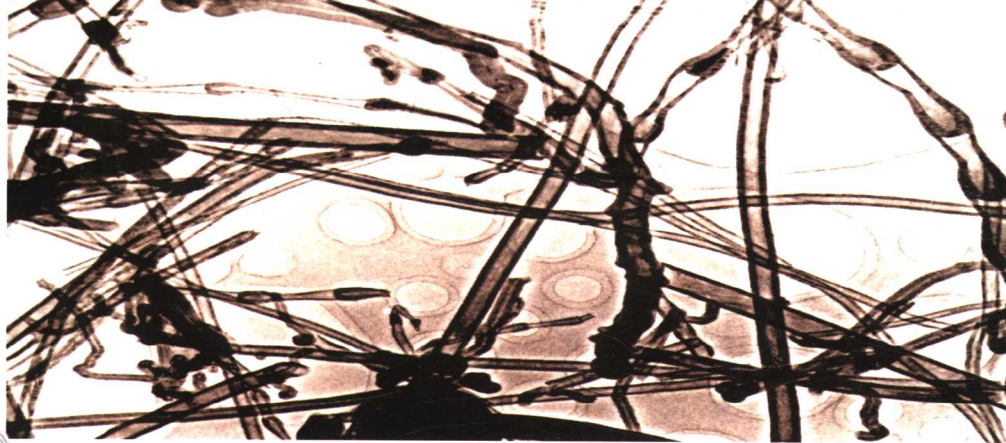
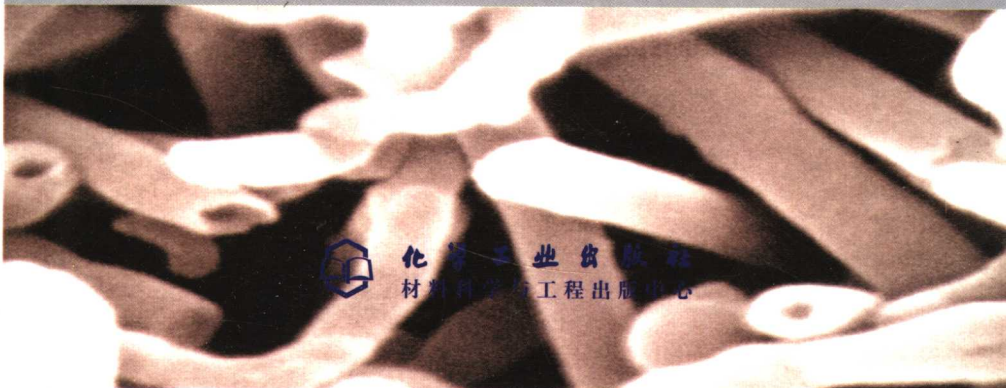




高性能结构陶瓷 及其应用

肖汉宁 高朋召 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高性能结构陶瓷及其应用

肖汉宁 高朋召 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高性能结构陶瓷及其应用/肖汉宁, 高朋召编著.
北京: 化学工业出版社, 2006.2
ISBN 7-5025-8240-1

I. 高… II. ①肖…②高… III. 陶瓷-基本知识
IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 018158 号

高性能结构陶瓷及其应用

肖汉宁 高朋召 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 吴 静

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 10 1/2 字数 284 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8240-1

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高性能结构陶瓷是具有高强度、高韧性、高硬度、耐高温、耐磨损、耐腐蚀和化学稳定性好等优异性能的一类先进结构陶瓷,已逐步成为航空航天、新能源、电子信息、汽车、冶金、化工等工业技术领域和人类日常生活中不可或缺的关键材料。

本书是在作者从事高性能结构陶瓷的研究和教学工作近二十年的基础上编写而成的,其中有不少是作者的第一手研究资料,包括一些尚未正式发表的研究成果。当然,本书更多的还是归纳整理并综合评述了国内外学者在高性能结构陶瓷方面的研究成果和进展,特别展示了近十年来高性能结构陶瓷的研究发展趋势和应用前景。书中所引用的资料都尽力注明了来源,以便读者检索,但根据编写的需要,对相关内容进行了取舍、补充、综合或订正。因资料太多,在收集和整理过程中出现遗漏、偏差也在所难免,望原作者或资料引用者给予谅解并不吝指出,以便在今后及时修正。

