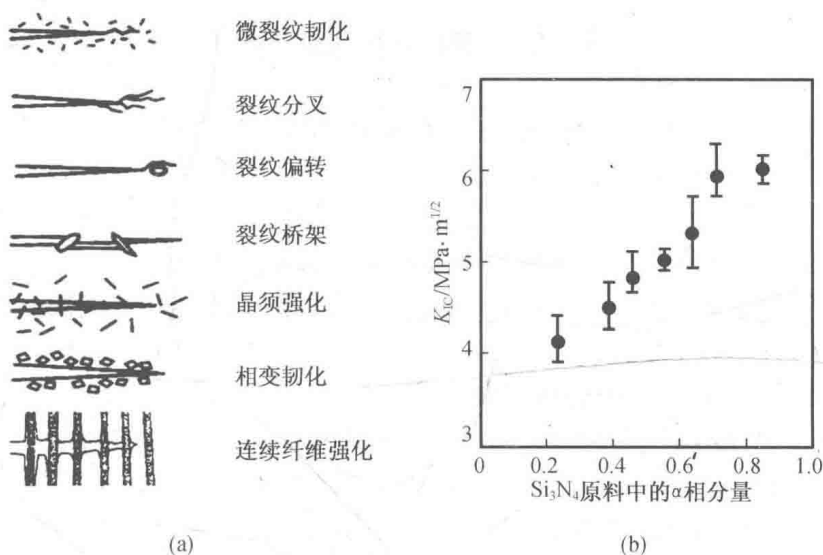


图 1-6 几种陶瓷材料的强韧化机理示意图

(a) 7 种强韧化途径; (b) Si_3N_4 陶瓷 K_{IC} 与其中 α 相含量的关系

比 R , 形成类似纤维状的晶粒组织, 达到强韧化。例如, 在 Si_3N_4 陶瓷中, 提高原料粉末中的 α 相含量, 则烧结后由于液相容易析出长条状 β 相, 使陶瓷的断裂韧性 K_{IC} 得到提高。对于在高温下使用的陶瓷, 还应使晶界玻璃相陶瓷化, 提高陶瓷的高温性能。

(2) 陶瓷材料制备工艺开发

材料制备工艺的研究目的是发掘新材料、提高传统材料的性能或降低生产成本。任何一种新材料从发现到应用于实际, 都必须经过适宜的制备工艺才能成为工程材料。高温超导自 1986 年发现以后到 20 世纪末, 已有 15 年的历史, 但仍不能普遍应用于电力, 主要是因为没有找到价廉而稳定的生产线材制备工艺。 C_{60} 尽管在发现之初就被认为用途十分广泛, 但到目前为止仍处于科研阶段, 原因也是没有找到工业批量生产工艺。传统材料也需要不断改进生产工艺或流程, 以提高产品质量、降低成本和减少污染, 从而提高竞争能力。因此, 陶瓷制备工艺的开发始终是重点研究内容之一。

材料制备工艺的重点: 一是工艺流程的智能化和低成本; 二是实现原子或分子水平的加工, 使材料或器件依照人们的意志达到微型化、多功能化和智能化; 三是新材料的现代制备工艺往往与极端条件密切相连, 如利用空间失重条件进行晶体生长, 可得出无偏析或低偏析的材料; 强磁场、强冲击波、超高压、超高真空以及强制快冷等都可能成为改进材料性能的有效手段。

(3) 陶瓷产品应用研究开发

特种陶瓷产品的广泛开发和应用是陶瓷材料不断发展的原动力。实验室研究出来的具有优异性能的材料样品不等于具有实用价值, 必须通过大量工程应用研究, 最终开发出合格率高产品, 才能发挥其应有的作用。

陶瓷材料的应用要考虑以下几个因素: 材料的使用性能 (Performance)、使用寿命 (Durability) 及可靠性 (Reliability)、环境适应性 (Environmental Compliance, 包括生产过程与使用期间)、价格 (Cost)。

