

意大利、西德等国陶瓷
科学研究概况

西德、意大利陶瓷学研究简述

1979年5月28日至6月1日,我国陶瓷代表团一行四人,赴意大利圣文森城参加了第四届国际现代陶瓷工艺学会议,会议代表来自29个国家,共约300人,发表论文120篇。我国代表带去论文四篇,全部作了介绍。本届会议的主题是:“陶瓷与能源”,主要涉及与能源有关的陶瓷材料和在陶瓷工业中节约能源消耗两项内容。

会后在意大利参观了多尼加尼化学研究所、费亚特汽车公司研究所、声学研究所、罗马大学、米兰大学、米兰工学院和那普勒斯工业大学;并赴西德马克斯普朗克学会进行了为期十天的互访,参观了斯图加特的材料研究所和固体研究所、西门子慕尼黑研究中心、Brown Boveri and Cie公司研究中心、Battelle研究所、卡尔斯鲁原子能研究中心和卡尔斯鲁大学。参观的主要项目是:氮化物、碳化物高温材料与液相烧结;复合材料;固体电解质和电化学;陶瓷的强化和断裂力学;压电陶瓷和微观结构的研究与测试技术等。

现将会议与参观的部分业务内容整理成文,供专业同行们参考和指正。

目 录

一、氮化硅、碳化硅等系统的高温陶瓷

1. 反应结合 Si_3N_4 的烧结 1
2. 碳化硅陶瓷的无压烧结 3
3. Sialon 系统陶瓷的液相烧结 4
4. Sialon 系统氮化物陶瓷的制备与性能 5
5. 热压氮化硅 5
6. Si_3N_4 、 SiC 材料的高温蠕变 7
7. 脆性结构材料保证试验 (Proof Test) 的概念 8

二、液相烧结

1. 颗粒外形的相互适应和收缩 9
2. 颗粒团聚体的解体与收缩 10
3. Al_2O_3 + 玻璃的烧结 10
4. W-Ni、W-Cu 系统的烧结 10

三、复合材料

四、陶瓷的强化

1. 强化过程的一般解释 15
2. 相变强化氧化锆 16
3. 在 Al_2O_3 母相中引入 ZrO_2 的强化作用 17

五、等离子技术与新涂层材料

1. 用等离子喷涂方法制备陶瓷制品 19
2. 等离子喷涂工艺参数的研究 19
3. 等离子气相制备原料 20
4. 自愈涂层 21
5. MoSi_2 涂层保护 Nb、Ta 等难熔金属 23

六、氧氮化物系统的相图计算和相关系研究

1. 计算原理 24
2. 氧氮化物系统相图的计算与实验 27

七、金属——陶瓷连接

八、固体电解质

1. 钠离子导体和钠硫电池 31
2. 锂离子导体 35
3. 银离子导体 36
4. 氢离子导体 39
5. 氧离子导体 39

6. 由固体电解质电池测定热力学和动力学参数	40
九、太阳能利用有关材料	
1. 太阳能电池用的廉价 Si 材料	43
2. 太阳能转换的半导体氧化物	44
3. Battelle 研究所关于太阳能光——电转换的研究	44
4. 马普固体研究所	44
5. Brown, Boveri and Cie 公司研究中心	45
十、日本在铁电压电陶瓷性能研究和应用方面的发展概况	
十一、意大利罗马的声学研究所工作简介	
1. 超声与工艺	48
2. 声表面波工作	49
3. 环境电声研究	50
4. 固体电声部分	50
十二、西德西门子公司慕尼黑研究与发展中心	
1. 单晶产品	52
2. 压电陶瓷的应用	52
十三、半导体陶瓷发热元件	
十四、西门子慕尼黑研究与发展中心关于压电陶瓷畴壁运动和氧化锌陶瓷的研究	
十五、晶体生长	
十六、低价化合物	

一、氮化硅、碳化硅等系统的高温陶瓷

近年来,世界上许多国家面临的能源问题,促进了很多科学家对新型材料研究的重视,其主要目的之一是提高现有动力机械的工作温度,减少磨擦损耗,从而提高效率,降低能源消耗,同时带来另一重要效果,就是改善环境污染。这对材料研究来说,是当代面临的新的挑战。

金属材料由于高温蠕变、强度以及氧化、腐蚀等问题,已接近其使用温度的极限。因此大家的注意力越来越多地集中到非金属材料——即新型陶瓷材料上来。其中引起人们最大兴趣的是氮化硅及氮化硅系统的一大类材料和碳化硅系统的材料。这两类材料具有耐高温、高强度、低蠕变、低膨胀系数、耐氧化腐蚀以及原料取之不尽等等特点,是很有发展前途的、可能在 1200°C 以上使用的结构材料。在这次以“能源与陶瓷”为主题的第四届国际现代陶瓷工艺学会议上以及会后在意大利和西德若干有关大学和研究所的参观中,有不少新的进展,现介绍如下:

1. 反应结合 Si_3N_4 的烧结

反应烧结 Si_3N_4 的许多优点是大家所熟知的,但是它的缺点是具有约 20% 气孔率,所以强度较低,高温抗氧化性能也较差,从而限制了它的应用。意大利 FIAT 汽车公司中心实验室与英国陶瓷协会合作,研究反应结合 Si_3N_4 的再烧结,以降低其气孔率,同时保持能制备复杂工程部件并得到好的尺寸精确度等优点。

前人的工作表明烧结粉末 Si_3N_4 坯体(添加了烧结助熔剂)要有 15~20% 的收缩。他们的工作从反应结合 Si_3N_4 (RBSN) 为起点,它们已有 $2.2\sim 2.7\text{g/cm}^3$ 的密度,因而使之充分烧结可在收缩不大于 5~10% 的范围内实现。

纯 Si_3N_4 是不能烧结的,必须加入添加物,使之在高温产生液相,按溶解——再沉淀机理以实现烧结。他们使用了两种添加剂,即 MgO 与 Y_2O_3 , 并采用两种方法加入添加物:(1)在 Si 粉氮化前混入;(2)在已形成的 RBSN 中用气相方法扩散渗入 MgO 。

按第一种引入添加物的方法,他们采用工业 Si 粉,在球磨中湿法混入添加剂,按氮化后的组成可分为以下三种成分:

