

FEIYANGHUAWU TAOCI JIQI YINGYONG

非氧化物陶瓷 及其应用

刘 阳 曾令可 刘明泉 编著



化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

非氧化物陶瓷及其应用/刘阳, 曾令可, 刘明泉编著.

北京: 化学工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-122-09612-8

I. 非… II. ①刘…②曾…③刘… III. 陶瓷-产品

IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 192816 号

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 26 字数 537 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

非氧化物陶瓷材料近几十年取得了很大的发展，极大地推动了现代高新科技的进步，在人类社会进步的历程中有着巨大的促进作用，对经济和国防建设做出了不可磨灭的贡献。非氧化物陶瓷的化学组成不含氧，目前，非氧化物陶瓷主要包括碳化物陶瓷和氮化物陶瓷，其中碳化物陶瓷主要有碳化硅陶瓷、碳化钛陶瓷、碳化硼陶瓷、碳化钨陶瓷、碳化锆陶瓷、碳化钒陶瓷、碳化铬陶瓷等；氮化物陶瓷主要有氮化硼陶瓷、氮化铝陶瓷、氮化钛和氮化硅陶瓷等。非氧化物陶瓷原子间主要是以共价键结合在一起，因而赋予了其较高的硬度、模量、抗蠕变、抗氧化、耐腐蚀等基本性能，同时非氧化物陶瓷还有许多特殊电学、光学、生物化学性能，如导电性、导热性、铁电性、压电性等。正因如此，非氧化物陶瓷具有很多氧化物陶瓷所不具有的特殊性能，适用于各种特殊用途的功能、结构材料，使用量正日益增多，适用范围也在不断扩大。近二十年来，非氧化物陶瓷的发展异常迅速，目前已经渗透到各个尖端科技领域，并有不断扩大的趋势。例如，空间技术、航海开发、电子技术、国防科技、无损检测、广播电视等领域中正在不断涌现出性能优良的非氧化物陶瓷。

材料的组成、结构和性能之间是息息相关的，特定的性能是与特定的化学组成和制备工艺分不开的。本书是作者在完成省市科技攻关项目、国防科技预研项目及在长期教学与科研实践中，对非氧化物陶瓷材料知识的积累和综合。以非氧化物陶瓷材料为对象，从陶瓷结构基础出发，对原料、工艺、特性、应用作了全面阐述，尤其着重于非氧化物陶瓷的制备技术、烧结工艺、加工技术。此外本书还对非氧化物陶瓷的特殊性能及新应用做了详细论述，如力学、电学、光学、生物化学等，从而使广大读者对非氧化物陶瓷材料有系统而全新的认识。本书的出版有利于读者进行新材料的研制和进一步扩大对材料的应用。不但可以作为专业类研究生、本科生、专科生的教材，而且可以作为广大科研工作者和生产技术人员参考书。

为了使本书更系统、完整，并能在一定程度上反映出当前该领域的研究成果，书中还引用了国内外有关研究者的许多文献资料、实验数据及研究成果，特别是华南理工大学的胡晓力教授的博士论文，在此向所有被引用文献的作者和同行深表谢意。

随着现代科技的进步，陶瓷材料发展日新月异，特别是非氧化物陶瓷，其应用领域也越来越广，制备技术也在不断刷新，加之编者水平和时间有限，书中疏漏之处在所难免，殷切希望广大读者谅解并给予批评斧正。

编 者

目 录

绪论	1
1.1 概述	1
1.2 非氧化物的分类及特点	1
1.3 研究方向	2
参考文献	5

第 1 篇 碳化物陶瓷

第 1 章 碳化硅陶瓷	6
1.1 SiC 的晶体结构及性能	6
1.1.1 SiC 的晶体结构	6
1.1.2 SiC 的性能	8
1.2 SiC 粉体的制备	9
1.3 SiC 晶须的制备	13
1.3.1 晶须的功能	14
1.3.2 SiC 晶须生长机理	15
1.3.3 SiC 晶须的制备方法	16
1.3.3.1 固相法	16
1.3.3.2 气相法	18
1.3.3.3 研究现状	19
1.3.4 哑铃形碳化硅晶须的制备	19
1.3.4.1 实验方法	19
1.3.4.2 仿生碳化硅晶须的 形貌	20
1.3.4.3 仿生哑铃形碳化硅 晶须的生长机理	20
1.4 SiC 纳米粉体及 SiC 晶须的微波 合成	21
1.4.1 实验原料	21
1.4.2 实验过程	22
1.4.3 实验结果	24
1.5 SiC 陶瓷的烧结	29
1.5.1 烧结工艺	29
1.5.2 SiC 陶瓷的烧结	30
1.6 SiC 的应用	32
1.6.1 SiC 用途	32
1.6.2 SiC 晶须的应用	32
参考文献	34

第 2 章 碳化钛陶瓷	36
2.1 碳化钛的性能	36
2.1.1 绪论	36
2.1.2 碳化钛的基本特性	36
2.1.3 碳化钛的结构、物理及热 力学性质	38
2.1.4 碳化钛结构、性能与化 学键	39
2.2 碳化钛粉体的制备	41
2.3 微波合成纳米碳化钛粉体	52
2.3.1 实验过程与方法	52
2.3.1.1 原料与配方	52
2.3.1.2 制备工艺	53
2.3.1.3 试样的测试与表征	54
2.3.2 制备工艺对微波合成纳米 碳化钛的影响	58
2.3.2.1 合成温度及保温时间的 影响	58
2.3.2.2 原料的影响	60
2.3.2.3 微波合成碳化钛的纯度 分析	70
2.3.2.4 微波合成的均匀性 分析	70