1.2 特种陶瓷

1.2.1 特种陶瓷的特性

陶瓷是无机非金属材料中一个非常重要的组成部分。由于大多数陶瓷是离子键或共价键极强的化合物材料,与金属材料 and 有机高分子材料相比,具有下列共同特性:

- 晶体结构比金属复杂;
- 无自由电子(而金属的自由电子密度高);
- 具有比金属键和纯共价键稳定的离子键和共价键;
- 结晶化合物的熔点比许多金属和有机高分子材料高;
- 硬度高,抗化学腐蚀能力强;
- 有些陶瓷材料具有介电、压电、光学、电磁及功能转换特性;
- 绝大多数是绝缘体,高温导电能力也比金属低(只有少数陶瓷是导体,如 TiN , TiC , TiB_2 , ZrB_2 , MoSi_2 , $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ 等);
- 制成薄膜时大多是透明的;
- 导热性一般比金属低(但 AlN , BeO , SiC 等高导热陶瓷例外);
- 在通常情况下观察不到变形;
- 抗压强度高,但抗弯强度低,韧性差。

1. 耐热性

在氧化气氛中,化学计量氧化物陶瓷可以稳定地使用到接近其熔点的温度。但是, UO_{2+x} 等非化学计量氧化物陶瓷不能在氧化性气氛中烧结和使用,否则将使 O/U 比增大,甚至被氧化成 U_3O_8 而碎裂。碳化物陶瓷在氧化气氛中容易氧化,使用温度较低。而氮化物和硼化物陶瓷在氧化气氛中的使用温度介于氧化物陶瓷和碳化物陶瓷之间。在所有非氧化物陶瓷中,以 SiC 陶瓷的使用温度最高(图 1-7), SiC 陶瓷在高达 1550°C 的温度下抗氧化性能仍然十分好,在 1400°C 的温度下高温强度几乎不降低,主要是因为其表面形成了一层

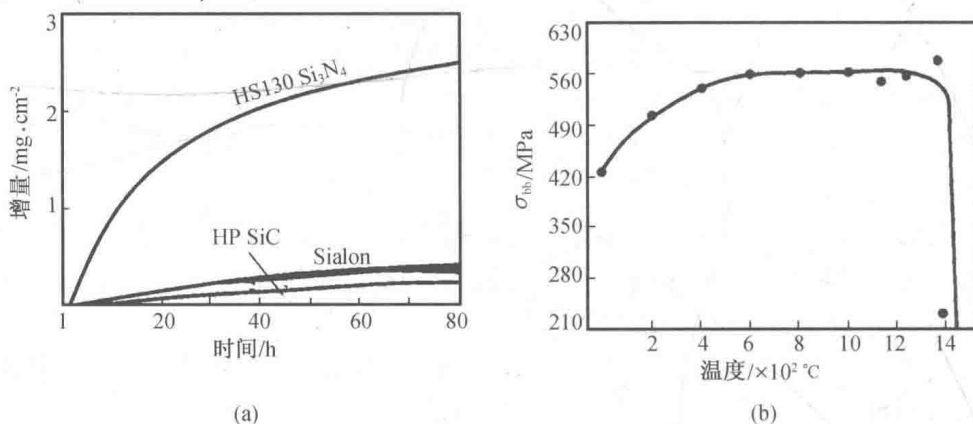


图 1-7 陶瓷的抗高温氧化性能曲线

(a) 几种陶瓷的高温氧化性能比较; (b) SiC 陶瓷的高温强度

致密的 SiO_2 保护膜。

在中性或还原性气氛中,碳化物、氮化物、硼化物陶瓷的使用温度却比氧化物陶瓷高得多,例如, TaC 在 N_2 气氛中可使用到 $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$, BN 在 Ar 气氛中可使用到 $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