本书的编撰出版希望能为材料科学与工程,特别是无机非金属材料工程及相关专业的本科高年级学生和研究生在学习了解高性能结构陶瓷时,提供一本合适的教材或教学参考书,也希望能为从事高性能结构陶瓷研究、生产和应用的广大科技工作者和工程技术人员提供一本可读性较强的专业参考书。

本书第1章至第4章及第9章由肖汉宁编写,第5章至第8章由高朋召编写。参加本书资料收集整理和初稿撰写的还有博士生刘华斌、成茵、黄杨风和硕士生时海霞、刘洋同学,对他们所付出的辛勤劳动特表示衷心的感谢。

由于高性能结构陶瓷的研究十分活跃,所涉及的面很广,加之编者学识、水平有限,书中不当之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2006年1月于长沙岳麓山

内 容 提 要

高性能结构陶瓷是指具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损及化学性质稳定的一类新型陶瓷材料，在航空航天、机械、电子、化工、通讯、能源、生物医学、环境工程等领域有广泛的应用。本书在简要介绍了高性能结构陶瓷的基本特点、发展历史和分类的基础上，对高性能结构陶瓷的制备技术、工艺原理和工装设备进行了较深入和系统的阐述，介绍了各种高性能结构陶瓷的性能特点和应用领域。书中引用了大量国内外最新的科学研究数据和生产实用资料，并附有相应的参考文献供读者查阅。

本书理论结合实践，叙述深入浅出，信息量大，可读性强，适合于从事陶瓷及相关材料研究、生产应用的工程技术人员和大专院校相关专业的师生阅读。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 基本特性	3
1.2.1 结构陶瓷的力学性能	4
1.2.2 结构陶瓷的热学性能和抗热震性	7
1.2.3 结构陶瓷的摩擦学	11
1.3 发展历史及趋势	15
1.3.1 结构陶瓷的发展历史	15
1.3.2 结构陶瓷的发展趋势	17
1.4 分类	18
参考文献	20
第 2 章 制备工艺	23
2.1 结构陶瓷的成形方法	24
2.1.1 成形前的原料处理	24
2.1.2 粉料成形方法	27
2.1.3 浆料成形方法	28
2.1.4 可塑成形方法	31
2.1.5 注射成形方法	32
2.2 烧结	34
2.2.1 烧结原理	34
2.2.2 烧结方法	36
2.3 自蔓延高温合成	40
参考文献	41

第3章 氧化物陶瓷 43

3.1 Al_2O_3 陶瓷	44
3.1.1 Al_2O_3 的结构和晶型	44
3.1.2 Al_2O_3 粉体的制备	47
3.1.3 Al_2O_3 陶瓷的制备	48
3.1.4 透明 Al_2O_3 陶瓷	57
3.1.5 Al_2O_3 陶瓷加工及金属化处理	60
3.1.6 性能及应用	64
3.2 ZrO_2 陶瓷	72
3.2.1 ZrO_2 的晶型与结构	73
3.2.2 ZrO_2 粉体的制备及稳定化处理	75
3.2.3 相变增韧原理及 ZrO_2 陶瓷的增韧机制	78
3.2.4 ZrO_2 增韧陶瓷	83
3.2.5 性能及应用	88
3.3 其他氧化物陶瓷	90
3.3.1 MgO 陶瓷	90
3.3.2 BeO 陶瓷	95
3.3.3 石英陶瓷	103
3.3.4 莫来石陶瓷	107
3.3.5 堇青石陶瓷	110
参考文献	113

第4章 微晶玻璃 117

4.1 玻璃的分相、成核与晶体生长	117
4.1.1 玻璃的分相	118
4.1.2 玻璃的成核与晶体生长	122
4.2 微晶玻璃的制备及强化增韧技术	132
4.2.1 熔融法	132
4.2.2 烧结法	133

4.2.3	溶胶-凝胶法	135
4.2.4	强韧化技术	136
4.3	微晶玻璃的组成、结构及性能	140
4.3.1	硅酸盐类微晶玻璃	140
4.3.2	铝硅酸盐类微晶玻璃	142
4.3.3	氟硅酸盐类微晶玻璃	143
4.3.4	磷酸盐微晶玻璃	144
4.3.5	硼酸盐微晶玻璃	144
4.4	结构功能型微晶玻璃	146
4.4.1	生物微晶玻璃	146
4.4.2	高力学性能微晶玻璃	147
4.4.3	铁电与铁磁性微晶玻璃	147
4.4.4	透明微晶玻璃	147
4.4.5	磷酸盐多孔微晶玻璃	148
4.4.6	梯度功能微晶玻璃	149
4.4.7	红外微晶玻璃	149
4.4.8	压电微晶玻璃	150
4.4.9	超导微晶玻璃	151
	参考文献	152

