

CERAMIC AND GLASS INDUSTRY DIRECTORY '98

A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃工业指南 '98

中国硅酸盐学会手册

Vol. 4



中国建材工业出版社出版

CERAMIC AND GLASS INDUSTRY DIRECTORY '98

A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃工业指南 '98

中国硅酸盐学会手册

Vol.4



中国建材工业出版社出版

(京)新登字 177 号

图书在版编目(CIP)数据

'98 中国硅酸盐学会手册 Vol.4: 陶瓷·玻璃工业指南/中国硅酸盐学会编. - 北京: 中国建材工业出版社, 1998.4

ISBN 7-80090-706-6

I. '9… II. 中… III. ①硅酸盐-化学工业-中国-手册 ②陶瓷工业-概况-中国 ③玻璃-化学工业-概况-中国
IV. TQ 17-62

中国版图书馆 CIP 数据核字(98)第 05742 号

内 容 简 介

本书是中国硅酸盐学会所编系列手册的第四卷, 书中汇集了十余篇综述, 内容涉及电子功能陶瓷、结构陶瓷、无机抗菌材料、连续玻璃纤维、玻璃熔窑和陶瓷窑具用耐火材料、原位凝固胶态成型工艺、餐具和卫生瓷成型技术以及日用玻璃节能等诸多方面。书中还列有 40 多个企事业单位及其产品信息; 并汇集了 1997 年我国公开的陶瓷、玻璃工业方面的专利文摘, 包括: 建筑和汽车玻璃, 光学、电子和其他特种玻璃, 玻璃纤维, 玻璃工艺和加工装备; 日用陶瓷, 建筑卫生陶瓷, 电子陶瓷, 结构陶瓷和其他功能陶瓷, 以及陶瓷工艺装备。

本书可供广大科技、管理和开发经营人员, 以及有关专业人员、大中专学生阅读参考。

陶瓷·玻璃工业指南'98 中国硅酸盐学会手册 Vol.4

中国硅酸盐学会编

主 编: 史可顺

编辑校对人员: (按姓氏笔划)

史可顺、孙全声、伍、玲、余瑞萍、宋义普、胡仪贞

责任编辑: 赵从旭

* * *

中国建材工业出版社

(北京百万庄国家建材局内 邮政编码: 100831)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

北京海淀京红印刷厂印制

开本: 850 毫米 × 1168 毫米 1/16 印张: 8 字数: 220 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1~2000 册 定价: 35.00 元

ISBN 7-80090-706-6/TQ.33

CERAMIC AND GLASS INDUSTRY DIRECTORY '98 A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃工业指南'98

中国硅酸盐学会手册 Vol.4

目 录

综 述

功能陶瓷研究进展与展望

..... 董显林 殷庆瑞(1)

陶瓷刀具材料的进展

齐龙浩 曾照强 胡晓清 马德金 苗赫濯(8)

碳化硅陶瓷的工程应用

..... 高积强 金志浩(14)

无机抗菌材料

..... 金宗哲 梁金生 王 静 许 霞(21)

国内外连续玻璃纤维工业发展现状和前景

..... 高建枢 姜肇中(24)

我国熔铸耐火材料的技术进步

玻璃熔窑去除 NO_x 技术及氧气-燃料熔窑用

耐火材料的优选

陶瓷工业窑具材料及其进展

陶瓷原位凝固胶态成型工艺

..... 杨金龙 谢志鹏 黄 勇(49)

陶瓷成型工艺的技术现状及发展趋势

..... 伍 玲 彭建华(57)

我国日用玻璃工业节能增效的对策

..... 黄学袖(62)

企、事业单位和产品信息

专利文摘

建筑玻璃、汽车玻璃及表面处理

光学玻璃、电子玻璃及其他特种玻璃

玻璃纤维

玻璃工艺和加工装备

日用陶瓷

建筑、卫生陶瓷

电子功能陶瓷

结构陶瓷和其它功能陶瓷

陶瓷工艺装备

前 言

90年代以来,为促进陶瓷(硅酸盐)行业技术进步,交流新材料、新技术信息,我会组织编写并由中国建材工业出版社连续出版了《陶瓷(硅酸盐)指南'94——中国硅酸盐学会手册,第1卷》(以原材料基础数据为主),《陶瓷(硅酸盐)指南'96——中国硅酸盐学会手册,第2卷》(以各种陶瓷技术基础数据,无机非金属材料英汉词汇为主),以及《陶瓷·玻璃·水泥行业机械装备及耐火材料指南'97——中国硅酸盐学会手册,第3卷》,深受广大读者欢迎。为此,我会又编写了这本《陶瓷·玻璃工业指南'98——中国硅酸盐学会手册,第4卷》,奉献给广大读者。

本书汇集了十余篇综述,内容涉及电子功能陶瓷、结构陶瓷、无机抗菌材料、连续玻璃纤维、玻璃熔窑和陶瓷窑具用耐火材料、原位凝固胶态成型工艺、餐具和卫生瓷成型技术以及日用玻璃节能;给出了40多个企事业单位及产品信息;汇集了1997年我国公开的陶瓷、玻璃工业方面的专刊文摘,包括:建筑和汽车玻璃,光学、电子和其他特种玻璃,玻璃纤维,玻璃工艺和加工装备;日用陶瓷、建筑卫生陶瓷、电子陶瓷、结构陶瓷和其他功能陶瓷以及陶瓷工艺装备。本书再次为陶瓷、玻璃行业提供了一本实用性手册。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者不吝指教。

编者

1998年2月于北京

《硅酸盐学报》在“第二届全国优秀期刊” 评比中获三等奖

《硅酸盐学报》在第三届编委会的学术领导下,在主持日常工作的秘书长、副秘书长的直接领导下,坚持办刊宗旨,编辑出版工作,不断进步,1997年实际出版754页,发表文章129篇,比1996年(119篇)多发表了10篇,相应缩短了出版周期。

《学报》仍然保持了反映我国无机非金属材料的前沿科技状况和水平,1997年各项资金资助的文章占所发表的文章的53%(各种基金资助的文章共计68篇,其中陶瓷41篇,水泥10篇,玻璃7篇,晶体6篇,矿物4篇),有20%的文章评价较高,接近或达到国际水平。

《学报》早已为美国化学文摘(CA)、科学引文索引(SCI)、美国陶瓷文摘、俄文《文摘杂志》、法国的《玻璃与耐火材料》(现改为《玻璃及文摘》)、日本的《精细陶瓷》(有的文章全文翻译,现停刊)、英国的《玻璃物理与化学》(其中附文摘)、英《Engineering Index》、美国稀土信息中心信息库收录,《中国科学文摘》(英文版,现因故暂停)、《中国物理文摘》、《中国光学与应用光学文摘》、《中国化学化工文摘》收录。

近年来《学报》在国内外的影响进一步扩大。1994年被《中国学术期刊文摘》收录,同年被美国工程索引(EI)Page one库选为文题收录,并于1995年进入EI文题光盘版;1995年受邀参与国际玻璃协会技术委员会组办的玻璃文摘,同年首批入编《中国学术期刊(光盘版)》。据中国科学引文数据库年度统计数据,在被引频次最高的中国科技期刊500名排名表中,《硅酸盐学报》1994年度中名列120名,1995年度中名列92名,1996年度中名列69名,在无机非金属材料领域的科技期刊中名列前茅。多次进入《美国化学文摘》(CA)被摘频次最高的期刊千名表中,1994年度为第894名,1995年度为第629名。《学报》的社会影响不断扩大和增强。

《学报》被《中文核心期刊要目总览》第二版(1996年8月正式出版)选入自然科学大类中物理类26种核心期刊中的第11名(共涉及期刊136种);工程技术大类中化工类36种核心期刊中的第11名(共涉及期刊326种)和轻工业、手工业类(纺织、造纸、食品除外)18种核心期刊中的第4名(共涉及期刊171种)。在四年一次,由中宣部、新闻出版署、国家科委在1996年联合组织的“第二届全国优秀科技期刊”评比中获三等奖,中国科协1996年评比中获二等奖和国家建材局评比中获全国建材优秀期刊奖,并有二名编辑被评为优秀编辑。

CERAMIC AND GLASS INDUSTRY DIRECTORY'98 A HANDBOOK OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

陶瓷·玻璃工业指南'98

中国硅酸盐学会手册 Vol.4

目 录

综 述

功能陶瓷研究进展与展望

..... 董显林 殷庆瑞(1)

陶瓷刀具材料的进展

齐龙浩 曾照强 胡晓清 马德金 苗赫濯(8)

碳化硅陶瓷的工程应用

..... 高积强 金志浩(14)

无机抗菌材料

..... 金宗哲 梁金生 王 静 许 霞(21)

国内外连续玻璃纤维工业发展现状和前景

..... 高建枢 姜肇中(24)

我国熔铸耐火材料的技术进步

玻璃熔窑去除 NO_x 技术及氧气-燃料熔窑用

耐火材料的优选

陶瓷工业窑具材料及其进展

陶瓷原位凝固胶态成型工艺

..... 杨金龙 谢志鹏 黄 勇(49)

陶瓷成型工艺的技术现状及发展趋势

..... 伍 玲 彭建华(57)

我国日用玻璃工业节能增效的对策

..... 黄学袖(62)

企、事业单位和产品信息

专利文摘

建筑玻璃、汽车玻璃及表面处理

光学玻璃、电子玻璃及其他特种玻璃

玻璃纤维

玻璃工艺和加工装备

日用陶瓷

建筑、卫生陶瓷

电子功能陶瓷

结构陶瓷和其它功能陶瓷

陶瓷工艺装备

前 言

90年代以来,为促进陶瓷(硅酸盐)行业技术进步,交流新材料、新技术信息,我会组织编写并由中国建材工业出版社连续出版了《陶瓷(硅酸盐)指南'94——中国硅酸盐学会手册,第1卷》(以原材料基础数据为主),《陶瓷(硅酸盐)指南'96——中国硅酸盐学会手册,第2卷》(以各种陶瓷技术基础数据,无机非金属材料英汉词汇为主),以及《陶瓷·玻璃·水泥行业机械装备及耐火材料指南'97——中国硅酸盐学会手册,第3卷》,深受广大读者欢迎。为此,我会又编写了这本《陶瓷·玻璃工业指南'98——中国硅酸盐学会手册,第4卷》,奉献给广大读者。

本书汇集了十余篇综述,内容涉及电子功能陶瓷、结构陶瓷、无机抗菌材料、连续玻璃纤维、玻璃熔窑和陶瓷窑具用耐火材料、原位凝固胶态成型工艺、餐具和卫生瓷成型技术以及日用玻璃节能;给出了40多个企事业单位及产品信息;汇集了1997年我国公开的陶瓷、玻璃工业方面的专刊文摘,包括:建筑和汽车玻璃,光学、电子和其他特种玻璃,玻璃纤维,玻璃工艺和加工装备;日用陶瓷、建筑卫生陶瓷、电子陶瓷、结构陶瓷和其他功能陶瓷以及陶瓷工艺装备。本书再次为陶瓷、玻璃行业提供了一本实用性手册。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,恳请读者不吝指教。

编者

1998年2月于北京

功能陶瓷研究进展与展望

董显林 殷庆瑞

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室)

摘 要 简要综述了功能陶瓷包括高性能压电陶瓷、弛豫铁电陶瓷、陶瓷基片、微波介质陶瓷、铁电薄膜和智能材料等的研究进展和发展趋势。

关键词 功能陶瓷, 进展, 展望

功能陶瓷的发展始于本世纪 30 年代, 经历从电介质陶瓷→压电铁电陶瓷→半导体陶瓷→快离子导体陶瓷→高温超导陶瓷的发展过程, 目前已发展成为性能丰富多样, 品种繁多, 使用范围非常广泛, 市场占有率有份额很高的一大类先进陶瓷。近十年来, 在人类社会对能源、计算机、信息、激光和空间等现代技术的迫切需求的牵引下, 随着微电子技术、光电子技术、计算技术等高新技术的发展, 以及高纯超微粉体、厚膜和薄膜等制备工艺的进一步完善, 功能陶瓷在新材料探索、现有材料潜在功能的开发和材料、器件一体化以及应用等方面都取得了突出的进展, 成为材料科学和工程中最活跃的领域以及现代微电子技术、光电技术、计算技术、激光技术等许多高技术领域的重要基础材料。

当前功能陶瓷发展的趋势可以归纳为以下几个特点: 复合化, 多功能化, 低维化, 智能化和设计、材料、工艺一体化。单一材料的特性和功能往往难以满足新技术对材料综合性能的要求, 材料复合化技术可以通过加和效应和耦合乘积效应, 开发出原材料并不存在的新的功能效应, 或获得远高于单一材料的综合功能效应。如美国宾州大学材料研究所通过不同的电极处理工艺, 发展了一系列的利用横向压电效应的压电复合材料, 其中一种月牙型复合材料的 $d_{33} = 2500 \text{ pC/N}$, $d_{hg} = 50000 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}^{[1]}$, 这种新型压电复合材料在水声和医学超声成像换能器以及智能材料方面有重要应用。最近提出的倾斜功能材料可看作一类特殊的复合材料。将功能性与结构性结合的材料, 如集低介电常数、高绝缘、高导热性及高机械强度的结构性于一身的基片材料等; 或者具有多种良好功能性的材料, 如日本松下公司

研制的用于温度、湿度、热辐射测量的多功能红外图像 PbTiO_3 传感器^[2], 这类多功能材料的发展, 对提高产品的性能和可靠性, 促使产品向薄、轻、小发展提供了材料基础。当材料的特征尺寸小到纳米级, 由于量子效应和表面效应十分显著, 可能产生独特的电、磁、光、热等物理和化学特性, 依据电子效应和表面效应设计和研制的新型器件将对微电子技术、光电技术和计算机技术等起到革命性的作用。功能陶瓷进入纳米科学技术是研究的热点之一, 如弛豫铁电陶瓷和铁电薄膜等。智能材料是功能陶瓷发展的更高阶段, 它是人类社会的需求和现代科学技术发展的必然结果。

本文将对目前功能陶瓷领域的一些热点, 如弛豫铁电陶瓷、陶瓷基片材料、微波介质陶瓷、铁电薄膜和智能材料等的研究进展作一简单评述。

1 高性能压电及弛豫铁电陶瓷

1.1 高温压电陶瓷材料

高温压电探测器和传感器在航天、汽车、石化、冶金和地质勘探等许多领域有广泛的应用前景。但由于缺少在较高温度(400—600℃)下具有优良压电性能和高稳定性的高温压电陶瓷材料, 这类器件的开发受到很大的限制。偏铌酸铅(PbNb_2O_6)是一种理想的候选材料, 这不仅因为它能够经受接近居里点(570℃)的高温而不会强烈地去极化, 而且具有单一振动模式($k_t \gg k_p$)和极低的机械品质因数($Q_m < 10$)等优点。但陶瓷样品制备时极易开裂, 要获得实用化的陶瓷元件相当困难。上海硅酸盐研究所采用少量 2 价元素 Me^{2+} 置换和微量稀有元素氧化物掺杂, 获得了可在 400℃ 高温应用、工艺性能好和压电性能优良的改性偏铌酸铅高温压电陶瓷材料, $T_c = 560^\circ\text{C}$, $k_t = 0.41$, $k_p < 0.03$, $Q_m < 20$ 。并已成功制成了宽频带换能器、耐高温抗辐射 AE 传感器和高温涡街流量传感器等器件^[3]。

1.2 高机电耦合系数压电陶瓷材料

最近日本富士通研究所成功地开发出迄今机电耦合系数最高的压电陶瓷。材料为 70 年代就曾研究过的 PNN-PT-PZ 三元系,通过调整组成和改善工艺,使烧结温度降至 1000℃ 左右,晶粒细小均匀,材料的 k_p 提高到了 80.8%,从而使多层驱动器可进一步小型化和低价格化。预计 2 年后将有实用化产品问世^[4]。

1.3 弛豫铁电陶瓷

弛豫铁电陶瓷是近年来广泛研究和迅速发展的一种新型功能材料。它具有很高的介电常数,相对较低的烧结温度、频率色散和由弥散相变引起的较低电容温度变化率,因此成为低温烧结高性能电容器(MLC)的重要候选材料。现代电子工业对电容量大、体积小、工作电压低的电容器的迅猛需求,是推动弛豫铁电陶瓷迅速发展的最主要原因。