- A. 95% Si_3N_4 , 5% MgO
- B. 91% Si_3N_4 , 8% Y_2O_3 , 1% MgO
- C. 92% Si_3N_4 , 8% Y_2O_3

混合粉末用等静压成型为 $\phi 30 \times 45\text{mm}$ 试样,在 760 托纯 N_2 中氮化,从 1100°C 开始保温,以后逐级保温,最终温度为 1370°C。在氮化 140 小时后,以组成 B 为例,从 Si 向 Si_3N_4 的转化已接近完全。结果见表 1。

按第二种方法引入添加物,他们采用了几种 RBSN:

- a. 同第一种 Si 粉,等静压成型,氮化,但不加添加剂。
- b. 商业 RBSN, 密度 2.47g/cm^3 。

表 1 含添加物 Si 粉的氮化结果

组成	氮化前密度 (g/cm ³)	重量增加 (%)	Si→Si ₃ N ₄ 转化 (%)	氮化后密度 (g/cm ³)	晶相 (X-光鉴定)
A	1.60	54.9	92.4	2.45	α 相 α/β~3 β 相 (Mg _{0.4} Fe _{0.6}) ₂ SiO ₄
B	1.64	51.8	94.7	2.52	α 相 α/β~9 β 相 H 相

c 商业 RBSN, 浇注成型, 密度 1.9g/cm³。

对这两类 RBSN 试样, 他们进行了再烧结的研究。试样埋在 BN:Si₃N₄ = 1:1 的混合粉料中, 装在石墨坩埚内, 用石墨电阻炉于 1atm N₂ 气氛中烧结, 以防止挥发。对第二类样品, 埋粉中混入可挥发的烧结添加物, 埋粉组成为 50%Si₃N₄, 45%BN, 5%MgO。

表 2 第一类 RBSN 的烧结结果

组成	烧结前密度 (g/cm)	烧结条件		收缩 (%)	烧结后密度 (g/cm ³)	理论值 的 %	相组成
		小时	℃				
A	2.45	7	1600	7.6	3.10	96.9	β-Si ₃ N ₄ (Mg _{0.4} Fe _{0.6}) ₂ SiO ₄ FeSi ₂ , SiC 痕量
B	2.52	5	1800	6.2	3.22	98.5	β-Si ₃ N ₄ 无定形相 FeSi ₂ , SiC 痕量

表 3 第二类 RBSN 的烧结结果

组成	烧结前密度 (g/cm ³)	埋粉中添加物	烧结条件		收缩 (%)	Mg 含量 (%)	最终密度 (g/cm ³)
			小时	℃			
a	2.54	5%Mg ₃ N ₂	5	1800	6.5	1.0	3.01
a	2.64	5%MgO	5	1800	4.7	0.67	3.05
b	2.47	5%MgO	3	1800	6	0.9	3.05
c	1.90	5%MgO	5	1800	4	0.24	2.26

不论第一类或第二类再烧结 RBSN, 室温强度均可达约 500MN/m² 或更高一些, 而商业 RBSN 的强度只有 250MN/m²。直到 1400℃ 的高温强度均比未再烧结的有所提高。从这个结果

看是不错的。

随后在都灵附近的 FIA T 研究中心参观时,他们介绍也用 Si_3N_4 粉末外加 5% MgO 或 8% Y_2O_3 及 1% MgO 为添加剂,等静压成型后,先在 1200°C 预烧以获得一定的机械强度,进行机械加工成所需的形状,再最终在 $1700\sim 1800^\circ\text{C}$ 进行烧结。添加 5% MgO 者,在 1700°C 烧结,密度可达 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。添加 8% Y_2O_3 和 1% MgO 者,在 1800°C 烧结,密度高者可达 $3.23\text{g}/\text{cm}^3$ (估算理论密度为 $3.35\text{g}/\text{cm}^3$),但收缩 $\sim 12\%$ 。

在研究中心,看到他们不论预烧及烧结均在一中频感应烧结炉中进行。示意图如下(图 1):

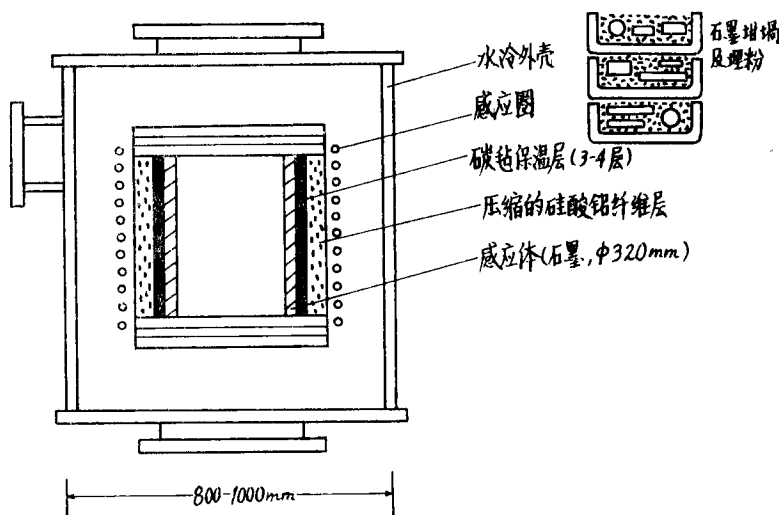


图 1 中频感应烧结炉

这台炉子最高温度可达 2400°C 。进行无压烧结时,试样放在石墨坩埚内,埋在 $\text{BN} + \text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末中。

在这个中心的物理研究部,进行着一些 Si_3N_4 物理性能的研究,如用中子散射方法研究 Si_3N_4 中的气孔分布,以 0.5KW 激光脉冲加热,用声发射方法观察(测定)在冷却过程中产生裂纹的情况;研究 Si_3N_4 材料的断裂韧性—— K_{1c} 与裂纹延伸速度。

2. 碳化硅陶瓷的无压烧结

碳化物、氮化物等非氧化物陶瓷,由于它们价键的共价性,一直需要采用热压方法,才能使它们致密化,给这类高性能材料的制备带来相当限制, H. Hausner (柏林工科大学, 非金属材料研究所)在会议上主要综述了碳化硅的无压烧结。

(1) 超细粉末制备——主要两种方法

气相反应法:用硅烷与含碳化合物热解反应合成亚微米 $\beta\text{-SiC}$, 杂质含量 $< 100\text{ppm}$, 氧含量 $200\sim 400\text{ppm}$ 。有极大的比表面,成型是困难的。可先在 1500°C 预烧,但降低一些烧结性。

超细粉碎法:用振动球磨,然后去铁(工业合成 $\alpha\text{-SiC}$ 为原料),粒度 $< 1\mu$, 比表面 $5\sim 15\text{m}^2/\text{g}$, 金属杂质含量 $< 1000\text{ppm}$, 氧含量 $5\sim 7000\text{ppm}$, 同时氢含量也高,但对烧结并无影响。这类 $\alpha\text{-SiC}$ 同样可以无压烧结。

(2) 烧结

主要添加B和C促进烧结。添加1%B再加C比单加一种要好得多。在2100℃烧结20分钟，以 β -SiC为原料，可以烧结到密度为 3.1g/cm^3 ，用 α -SiC同样可以烧结到密度为 3.0g/cm^3 。其他添加物如： B_4C 、 LiBH_4 、 SiB_4 、 $\text{BN}(1\%)$ 、 $\text{BP}(2\%)$ 也有好效果。

添加0.5%B、1.5%C，得到较粗晶粒材料，提高碳含量到3%，得到细晶粒材料。

添加1.4%Al和1.9%C，2050℃，15分在Ar气氛中烧结，也可以得到近 3.0g/cm^3 的密度。

无压烧结的机理仍是可以讨论的。或认为是有液相参与下的烧结，或认为是由于晶界能和表面能的改变，以利于消除气孔和烧结。

3. Sialon 系统陶瓷的液相烧结

西德马普金属研究所——材料科学研究所G. Schneider介绍在Sialon系统中 β - Si_3N_4 固溶体的液相烧结的重要性。如Si、Al/O、N系统，在1650℃的相关系简示如图2。

在这样的温度条件下，在形成 β -相过程中，液相量太少，对烧结尚无贡献。但如提高温度，液相量增加，对烧结与抑制挥发都有作用。液相区随温度而扩大的趋势如图3所示。

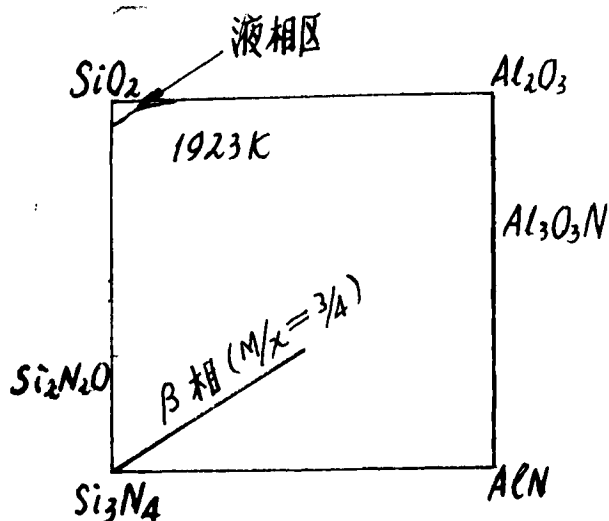


图2 SiAl/O、N系统，表示 β 相和液相区

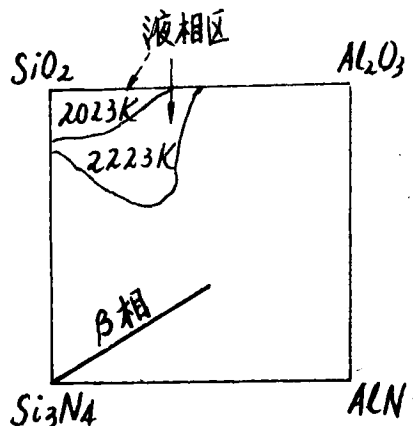


图3 在高温下的液相区扩大

如用 Si_3N_4 -AlN-SiO₂组成，可用埋粉法，埋在 Si_3N_4 -SiO₂-AlN粉中，通N₂气，快速升温，使液相迅速大量产生，防止挥发，促进烧结。如图2、图3所示， $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2$ 分子分数AlN + 1分子分数SiO₂（保持 $M/x = 3/4$ ）。在1923°K，左上角只有很小的液相区，到2023°K，高SiO₂液相区明显扩大；如到2223°K(1950℃)，有大量高SiO₂液相产生，这时液相区很大，与 β 相平衡，很少挥发，可在15~30分钟内，烧结到接近100%的致密度。

如用 Si_3N_4 -AlN-Al₂O₃配方，用同样组成的埋粉，通N₂气氛，快速烧结，更不容易挥发，

4. Sialon 系统氮化物陶瓷的制备与性能

英国 Newcastle upon Tyne 大学的 K. H. Jack 教授探讨了与 Sialon 系统陶瓷有关的液相烧结以及控制晶界相与性能的关系。

不论 Mg、Si/N、O 及 Mg、Al/N、O 系统都有高温液相形成区，N 在玻璃中的含量提高，则玻璃相的粘度增加。

添加 5wt. % MgO, 到 1700°C 几乎可以完全烧结, 但 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变不完全。添加 7wt. % Y_2O_3 , 在 1700°C 烧结仍不完全, 不过 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变几乎已经完成。但两个系统的烧结机理是一致的, 烧结收缩与时间关系可分为三个阶段(图 4)：

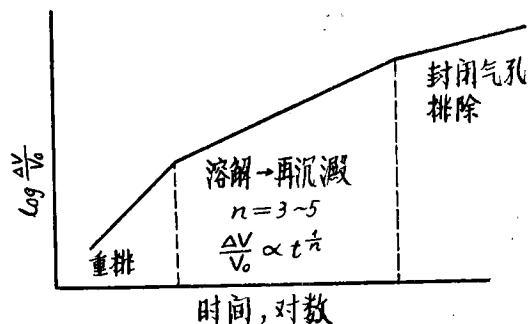


图 4 Si_3N_4 系统的几个烧结阶段

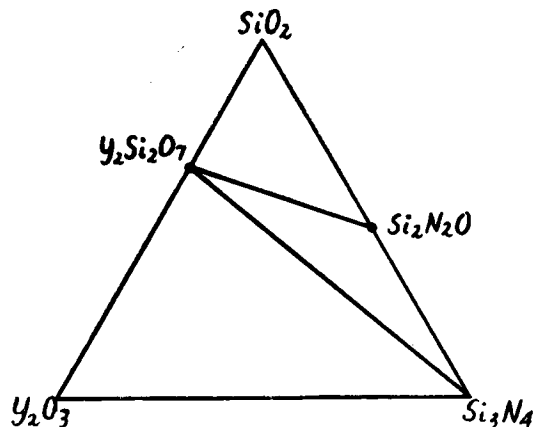


图 5 Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 系统的相关系

添加 MgO, 重排致密化可达 50%, 第二阶段 $n = 3$

添加 Y_2O_3 , 重排致密化只达 10%, 第二阶段 $n = 5$

第二阶段的机理同属溶解与再沉淀, 同时有 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。作者认为符合 Kingery 液相烧结模型。如在 Y_2O_3 中添加 Al_2O_3 , 则有更多液相和较低的粘度, 致密化程度与添加 MgO 相似。

液相对烧结与热压都是重要的。但在冷却时晶界形成什么相, 对高温力学性能则是重要的。在 $Y_2Si_2O_7$ - Si_2N_2O - Si_3N_4 相区内(图 5), 抗氧化性能好, 所以如果 SiO_2 含量高时, 如 3、5、10%, 则 Y_2O_3 加入量可以提高, 如 10—20%。在 $Y_2Si_2O_7$ - Si_3N_4 连线以下, 容易生成低熔 J 相、H 相, 所以对高温使用不利。

另外在高温烧结或热压后, 在低温退火, MgO 可溶入 β - $Si_3N_4 \rightarrow \beta'$ 相。含 MgO 液相也可在晶界析出结晶相, 但不一定完全。

5. 热压氮化硅

(1) 美国陆军材料研究中心 G. E. Gazza 和 R. N. Katz 等人介绍了热压 Si_3N_4 的制备条件对显微结构和强度的影响, 主要讨论了 α - β Si_3N_4 相变及 Si_3N_4 晶粒长大以及对强度的影响(参见图 6)。

原料: 采用原始 β 含量为 4% 到 30% 的不同原料, 添加 5wt. % MgO 先加压, 再升温热压。

结果：(a)原始 β 含量低的原料(4%)，热压时 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变缓慢，部分结果如表 4。

表 4 原始 β - Si_3N_4 含量为 4% 的原料的热压相变结果

热压温度	1500℃	1600℃	1700℃
时间(小时)	2	2 3	2
已相变为 β 的量	19%	46% 60%	完全

(b) 原始 β 含量高的原料(30%)，在 1600℃，2~3 小时， $\alpha \rightarrow \beta$ 相变即完成。

(c) 高 β 含量原料，相变后，晶粒尺寸较小，而低 β 含量原料，相变后，晶粒尺寸较粗大。

(d) 相变机理：认为是 α 相颗粒溶解扩散通过晶界液相膜再在 β 相上沉淀。原料中原始的 β 相起晶核作用。

(e) 提高热压压力，也有利于 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。

(f) 对力学性能的影响：柱状 β 晶粒的长大可促进抗折强度的提高，同时断裂韧性 与断裂功也有所增长。因为主要是晶粒间(intercrystalline)断裂，柱状晶粒的拔出效应可能对强度和韧性起相当作用。

高温断裂晶界仍起主要作用，这时晶界的玻璃相可能是不利的。

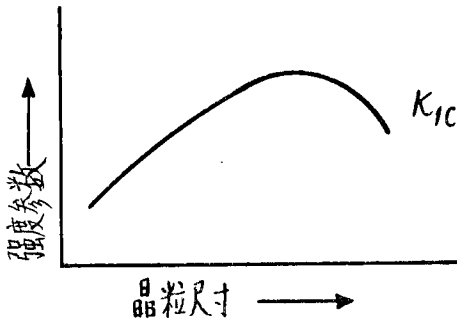


图 6 晶粒尺寸与强度参数的关系

(2) 西德 Karlsruhe 大学 F. Thümmler 等人介绍了含极低添加物的热压 Si_3N_4 。通常热压 Si_3N_4 时，添加百分之几的添加物以促进致密化，这样形成的无定形相在显微结构中对高温性能是有影响的。本工作试图在极低添加剂含量的条件下热压 Si_3N_4 并与传统的 HPSN 相比较。

原料经研磨粉碎，初始原料的比表面约为 $7\text{m}^2/\text{g}$ ，随研磨时间增长，比表面有所增加，2000 分钟后，比表面约达 $11\text{m}^2/\text{g}$ ，但对原料中 SiO_2 含量影响不大。这项工作主要的添加物实际上是 SiO_2 ，同时改变了不同

MgO 的添加量。

添加物：	SiO_2	MgO		
	3.8%	0	0.05%	3%
热压条件：	1800℃	1900℃		
显微结构：	细晶粒织物 明显柱状 β - Si_3N_4 晶粒			

(3) 大坂大学小泉光惠教授等介绍了非氧化物物质在超高压条件下的致密烧结。采用六面顶腔体，在压力 30~50 千巴，温度 800~1600℃，时间 5~120 分钟的条件 下，研究了 SiC 、 Si_3N_4 、 TiC 、 AlN 、 TiN 等的高压烧结。在 30~50 千巴，1500℃条件下：

AlN	TiN	α - Si_3N_4	TiC
达理论密度	90~98%	99%	90~95%

对 TiC 、 TiN ，密度与时间关系不大，从 5 分钟到 120 分钟，密度均可达 95% 左右，而对 $\alpha \rightarrow \beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 相变，则温度与压力影响比较明显。

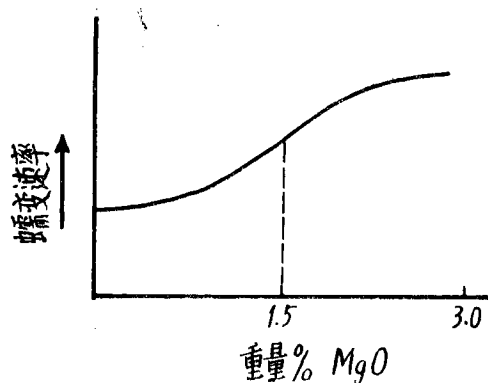


图 7 MgO 添加量对蠕变速率的影响

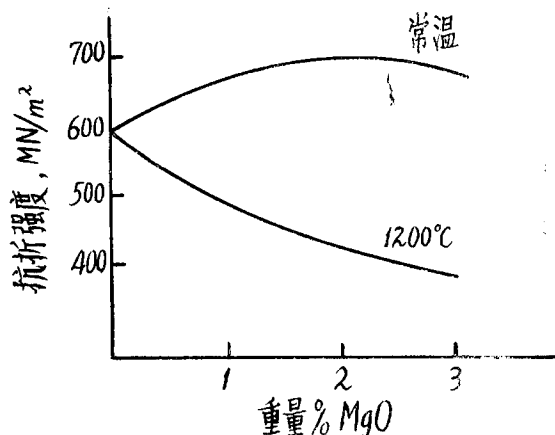


图 8 MgO 添加量对抗折强度的影响

1500°C,	30 千巴	相变量~20%
1600°C,	30 千巴	相变量~80%
1500°C,	50 千巴	相变量 100%

他们用脉冲激光法研究了材料的导温系数, 试样表面加一 C 层, 以防止激光透入样品中, 导温系数值 TiC 为 $4\sim 6\text{cm}^2/\text{sec}$, Si_3N_4 为 $3\text{cm}^2/\text{sec}$ 。还测定了一些其他性能。

6. Si_3N_4 、SiC 材料的高温蠕变

在 Karlsruhe 郊区 15 公里外是西德两个原子能研究中心之一的所在地。其中约有 150 人从事材料研究。分三个小组, 一个组由 Karlsruhe 大学 Prof. F. Thümmeler 领导, 研究 Si_3N_4 、SiC 材料的高温蠕变是他们进行的工作之一, 已搞了八年, 由 Dr. G. Grathwohl 及 Mr. F. Porz 介绍。

(1) RBSN 的高温蠕变, 在 $1300\sim 1450^\circ\text{C}$ 温度范围内, 用 4 点弯曲法, 直至 400 小时。发现在真空、和空气中试验是不一样的。在空气中由于内部氧化产生的 SiO_2 并不能完全保护其基底, 所以逐渐有较多的 SiO_2 产生, 使高温蠕变增大。只有均匀小气孔的材料, 才能防止内部氧化, 高温蠕变也小得多。

(2) 热压 Si_3N_4 的高温蠕变。前面已介绍他们用只含 SiO_2 (3.8%) 的原料, 粉末比表面 $10\sim 12\text{m}^2/\text{g}$, 在 1850°C , $100\text{MN}/\text{m}^2$ 下热压, 可得接近完全致密的材料, 并已小量生产这种材料。

在进行高温蠕变试验中, 发现含 0.2% MgO 的材料, 高温蠕变很小, 几乎没有塑性, 但断裂应变值也小, 材料脆。如含 1% MgO, 高温蠕变速率比较大, 断裂应变值也较大。

(3) SiC 的蠕变。热压 SiC 是最耐蠕变的材料。 1700°C , 只有 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ /小时量级, 在 1500°C 几乎没有蠕变。杂质(包括添加剂)的影响很大。

蠕变机理: 晶粒本身没有塑性变形, 没有位错运动, 晶界滑移是可能的。

(4) 几台测定蠕变的设备。他们至少有三台自制测定蠕变的设备。都用 4 点弯曲受力法, 用 SiC 做为高温形变引出棒, 用位移感应传感器(inductive displacement transducer)测量形变。温度最高可达 2200°C , 用 W 发热体; 一般到 1600°C , 用螺旋形 SiC 发热体。加载方式也各不相同。

同, 有用杠杆加压, 有用液压加载, 有用炉子自重加载。均自动记录温度、载荷与形变。
有一台多样品强度或持久强度试验机, 隧道形炉子, 可连续测 35 个样品。

7. 脆性结构材料保证试验(Proof Test)的概念

在 CIMTEC 会议上, J. E. Ritter 教授研究了保证试验对于提高和保证材料或部件可靠性的作用。断裂力学理论为选取试验应采用的应力及条件以保证部件的使用寿命提供了基础。

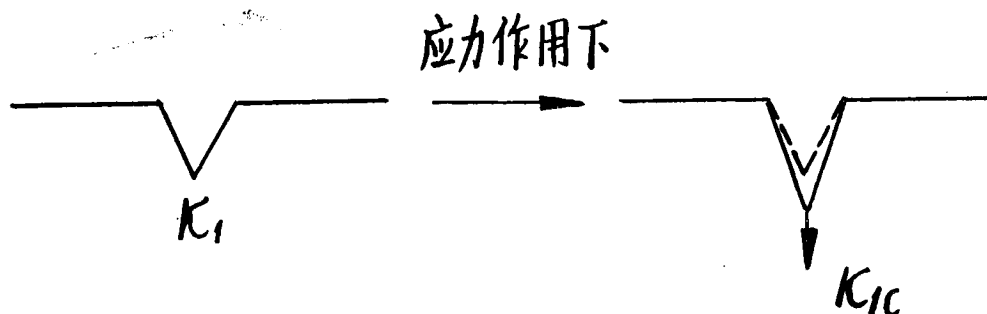


图 9 在应力作用下裂缝扩散

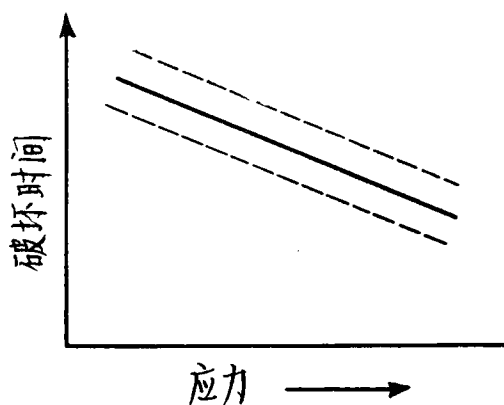


图 10 持久断裂与应力关系

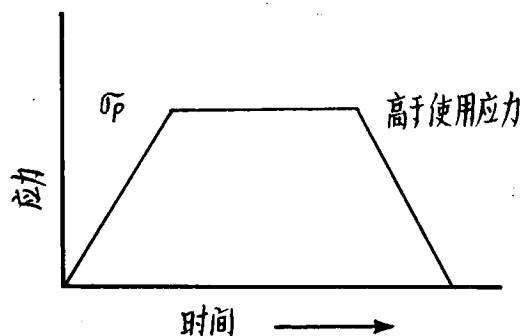


图 11 保证试验的示意图

当应力到达 K_{1c} 以上, 裂缝即迅速扩展(图 9)。裂纹的延伸速度对脆性材料来讲, 存在着静态疲劳、动态疲劳和初始缺陷尺寸以及裂缝扩展速度等因素。破坏时间和应力之间有一定关系。

根据以上原理可以拟定保证试验的应力和时间, 而这个应力应高于使用应力, 参见图 10、11。保证试验可以表征出大的缺陷, 去掉弱的部件。

$$t_{\min} = B \sigma_p^{N-2} \sigma_a^{-N}$$

σ_p = 预测应力

σ_a = 使用应力

通过保证试验可以确定 B 和 N 。他们用 Al_2O_3 做了断裂强度试验(proof test), 预测其寿命, 与使用结果很一致。

他们对切割刀片(Cutting wheel)用使用速度的 1.5 倍进行保证试验, 如果通过, 用起来就无问题。通过保证试验的刀片寿命(平均)都比未经保证试验者为好。保证试验不影响材料的强度,

在保证试验时不应使原有缺陷产生变化。保证试验对于保证脆性材料最低寿命是和理论相符合的，是有效的。

二、液 相 烧 结

过去对烧结机理的研究，多侧重于固相烧结，对有液相参与下的烧结机理，研究较少。近年来，由于上述共价键化合物的烧结，多需要有液相参加；另外如硬质合金的烧结，也是有液相参与下的烧结，因此重新引起人们的兴趣和重视。

比较严格的液相烧结机理的探讨，在五十年代末，曾有人从极简单的模型出发，即假设两个几乎接触的球体，其间的液相由于表面张力的作用，形成双凹面的棱镜形(图 12)，再由于凸面和凹面化学位的差异，使球体在接触界面处溶解，通过液相扩散到球体的外表面沉积，从而导致两个球体的相互接近，即产生收缩。这就是所谓的 Kingery 液相烧结模型。

另外在同一时期，又曾有一些人，假设有大量液相存在，固体颗粒大小也不相等的情况下，由于 r_{si} 的差异，使小颗粒溶解，大颗粒长大，但颗粒总保持圆形。这就是所谓的 LSW 模型 (Lifshitz-Slyozov-Wagner 模型)。对于液相含量少的情况下，这一理论似乎不复适用。但近来有人发展了这个理论，认为即使在这种情况下，烧结的进行仍然是由于小颗粒的溶解，并在大颗粒表面沉积，动力仍然是由于固—液界面曲率半径的差异，而大颗粒长大并不一定保持元形。

按这两种机理，烧结速率的差异可大体上表示为：

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_K : \left(\frac{dV}{dt}\right)_{LSW} \approx \frac{\delta}{h} : 1$$

其中 δ 是两颗粒间液态层的厚度，估计为 $10^{-3}\mu\text{m}$ ；

h 是两颗粒中心相互接近的程度。

在马普研究所的实验观察， h 值很快达到和超过 $1\mu\text{m}$ 。所以上述两种机理在烧结速率上的差异可以达到几个数量级。马普协会材料科学研究所对微米级 W 颗粒的液相烧结实验观察，表明颗粒长大速率远大于颗粒接触界面所导致的物质传递速率。同时在少量液相存在的条件下，观察到固体大颗粒外形呈多边形平面，以相互适应，导致充分致密化和体积收缩。因此液相烧结的机理和现象，他们认为重要的有以下几种：

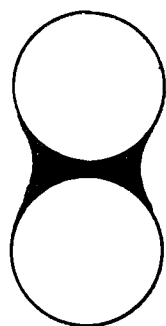


图 12

1. 颗粒外形的相互适应和收缩

用一半 $200\sim 250\mu\text{m}$ 大 W 球和一半 $10\mu\text{m}$ 小 W 球，外加 4%Ni，做烧结试验。在烧结进行中可看到小 W 球溶解，大 W 球逐步长大并呈多边形，相互配合，而少量液相则充填其中。热力学动力被认为是由于气孔的存在，(所形成的毛细管压力)，使大颗粒不坚持保持圆形，而相互接近。在有限液相存在的情况下，使气孔排除，实现致密化和体积收缩。

2. 颗粒团聚体的解体和收缩

用 Fe-Cu 做试验, 发现 6~10 分钟后, 液相使小颗粒团聚体分散, 从而导致大颗粒的相互接近和收缩。(图 13)动力仍认为是气孔的存在。

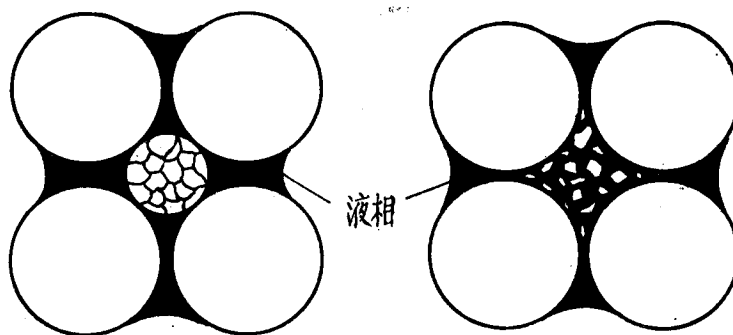


图 13 颗粒团聚体分散导致收缩

3. Al_2O_3 + 玻璃的烧结

用 $<1\mu\text{m}$ 的 Linde Al_2O_3 小球滚成 $\phi 60\mu\text{m}$ 左右的大团聚体, 加玻璃进行液相烧结试验。实验了两种玻璃系统:

Al_2O_3 + 硼酸钠玻璃

Al_2O_3 + 铝硅酸钙玻璃(钙长石玻璃)

前者由于 Al_2O_3 在玻璃中的溶解度小, 所以玻璃不向团聚体中渗透, 大球在烧结中仍继续保持。后者, 由于 Al_2O_3 在玻璃中的溶解度大, 所以玻璃很快渗透进去, 把大球分散为小颗粒, 实现二次重排, 再经过溶解→再沉淀, 进一步实现液相烧结。他们不认为是润湿效应或粘度起主导作用。而认为这种渗透现象主要是溶解效应与扩散效应。小颗粒 Al_2O_3 溶入玻璃相, 使活度和自由能下降, 导致溶解, 再在较大颗粒上沉积, 是主要驱动力。

4. W-Ni、W-Cu 系统的烧结

在重排过程, 润湿最重要。譬如 W-Cu 系统, 润湿角 $\theta = 8^\circ$, W 表面氧化后, 润湿变坏, $\theta = 85^\circ$, 颈部毛细管引力大大下降, 甚至成为负值。(图 14)

而在液相存在的烧结过程, 则由溶解导致自由焓下降是主要驱动力, 而不是表面能。如 W-Ni 系统, 由于 W 溶解于晶界液相后, 自由焓下降, 所以不断熔入形成 W-Ni 合金, 形成定向晶粒长大。(图 15)

导致这种有方向性的溶解、生长的驱动力和机理可能有多种, 如温度梯度, 颗粒尺寸大小或化学组成的差异等等。总之在真实的液态烧结体系中, 烧结机理是复杂的, 多样的, 可能几种机理同时起作用。这些观点值得注意。

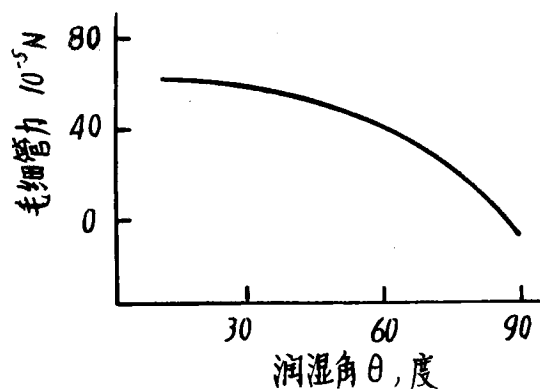


图 14 毛细管力随润湿角 θ 变化

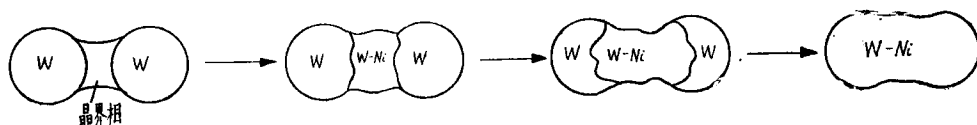


图 15

三、复 合 材 料

主要看了两所大学在进行无机复合材料的研究。

1. 意大利, 那不勒斯大学, 工艺研究所, I. Crivelli Visconti 教授介绍他从 1968 年在英国 NPL 就开始做碳纤维补强陶瓷工作, 目标在于提高陶瓷材料的断裂韧性。用硅酸分解得到 SiO_2 , 以 C-纤维增强。最高强度(单向排列)约 200MN/m^2 。但由于不能做到没有空隙, 到高温则 C-纤维氧化, 强度即大幅度下降。以后又设法充填气孔, 没有得到良好的效果。1970 年后, 进行纤维补强塑料系统的研究——包括玻璃纤维、碳纤维、硼纤维与各类树脂复合, 取得比较好的结果。

他认为复合材料工作应包括两个方面, 即:

(1) 材料设计

(2) 工艺——制备因素与性能

纤维增强塑料虽已有 30~40 年历史, 但由于设计和使用并不合理, 没有得到最好效果。现在高强纤维 C、B、Kevlar 的出现, 对复合材料设计可发生很大变化, 可以得到一类完全新的材料。他们现在有一部分工作即利用计算机辅助复合材料设计, 根据应力条件、纤维取向、强度、模量等参数, 设计复合材料的组合方案。

在实验室有简单的收、放丝、浸渍、缠绕等工艺设备, 示意图如下, 见图 16。

由于塑料对玻璃纤维的润湿很好, 纤维束可以 100m/分速度前进, 塑料仍可渗入每根纤维

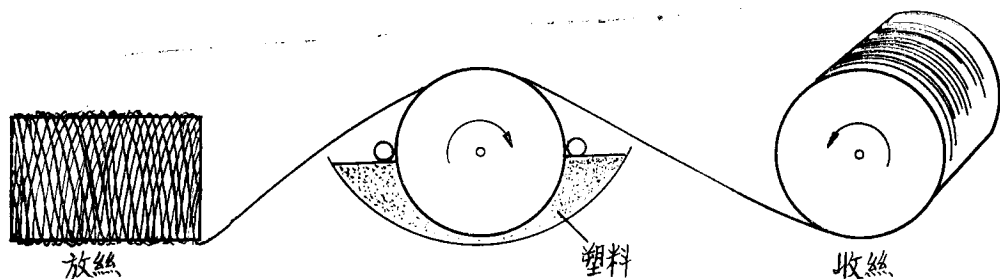


图 16

表面。也在用碳纤维与 Kevlar 补强塑料, 设计能量储存飞轮及汽车弹簧等。他们也买其他公司做好的预制片(Prepreg), 进行材料试验。总之他认为新纤维补强塑料, 加之以合理的设计, 可设计出好性能的材料。

对纤维补强金属, 他认为没有多大意义。

现在的 Ni 基、Co 基合金可以应用到 1000°C , 1000°C 以上有很多困难。至于 1200°C 以上的结构材料, 可以说完全没有, 这就是无机复合材料的意义所在。也是他的观点。对于纤维补强陶瓷, 工艺工作进行得很少(至少在发表的文献上是如此), 理论可以借鉴其他复合体系的理论, 但他认为现在尚无可用的无机复合材料。

据他们的实验, C-SiO₂ 到 1250°C 长时间没有反应。到 1250°C 以上, 要开始反应, 形成一层 SiC。温度再升高一些, 反应就严重了。现在有两种新的纤维, 是有希望的, 一种是 SiC 长纤维(日本矢岛教授), 它和 SiO₂ 界面应可稳定到 1200°C 以上, 可望为 1200°C 以上提供一种新材料。

另一种是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 长纤维(Dupont 公司)。

工艺问题是重要的。如何使用陶瓷基质材料分布在无机纤维周围, 是不容易的。

他们用声发射方法研究纤维补强塑料的断裂特性。将压片探头用透明胶纸粘在试样表面, 进行拉伸试验。(装置方框图见图 17)。

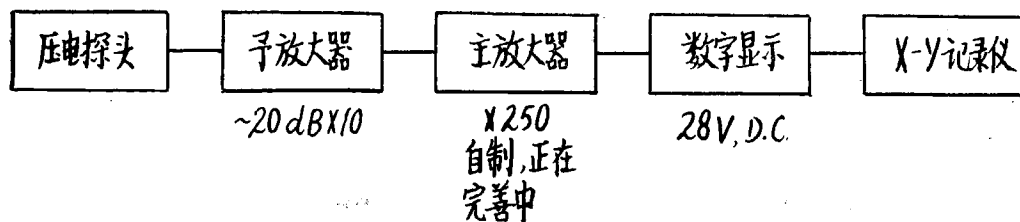


图 17

拉伸试验在一台 Instron 3110 试验机上进行, 可加环境箱。即将到一台 Instron 1250(静-动态)试验机。

用声发射方法测定断裂过程, 非常灵敏, 在全过程中可以不断改变数字显示或记录的位数。从开始出现裂纹到断裂的应力, 可以差 3~4 个数量级。

2. 西德、卡尔斯鲁大学, 化学工艺研究所 Fitzer 教授和 Schlichting 博士曾系统进行了纤维补强复合材料的研究, 包括 $1 < F_F/E_M < 1$ 和 $1 < \epsilon_M/\epsilon_F < 1$ 的各种组合, 探讨了强度和断裂应

变量的各种规律。现简要地介绍几点和我们有关的内容。

① 用高模量纤维补强脆性母相的话, 即 $E_F > E_M$, $\varepsilon_M < \varepsilon_F$, 则复合材料的补强效果决定于 ε_M 。

$$\sigma_C = X_F(E_F \varepsilon_M) + (1 - X_F)\sigma_M$$

第二项的数值相对讲比较小, 所以

$$\sigma_C \approx X_F E_F \varepsilon_M$$

如 C_F/C_M , 或 $SiC_F/SiC_{(ovl)}$ 或 $C_F/mullite$ 即类似如此。

② 用相同的氧化物纤维复合相同组成的母相, 如 SiO_2/SiO_2 , 则复合材料得不到补强。
 $\varepsilon_C = \varepsilon_M$, $\sigma_C = \sigma_M$ 。(图 18)

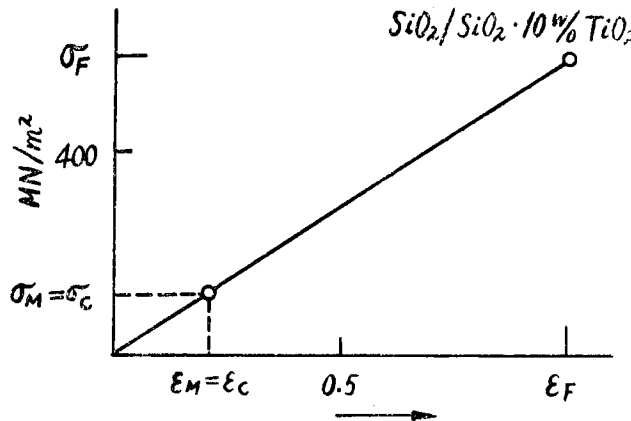


图 18 石英纤维补强石英玻璃母相

③ 碳纤维补强 SiO_2 :

在这种情况下, $E_F > E_M$, $\varepsilon_F > \varepsilon_M$, 按理 $\sigma_C \approx X_F E_F \varepsilon_M$, 但实际上这类复合材料并不在 ε_M 极限应变处断裂, 而这类复合材料的断裂应变值 ε_C 可远大于 ε_M , 因此强度也可远大于 σ_M , 从而得到补强。(图 19) σ_C 的强度大体可用混合定律估计, 因为 σ_M 接近可忽略。

$$\therefore \sigma_C \approx X_F \sigma_F$$

这里给出一个惊人的结果, 即在复合材料中的全部纤维的强度都对整个复合材料起了作用。按 $\varepsilon_M/\varepsilon_F < 1$ 的情况下, 复合材料强度应受 ε_M 所控制, 即 $\sigma_C = X_F E_F \varepsilon_M$; 但对 C- SiO_2 (或其他类似玻璃系统) 系统来说, 石英玻璃的断裂应变, ε_M , 不是决定因素了, 复合材料强度 $\sigma_C \approx X_F \sigma_F$ 。纤维的补强作用得到充分发挥, 按混合规律行事, 换句话说, 石英玻璃母相不那么脆了。可能的解释是由于 SiO_2 玻璃处于非常薄膜的原故。我们认为更可能的解释是 C- SiO_2 的特殊界面结合状态, 既尚好, 又不太强。所受应力可以传递给高强度的碳纤维去承受; 而母相开裂时, 集中的应力又可在碳

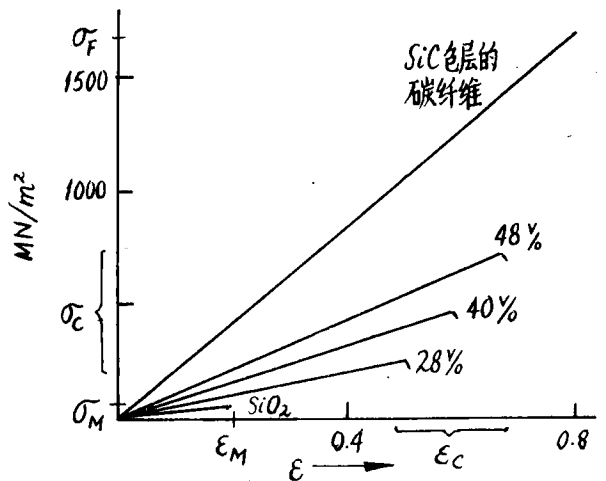


图 19 碳纤维补强石英玻璃母相的强度和应变值