第5章 碳化物陶瓷

5.1	SiC 陶瓷	157
5.1.1	SiC 的结构和晶型	157
5.1.2	SiC 的相图	158
5.1.3	SiC 陶瓷的制备技术	159
5.1.4	SiC 陶瓷的性能及应用	166
5.2	B ₄ C 陶瓷	168
5.2.1	B ₄ C 的晶体结构	168
5.2.2	B ₄ C 粉末的制备方法	170
5.2.3	B ₄ C 陶瓷的烧结致密化工艺	171

5.2.4	B ₄ C 陶瓷的性能及应用	175
5.3	TiC 陶瓷	176
5.3.1	TiC 粉末的制备技术	176
5.3.2	TiC 陶瓷的性能及应用	178
5.4	WC 陶瓷	179
5.4.1	WC 的相图	179
5.4.2	WC 粉末的制备技术	180
5.4.3	WC 陶瓷及 WC 增强的复合材料的制备技术	182
5.4.4	WC 及 WC 增强的复合材料的应用	184
	参考文献	184

第 6 章 氮化物陶瓷 188

6.1	Si ₃ N ₄ 陶瓷	189
6.1.1	Si ₃ N ₄ 的晶体结构	189
6.1.2	Si ₃ N ₄ 陶瓷粉末的制备方法	191
6.1.3	Si ₃ N ₄ 陶瓷材料制备工艺	193
6.1.4	Si ₃ N ₄ 陶瓷的性能与用途	198
6.2	赛隆陶瓷	200
6.2.1	赛隆陶瓷的晶体结构	200
6.2.2	Sialon 系统相图	201
6.2.3	赛隆陶瓷的制造方法	202
6.2.4	赛隆陶瓷的性能与用途	203
6.3	氧氮化硅陶瓷的结构与性能	204
6.3.1	氧氮化硅结构	205
6.3.2	氧氮化硅陶瓷的烧结和性能	205
6.4	AlN 陶瓷	206
6.4.1	AlN 陶瓷的结构及性能概述	206
6.4.2	AlN 的制造工艺	207
6.4.3	AlN 陶瓷的性能与用途	210
6.5	BN 陶瓷	212

6.5.1	BN 的晶体结构	212
6.5.2	六方 BN 陶瓷	213
6.5.3	立方 BN 陶瓷	219
	参考文献	222
第 7 章 硼化物陶瓷		225
7.1	硼化物的晶体结构与相图	226
7.1.1	硼化物的晶体结构	226
7.1.2	硼化物的相图	228
7.2	二硼化钛陶瓷	232
7.2.1	合成方法	232
7.2.2	致密化烧结	236
7.2.3	复相 TiB_2 陶瓷	241
7.2.4	性能及应用	244
7.3	过渡金属硼化物陶瓷	247
7.3.1	过渡金属硼化物的制备	247
7.3.2	过渡金属硼化物的致密化	249
7.3.3	过渡金属硼化物粒子增强材料	250
	参考文献	255
第 8 章 陶瓷基复合材料		258
8.1	定义与分类	258
8.2	纳米颗粒增强陶瓷基复合材料	259
8.2.1	纳米复相陶瓷的制备	261
8.2.2	纳米复相陶瓷的强韧化机理	267
8.2.3	纳米复相陶瓷的性能	270
8.3	晶须增韧复合材料	273
8.4	纤维补强陶瓷基复合材料	278
8.4.1	补强复合材料的主要纤维种类	278
8.4.2	纤维补强复合材料的制备方法	280

8.4.3 影响纤维补强陶瓷基复合材料性能的主要因素	284
参考文献	287
第9章 高性能陶瓷涂层	290
9.1 陶瓷涂层材料	292
9.2 陶瓷涂层的制备方法	294
9.2.1 热喷涂法	294
9.2.2 气相沉积法	299
9.2.3 陶瓷涂层的其他制备方法	307
9.3 陶瓷涂层的性能检测及其性能	312
9.4 陶瓷涂层的应用	314
9.5 新型功能涂层材料	318
9.5.1 梯度功能材料	318
9.5.2 纳米陶瓷涂层材料	319
参考文献	323