最具代表性的弛豫铁电体是铅系复合钙钛矿结构的 $Pb(B'B'')O_3$ 系列材料。其中 B' 为较低价阳离子,如 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} 和 Sc^{3+} 等; B'' 为较高价阳离子,如 Nb^{5+} , Ta^{5+} 和 W^{6+} 等。典型的材料是 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 和 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (分别简称 PMN, PZN 和 PST) 等。此外钨青铜结构弛豫铁电陶瓷 $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (PBN), 由于其良好的热释电和电光特性也在研究开发之中。一些典型的铅系弛豫铁电体及其性能如表 1 所示^[5,6]。

表 1 一些典型弛豫铁电体及其性能

Table 1 Typical relaxor materials and their properties

材 料	简 称	居里温度 $T_c/^\circ C$	最大介电常数 ϵ_{max}	相
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PMN	- 10	18000	F
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PZN	140	22000	F
$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PNN	- 120	4000	F
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	PFN	90	12000	F
$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	PSN	90	38000	F
$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	PST	26	28000	F
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	PMgW	39	300	AF
$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	PCoW	32	240	AF
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	PFW	- 75	9000	F

作为实用化的材料组成,通常通过添加物(如 $PbTiO_3$)改性把居里温度调整至室温附近,以获得较高的常温介电常数和稳定的钙钛矿结构。值得注意的是 PZNT91/9 弛豫铁电单晶在 $\langle 001 \rangle$ 方向的机电耦合系数 k_{33} 高达 92%, d_{33} 为 1500pC/N,均为目前已知的最高值。

目前多层电容器已成为电容器的主要品种,100 层、额定电压为 25V 或 16V 的电容器已很普遍。表

2 列出的产值就反映出这种变化^[7]。

表 2 多层电容器(MLC)和其他电容器产值的比较

Table 2 Comparison of output value of multilayer capacitors and other capacitors / %

	多层电容器	瓷片电容	低介电容	钽电容	铝电容
1980 年	47	26	9	3	14
1993 年	84	5	2	7	1

发展多层电容器,不仅需要研究极化、相变、晶界、界面和薄膜物理等科学问题,而且解决细颗粒粉体制备、制膜以及兼顾高性能的低温烧结等技术也甚为重要。利用基料组成与添加物形成适量低共熔物,以过渡液相烧结为机制,是制备低烧高性能陶瓷材料的一条有效途径^[8]。我国近几年在低温烧结 MLC 的基础研究和开发应用方面,都取得了较大进展。

陶瓷微位移器、驱动器、电光器件以及智能材料和器件是铅系弛豫铁电陶瓷的另一个重要应用领域。弛豫铁电陶瓷制作的微位移器具有电致应变大、滞后小、响应快等特点,在自适应光学、精密机械加工、自动控制、机器人、半导体集成、生物医学工程以及显微分析技术等方面有广泛应用前景。压电/电致伸缩驱动器及微型马达的研制也非常活跃。PMN-PT 和 PLZT 等弛豫铁电陶瓷薄膜在电光特性、抗疲劳和老化等性能方面有其独特的优点^[9]。钨青铜型 PBN 弛豫铁电陶瓷在热释电和电光器件方面有潜在应用前景^[10]。

2 微波介质陶瓷

微波介质陶瓷(MWDC)是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料,近年来研究十分活跃。这一研究的推动力主要来自于商用无线通信高速发展的要求,如蜂窝式移动通信系统(0.4—1GHz)、电视接受系统(2—5GHz)、直接广播系统(11—13GHz)和卫星通信系统(20—30GHz)等。随着信息处理技术和电子信息数字化技术的发展,高清晰度电视、可视电话以及多种形式的私人通信正逐渐成为现实。为实现信息的全时空传递与交换,移动通信被推上了一个极其重要的发展地位。通信机的高度可移动性要求通信机向小型化和微型化方向发展,同时,为了扩大用户容量,就必须提高载波频率。这样,就将移动通信逐步推上了微波频段。为此需要开发一系列适合于微波范围内具有高性能和高可靠工作特性的介

质材料和元器件。

高性能微波介质陶瓷的基本要求是在所使用的微波波段内介电常数 ϵ 大、品质因素 Q 高和谐振频率的温度系数 τ_f 小等。此外,材料的可加工性、器件的成本与价格以及器件的一致性也是重要的考虑因素。80 年代以来,由于一系列高性能 MWDC 的出现,导致了小型化的微波介质谐振器(MWDF)、微波介质滤波器(MWDF)和微波介质振荡器(MWDO)等的开发,大大加速了移动通信机的高性能和小型化的进程。当前,正在开发的 MWDC 主要集中在以下三个系统,即:

(1) BaO - TiO₂ 系^[11]: 主要是以 BaTi₄O₉ 和 Ba₂Ti₉O₂₀ 等为基的材料。BaO - TiO₂ 系微波陶瓷经过一段时间的沉寂后,近来又重新受到重视。最近提出的新配方性能很好,工艺也比较简单。如在 4.5GHz 下, BaTi₄O₉ 的 $\epsilon = 38$, $Q > 13000$, $\tau_f = 14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; Ba₂Ti₉O₂₀ 的 $\epsilon = 39$, $Q > 12000$, $\tau_f = 4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。这些电学数据已经达到了 ZrTiO₄ 基陶瓷的最佳报道。BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ 化合物在 1GHz 时有 30k—35k 的高 Q 值和 4×10^{-6} — $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的 τ_f 值。添加 Mn, Zn, Nb 或 Ta 等氧化物,可不同程度改善材料性能。含 ZnO/Ta₂O₅ 的 BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ 化合物在 1GHz 时 Q 要高出 20%—25%, $\epsilon = 34$ —37, τ_f 在温区 -60—60℃ 内线性特性很好。摩尔分数为 62% BaTi₄O₉, 35% ZnO 和 3% Nb₂O₅ 的陶瓷,在 4.5GHz 时 $\epsilon = 36.4$, $Q = 10070$, $\tau_f = 0$ 。这类中等 ϵ 和 Q 值的 MWDC 主要用于微波军用雷达及微波通信系统中作为介质谐振器件。

(2) BaO - Ln₂O₃ - TiO₂ 系^[12]: 主要是以 BaO - Ln₂O₃ - TiO₂ (简称 BLT) 为基的材料,其中 Ln 为 Nd, Sm, La 等镧系稀土元素。BLT 系在目前微波陶瓷研究中最受重视,原因是容易获得 $\epsilon \geq 80$, 甚至可能达

到 90—100, 而且在适当的配方和工艺条件下,可同时获得较高的 Q 值和较低的 τ_f 值。BaO - Nd₂O₃ - TiO₂ 系材料有很好的温度稳定性, $\tau_f = 0$, 但 ϵ 和 Q 值较低。加入一定量的 PbO 可以大大提高 ϵ 和 Q 值,如添加摩尔分数为 7% PbO 的 BaO - Nd₂O₃ - TiO₂ 系材料在 3GHz 下,其 $\epsilon = 88$, $Q = 2000$, $\tau_f = 0$ 。尽管这种材料的 Q 值随微波频率的升高而迅速降低,但在频率小于 1GHz 的微波频段,其性能可靠, ϵ 和 Q 值已经能满足蜂窝移动通信系统器件的要求。BaO - Sm₂O₃ - TiO₂ 系材料的 ϵ 较小但 Q 值较高,温度系数小。掺入摩尔分数为 5% Sr 的该材料用于移动电话系统有极好的性能, $\epsilon = 80$, $Q = 3700$, $\tau_f \approx 0$ 。在 3GHz 频段也有实用价值。BaO - La₂O₃ - TiO₂ 系材料有较高的介电常数和很高的负温度系数。寻找适当的添加剂对 BaO - La₂O₃ - TiO₂ 进行温度补偿,同时保持高介电常数和低损耗性能,是目前 BaO - La₂O₃ - TiO₂ 系材料的研究热点。

(3) A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ 系^[13]: 主要是 BaO - MgO - Ta₂O₅, BaO - ZnO - Ta₂O₅ 或 BaO - MgO - Nb₂O₅, BaO - ZnO - Nb₂O₅ 系材料或它们之间的复合材料。这类具有钙钛矿结构的材料在很高的微波频率下有极低的介质损耗, B 位两种离子在晶体 $\langle 111 \rangle$ 方向上排列的有序化程度越高,材料的损耗越低。在 $f \geq 10\text{GHz}$ 下, $\epsilon = 25$ —30, $Q = 1 \times 10^4$ — 3×10^4 , $\tau_f \approx 0$ 。因此可用于厘米、毫米波段使用的卫星直播等通信系统。

此外,可作为微波介质材料的还有 (Zr, Sn)TiO₄ 和 Ta₂O₅ - ZrO₂ 等系列。一些重要的微波介质陶瓷及其性质列于表 3^[14]。

目前微波介质陶瓷主要还是采用传统的固相反应合成方法制备,近年来发展了溶胶 - 凝胶(sol - gel)法和化学共沉淀法等新工艺,这对降低烧结温度,改善烧结性能和介电性能有很好的效果。

表 3 目前最重要的一些微波介质陶瓷
Table 3 Today's most important groups of microwave ceramics

陶 瓷	介电常数	热膨胀系数	Q	
	ϵ_r	$\times 10^6/\text{K}^{-1}$	2GHz	20GHz
(Zr _x Ti _y Sn _z)O ₄ ($x + y + z = 1$)	35—40	-20—20	> 12000	3000
BaTi ₂ [(Ni _y Zn _{1-y}) _{1/3} Ta _{2/3}] _{1-x} O ₃	30	-3—3	> 25000	5000
Ba[(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	25	2	> 40000	15000
Nd ₂ O ₃ - BaO - TiO ₂ - Bi ₂ O ₃	90	0	3000	

表4 几种陶瓷基片材料的特性

Table 4 Properties of ceramic substrate materials

基片材料	主成份	热导率 $/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	热膨胀系数 $\times 10^6 / K^{-1}$	介电常数 (at 1MHz)	抗弯强度 $/MPa$
氧化铝	Al_2O_3 (92%—99.5%)	17—30	7.5—8.1	8.5—9.7	300—400
氧化铍	BeO	240	8.0	7.0	230
氮化铝	AlN	160	5.7	8.9	500
玻璃陶瓷	$MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	3	4.0	5.0	200

3 微组装用陶瓷材料

随着电子产品向薄、轻、小和数字化、高速化、多功能化、网络化发展,电子元器件的微型化、集成化、低噪声和多功能化的发展趋势进一步加速,导致许多新型封装技术相继问世。它们的主要特点是无引线(或短引线)、片式化、细节距和多引脚。新型封装技术与片式元件和表面组装技术(SMT)相结合,开创了新一代微组装技术。SMT、卷带自动键合(TAB)和混合集成电路(HIC)是其中3大支撑技术。预计2000年我国电子元件的总产量为800亿只,其中片式元件为200亿只,厚膜HIC为8—10亿只。因而微组装用材料具有十分广阔的应用前景,成为国内外研究开发的热点。

微组装材料包括基片材料、导体布线材料、层间介质材料和封装材料等。在实现电子产品从微型组件→厚膜电路→厚薄膜混合集成电路→表面组装技术→多层布线→陶瓷集成等组装结构革新中,功能陶瓷作出了重要贡献。这里着重介绍陶瓷基片材料。

随着电子设备小型化,半导体器件的高输出功率和信号处理高速化,以及组装技术的革新和高密度集成化装配技术的发展,对芯片封装的布线基片提出了更严格的综合性能要求。即热导率高、介电常数低、电气绝缘性能好、热膨胀系数低、热膨胀率与Si或GaAs匹配性好、化学稳定性佳、机械强度高、表面粗糙度小、对封装技术和金属电路制作技术适应性好、烧结温度尽可能低等。目前已用于实际生产和开发应用的陶瓷基片材料主要包括 Al_2O_3 、BeO、AlN和玻璃陶瓷等,它们的特性如表4所示^[15—17]。

BeO的热导率较高,是 Al_2O_3 的8倍多,但它的毒性大且成本高,限制了它在生产和应用中的推广。 Al_2O_3 有良好的绝缘性和化学稳定性,系目前应用最

成熟的陶瓷基片,但其热导率低且介电常数和热膨胀系数均大于单晶硅,因而不能很好地用于大规模特别是超大规模集成电路中。AlN具有很高的热导率(AlN晶体的理论值为 $319W/m \cdot K$,实际值可达 $280W/m \cdot K$ ^[18]),热膨胀系数与Si接近,适用于大功率半导体基片,如厚膜和薄膜电路基片、金属化基片、直接覆铜基片(DBC)和多层共烧基片。AlN同时还具有高机械强度、良好的绝缘性、低介电常数以及制作技术的可控性等综合性能,因而已成为目前最有希望的一种高热导陶瓷基片材料。产量年增长率比 Al_2O_3 高4—8倍,今后有可能取代BeO或部分取代 Al_2O_3 。当今世界上一些发达国家都在从事有关AlN陶瓷基片制备研究、开发和应用,其中日本开展最早,技术也最成熟,美国、英国、印度、德国和法国也在加紧研究,我国在这方面与国外差距较大。

低温烧结Mg—Al—Si玻璃陶瓷基片的研究和开发在日本很受重视。其优点是介电常数低,对高速传输的延迟信号影响小,有利高速计算机的发展;烧结温度低($< 900^\circ C$),热膨胀系数与芯片材料匹配,可采用低电阻材料(Ag, Ag—Pb)和贱金属(Cu)进行布线,有利于集成陶瓷电子电路的发展。总体设想是在三维立体多层陶瓷封装组件中的层间埋置电子元件进行低温共烧形成整体。近年来,将电容器、电阻器埋置在多层陶瓷布线中,共烧成整体已经实现,其他元件的埋置共烧正在研究之中。目前Mg—Al—Si玻璃陶瓷还有一些技术问题有待解决,主要有:(1)提高电绝缘性和降低介电常数;(2)玻璃相和晶相最佳结合设计;(3)如何控制在玻璃陶瓷中析出具有最佳电气、机械和导热性能的晶相;(4)控制相变;(5)散热设计等。

封装的目的是使管芯免受机械损伤和外界环境的影响。作为封装材料应具有优良的机械、电气和热特性,合适的固化温度,内应力低,无针孔缺陷和良好的加工性等。目前被广泛采用的封装材料有塑料、陶瓷和金属三大类,塑封材料占整个封装材料市

场的80%以上。陶瓷封装属气密性封装,主要材料有 Al_2O_3 , BeO , SiC 和 Si_3N_4 等,其优点是气密性好,耐湿、热性能好,适应于航空航天和军事工程等领域。

多芯片组件(MCM)是微组装技术的重要发展方向。多层基片是MCM的核心,叠层共烧基片是高密度封装中发展的重点,它将由单一的陶瓷基片向MCM复合陶瓷基片方向发展。MCM在计算机、通信、传感、雷达和汽车等领域具有广泛的应用前景。1998年预计MCM世界市场规模为16亿美元,到2000年用MCM制作的半导体销售额将占半导体总销售额的1/3。MCM的发展为基片材料和封装材料等提供了更广阔的需求市场。

4 铁电薄膜

铁电薄膜由于具有许多独特的性质,如介电、压电、铁电、热释电、电光、非线性光学和光折变等,又可以和Si或GaAs等半导体芯片集成,在制备工艺和加工技术上还可与半导体平面工艺兼容,因而铁电薄膜和集成铁电体在微电子技术、光电子技术和微机械系统中具有重要和潜在的应用。铁电存储器的研制成功并在计算技术中实用,被誉为是继高 T_c 超导材料之后,第二个对电子工业发展有重要贡献的钙钛矿结构陶瓷材料。80年代后期以来,铁电薄膜一直是国际先进材料领域的研究热点,并产生了一门铁电学和半导体学交叉的新兴学科——集成铁电学(integrated ferroelectrics)和新一代的集成铁电器件(integrated ferroelectric devices)。

目前研究和应用铁电薄膜的主要材料有PZT, PLZT, PT, SrTiO_3 , BaSrTiO_3 等。1994年美国Symetrix公司和日本松下公司公布了Y1配方,即含Bi层状化合物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$,若其中Ta部分为Nb取代,可以得到Y系列材料,Y2,Y3,……。这类材料因矫顽场强低、耐疲劳和无Pb公害备受重视。现已制成256Kbit的FRAM,工作电压3V,读写时间100ns,耐疲劳达 10^{12} 。此外还有利用离子交换技术制作的 $(\text{H}, \text{Li})\text{NbO}_3$, $(\text{H}, \text{Li})\text{TaO}_3$, $(\text{Zn}, \text{Li})\text{TaO}_3$ 集成铁电材料;Mg, Zn, In, Sc等掺杂的 LiNbO_3 材料等。

溅射(包括射频磁控溅射和离子束溅射)、激光闪蒸、Sol-Gel、MOD(金属有机化合物热分解)、MOCVD(金属有机化合物化学气相沉积)是主要的制备方法。激光闪蒸适用于实验室开展基础研究。Sol-Gel技术成本低,但要得到均匀、缺陷少的薄膜

仍有一定限制,特别是难与半导体工艺技术兼容。最近MOCVD技术的进展明显,其主要目的是制备大面积薄膜。现已有用MOCVD进行铁电薄膜工业型生产的报道,衬底由若干6—8吋直径的片子一次沉积。最近一种比Sol-Gel更好的液体源雾化化学沉积(LSMCD)技术^[19]引起了相当兴趣,采用Sol-Gel或MOD溶液作源,利用超声雾化技术,使源成为很细小的雾滴,然后用载气带入沉积室内,可以得到大面积、均匀、低缺陷、高密度薄膜,且台阶的覆盖性好。

铁电薄膜研究有重要而明确的目标产品,即:(1)利用薄膜铁电性质的非挥发性随机存取存储器(FRAM);(2)利用薄膜高介电常数的动态存取存储器(DRAM);(3)利用薄膜热释电性质的薄膜型红外热释电探测器和探测器阵列;(4)利用其它性质制作的薄膜型压电马达、压电驱动器、传感器和高频旁路电容器等。目前256kbit的FRAM和256kbit的DRAM等不少器件已经商品化。有人估计,近3年来,世界上仅FRAM的产值就高达10亿美元。Scott在1995年的第8届欧洲铁电学会议上归纳了铁电薄膜及器件应用的最新进展^[20](见表5)。

尽管铁电薄膜制备、应用和商品化产品已取得重要进展,但仍有许多基本问题有待进一步深入研究,包括电极材料和多层电极结构,异质结的制备以及异质结的界面、电畴与电畴运动、缺陷与成分偏析等,这些问题直接关系到铁电薄膜器件的疲劳特性和工艺兼容性;以及薄膜的相变性质、临界厚度、击穿电场、开关速度和大面积均匀薄膜的制备技术等。

5 智能材料

把功能陶瓷引入智能化阶段,是功能陶瓷发展中的前沿技术,是陶瓷叠层化技术、复合技术、集成化技术以及自动化技术和微电子技术发展的结果。智能材料因其诱人的应用前景成为今后新材料发展的热点之一。

智能化的材料不仅能够感知内部状态或外界环境所发生的变化,而且能通过材料本身或外部的某种反馈机制,作出有效的反应^[21,22]。现在有些功能陶瓷已具有智能化的某些属性,例如具有正温度系数的 BaTiO_3 掺杂半导体陶瓷(PTC)在铁电-顺电相变温度(120℃)时,其电阻突然增大6—7个数量级, $R-T$ 特性具有很显著的非线性特性,因而能候补保护元件,同时PTC材料还可用作自动加热元件。

ZnO 变阻器在受到高电压脉冲作用时,电阻急剧下降,使脉冲电流旁路,起到候补保护作用,变阻器的 $I-V$ 非线性特性表明它还具有自修复功能,使材料

能重复多次使用。但是材料确定的居里温度和电压临界值使材料仅具有单一性反应,因而是一种被动的智能性(passive smartness)。

表 5 铁电薄膜相关器件的近期进展和市场信息
Table 5 Recent progress and market of ferroelectric thin film devices

	铁电随机存储器(FRAM)	高介电动态随机存储器(DRAM)	高介电 GaAs 芯片旁路电容器	高介电 Si 微处理器旁路电容器	10—20GHz 电压调谐器件	室温热释电探测器和探测器阵列
选用材料	Y1 PZT	BST PZT	BST	BST	BST	PST PLT
投放市场时间	256kbit (1996 年)	256kbit (1997 年)	(1993 年)	(1993 年)	(1995 年)	128 元 (1996 年)
制造或赞助厂商	松下公司 Micron 公司 Symetrix 公司 Ramtron 公司 Seiko 公司	松下公司 Olympum 公司 NET 公司 Samsung 公司	松下公司	松下公司	Symetrix 公司	Seimens 公司 GEM 公司 Maconi 公司 松下公司
存在的主要问题	如何进一步高密度化	漏电电流过大	已真正实现商品化	已真正实现商品化	无	加工问题

目前集传感、执行、处理、传输和控制等功能于一体的智能材料尚未见报道。现在着手研究的是采用陶瓷复合和集成技术,将已具有某些智能化属性的功能材料、驱动器和反馈系统等结合起来组成的智能材料系统或结构(smart material systems/structures),在构筑智能材料系统中压电材料是最重要最有前途的材料之一。据统计,在《Smart Materials & Structures》中,涉及到压电材料方面的文章占 40% 以上。压电材料具有机、电、声、光、热、磁、弹等多种功能及其耦合效应,可用作压力、温度、光等多种传感器。压电驱动器具有位移控制精度高($0.01\mu\text{m}$)、响应快($10\mu\text{s}$)、推动力大(40MPa)、驱动功率低和工作频率宽(约为 kHz)等优点^[23]。而且压电陶瓷很容易嵌入到一些结构中去;压电聚合物/陶瓷可以制成薄膜或薄膜且与许多表面结合在一起。因此常用压电智能材料系统来实现结构减振、有源消声和结构破坏控制等^[24,25],在汽车、机械、建筑、航天和国防等领域都有广泛的应用前景。

一些实用化和正在研究的压电类智能材料系统包括:利用 BaTiO_3 陶瓷的压阻效应制成的智能雨刷可自动感觉雨量并自动调节挡风玻璃上的雨刷至最佳速度。利用多层 PZT 陶瓷的压电效应制成的震动吸收器,能探测到碰撞和倾斜的路面以及车辆突然前倾,迅速调节吸震器施加一个更软或更硬的冲力,

在保持车辆控制的同时减少不舒适感。它们已应用在丰田汽车公司的高级轿车中^[20,24]。利用多层不同阻抗的压电材料组成的复合换能器,可以消除或减少反射损耗,提高发射灵敏度和信噪比,已在水声、医疗检测和无损探伤等方面得到应用^[21]。应用在卫星和太空站上的智能构架能使无线感觉并消除破坏性振动。还有用压电双晶片制成的录像磁头自动定位器等^[22]。用于潜艇吸声的智能蒙皮、机器人智能皮肤等正在研究之中。

当前赋予材料智能化的研究才刚刚开始,主要工作还集中在提出具有明确应用目标的实验思想,进行理论分析和模拟计算以及完成原理试验和装置等比较基础的方面。要使智能材料和系统向实用化和更高阶段发展,在未来的研究与发展过程中,下面几个方面值得注意。

(1)多功能复合:材料的复合能充分发挥现有材料在某一方面的优越性能。通过加和效应和耦合乘积效应,使其综合性能远高于单一材料并开发出单一材料并不存在的新的性能和使用效能,因此采用复合的方法可增强智能材料和结构的灵敏性和选择性等功能。

(2)非线性效应:非线性材料比线性材料具有更宽的响应范围,它能连续地调节一个或几个性能参数来响应环境的变化,从而使材料的智能水平向更

高程度发展。相转变(如铁电材料发生铁电-反铁电相变时应变的非线性变化、形状记忆合金在马氏体-奥氏体相变时产生很大的形变等)、晶界效应(如p-n结、PTC陶瓷的 $R-V$ 特性和ZnO陶瓷的 $I-V$ 特性等等)是挖掘材料非线性的两个着眼点。

(3)仿生设计:许多生物的行为表现出了很高的智能水平,通过掌握生物具有的特异功能并设法把研究成果用于智能材料的设计,会有更大的成功机会。如日本东北大学金属材料研究所正在通过研究牙齿的绝妙结构,希望用来设计防止噪音的列车新干线等。

(4)集成和小型化:要使智能材料具有商业价值,必须尽可能把传感器、驱动器和反馈回路集成起来,如采用硅平面集成技术和微细加工技术等,做到小巧、轻便。微传感器和微控制回路一直是有关智能材料会议和项目招标书的重要内容之一。

(5)要材料直接具有传感、执行、信息处理和传输等功能,就要在原子或分子水平上创制智能材料。

参 考 文 献

- 1 Sugawara Y, Onitsuka K, Yoshikawa S., et al. Metal-ceramic composite actuators. *J Am Ceram Soc*, 1992; 75(4): 996
- 2 张 忱. 日本传感器及其器件应用发展现状. *材料导报*, 1995; 1: 9
- 3 李承恩, 薛军民等. 改性偏铌酸铅高温压电陶瓷材料的研究. *无机材料学报*, 1995; 10(4): 452
- 4 "工业新闻", 1996. 12. 5
- 5 Yamashita Y. Large electromechanical coupling factors in perovskite binary material system. *Jpn J Appl Phys*, 1994; 33: 5328
- 6 李龙士. 压电及铁电陶瓷应用研究的某些进展. *材料导报*, 1994; 2: 28
- 7 祝炳和, 赵梅瑜. 当前功能陶瓷发展动向. *物理*, 1996; 25(12): 718
- 8 Gui Z L, Li L T, Zhang X W. Study on dielectric properties of PMN-PZN-PT ferroelectric relaxor ceramics. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Vol 2, Tokyo: [s. n.], 1991: 816
- 9 Udayakumar K R, Chen J, Schuele P J, et al. Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin film. *Appl Phys Lett*, 1992; 60(10): 1187
- 10 Randall C A, Guo R, Bhalla A S, et al. Microstructure-properties relations in tungsten bronze lead barium niobate $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$. *J Mater Res*, 1991; 6(8): 1720

- 11 Negas T, Yeager G, Bell S, et al. $BaTiO_3/Ba_2TiO_{20}$ -based ceramics resurrected for modern microwave application. *Am Ceram Soc Bull*, 1993; 70: 80
- 12 Wakino K, Minaik K, Tamura H. Microwave characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ dielectric resonators. *J Am Ceram Soc*, 1984; 67: 278
- 13 张绪礼. 电介质物理与微波介质陶瓷. *压电与声光*, 1997; 19(5): 315
- 14 Wersing W. Ferroelectric devices. *Ferroelectric Ceramics*, 1993: 301
- 15 Spitz S L. Ceramics keep circuits cool. *Electronic Packaging & Production*, 1989; 29(7): 36
- 16 Miyashiro F, Iwase N, Tsuge A, et al. High thermal conductivity aluminum nitride ceramic substrates and packages. *IEEE Trans Compon Hybrids Manuf Technol*, 1990; 13(2): 313
- 17 蔡起善. 功能陶瓷在电子技术发展中的新趋势. *压电与声光*, 1993; (15(5)): 1
- 18 Huseby I C, Bobik C F, Hills B. High thermal conductivity aluminum nitride ceramic body. *United State Patent*, 4 533 645. 1985-8-6
- 19 Huffman M. Liquid source misted chemical deposition (LSMCO) a critical review. *Integrated Ferroelectrics*, 1995; 10(1): 39
- 20 肖定全. 当前铁电学和铁电材料研究的几个问题. *电压与声光*, 1996; 18(1): 45
- 21 Newnham R E, Xu Q C, Cross L E. Smart ceramics. *Ferroelectrics*, 1990; 102: 259
- 22 Newnham R E. Smart electroceramics. *J Am Ceram Soc*, 1991; 74(3): 463
- 23 Unhino K. Ceramic actuators: principles and applications. *MRS Bulletin*, 1993; 4: 42
- 24 Rogers C A. Intelligent material systems: the dawn of a new material age. *J Intell Mater Syst and Struct*, 1993; 4(1): 4
- 25 Stevens T. Structures get smart. *Materials Engineering*, 1991; 10: 18 & 11: 26
- 26 Trolier-McKinstry S, Newnham R E. Sensors, actuators, and smart materials. *MRS Bulletin*, 1993; 4: 27

PROGRESSES AND PROSPECTS OF FUNCTIONAL CERAMICS

Dong Xianlin Yin Qingrui

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT The present status and development prospects of functional ceramics, including high performance ceramics, ferroelectric relaxor ceramics, ceramic substrate materials, ferroelectric thin film and smart materials, are reviewed briefly.

KEY WORDS functional ceramics, progresses, prospects

陶瓷刀具材料的进展

齐龙浩 曾照强 胡晓清 马德金 苗赫濯

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与工艺国家重点实验室)

摘要 对三大类陶瓷刀具材料(氧化铝基、氮化硅基、金属陶瓷基)的材料性能、使用效果和发展进行了综述。对这三大类陶瓷刀具的最新研究成果和推广应用情况进行了报道。陶瓷刀具的推广应用给国家带来很大的增产节能效益。

关键词 陶瓷刀具, 氮化硅, 氧化铝, 金属陶瓷

在机械加工中, 切削加工是最基本而又可靠的精密加工手段。据统计, 切削加工的劳动量约占全部机械制造劳动量的 30%—40%, 约有 70% 的各种零部件需要进行切削加工。在决定切削加工效率的主要因素——机床、刀具、工件中, 刀具是最活跃的因素。从碳素工具钢刀具、高速钢刀具到硬质合金刀具, 刀具材料的每一次革新都给机械加工带来一次革命, 随着切削条件的变化, 特别是切削速度的提高和各种难加工材料的出现, 在即将进入 21 世纪的今天, 先进制造技术的发展对刀具材料提出了一系列更高的要求, 主要表现在:

(1) 要求刀具材料具有更高的硬度、耐磨性和加工能力。随着技术的发展, 被加工材料在强度、硬度等方面有很大的提高, 据文献估计, 目前难加工材料已占工件的 43%。

(2) 要求刀具材料具有更高的红硬性和抗热冲击能力。由于各种高速车床、铣床的出现, 促进了高速切削技术的快速发展。高速切削采用的切削速度比常规切削的高几倍甚至十几倍, 高切削速度会导致高的切削温度。

(3) 要求刀具材料具有更长的使用寿命、更大的适用切削范围以及更好的稳定性。自 70 年代以来, 迅速发展并进入实用化阶段的柔性制造系统(FMS)和集成制造系统(IMS)要求尽可能减少换刀次数和换刀时间, 以保证发挥这些无人自动化加工设备的潜力, 实现高效率、高精度和低成本的加工。

陶瓷刀具正是在这样一种社会生产的背景中发展起来, 与传统的高速钢和硬质合金刀具相比, 它具有更好的红硬性和耐磨性; 与超硬材料金刚石和

CBN 相比, 它具有更低的制造成本、更好的热稳定性和抗冲击能力。因而, 在先进制造技术的发展过程中起着如下方面十分重要的作用:

(1) 它可以加工传统刀具难以加工或根本不能加工的工件, 以车、铣代磨, 从而免除了退火软化加工所消耗的大量电力, 并可提高工件的硬度, 延长机器设备的使用寿命。

(2) 它可以保证在自动化加工中, 较长时间较稳定的工作, 保证工件的加工精度。

(3) 它可以进行高速切削, 加工效率可提高几倍甚至几十倍, 达到节约工时、能源和机床占用台数达 30%—70% 的效果。

近 20 多年来, 世界各发达国家都很重视陶瓷刀具的应用和发展。据报道, 美、日、德等国家陶瓷刀具的应用已占刀具构成比例的 5%—10%。为适应不同加工对象的要求, 陶瓷刀具已发展成三大类(氧化铝基、氮化硅基、金属陶瓷基)和上百个品种。

1 氧化铝基陶瓷刀具材料

Al_2O_3 陶瓷刀具是最早的一种陶瓷刀具, 始于 1907 年。由于 Al_2O_3 陶瓷脆性很大, 应用受到限制。1969 年发展了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ 复合陶瓷刀具以后, 才使它走出了缓慢发展的“低谷”。适量的 TiC 或者 Ti(C, N) 加入使 Al_2O_3 晶粒变细, 同时提高了硬度, 使得复合陶瓷有较高的强度和切削能力。图 1 为本文作者对 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti(C, N)}$ 系统陶瓷强度、断裂韧性和硬度的实验结果。

80 年代, 日本日立公司开发的 Al_2O_3 系陶瓷刀具亦有非常好的效果。 Al_2O_3 基陶瓷刀具在高速切削时的耐磨损性非常突出, 但抗热、抗冲击性能差, 多用于碳钢、合金钢或铸铁件的精加工和半精加工。

美国 Greenleaf 公司和瑞典 Sandvick 公司开发的 SiC 晶须增韧 Al_2O_3 陶瓷刀具大大改善了材料的抗

冲击韧性,使得 Al₂O₃ 基陶瓷刀具也能进行粗加工和断续切削。表 1 给出了目前国外部分 Al₂O₃ 基陶瓷刀具的牌号和性能。

表 1 国外部分 Al₂O₃ 基陶瓷刀具的牌号和性能

Table 1 Grades and properties of part Al₂O₃ based ceramic tools in foreign country

Country	Manufacturer	Grade	Composition	Hardness		Density /g·cm ⁻³	Size of crystal /μm	Bending strength /GPa
				H _{RA}	H _V			
U.S.A.	Ca-boloy	460	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	94		4.72	2—3	0.86
	Fansteel	VR ₁₀₀	Al ₂ O ₃ + TiC	94.5		4.25	—	0.90
		VR ₃₀₀	Al ₂ O ₃ + SiC	95.3		—	—	1.00
	Greenleaf	GEM1	Al ₂ O ₃		1990	3.99	About 5	0.62
		GEM2	Al ₂ O ₃ + TiC		2150	4.25	1—2	0.76
		WG-300	Al ₂ O ₃ + SiC _w		2100	3.74	—	0.69
Japan	Dijet	CA ₀₁₀	Al ₂ O ₃		1980	4.0	1—2	0.69
	Sumitomo	NB ₉₀ S	Al ₂ O ₃ + TiC		3000	4.33	1—1.5	0.95
Germany	Feldmuhle	SN ₈₀	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂		2000	4.12	—	0.6
Sweden	Mircona	CEW ₁₀₀	Al ₂ O ₃	93.5		3.96	3	0.84

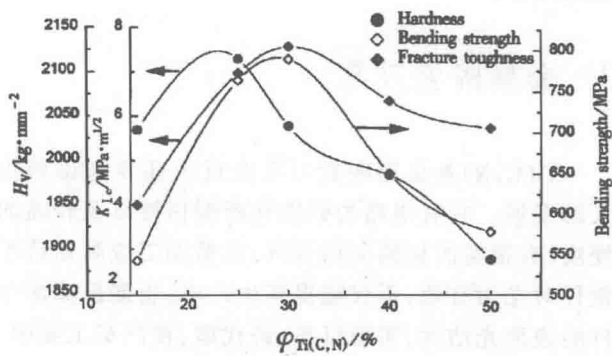


图 1 Ti(C,N) 的体积含量对 Al₂O₃ 陶瓷性能的影响
Fig.1 Influence of Ti(C,N) volume content on properties of Al₂O₃ ceramics

2 氮化硅基陶瓷刀具

70 年代中期,清华大学探索采用氮化硅陶瓷作为金属切削刀具取得了成功,在国际上最早实现了用热压氮化硅陶瓷刀具对多种难加工材料(淬硬钢、冷硬铸铁、纯钨、热介石墨、玻璃钢等)进行多种工艺(车、铣、螺纹丝杠挑扣)的加工和生产应用。经过几度改进,所研制的复合氮化硅(Si₃N₄ + TiC)陶瓷刀具具有优良的耐磨性、红硬性和抗冲击性。TiC 作为弥散相提高了刀具材料的硬度和耐磨性。与硬质合金刀具相比,它的切削耐用度可提高几十倍,切削速度可提高 3—10 倍,可对超硬材料进行铣削、刨削、

螺纹车削和毛坯拔荒粗车等冲击力很大的加工。图 2 是几种陶瓷刀具材料在加工冷硬铸铁(HS71—73)时的磨损曲线。

由于碳化钛和氮化硅的热膨胀系数相差较大,高速切削时因刀尖温度急剧升高,会产生较大的热应力,降低刀具的使用寿命。为此许多国家又研究开发了(α' + β') - sialon 复相陶瓷刀具。众所周知,氮化硅陶瓷有二种晶体结构——β - Si₃N₄ 和 α - Si₃N₄(低温型),70 年代在研究 Al₂O₃ 作为 Si₃N₄ 陶瓷烧结助剂时,发现了 β - Si₃N₄ 的固溶体 β' - sialon, 其通式表示为:Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}(0 < z < 4.2)。β' -

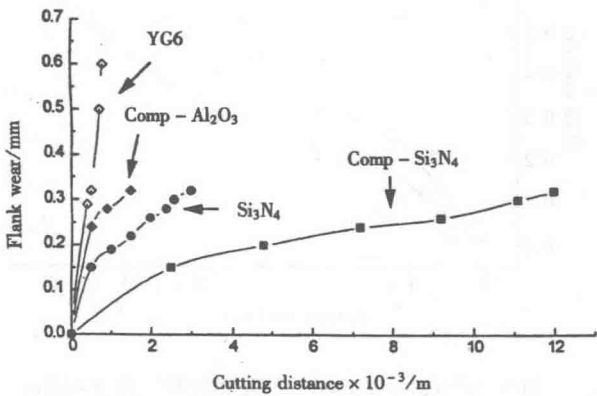


图 2 复合氮化硅陶瓷刀具切削性能
Fig.2 Cutting property of composite Si₃N₄ ceramic tools

sialon 仍保持着 β - Si_3N_4 的晶体结构,只不过有部分的 Si 和 N 分别被 Al 和 O 所置换,晶胞尺寸有所增大。随后又发现了 α - Si_3N_4 的固溶体 α' -sialon,它是由部分 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 并将大离子如 Li, Ca, Y 等引入其间隙位置而形成;其通式为: $\text{Me}_m\text{Si}_{12-(pm+n)}\text{Al}_{pm+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($0 < m \leq 2$), 其中 $m = px$, $x \leq 2$, p 为金属离子 Me^{p+} 的电价数。由于 β' -sialon 为长柱状晶粒,具有较高的强度和韧性;而 α' -sialon 为等轴状晶粒,具有较高的硬度,因此,通过相图研究可以获得等轴状 α' 晶粒和长柱状 β' 晶粒交织而成的 $(\alpha' + \beta')$ 复相陶瓷,具有良好的综合性能。改变 $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ 的比值,可以调整 α' / β' -sialon 复相陶瓷的性能,以适应不同的切削和应用条件。图3为不同 $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ 比值的刀具在切削

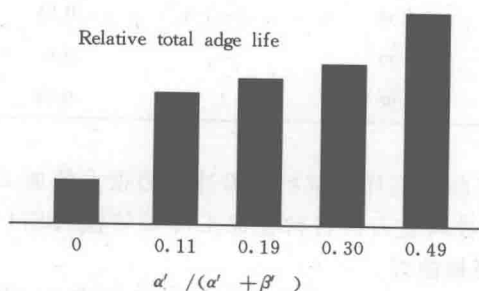


图3 切削航空合金材料的 $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ 比值与刀具寿命的关系

Fig.3 $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ value of materials as a function life of tools for cutting aeronautic alloy
Cutting conditions: $v = 150\text{--}310\text{m/min}$; $f = 0.14\text{--}0.15\text{mm/r}$; $a = 2\text{mm}$

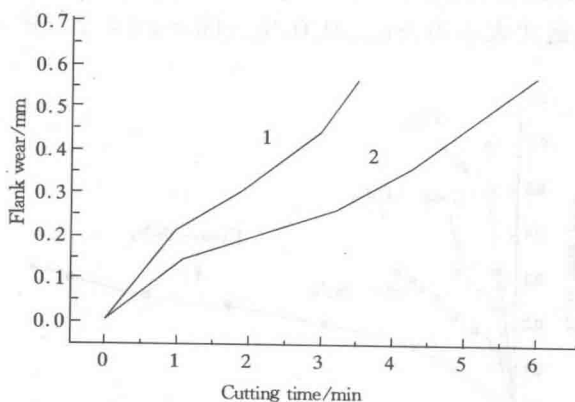


图4 $\alpha' / (\alpha' + \beta') = 0.5$ 的复相材料与纯 β' -sialon 材料的切削试验对比

Fig.4 Comparison of cutting for composites of $\alpha' / (\alpha' + \beta') = 0.5$ and pure β' -Sialon
1— β' -sialon; 2— α' / β' -sialon

Incoloy 901 时的相对刀具寿命;图4为 $\alpha' / (\alpha' + \beta') = 0.5$ 的复相材料与纯 β' -sialon 材料在切削 Incoloy 901 时的后刀面磨损曲线。此外,为了改善陶瓷刀具的硬度和导热性,清华大学还系统研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 或 $(\text{TiC} + \text{TiN})$ 陶瓷刀具,以及适当热处理条件对其性能的影响,获得了较好的切削加工性能。

总之,氮化硅基陶瓷刀具已在我国投入生产,并在 10 多个工业领域推广应用,给用户带来了节约工时、电力和机床占用台数达 50%—80% 的显著效果。例如用 Si_3N_4 陶瓷刀具直接加工硬度为 $H_{RC}64$ 的 Cr15Mo3 渣浆泵护套,免除了退火加工,节省了大量电力;对 HS90 的球墨冷硬铸铁轧辊进行半精车,效率提高了 4 倍;直接在淬硬至 $H_{RC}60\text{--}62$ 的钢件上车出滚珠丝杠槽来,比磨削提高效率 3—4 倍;对灰铸铁 ($H_B190\text{--}210$) 进行高速铣削,速度可达 1000 m/min,加工效率提高了 10 倍,耐用度比 Al_2O_3 刀具提高 5—6 倍。精镗轧辊套内孔,不仅比 M250 内圆磨床加工提高加工效率 2.5 倍,而且几何尺寸精度也提高了。

3 金属陶瓷刀具

$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基金属陶瓷刀具在近十几年来得到很大的发展。它有很高的强度和断裂韧性以及较高的硬度,有很宽的切削应用范围,在精加工或高速铣削钢件时尤为有效,不仅能提高生产率,也能提高加工件的表面光洁度,实现以车、铣代磨,在汽车工业中的应用较为广泛。表2列出了几种国外生产的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基金属陶瓷刀具的牌号、组成和性能。由于它需要较多的金属如 Mo, Ni 作为烧结助剂,所以它的硬度并不很理想。为了提高它的硬度和耐磨性,可加入 WC, TaC, VC, HfC, TiB_2 或 Al_2O_3 等添加剂。图5为本文作者研制的用 Al_2O_3 颗粒弥散在 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基体中所得到的强度、韧性和硬度的实验结果。可以看到,当 Al_2O_3 体积分数达到 35% 以上,材料就有很高的硬度。虽然 σ_f , K_{IC} 分别下降到 750MPa 和 $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,但对于作为刀具应用还是足够的。

$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 金属陶瓷中引入 Al_2O_3 颗粒还可以改善 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的高温力学性能,表3为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的高温力学性能。

清华大学使用添加 Al_2O_3 的金属陶瓷刀具加工炮弹钢、滚珠丝杠、淬硬钢模具、钢基轧辊等都取得非常好的效果。图6为 Al_2O_3 含量对 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基陶

瓷刀具后刀面磨损的影响。用 Si₃N₄ 弥散到 Ti(C,N)基体中亦取得了同样 的效果。Si₃N₄ 的加入使材料的硬度迅速提高,切削能力加强。

表 2 国外金属陶瓷的牌号、组成和性能
Table 2 Grades, Compositions and properties of cermets in foreign country

Country	Manufacturer	Grade	Composition	Hardness		Density /g·cm ⁻³	Size of crystal /μm	Bending strength /GPa
				H _{RA}	H _V			
Japan	Hitachi	CH ₄₀₀	Ti(C,N) + Ni + Mo	92		—	—	1.36
	Hippon Tungsten	DUX ₄₀	Ti(C,N) + Ni + Mo	91.5		6.6	0.8	1.77
	Toshiba Tungaloy	N ₃₀₂	Ti(C,N) + Ni + WC + Mo	93.5		6.4	—	1.4
		N ₃₀₆	Ti(C,N) + WC + Mo	92		7.0	—	1.7
		N ₃₅₀	Ti(C,N) + Ni + WC + Co	92		7.0	—	1.8
	Dijet Industrial	DX ₂₅	Ti(C,N) + Co	91		12.4	—	1.86
U.S.A	Admus	ADX ₃	Ti(C,N) + Ni + Mo ₂ C	93.7		5.6	Fine	1.25
	Famsteel	VR ₆₅	Ti(C,N) + Ni	92.8		6.15	—	1.55
Netherlands	Diracarb	DC ₆₃₀	Ti(C,N)	92		6.0	—	1.75
German	Hertel	HT ₁	Ti(C,N) + Ni + Co		1600	5.6	—	1.4
Israel	Iscur	ICS ₃₇	Ti(C,N) + 23% Ni		1400	6.1	2	2.1
Korea	Korea Tungsten	CT ₃₀	Ti(C,N) + Ni + Co	92.8		7.1	Fine	1.8

表 3 Ti(C,N) - Al₂O₃ 金属陶瓷高温抗弯强度
Table 3 High temperature bending strength of Ti(C,N) - Al₂O₃ cermets

Sample No.	φ Al ₂ O ₃ / %	φ Ti(C,N) / %	High temperature strength		Room temperature strength	(σ _h /σ _{RT})
			σ _h /MPa		σ _{RT} /MPa	/ %
TA1	85	15	534 ± 39		984 ± 58	54
TA2	75	25	535 ± 26		817 ± 44	65
TA3	65	35	511 ± 27		782 ± 38	65
TA4	55	45	514 ± 39		727 ± 47	71

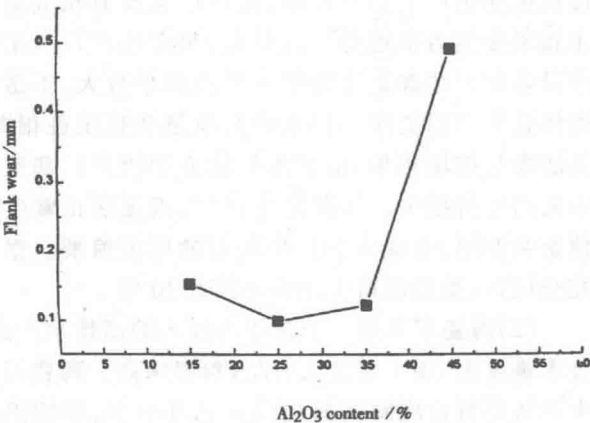
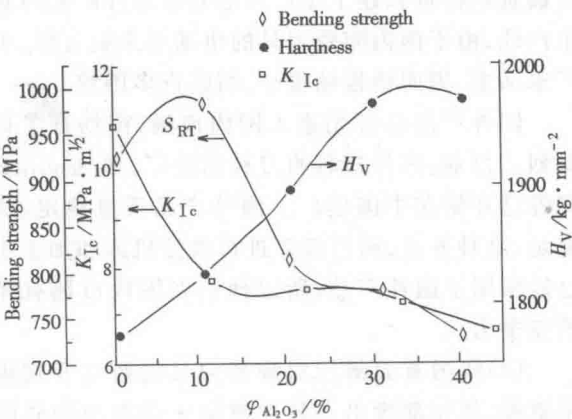


图 5 Al₂O₃ 的体积含量对 Ti(C,N)基金属陶瓷性能的影响
Fig.5 Influence of Al₂O₃ volume content on Ti(C,N) cermet properties

图 6 Al₂O₃ 的含量对 Ti(C,N)基刀具的后刀面磨损影响
Fig.6 Influence of Al₂O₃ content on flank wear of Ti(C,N) tools
Material of sample:CrWMn (steel 52—55);
Cutting conditions: a_p = 0.25mm; f = 0.1mm/r; v = 125m/min