几种不同种类陶瓷的高温抗氧化性能的好坏顺序是:氧化物 > 硼化物、氮化物 > 碳化物。耐热性的好坏顺序是:碳化物 > 硼化物 > 氮化物 > 氧化物。

超高温陶瓷主要是指钨、钼、钽等金属的硼化物、碳化物和氮化物,它们都具有很高的熔点,一般都高于 $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$,例如 HfB_2 的熔点为 $3\,380\text{ }^\circ\text{C}$, ZrB_2 的熔点为 $3\,245\text{ }^\circ\text{C}$;还具有非常高的硬度、良好的耐磨性、高的力学强度、抗烧蚀以及相对于其他陶瓷的高热导率($80 \sim 120\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)。因此,超高温陶瓷是近空间飞行器热防护部件的核心候选材料,尤其可用于要求化学性质和结构稳定的极端高温操作环境中。美国专家预言,如果超高温陶瓷能够应用在高超声速飞行器的尖锐前缘或大气再入探针上,将是航空航天工业史上的再一次革命。

将 $\text{ZrB}_2 - (5 \sim 20)\% \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 空气环境下进行抗氧化性能的评价。图 1-8 为 $\text{ZrB}_2 - \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷在循环氧化过程中,基体单位面积氧化质量增加与氧化时间的关系。由图可见,随着 ZrO_2 含量的增加,复合陶瓷的抗氧化性能得到明显改善,氧化质量增加迅速下降。材料的氧化过程分为 2 个阶段:在氧化时间 $\leq 110\text{ min}$ 时为第一阶段形成氧化层,氧化质量增加明显,形成 ZrO_2 钝化保护层,它的致密度直接影响进一步的氧化速率。在氧化时间 $> 110\text{ min}$ 时为第二阶段,由于 ZrO_2 氧化层的存在,氧分子必须经过该保护层,才能与内部的 ZrB_2 发生反应,因此氧化质量增加速率减缓。从氧化层外观上分析,纯 ZrB_2 陶瓷表面的氧化层强度较低,极易剥落,而三种配比的 $\text{ZrB}_2 - (5 \sim 20)\% \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷表面的氧化层强度高,不易剥落。 $\text{ZrB}_2 - \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷的表面氧化层较纯 ZrB_2 陶瓷表面氧化层致密且结合强度大,这也正是 $\text{ZrB}_2 - \text{ZrO}_2$ 复合陶瓷的抗氧化性优于纯 ZrB_2 陶瓷的主要原因。

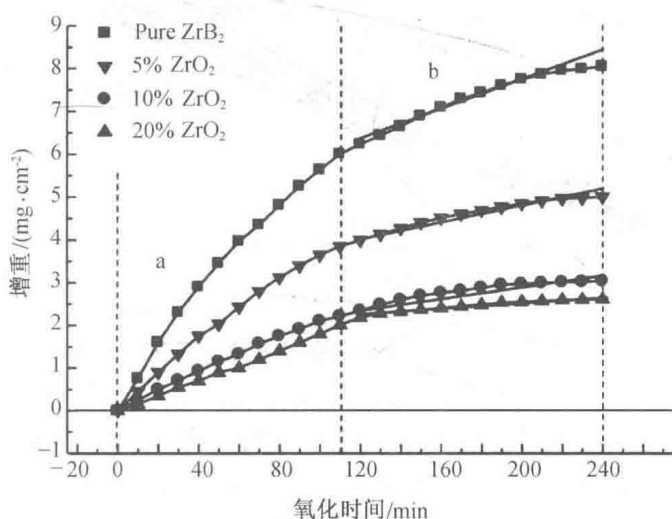


图 1-8 $\text{ZrB}_2 - \text{ZrO}_2$ 陶瓷在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的循环氧化速率曲线

2. 热膨胀系数

材料的体积或长度随温度升高而增大的现象称为热膨胀,这是由于受热时晶体中原子振动的幅度增大所导致的。热膨胀系数有线膨胀系数(α)和体膨胀系数(β)。线膨胀系数