第1章 绪论

1.1 概述

陶瓷是我国的伟大发明之一，从陶器到瓷器经历了一个漫长的历史发展时期，是人类对陶瓷制备科学与技术逐步认识的过程。然而，从传统陶瓷到近代的先进陶瓷，则是工业革命和科学技术进步的产物。

先进陶瓷包括结构陶瓷、功能陶瓷和陶瓷基复合材料。结构陶瓷主要是利用陶瓷材料的力学性能、耐高温、耐磨损、耐腐蚀和化学性质稳定等特性，用于制备各种结构部件，如发动机零部件、切削刀具、磨料磨具、轴承、阀门、喷嘴、窑具材料、催化剂载体等。

高性能结构陶瓷是指具有高强度、高韧性、高硬度、耐高温、耐磨损、耐腐蚀和化学稳定性好等优异性能的一类先进的结构陶瓷，已逐步成为航天航空、新能源、电子信息、汽车、冶金、化工等工业技术领域不可缺少的关键材料^[1]。根据材料的化学组成，高性能结构陶瓷又可分为氧化物陶瓷（如 Al_2O_3 、 ZrO_2 ）、氮化物陶瓷（如 Si_3N_4 、 AlN ）、碳化物陶瓷（如 SiC 、 TiC ）、硼化物陶瓷（如 TiB_2 、 ZrB_2 ）、硅化物陶瓷（如 MoSi_2 ）及其他新型结构陶瓷（如 C_f/SiC 复合材料）。

氧化锆及其增韧的复相陶瓷具有高的室温强度和断裂韧性，是制作陶瓷活塞、刀具、轴承、阀门等理想的结构陶瓷材料。碳化硅和氮化硅陶瓷在制备燃气轮机转子和高温窑具中具有不可替代的位置。在耐磨部件的研制中，已有越来越多的金属部件被结构陶瓷所取代，并显著提高了设备的使用寿命。在军事装备方面，结构陶瓷

可用作防弹材料、窗口材料、火箭喷管等；在电子和通讯领域，结构陶瓷是重要的基板材料、封装材料和光纤接头材料；在生物医学领域，结构陶瓷良好的生物相容性使其在人体骨骼和牙齿的修补中获得广泛应用；在涂层和隔热方面，高性能结构陶瓷也充分显示了它独特的作用^[2]。

高性能结构陶瓷的致命缺点是脆性破坏和可靠性较差。近 20 年来，为解决高性能结构陶瓷的脆性和可靠性问题开展了大量的基础研究和应用开发，其研究热点主要体现在以下三个方面。

(1) 组成多元化、复合化

单组分陶瓷的性能已远不能满足高技术发展的需要。为更好地利用陶瓷材料的性能，在许多应用条件下需要将多种陶瓷进行组合或复合，以改善单组分陶瓷的性能或取得多组分材料性能互补的优势，扩大应用范围。其技术措施包括第二相颗粒弥散强化、纤维或晶须补强、原位生长针柱状晶补强、仿生增韧及纳米复合等^[3~6]。

(2) 结构微细化、纳米化

从 20 世纪 80 年代开始，纳米结构陶瓷的研究受到高度重视。当致密陶瓷的晶粒尺寸由微米级细化到纳米级时，其晶界数量呈几何级数增加，应力可通过晶界的滑移作用而消失，使纳米陶瓷在一定的温度和应变速率条件下表现出超塑性，为陶瓷材料在高新技术领域中发挥更大的作用，获得更广泛的应用奠定了基础。目前纳米陶瓷粉末的制备技术已取得很大进展，用共沉淀法、溶胶-凝胶法和化学气相沉积法制备纳米陶瓷粉末的技术已趋于成熟^[7,8]，纳米粉末正获得日益广泛的应用。

(3) 性能可设计、可模拟

随着科学技术的进步，结构陶瓷的研究已从过去的以经验为主步入到能初步按照使用性能上的要求对陶瓷材料进行设计和裁剪，同时一系列大型分析软件如 Studio、Ansys 等可用于材料的性能与结构关系分析，对所设计材料的结构和性能进行模拟和预测^[9~11]。这样，可大幅度地减少实验工作量，提高研究效率，并为一些新型