2.3.2.5 气氛对微波合成的影响	71	2.3.6.3 小结	103
2.3.2.6 常规合成碳化钛	72	2.4 碳化钛陶瓷的烧结	103
2.3.2.7 小结	73	2.4.1 热压烧结	104
2.3.3 微波合成纳米碳化钛的热力学研究	74	2.4.1.1 热压烧结的优点	104
2.3.3.1 热力学基本原理	74	2.4.1.2 热压烧结参数的选择	104
2.3.3.2 热力学研究	79	2.4.1.3 热压烧结的发展	105
2.3.3.3 小结	84	2.4.2 真空烧结	106
2.3.4 微波合成纳米碳化钛的动力学研究	85	2.4.3 热等静压烧结	106
2.3.4.1 基本原理	86	2.4.4 自蔓延高温烧结	108
2.3.4.2 实验方法	88	2.4.5 微波烧结	108
2.3.4.3 结果分析	88	2.4.6 放电等离子烧结	110
2.3.4.4 小结	96	2.4.7 等离子体烧结	111
2.3.5 微波合成纳米碳化钛反应机理分析	96	2.5 碳化钛陶瓷的应用	112
2.3.5.1 机理分析	96	2.5.1 碳化钛刀具材料	112
2.3.5.2 小结	100	2.5.2 碳化钛宇航材料	112
2.3.6 碳化钛粉体的热分析	100	2.5.3 碳化钛用于堆焊焊条	113
2.3.6.1 试样准备	100	2.5.4 碳化钛用于涂层材料	113
2.3.6.2 结果分析	100	2.5.5 碳化钛用于制备泡沫陶瓷	114
		2.5.6 在红外辐射陶瓷材料方面的应用	114
		2.5.7 碳化钛基金属陶瓷	115
		参考文献	119

第3章 碳化硼陶瓷

3.1 碳化硼的晶体结构	126	密化	136
3.2 碳化硼粉末的制备	127	3.3.6.2 含有添加剂的碳化硼陶瓷的致密化	137
3.3 碳化硼的烧结	129	3.3.6.3 粉末特性对材料致密化的影响	138
3.3.1 常压烧结	130	3.3.6.4 热处理可提高陶瓷材料的致密度	139
3.3.2 热压烧结	130	3.3.6.5 制备工艺对碳化硼陶瓷性能的影响	139
3.3.3 热等静压烧结	130	3.4 碳化硼的应用	139
3.3.4 活化烧结	130	参考文献	142
3.3.4.1 细化粉末颗粒	131		
3.3.4.2 添加烧结助剂	131		
3.3.5 放电等离子烧结	135		
3.3.6 碳化硼陶瓷致密化	136		
3.3.6.1 纯碳化硼的烧结致			

第4章 碳化钨陶瓷

4.1 WC的相图	143	4.2.3 液相法	148
4.2 WC粉末的制备技术	143	4.2.4 高频等离子体化学气相沉积法(RF-PCVD)	149
4.2.1 化学法	144	4.2.5 超临界 CO ₂ 热处理法	150
4.2.2 气相合成法	145		

4.2.6 燃烧法	151	制备	154
4.2.7 喷雾热转化法	151	4.4 WC 陶瓷及其复合材料的制备	
4.2.8 催化法	151	技术	156
4.2.9 微波合成法	152	4.4.1 WC 陶瓷的制备技术	156
4.2.10 低温碳化法	152	4.4.2 WC 增强的复合材料的制备	
4.3 一维纳米碳化钨的制备	153	技术	157
4.3.1 一维纳米结构碳化钨的生长		4.4.3 碳化钨复合涂层制备技术	157
机理	153	4.5 WC 及其复合材料的应用	159
4.3.2 一维纳米结构碳化钨的		参考文献	161
第 5 章 碳化锆陶瓷	163		
5.1 碳化锆的结构和性能	163	5.3.2 ZrC 陶瓷涂层的制备	167
5.2 碳化锆粉体的制备	164	5.3.3 ZrC 增强复合材料的制备	169
5.3 ZrC 陶瓷的制备	167	5.4 ZrC 陶瓷的应用	170
5.3.1 ZrC 陶瓷的制备	167	参考文献	171
第 6 章 碳化钒陶瓷	173		
6.1 碳化钒的物理特性	173	6.2.3.2 工艺过程	186
6.1.1 非化学计量化合物与晶体		6.2.3.3 试验结果与分析	186
缺陷	173	6.3 碳化钒的应用	196
6.1.2 碳化钒的晶体结构	176	6.3.1 钢铁添加剂	196
6.1.3 一级和二级相变	177	6.3.2 硬质合金的晶粒长大抑	
6.1.4 碳化钒有序-无序相转变	177	制剂	196
6.1.5 有序-无序碳化钒性质的		6.3.2.1 超细硬质合金	196
比较	177	6.3.2.2 硬质合金的晶粒长大抑	
6.2 碳化钒粉体的制备方法	178	制剂	198
6.2.1 超细碳化钒粉末的制备		6.3.3 在电子领域中的应用	199
方法	178	6.3.4 热喷涂材料	199
6.2.2 纳米级碳化钒粉末的制备		6.3.5 合成金刚石	200
方法	183	6.3.6 催化材料	201
6.2.3 纳米 V_8C_7 粉末的制备	186	6.3.7 制备无磁硬质合金	202
6.2.3.1 原料	186	参考文献	202
第 7 章 碳化铬陶瓷	204		
7.1 碳化铬的性能	204	7.3.2 爆炸喷涂	208
7.2 碳化铬粉体的制备	205	7.3.3 SHS 熔覆涂层	209
7.2.1 喷雾干燥-还原分解-气相		7.3.4 真空熔烧法	210
碳化法	205	7.4 碳化铬复合材料	211
7.2.2 CH_4-H_2 气相还原/碳化亚稳		7.4.1 Al_2O_3/Cr_3C_2 复合材料	211
态铬氧化物法	205	7.4.2 Cr_3C_2/Ni_3Al 复合材料	212
7.2.3 固相法	206	7.4.3 Cr_3C_2 基金属陶瓷	214
7.3 碳化铬涂层的制备	207	7.5 碳化铬陶瓷的应用	215
7.3.1 等离子喷涂	207	7.5.1 润滑材料	215

7.5.2 复合材料	218	7.5.4 梯度材料	219
7.5.3 耐磨涂层	218	参考文献	219
第8章 其他碳化物陶瓷	221		
8.1 碳化钎陶瓷	221	8.3.1 碳化钎的性能	232
8.1.1 碳化钎的性能	221	8.3.2 碳化钎粉体的制备	233
8.1.2 碳化钎粉体的制备	221	8.3.3 碳化钎涂层的制备	236
8.1.3 碳化钎的应用	224	8.3.4 碳化钎的应用	237
8.2 碳化钽、碳化铌陶瓷	226	8.3.4.1 材料改性	237
8.2.1 碳化钽、碳化铌的性能	226	8.3.4.2 催化材料	237
8.2.2 碳化钽、碳化铌粉体的 制备	226	8.3.4.3 电化学容器	242
8.2.2.1 钽、铌碳化物的基本 生产方法	226	8.4 碳化铀	242
8.2.2.2 超细钽、铌碳化物的 制备技术	227	8.4.1 碳化铀的性能	242
8.2.3 碳化钽、碳化铌的应用	229	8.4.2 碳化铀粉体的制备	243
8.3 碳化钼	232	8.4.3 碳化铀的烧结	243
		8.4.4 碳化铀的应用	245
		参考文献	245

第2篇 氮化物陶瓷

第9章 氮化硼陶瓷	247		
9.1 氮化硼的晶体结构	247	9.8.2 PCBN 的制备	265
9.2 六方 BN 粉体的制备	248	9.9 BN 陶瓷的烧结	269
9.3 HBN 纤维制备方法	251	9.10 BN 陶瓷的应用	271
9.4 HBN 薄膜制备方法	252	9.10.1 六方 BN 的应用	271
9.5 立方氮化硼的合成	253	9.10.2 立方 BN 的应用	272
9.6 立方氮化硼薄膜的制备	256	9.10.3 BN 纳米管 (BN-NTs) 的 应用	273
9.7 BN 纳米管的制备	259	9.10.4 聚晶立方氮化硼 (PCBN) 工具材料的应用	274
9.7.1 BN-NTs 的结构	260	参考文献	276
9.7.2 BN-NTs 的制备	260		
9.8 聚晶立方氮化硼的制备	263		
9.8.1 PCBN 的性能特点	264		
第10章 氮化铝陶瓷	277		
10.1 氮化铝的结构与特性	277	10.5 一堆纳米结构氮化铝的物理 性能	292
10.2 AlN 粉末的制备	278	10.6 氮化铝薄膜的制备	293
10.3 纳米氮化铝粉体的制备	281	10.6.1 薄膜发光原理	294
10.3.1 气相合成法	281	10.6.1.1 器件结构	294
10.3.2 液相合成法	283	10.6.1.2 发光层	294
10.3.3 固相合成法	283	10.6.2 AlN 薄膜发光性能	296
10.4 一维纳米结构氮化铝的制备	284		

10.6.3 AlN 发光薄膜发展趋势	299	10.8.2 半透明 AlN 陶瓷的制备	302
10.7 AlN 薄膜的制备方法	299	10.8.3 AlN 陶瓷的性能改进	305
10.8 氮化铝陶瓷的烧结	300	10.9 氮化铝陶瓷的应用	306
10.8.1 AlN 陶瓷的烧结	302	参考文献	307
第 11 章 氮化硅陶瓷	309		
11.1 晶体结构	309	11.4.1 氮化硅薄膜特性及生长机理	323
11.2 Si_3N_4 陶瓷的性能	310	11.4.2 氮化硅薄膜的制备方法	324
11.3 Si_3N_4 粉末的制备	311	11.4.2.1 化学气相沉积 (CVD) 法	324
11.3.1 直接氮化法	312	11.4.2.2 物理气相沉积 (PVD) 法	327
11.3.2 气相合成法	313	11.5 氮化硅陶瓷的制备	328
11.3.3 自蔓延法	315	11.6 氮化硅的应用	332
11.3.4 立方氮化硅的制备	316	参考文献	338
11.3.5 纳米氮化硅粉体的改性	318		
11.3.6 氮化硅晶须的制备	321		
11.4 氮化硅薄膜的制备	322		
第 12 章 氮化钛陶瓷	339		
12.1 TiN 的结构与性质	339	12.3.6.1 合成反应的热力学分析及机理	370
12.1.1 Ti-N 二元系相图	339	12.3.6.2 合成 TiN 的颗粒大小	376
12.1.2 TiN 的晶体结构	339	12.3.6.3 微波合成反应机理	377
12.1.3 TiN 的物理性质	340	12.3.6.4 微波合成 TiN 的元素分析	380
12.1.4 TiN 的化学性质	340	12.3.6.5 微波合成 TiN 的氧化分析	380
12.2 氮化钛粉末的制备	340	12.4 碳氮化钛的微波合成	383
12.2.1 以金属 Ti 粉或 TiH_2 粉为原料制备氮化钛粉末	340	12.4.1 制备方法	383
12.2.2 以 Ti 的氧化物为原料制备氮化钛粉末	341	12.4.2 实验过程	384
12.2.3 化学气相沉积法 (CVD)	353	12.4.3 实验结果	386
12.2.3.1 传统条件下 TiN 的 CVD 制备	353	12.4.4 结果分析	386
12.2.3.2 在不同源物质下 TiN 的 CVD 制备	354	12.4.5 结论	389
12.2.4 熔盐法制备氮化钛粉末	357	12.5 晶须的制备	390
12.2.5 溶剂热合成法	359	12.6 超硬 TiN 薄膜的制备	394
12.3 纳米氮化钛粉末的微波合成	361	12.6.1 超硬 TiN 薄膜存在的问题	396
12.3.1 实验原料	363	12.6.2 Ti-Si-N 纳米薄膜的制备	396
12.3.2 实验方法	364	12.6.3 Ti-Si-N 纳米薄膜的性能分析	397
12.3.3 TiN 生成率的计算	364	12.7 氮化钛陶瓷的应用	399
12.3.4 配方设计	364	12.7.1 Ti(C,N) 基金属陶瓷	399
12.3.5 实验结果	364		
12.3.6 结果分析	370		

12.7.2	复相陶瓷材料	400
12.7.3	耐火材料	400
12.7.4	生物材料	400
12.7.5	节能涂层材料	401

12.7.6	生物形态多孔陶瓷	401
12.7.7	透明陶瓷保护膜	402
参考文献		402

绪 论

1.1 概述

非氧化物陶瓷材料系由在门捷列夫元素周期表中Ⅲ~Ⅴ族轻量元素(B, C, N, Al, Si)构成的难熔化合物的基础之上形成的。这些化合物具有主要为共价型化学键,这就决定了该材料具有非金属性特性,并且在较高的温度范围内及受外部影响时具有较高的稳定性。

近年来广泛承认非氧化物陶瓷材料是先进陶瓷材料,它具有较高的物理性能及操作性能,且二者配合默契。应当指出,在此类最有发展前途的无机材料的基础研究和工艺开发方面,俄罗斯与乌克兰、德国、日本、英国和美国均同样地处于领先地位。

1.2 非氧化物的分类及特点

非氧化物陶瓷主要包括碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、硅化物陶瓷和硼化物陶瓷等。非氧化物陶瓷在以下三个方面不同于氧化物陶瓷:非氧化物陶瓷自然界很少存在,需要人工合成原料,然后再按照陶瓷工艺做成陶瓷制品;非氧化物标准生成的自由焓一般都大于相应氧化物标准生成的自由焓。所以,在原料的合成和陶瓷烧结时,易生成氧化物。氧化物原子间的化学键主要是离子键,而非氧化物一般是键性很强的共价键,因此,非氧化物陶瓷一般比氧化物陶瓷难熔和难烧结。

碳化物陶瓷的共同特点是熔点高,是一种最耐高温的材料,许多碳化物的软化点多在3000℃以上。碳化物在非常高的温度下均会发生氧化,但许多碳化物的抗氧化能力都比石墨以及W、Mo等高熔点金属好,这是因为在许多情况下碳化物氧化后所形成的氧化膜具有提高抗氧化性能的作用。表1为几种常见碳化物的主要性能。从表中可以看出,大多数碳化物都具有良好的电导率和热导率,许多碳化物都具有非常高的硬度,特别是 B_4C 的硬度仅次于金刚石和立方氮化硼,但碳化物的脆性一般较大。

氮化物陶瓷主要有 Si_3N_4 、AlN、BN、TiN和塞隆陶瓷等。多数氮化物陶瓷的熔点都比较高,特别是元素周期表中ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB过渡元素都能形成高熔点氮化物。氮化物的生成热比碳化物高得多, Si_3N_4 、AlN、BN等在高温下不出现熔融状态,而是直接升华分解。多数氮化物在蒸气压达到 10^{-6} Pa时对应的温度都

表 1 几种常见碳化物的主要性能

碳化物	晶系	熔点/℃	密度/(g/cm ³)	电阻率/ Ω·cm	热导率 /[W/(m·K)]	显微硬度 /GPa
α-SiC	六方	2100(相变)	3.2	$10^{-5} \sim 10^{13}$	33.4	33.4
β-SiC	立方		3.21	107~200		
B ₄ C	六方	2450	2.51	0.3~0.8	28.8	49.5
TiC	立方	3160	4.94	$(1.8 \sim 2.5) \times 10^{-4}$	17.1	30
HfC	立方	3887	12.2	1.95×10^{-4}	22.2	29.1
ZrC	立方	3570	6.44	7×10^{-4}	20.5	29.3
WC	立方	2865	15.50	1.2×10^{-4}		24.5

不到 2000℃，表明氮化物易蒸发，从而限制了其在真空条件下的使用。氮化物陶瓷一般都有非常高的硬度，即使对于硬度很低的六方 BN，当其晶体结构转变为立方结构后则具有仅次于金刚石的硬度。和氧化物相比，氮化物抗氧化能力较差，从而限制了其在空气中的使用。氮化物的导电性能变化很大，一部分过渡金属氮化物属于间隙相，其晶体结构与原来金属元素的结构是相同的，氮则填隙于金属原子间隙之中，它们都具有金属的导电特性，B、Si、Al 元素的氮化物则由于生成共价键晶体结构而成为绝缘体。一般来说，氮化物陶瓷原料和制品的制造成本都比氧化物陶瓷高。同时，一些共价键强的氮化物难以烧结，往往需要加入烧结助剂，甚至需要采用热压工艺。此外，氮化物陶瓷的后加工也是非常困难的。氮化物通常密度小，热膨胀系数小，组成可在一定范围内变化，可作为高级耐火材料，坩埚、机械工程部件的原料。

在 B-C-N-Al-Si 系统中，形成一系列二元化合物，从性能和实际价值角度来讲，其中最有意义的是碳化硅和碳化硼、氮化铝和氮化硅。这些化合物的特点是：硬度和弹性模数高，线膨胀温度系数低。此外，碳化硅还是一种宽带半导体，氮化铝和氮化硅则是在较宽温度和电磁场频率范围稳定的优质电介质。

决定非氧化物陶瓷结构特点和性能的最重要因素之一是难熔化合物粉体的性能，如相组成、粒子的细度和形态、晶格的缺陷类型和浓度、有无添加剂和杂质等。所有这些因素都取决于初始原料的纯度、合成方法和条件。当使用同种组成而细度、缺陷率和形态不同的粉体作半成品时，可以根本改变和调整陶瓷的结构和性能。依靠形成液相或二次化学反应物而强化结构形成和烧结过程的各种添加剂也起着重要作用。

1.3 研究方向

陶瓷材料具有好的耐热性能、高的硬度、优异的耐化学侵蚀能力以及各种有关的物理性能，但它致命弱点就是脆性。它不像金属那样具有塑性变形的能力，具有可滑移的位错系统，不具有抵御外界能量的能力。当外加能量超过一定的限度时，

它只有以形成新的表面能来消耗外加能量，即在陶瓷体内形成新的裂纹表面导致灾难性的破坏。因此，改善陶瓷材料脆性成为研究者关注的命题，陶瓷材料的强化与增韧是中国先进结构陶瓷近二十年来研究的着眼点。从纤维（或晶须）补强的陶瓷基复合材料到两相颗粒弥散多相复合陶瓷自补强多相复合陶瓷以及表面梯度多相复合陶瓷形成了完整系列的多相复合陶瓷。再结合引入氧化锆相变增韧机制，多种强化与增韧机理协同效应，使陶瓷的强化与增韧效果显著。氮化硅基复相陶瓷的强度可以达到 1GPa 以上，断裂韧性接近 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，而且能维持到 1400°C ；碳化硅表面梯度复相陶瓷的强度亦可达到约 1GPa。断裂韧性 $9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上，同样可以维持到 1400°C 而性能下降不多。这是目前在空气中使用的最好的二种高温结构材料，是陶瓷发动机用的最佳的优选材料。

但是要从根本上解决陶瓷材料的脆性等问题，仍需继续研究，先进陶瓷的发展趋势有以下三个方面。

（1）纳米陶瓷

为了使高性能的先进陶瓷向更高层次发展，我国在 20 世纪 90 年代初期即着手研究纳米陶瓷。目前的先进陶瓷无论是选用的原料以及成材后的晶粒尺寸均处于微米尺度，因此也称为微米陶瓷。当所选用的原料和制成的陶瓷的晶粒达到纳米尺度时，将为陶瓷材料的制备科学、陶瓷学、陶瓷工艺以及最终的材料性能带来突变，从而开拓陶瓷材料的更广泛的用途。

要研究纳米陶瓷，得先从它的原材料即纳米尺度的陶瓷粉体着手。用机械的方法很难得到高纯度的、球状的粉体，只能用化学的或物理的方法合成。通过合成可得到大多数纳米级的陶瓷粉体。问题是纳米粉体的团聚给陶瓷烧成带来麻烦。因为团聚的粉体在烧结后将引入大量的缺陷和气孔，严重影响烧结体的致密度和它的性能。再者，团聚体亦将加速粉体在烧成过程中的二次重结晶，形成大晶粒，达不到纳米尺寸的要求。因此，防止和消除粉体团聚是人们充分注意的问题。其次是纳米粉体如何表征，如何确认它是高纯的、符合化学式的、球状和无团聚的纳米粉体。因为常规的表征微米粉体的手段和方法往往无能为力或误导，必须探求新测试方法或几种方法对照分析才能得到所需的表征结果。因此，纳米陶瓷研究又为粉体学的研究增加了新的内涵，也许会形成一个新的学科分支——纳米粉体学。有了合格的纳米粉体，接下来就是纳米陶瓷体的制作。在成型工艺中，由于纳米粉体的比表面大，常规的陶瓷成型方法应用于纳米粉料会出现很多问题，诸如需要过多的黏结剂、压块分层和回弹，湿法成型中所需介质过多、双电层状态改变、流变状态变化、素坯密度降低等。因此，纳米陶瓷的新成型方法有待研究。在烧成时，由于纳米粉体的巨大的比表面，较大的表面活性，为陶瓷烧结的驱动力表面能提供了足够大的量级。因此能加速纳米陶瓷的烧结速率、降低烧结温度、缩短烧结时间，也就是说将大大改变陶瓷烧结动力学过程。我国已经制备出尺寸较大的，可供检测试验的纳米氧化锆和纳米氮化硅陶瓷试样。发现用只有十几纳米的氧化锆粉体，可以在 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结得到理论密度 98% 以上的陶瓷体，这意味着烧结温度较为微米

粉体要低 400°C 左右。但遗憾的是尽管烧结温度如此低（烧结时间也可以很短），还是使粉体晶粒的两次重结晶加速，晶粒长大近一个量级，以致最终得到的陶瓷的晶粒尺寸约为 100nm 。纳米陶瓷的烧结行为为陶瓷烧结动力学带来了新的研究内涵。研究表明：纳米级氧化锆陶瓷在不太高的温度（ $0.47T_m$ ， T_m 为熔点）即 1250°C 下，施以不太大的力就使之有约 400% 的形变。陶瓷的这种类似于金属的超塑性变形能力是令人振奋的。最近又发现：纳米级氧化锆陶瓷在室温下进行拉伸疲劳试验，断裂后表层晶粒同样表现塑性变形，这种微区超塑性行为尚未见报道。不仅离子化合物的氧化锆陶瓷，具有共价键性的氮化硅陶瓷也有微小的超塑性行为。假如纳米陶瓷的超塑性行为普遍存在，那么陶瓷的脆性问题有可能借助于纳米的途径解决，这是值得深入研究的。

（2）复合材料

中国自古以来就制作和应用复合材料，20 世纪中叶出现的以玻璃纤维为增强剂的、以聚合为基体的复合材料，中国人称之为“玻璃钢”。它以质轻、强度高、加工方便以及性能的可设计性而广为人们所欢迎。晶须出现后，又形成了以晶须为增强剂的复合材料。于是，人们习惯地把用纤维或晶须作为增强剂的材料称之为复合材料。对于陶瓷基复合材料，纤维或晶须的引入，不仅着眼于对材料强度的提高，更重要的是期望能弥补陶瓷材料的固有缺点——脆性对材料使用的局限。为此，从中国的丰富词汇中选取了“补强”两字，即成为纤维（或晶须）补强陶瓷基复合材料，它不仅表现出在材料的强度上有极大的增强效果，更令人兴奋的是它可以成数量级地提高材料的断裂功。这就意味着这种材料已经不是原来那么脆了。因此，它可以承受极大的热冲击和机械冲击。再加上无机材料具有极好的耐烧蚀行为，纤维补强陶瓷基复合材料最先被应用在空间技术中作为烧蚀型隔热材料。纤维或晶须作为第二相加入陶瓷材料中，由于彼此形态上的差异，要达到均匀的分布是困难的。因此，提出“原位生长”具有一定长径比的第二相物质而形成补强剂，构成原位自补强的多相复合陶瓷材料。沿用第二相颗粒弥散所组成的多相复合陶瓷材料也就应运而生。这不仅使陶瓷材料的强度得到大幅度提高，也使陶瓷材料的脆性的改善达到了极佳的效果。因此，多相复合陶瓷材料获得了更为广泛的应用，它不仅可以用作在高温动态负荷下运作的陶瓷发动机的零、部件，兼之它的耐磨性能还可以用作高温轴承材料。陶瓷材料的化学稳定性使其在化工领域特别是具有腐蚀性的环境中大有用武之地。总之，多相复合陶瓷材料的高强度、好的断裂韧性、优异的耐磨性能、卓越的抗腐蚀能力以及好的抗烧蚀性，使其在高温动态高负荷的工况下以及磨损和腐蚀的恶劣环境中服役。

（3）材料设计

材料研究的主要目的是，根据使用的要求，制造出有实用价值的材料。随着科学技术的发展，对材料的要求也有了历史性的突破。材料设计就是通过分析论证材料的组成、工艺等得出新的、满足要求的材料。传统的试验-错误-再试验的方式，效率太低，已经不能适应新材料及其制备技术的探索 and 开发，特别是计算机高度发

展的今天,可充分利用计算机技术,通过对材料组成、工艺、结构、性能和使用之间的关系了解获得所需的材料,进行材料设计及剪裁。

利用计算机进行材料设计的方法有:利用数据库和知识库、利用模式识别、利用人工神经网络、利用虚拟现实和分子图形等。其中利用人工神经网络有许多其他方法所不具有的优点。人工神经网络技术具有很强的自适应、自组织、自学习及很强的非线性函数逼近能力。而在材料设计过程中,影响材料的性能、使用的因素多而复杂,特别是新材料,其组分、工艺、性能和使用之间的关系、内在规律复杂尚不清楚,故材料设计即使采用传统的统计分析方法,也必须首先建立数学模型,而对大多数情况下新材料的内在规律不清楚,但人工神经网络可以利用其很强的自学习能力,从已有的实验数据中归纳出规律,并可以利用训练后的神经网络直接进行推理及预测等。

材料设计的内容主要有:化学组分的设计、显微结构的设计、复相材料的设计及晶界应力的设计。

参 考 文 献

- [1] 肖汉宁,高朋召编著.高性能结构陶瓷及其应用.北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 刘景林译.非氧化物陶瓷材料研究开发的基本方向.国外耐火材料,2001,1:8~12.
- [3] 刘得利.非氧化物陶材料.陶瓷工程,2001,4:43~46.
- [4] 郑培烽,刘继武.现代先进陶瓷的分类及技术应用.陶瓷,2009,4:15~18.
- [5] 李云凯,周张健编著.陶瓷及其复合材料.北京:北京理工大学出版社,2007.
- [6] 郭景坤.中国先进陶瓷研究及其展望.材料研究学报,1997,11(6):594~600.
- [7] 曾令可,王慧,张海文等.高性能陶瓷材料的发展现状及展望.佛山陶瓷,2002,6:1~7.
- [8] 尧世文,王华,王胜林.特种陶瓷材料的研究与应用,2007,36(4):53~56.
- [9] 宋玉泉,徐进,胡萍,杨正海.结构陶瓷的超塑性.吉林大学学报(工学版),2005,35(3):225~242.

第 1 篇

碳化物陶瓷

第 1 章 碳化硅陶瓷

碳化硅的硬度高，耐磨性能好，研磨性能好，并具有抗热冲击、抗氧化等性能，是非常重要的研磨材料。碳化硅陶瓷具有耐高温、抗热震、耐腐蚀、抗冲刷、耐磨、重量轻以及良好的热传导性能等优点。它的硬度为 WC 的两倍，密度为 WC 的五分之一，而且强度在 1400℃ 保持不下降。与氧化铝比较其膨胀系数小一半，在 500℃ 时，热传导高一个数量级，而抗热震能力高近 20 倍。

碳化硅材料自 20 世纪 60 年代作为核燃料包壳材料以来，用途日趋广泛，可作为耐磨构件、热交换器、防弹装甲板、大规模集成电路底板及火箭发动机燃烧室喉衬和内衬材料等。80 年代以来，作为热机材料，以及高温作业下的涡轮机主动轮、轴承和叶片等零件，它也是最有潜力的候选材料之一。利用碳化硅具有导电性，可用以制造高温电炉用的电热材料及半导体材料。SiC 没有固定的熔点， α -SiC 的分解温度在 2400℃ 左右，形成气态硅和石墨残余物。

1.1 SiC 的晶体结构及性能

1.1.1 SiC 的晶体结构

碳化硅是碳原子和硅原子以化学键结合的四面体空间排布的晶体，具有金刚石结构，是一种共价性极强的共价键化合物，晶体缺陷少，Si—C 原子间键强度高，决定它具有高的熔点、高硬度和高的抗蠕变能力。碳化硅是一种典型的多型结构化合物，迄今为止已经发现 160 余种多型体。SiC 晶体结构中的单位晶胞是由相同的 SiC 四面体组成的，Si 原子处于中心，周围是 C 原子。所有结构均由 $[\text{SiC}_4]$ 四面体装配成具有共边的平面层堆积而成，所不同的只是平行结合还是反平行结合。如图 1-1 所示，各种晶型的 SiC 晶体，是以相同的 Si-C 层但以不同次序堆积而成的，也就是说，它的最显著的特征是所有的多型体均由相同的 Si-C 双层堆垛而成，结

构之间的差别仅仅在于沿轴方向的一维堆垛顺序不同以及 c 轴的长短不同。碳化硅主要晶型有 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC。符号 C、H、R 分别代表立方、六方和斜方六面结构，这几种晶型中最常见的晶型结构有 α 、 β 型两种， α 型为六方晶型，为高温稳定型结构， β 型为立方型，为低温稳定型。温度低于 2000℃ 时，SiC 以 β 型方式存在；当温度升高至 2100℃ 时 β -SiC 会转相生成 α -SiC 型，温度升至 2400℃ 时转变迅速发生。图 1-2 为 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 的晶体结构。表 1-1 列出了几种 SiC 晶型的晶格常数。

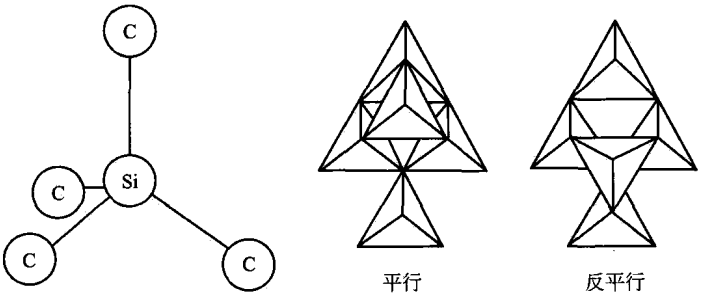


图 1-1 SiC 四面体和六方层状排列中四面体的取向

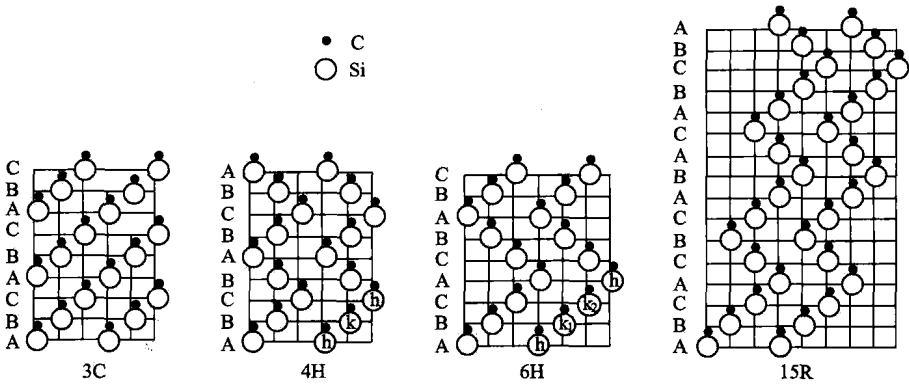


图 1-2 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 的晶体结构

表 1-1 几种 SiC 晶型的晶格常数

晶型	晶体结构	晶格常数/ 10^{-10} m	
		a	c
α -SiC	六方	3.0817	5.0394
6H-SiC	六方	3.073	15.1183
4H-SiC	六方	3.073	10.053
15R-SiC	菱形	12.69	37.70($\theta=13^{\circ}15.5'$)
β -SiC	面心立方	4.349	

图 1-3 为 SiC 二元相图，可以看出，SiC 无熔点。形成 SiC 的最高温度为 $2735^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ ，而在 2300℃ 左右，SiC 开始分解，形成气态硅和石墨。

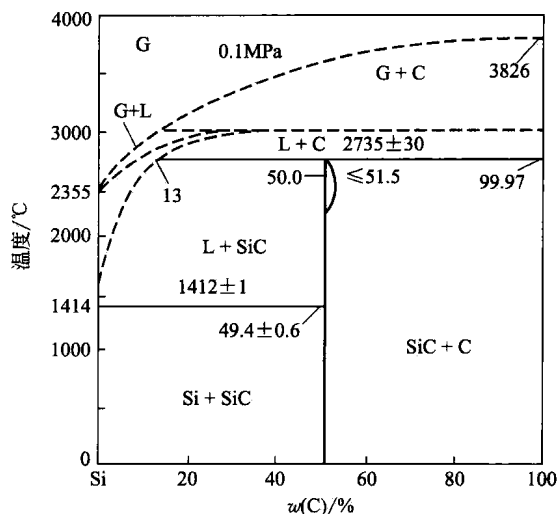


图 1-3 SiC 二元相图

1.1.2 SiC 的性能

SiC 陶瓷具有良好的化学稳定性、高的机械强度和抗热震性。其抗氧化性能是碳化物中最好的，但在 1000~1140℃ 之间，SiC 在空气中的氧化速率较大，能够被熔融的碱分解。SiC 在高温下和金属氧化物发生反应的温度如表 1-2 所示。致密 SiC 制品的主要性能如表 1-3 所示。

表 1-2 SiC 和某些氧化物的作用温度

氧化物	CaO	MgO	FeO, NiO	MnO	Cr ₂ O ₃
作用温度/℃	800	1000	1300	1360	1370

表 1-3 致密 SiC 制品的主要性能

真密度 /(g/cm ³)	体积密度 /(g/cm ³)	莫氏 硬度	显微硬度 /MPa	抗压强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	热导率 /[W/(m·K)]	热膨胀系数 (20~1400℃) /10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹
3.21	3.05~3.15	9.2~9.5	1800~2400	2200~2500	350~500	20~50	4.5~5.2

高纯 SiC 具有 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级的高电阻率，当有铁、氮等杂质存在时，电阻率减小到零点几 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，电阻率变化的范围与杂质种类和数量密切相关。碳化硅具有负温度系数特点，即温度升高，电阻率下降，可作为发热元件使用。

SiC 具有典型的闪锌矿型结构，宽的能带隙和高的热导率使其在制备高温、高频、高功率、高速度半导体器件方面具有优势，如用来制备高温高频大功率微波场效应晶体管、肖特基二极管、异质结双极晶体管以及湿敏二极管、 α -SiC 蓝色发光二极管等。

SiC 的化学稳定性好，不溶于一般的酸和混合酸中，沸腾的盐酸、硫酸、氢氟酸不分解碳化硅，发烟硝酸和氢氟酸的混合酸能将碳化硅表面的氧化硅溶解，但对