材料的发现提供了理论指导。

1.2 基本特性

陶瓷材料的特性主要由其化学键、晶体结构以及晶体缺陷等决定。从晶体结构看,陶瓷材料的原子间结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键不仅结合强度高,而且还具有方向性。晶体缺陷(特别是线缺陷和位错)可以在晶体中运动,位错沿最密排面、最密排方向运动所需的临界切应力很小。这种位错的大量运动,使晶面产生明显的滑移现象,并产生宏观塑性变形。宏观塑性变形前后,金属键的结合强度并不明显改变,但是陶瓷中的离子键、共价键则不同。因陶瓷晶体结构复杂,对称性低,当位错沿滑移面运动时,晶体结构难以复原(因破坏了正负离子排列的最小能量状态),可能导致原子键的破坏,出现毫无塑性变形的脆性断裂。由于结合键的不同,金属和陶瓷材料的性质差异极大,陶瓷的熔点和硬度可能比同种元素的金属提高几倍到十几倍,如 Al_2O_3 的熔点约为金属铝的 3 倍,而硬度则比金属铝高出 10 多倍。

陶瓷材料结构的另一个特点是显微结构的不均匀性和复杂性。金属材料通常是从相当均匀的金属熔体状态凝固而成,随后还可以通过冷热加工等手段来改善材料的显微结构,使之均匀化。金属材料不含或含极少量气孔。而陶瓷材料一般由粉料成形、烧结而成,不可避免地存在一定数量的气孔。不同成分和粒度的粉料虽经球磨混料,仍难以达到十分均匀的程度。此外,陶瓷晶界上还经常存在与基体成分、结构不同的玻璃相。

陶瓷材料的结构特点决定了材料的各项性能,包括力学、电学、磁学、声学、光学、热学等性能。基于陶瓷的结构特点,不难理解为什么结构陶瓷具有高熔点、高强度、耐磨损、耐腐蚀等基本属性,但存在脆性大、难加工、可靠性与重现性差等致命弱点。这些弱点给结构陶瓷的工程化应用带来了许多困难。

1.2.1 结构陶瓷的力学性能^[12]

(1) 弹性

金属材料在室温静拉伸载荷下，断裂前一般都要经过弹性变形和塑性变形两个阶段。而陶瓷材料一般都不出现塑性变形阶段，极微小应变的弹性变形后立即出现脆性断裂、延伸率和断面收缩都几乎为零。两类材料的应力-应变曲线对比如图 1-1 所示。

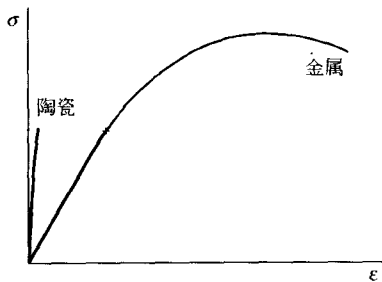


图 1-1 金属和陶瓷材料的
应力-应变曲线

陶瓷材料的弹性变形服从虎克定律：

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1-1)$$

E 为弹性模量，是材料原子间结合力的反映。由式 (1-1) 可知，陶瓷材料的弹性模量比金属的大很多。

陶瓷材料形变的另一特点是：压缩时的弹性模量大大高于拉伸时的弹性模量，即 $E_{\text{压}} \gg E_{\text{拉}}$ 。与此同时，陶瓷材料压缩时还可以产生少量的压缩塑性变形。金属材料，即使是很脆的铸铁，其抗拉强度也有抗压强度的 $1/4 \sim 1/3$ 。但陶瓷材料的抗拉强度通常不到抗压强度的 $1/10$ 。

影响弹性模量的因素主要有温度、材料的熔点和致密度等。

① 温度。由于原子间距以及结合力随温度的变化而变化，所以弹性模量对温度变化很敏感。温度升高，原子间距离增大，弹性模量降低。一般来说，热膨胀系数小的物质往往具有较高的弹性模量。

② 熔点。物质熔点的高低反映其原子间结合力的大小，熔点与弹性模量成正比关系。在 300K 以下，弹性模量 E 与熔点 T_m 之间满足如下关系^[13]：

$$E = 1000KT_m/V_a \quad (1-2)$$

式中, V_a 为原子体积或分子体积; K 为体积弹性模量。

③ 致密度。弹性模量随材料致密度的增加而迅速增加, 满足如下关系式^[13]:

$$E = E_0(1 - f_1 P + f_2 P^2) \quad (1-3)$$

式中, E_0 为气孔率为 0 时的弹性模量; f_1 和 f_2 为由气孔形状决定的常数; P 为气孔率。

(2) 硬度

硬度是材料的重要力学性能之一, 它是材料抵抗局部压力而产生变形能力的表征。由于结合键存在差异, 陶瓷与金属的硬度存在较大差异。常用的硬度指标有布氏硬度 (HB)、洛氏硬度 (HR)、维氏硬度 (HV)、莫氏硬度等。表 1-1 为典型结构陶瓷材料的熔点和硬度^[14]。目前测试陶瓷材料硬度的方法主要有金刚石压头加载压入法, 测试内容主要为洛氏硬度和维氏硬度 (显微硬度)。

表 1-1 典型结构陶瓷材料的熔点和硬度

材 料	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	BeO	B ₄ C	SiC	ZrC
熔点/℃	2050	2800	2667	2550	2450	2800 (分解)	3540
硬度(HV)	2000	1220	1700	1520	4950	2550	2600
材 料	TiC	WC	金刚石	Si ₃ N ₄	CBN	AlN	MoSi ₂
熔点/℃	3160	2720	1400 (石墨化)	1900 (分解)	3000 (升华)	2450 (分解)	1870
硬度(HV)	3200	2400	10000	1700	7000	1450	1180

(3) 强度

强度与弹性模量和硬度一样, 是材料的本征物理参数。陶瓷材料的化学键决定了其在室温下几乎不能产生滑移或位错运动, 因此很难产生塑性变形, 室温下的强度测定只能得到一个断裂强度 (fracture strength, σ_f)。固体材料断裂强度的理论值为^[15]:

$$\sigma_{th} = 2Er_0/\pi \quad (1-4)$$

式中, E 为弹性模量; r_0 为原子间结合力最大时原子间距增加量。式 (1-4) 是假定理想晶体作完全弹性脆性断裂时的计算

值。实际陶瓷材料的强度至少比理论强度小两个数量级。如 Al_2O_3 的 σ_{th} 为 46GPa, 几乎无缺陷的 Al_2O_3 晶须的强度约为 14GPa, 表面精密抛光的 Al_2O_3 细棒的强度约为 7GPa, 而块状多晶 Al_2O_3 材料的强度只有 0.1~1GPa。理论计算和实际数值之所以有如此大的差距, 主要是由于实际材料内存在微小裂纹所致。陶瓷材料的强度主要包括抗弯强度、抗拉强度、抗压强度等。影响陶瓷材料强度的因素主要有:

① 气孔率。强度与气孔率的关系近似满足 Ryskewitch 经验公式^[12]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-aP) \quad (1-5)$$

式中, a 为气孔率; σ_0 为气孔率为 0 时的强度; P 为常数, 其值在 4~7 之间。由此可见, 为了获得高强度, 应制备接近理论密度的无气孔材料。

② 晶粒尺寸与形状、晶界相的性质与厚度。强度与晶粒尺寸的关系符合 Hall Petch 关系式^[13]:

$$\sigma_b = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1-6)$$

式中, σ_0 为无限大单晶的强度; k 为系数; d 为晶粒直径。从式 (1-6) 可以看出, 细晶组织对提高材料的室温强度有利无害, 而晶界相的性质与厚度、晶粒形状对强度的影响则较为复杂。

③ 温度。陶瓷材料的一个显著特点是高温强度比金属高很多。当温度 $T < 0.5T_m$ 时, 基本保持不变; 当温度高于 $0.5T_m$ 时, 才出现明显降低。Brown 等仔细研究了陶瓷材料强度随温度的变化关系^[16]。

(4) 断裂韧性

断裂韧性是材料抵抗裂纹扩展的能力, 是本征属性, 与裂纹的大小、形状以及外力大小无关。对陶瓷材料而言, 在室温至小于 $0.5T_m$ 的温度范围内很难产生塑性变形, 因此呈脆性断裂。陶瓷材料对裂纹的敏感性很强, 断裂韧性是评价陶瓷材料力学性能的重要指标, 常用线弹性力学研究裂纹扩展和断裂的问题。式 (1-7) 用来评价材料的断裂韧性^[12]: