

陶瓷材料表面改性技术

曾令可 王慧 编著

TAOCI CAILIAO

BIAOMIAN GAIXING JISHU



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

陶瓷材料表面改性技术

曾令可 王慧 编著

TAOCI CAILIAO
BIAOMIAN GAIXING JISHU



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

陶瓷材料表面改性技术/曾令可, 王慧编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 2

ISBN 7-5025-8194-4

I. 陶… II. ①曾…②王… III. 陶瓷-材料-表面
改性 IV. TQ174. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 004882 号

陶瓷材料表面改性技术

曾令可 王 慧 编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 于志岩

封面设计: 潘 峰

*

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

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18¼ 字数 328 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8194-4

定 价: 38.00 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

进入 21 世纪以来,材料学被誉为人类科学的三大支柱之一,随着空间技术、光电技术、红外技术、传感技术、能源技术等新技术的出现、发展,要求材料必须有耐高温、抗腐蚀、耐磨等优越的性能,才能在比较苛刻的环境中使用。材料表面处理是材料表面改性和新材料制备的重要手段,材料表面改性是目前材料科学最活跃的领域之一。通过表面改性可以改善材料表面及近表面区的形态、化学组成、组织结构并赋予材料表面新的复合性能,实现新的工程应用。陶瓷材料由于其自身优异的性能,成为新材料的发展中心而受到广泛关注;表面改性技术在陶瓷材料改性方面的应用克服了陶瓷的弱点,使陶瓷材料能够以其优良的物理、化学性能,在航天、航空、电力、电子、冶金、机械等工业,甚至现代生物医学中得到广泛应用。

关于表面改性技术方面的科技书籍已有不少,但是目前还没有一本专门介绍关于陶瓷材料表面改性技术的专著。本书编者利用在教学科研实践工作中积累的资料,编写此书。本书从材料表面改性技术入手,详细介绍了传统的表面改性技术,如表面涂层法、渗氮、阳极氧化、化学气相沉积、物理气相沉积、离子束溅射沉积等;以及近几十年来发展的新型表面改性技术,如金属蒸气真空弧离子源离子注入(MEVVA)、离子束增强/辅助沉积(IBED/IBAD)、等离子源离子注入(PS II/P III)、激光表面合金化(laser alloying)、激光化学气相沉积(laser CVD)、等离子体辅助化学气相沉积(PCVD)、双层辉光等离子体表面合金化(Xu-Tec)等;接下来便从传统陶瓷的表面改性、陶瓷纤维、陶瓷粉体、结构陶瓷、功能陶瓷、生物陶瓷等方面详细介绍了表面改性技术在陶瓷材料中的应用,最后介绍了陶瓷材料表面改性测试与表征方法。全书给出了大量实验数据、实验分析、图表,使读者能更加形象地理解表面改性在陶瓷材料改性方面的作用。

本书总体章节目录由曾令可提出思路与设想。第 1、6、7 章由王慧撰写;第 2 章由侯来广、王慧撰写;第 3 章由李萍、王慧撰写;第 4 章由曾令可、任雪璋撰写;第 5 章由盛文彦、曾令可撰写;第 8 章由曾令可、邓伟强撰写;第 9 章由刘平安撰写。曾令可、王慧负责全书统稿、定稿、绘图等工作。书中引用了一些国内外学者的著作、论文的观点、论述及成果,在此谨对他们的工作致以深深的谢意。

虽然我们力求把最新的应用知识和信息奉献给读者，但本书所介绍的内容仍难以涵盖表面改性在陶瓷材料改性中的所有应用领域，且由于编者的学识有限，阐述的内容难免有疏漏和不当之处，敬请读者批评指正。

编者
2005年12月

内 容 提 要

本书较全面地叙述了表面改性技术的发展应用,包括传统的表面改性技术如表面涂层法、渗氮、阳极氧化、化学气相沉积、物理气相沉积、离子束溅射沉积等,新型表面改性技术(如金属蒸气真空弧离子源离子注入、离子束增强/辅助沉积、等离子源离子注入、激光表面合金化、激光化学气相沉积、等离子体辅助化学气相沉积、双层辉光等离子体表面合金化等)。本书还论述了各种表面改性技术特点,以及在陶瓷材料表面改性技术中的应用,特别是在传统陶瓷表面改性方面,包括陶瓷纤维、陶瓷粉体、先进陶瓷(包括结构陶瓷和功能陶瓷)、生物陶瓷等方面的应用。最后本书还较为系统地介绍了陶瓷材料表面改性的测试与表征方法。

本书可供从事材料表面改性研究,特别是陶瓷材料表面改性研究与开拓应用的科研人员及技术工作者参考,也可作为高等院校相关专业材料学的教学参考书。

目 录

1 绪论	1
2 传统表面改性技术	7
2.1 表面涂层法	7
2.1.1 热喷涂法	7
2.1.2 冷喷涂法	11
2.1.3 溶胶-凝胶涂层	13
2.1.4 多弧离子镀技术	14
2.2 离子渗氮技术	16
2.2.1 离子渗氮的理论	17
2.2.2 离子渗氮技术的主要特点	17
2.2.3 离子渗氮的设备和工艺	18
2.2.4 技术应用	19
2.3 阳极氧化	20
2.3.1 铝和铝合金的阳极氧化	20
2.3.2 铝和铝合金的特种阳极氧化	22
2.3.3 铝和铝合金阳极氧化后的封闭处理	23
2.3.4 阳极氧化的应用	24
2.4 气相沉积法	25
2.4.1 化学气相沉积	25
2.4.2 物理气相沉积法	30
2.5 离子束溅射沉积技术	34
2.5.1 离子源	35
2.5.2 技术方法	36
2.5.3 应用	37
参考文献	38
3 新型表面改性技术	40
3.1 离子注入技术	40
3.1.1 离子注入技术原理	41

3.1.2	金属蒸气真空离子源 (MEVVA) 技术	42
3.1.3	离子注入对陶瓷材料表面力学性能的影响	44
3.2	等离子体技术	46
3.2.1	脉冲等离子体技术	46
3.2.2	等离子体辅助化学气相沉积	52
3.2.3	双层辉光等离子体表面合金化	54
3.3	激光技术	56
3.3.1	激光表面处理技术的原理及特点	56
3.3.2	激光表面合金化	57
3.3.3	激光化学气相沉积	57
3.3.4	准分子激光照射技术	61
3.4	离子束辅助沉积	62
3.4.1	基本原理	62
3.4.2	IBAD 设备简介	63
3.4.3	IBAD 工艺类型与特点	65
3.4.4	IBAD 过程的影响因素	66
3.4.5	IBAD 技术的应用	66
	参考文献	68
4	传统陶瓷的表面装饰及改性	71
4.1	陶瓷表面的抗菌自洁性能	71
4.1.1	抗菌剂种类及其抗菌机理	71
4.1.2	抗菌釉的制备方法	74
4.1.3	影响表面抗菌性能的因素	75
4.2	陶瓷墙地砖的表面玻化	77
4.2.1	低温快烧玻化砖	77
4.2.2	陶瓷砖复合微晶化表面改性	79
4.2.3	陶瓷砖的表面渗花	82
4.2.4	抛光砖的表面防污性能	86
4.3	陶瓷砖的表面微晶化	88
4.3.1	微晶玻璃的概念	88
4.3.2	微晶玻璃的特性	88
4.3.3	微晶玻璃的应用	89
4.3.4	微晶玻璃的制备与玻璃析晶	90
4.3.5	主要的微晶玻璃系统	90

4.3.6	基础玻璃热处理过程	91
4.3.7	晶核剂的作用机理	92
4.3.8	微晶玻璃与陶瓷基板的结合性	92
4.4	陶瓷表面的金属化	92
4.4.1	沉积法	92
4.4.2	烧结法	94
4.4.3	喷涂金属化法	95
4.4.4	被银法 (Pd 法)	97
4.4.5	化学镀实现陶瓷微粒表面金属化	98
4.4.6	双层辉光离子渗金属技术	99
4.4.7	陶瓷墙地砖表面的镭射玻化改性	100
4.5	陶瓷表面的蓄光发光性能	100
4.5.1	硫化物系列蓄光型发光材料	101
4.5.2	铝酸盐体系蓄光型发光材料及发光机理	102
4.5.3	硅酸盐体系蓄光型发光材料及发光机理	103
4.5.4	发光陶瓷釉的制备	104
4.6	陶瓷表面的抗静电性能	105
4.6.1	抗静电原理	105
4.6.2	抗静电陶瓷	106
4.6.3	研究现状及展望	107
4.7	麦饭石在健康陶瓷表面改性中的功用	107
4.7.1	麦饭石的基本性质	108
4.7.2	麦饭石的机理分析	108
4.7.3	麦饭石健康陶瓷的制备	109
4.7.4	麦饭石在高温保健陶瓷中的应用	110
4.8	陶瓷的吸波性能	110
4.8.1	吸波材料的基本性质	111
4.8.2	纳米吸波材料的吸波机理	112
4.8.3	纳米吸波材料的研究进展	112
	参考文献	113
5	陶瓷纤维表面改性技术	116
5.1	概述	116
5.2	碳纤维表面改性	116
5.2.1	氧化处理	117

5.2.2	表面涂覆处理	122
5.2.3	等离子体处理	125
5.2.4	碳纤维的其他表面改性技术	126
5.3	碳化硅纤维表面改性	127
5.3.1	电化学表面处理	127
5.3.2	表面涂覆法	127
5.3.3	电子束辐射技术	132
5.4	氮化硅纤维表面改性	134
5.5	玻璃纤维表面改性	135
5.5.1	玻璃纤维的表面处理方法	136
5.5.2	光催化型玻璃纤维	142
5.5.3	防静电玻璃纤维	143
5.6	硅酸铝陶瓷纤维的改性	144
5.6.1	最初的用于硅酸铝陶瓷纤维的涂层	145
5.6.2	红外辐射涂层	145
5.6.3	环保型的涂层材料	147
	参考文献	148
6	陶瓷粉体表面改性	152
6.1	概述	152
6.1.1	根据粉体表面改性方法的分类	153
6.1.2	根据粉体表面改性的工艺分类	153
6.1.3	根据粉体表面改性剂的分类	154
6.2	Si_3N_4 陶瓷粉体表面改性	155
6.2.1	聚电解质作为表面分散剂	156
6.2.2	偶联剂对 Si_3N_4 粒子的表面改性	156
6.2.3	Si_3N_4 颗粒表面烷基化	158
6.2.4	Si_3N_4 表面涂覆 $\text{Al}(\text{OH})_3$	159
6.3	Al_2O_3 陶瓷粉体表面改性	159
6.3.1	有机羧酸改性 Al_2O_3 粉体	160
6.3.2	偶联剂涂覆 Al_2O_3 粉体	162
6.3.3	纳米氮化硼包覆 Al_2O_3 粉体	164
6.3.4	Y_2O_3 包覆 Al_2O_3 粉体	165
6.4	TiO_2 粉体表面改性	167
6.4.1	TiO_2 无机包覆处理改性	167

6.4.2	TiO ₂ 有机包覆处理改性	170
6.4.3	机械力化学改性 TiO ₂ 粉体	173
6.5	碳酸钙粉体表面改性	174
6.5.1	无机改性剂	174
6.5.2	有机改性剂	175
6.5.3	超细粉碎与表面改性剂复合改性	178
6.5.4	低温等离子表面改性碳酸钙	179
6.6	碳化硅陶瓷粉体表面改性	180
6.6.1	Al(OH) ₃ 涂覆 SiC 粉体	181
6.6.2	聚合物表面接枝	182
6.7	陶瓷微球表面的改性	185
6.7.1	陶瓷微球改性工艺	185
6.7.2	改性后陶瓷微球的性能	185
6.8	陶粒、膨胀珍珠岩的防水机理	188
6.8.1	陶粒膨胀珍珠岩的亲水机理和憎水机理	189
6.8.2	陶粒与膨胀珍珠岩的憎水处理工艺	191
	参考文献	192
7	先进陶瓷的表面改性技术	195
7.1	氮化铝陶瓷的表面改性	195
7.1.1	氮化铝表面化学法镀 Ni-P 合金	197
7.1.2	融盐热歧化反应可以成功进行氮化铝陶瓷表面钛金属化	197
7.1.3	界面反应原理	197
7.1.4	动力学分析	198
7.1.5	相应的分析手段	199
7.2	碳化硅陶瓷表面改性	199
7.2.1	涂层技术	199
7.2.2	碳化硅表面涂层的制备方法	201
7.2.3	等静压后处理技术	203
7.2.4	碳化硅陶瓷基复合材料的表面改性	204
7.3	冷喷涂法制备 PZT 陶瓷	206
7.3.1	冷喷涂技术的产生和发展现状	206
7.3.2	冷喷涂的技术要求	206
7.3.3	冷喷涂工艺的重要特征	207
7.3.4	冷喷涂技术的实现	208

7.3.5	冷喷涂技术制备 PZT 陶瓷	209
7.3.6	冷喷涂的工业化进程	210
7.4	氧化铝陶瓷表面改性	211
7.4.1	涂层技术	211
7.4.2	离子注入技术	212
7.5	氮化硅陶瓷表面改性	216
7.5.1	涂层技术	217
7.5.2	离子注入技术	217
7.5.3	阳离子萃取技术	218
7.5.4	氮化硅表面的改性对本身的力学性能的影响	218
7.6	氧化锆陶瓷表面改性	220
7.6.1	离子注入 ZrO_2 陶瓷	221
7.6.2	ZrO_2 陶瓷表面化学镀	223
	参考文献	224
8	生物陶瓷的表面改性	227
8.1	生物陶瓷的基本性质	227
8.1.1	生物陶瓷基本要求	227
8.1.2	生物陶瓷体内的反应过程与反应机理	228
8.2	生物陶瓷的分类	229
8.2.1	惰性生物陶瓷	229
8.2.2	生物活性陶瓷	230
8.3	生物陶瓷改性的方法	233
8.3.1	生物陶瓷骨修复材料的缺陷	233
8.3.2	提高生物陶瓷材料的表面与整体活性, 增强局部骨的生长与结合性能	234
8.3.3	材料的力学性能的提高	240
8.4	展望	245
	参考文献	246
9	陶瓷表面改性的测试与表征	249
9.1	概述	249
9.2	红外光谱	250
9.2.1	红外光谱仪	253
9.2.2	样品制备	255
9.2.3	应用	256

9.3	扫描电子显微镜	257
9.3.1	二次电子像	258
9.3.2	背反射电子像	259
9.3.3	样品制备	259
9.3.4	应用	259
9.4	原子力显微镜	260
9.4.1	原子力显微镜的工作原理	261
9.4.2	样品制备	262
9.4.3	应用	262
9.5	X射线衍射	263
9.5.1	X射线衍射方程	264
9.5.2	X衍射仪的构造组成及工作原理	266
9.5.3	样品制备	267
9.5.4	应用	268
9.6	X射线光电子能谱(XPS)	268
9.6.1	X射线光电子能谱(XPS)仪	269
9.6.2	光电子能谱法的基本原理	269
9.6.3	样品制备	271
9.6.4	应用	272
9.7	拉曼散射	273
9.7.1	拉曼光谱的特点	273
9.7.2	拉曼光谱原理	274
9.7.3	拉曼光谱分析	274
9.7.4	样品制备	275
	参考文献	276

1

绪 论

表面改性技术、薄膜技术与涂层技术以及表面分析技术、表面性能测试技术、表面层结合理论及表面失效机理、涂层材料、涂层工艺和设备、测试技术、检验方法、标准、评价,质量工艺过程控制等,形成的表面工程化规模生产和成套技术统称为表面工程技术,而表面工程技术及其理论则构成一门边缘学科——表面工程学。这门学科正以前所未有的速度,推动着高新技术的发展,推动国民经济各工业领域的新进步;同时,也不断丰富和完善本身的学科内容。表面工程技术的分类如图 1-1 所示,表面改性技术的分类如图 1-2 所示,薄膜技术的分类如图 1-3 所示,涂层技术的分类如图 1-4 所示。本书所讲述的表面改性技术包括基本的表面改性、薄膜技术、涂层技术以及表面性能的分析与测试技术。

人类进入 21 世纪,信息、能源、材料被誉为科学的三大支柱。材料是人类生产和生活的物质基础,是人类进步与人类文明的标志。随着空间技术、光电技术、红外技术、传感技术、能源技术等新技术的出现、发展,要求材料必须有耐高温、抗腐蚀、耐磨等优越性能,才能在比较苛刻的环境中使用。传统材料难以满足要求,开发和有效利用高性能材料已经成为材料科学发展的必然趋势。无机非金属材料是三大材料之一,而陶瓷材料是无机非金属材料的重要一员。

材料表面处理是材料表面改性和新材料制备的重要手段,材料表面改性是目前材料科学最活跃的领域之一。材料表面处理技术与工程是把材料的表面与基体作为一个整体系统进行设计和改性,以最经济、最有效的方法改善材料表面及近表面区的形态、化学组成、组织结构,并赋予材料表面新的复合性能;通过许多新构思、新材料、新器件,提高材料表面的各项性能,实现新的工程应用。通过表面改性技术的优化设计与实施,可以达到以下目的。

- ① 提高材料抵御环境的能力。
- ② 赋予材料表面更多的机械功能、装饰功能、物理功能和特殊功能(包括电、声、光、磁及其转换和各种特殊物理、化学功能)。

③ 清楚地知道各类材料表面的失效机理和各种特殊性能的要求，实施特定的表面加工技术以制备具有优异性能的构件、零件和元器件等先进产品，以促进材料表面科学技术与生产力的发展。

传统的表面改性技术和方法有表面涂层法、渗氮、阳极氧化、化学气相沉积、物理气相沉积、离子束溅射沉积等。随着人们对材料表面重要性认识的提高，离子束技术、激光技术、等离子体等技术的发展，在传统的表面改性技术和方法的基础上，研究了许多用于改善材料表面性能的技术。主要包括两个方面：利用激光束或离子束的高能量在短时间内加热和熔化表面区域，从而形成一些异常的亚稳表面；离子注入或离子束混合技术把原子直接引进表面层中。具体的方法有：金属蒸气真空弧离子源离子注入（MEVVA）、离子束增强/辅助沉积（IBED/IBAD）、等离子源离子注入（PS II/PⅢ）、激光表面合金化（laser alloying）、激光化学气相沉积（laser CVD）、等离子体辅助化学气相沉积（PCVD）、双层辉光等离子体表面合金化（Xu-Tec）等。近年来发展的脉冲高能量等离子体表面改性技术（PHEDP）具有类似于激光表面处理、离子束表面处理、离子注入技术的共同特点。

陶瓷泛指硅酸盐材料，是无机非金属材料简称，多具有离子键和共价键结构，键能高，原子间结合力强，表面自由能低，原子间距小，堆积致密，无自由电子运动。这些特性赋予了陶瓷材料高熔点、高硬度、高刚度、高化学稳定性、高绝缘绝热性能、热导率低、热膨胀系数小、摩擦系数小、无延展性等鲜明的特性，使之成为新材料的发展中心而受到广泛关注。但陶瓷材料同样具有一些致命的弱点，如苏醒变形差、抗热震和抗疲劳性能差、对应力集中和裂纹敏感、质脆以及在高温环境中其强度、抗氧化性能等明显降低等。表面改性技术在陶瓷材料改性方面的应用克服了陶瓷的这些弱点，使陶瓷材料能够以其优良的物理性能、化学性能，在航天、航空、电力、电子、冶金、机械等工业，甚至现代生物医学中得到广泛应用。

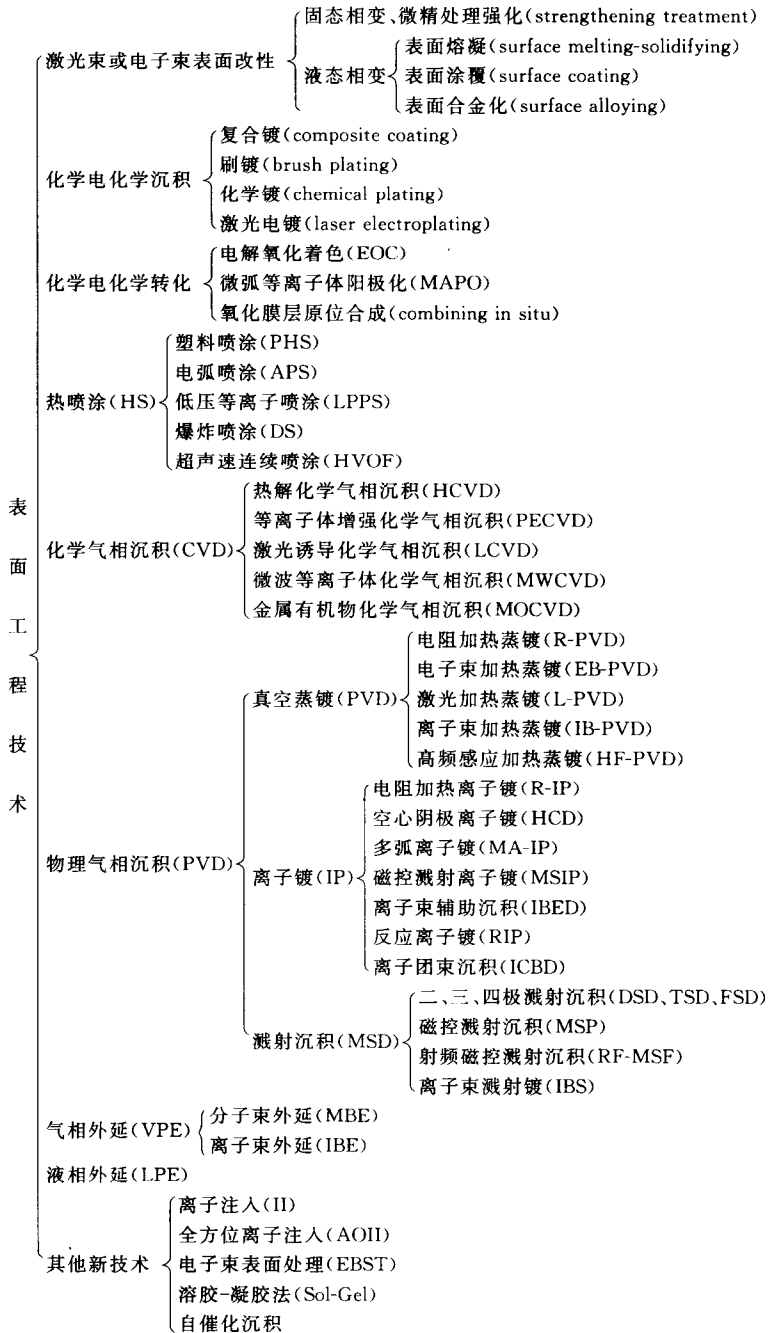


图 1-1 表面工程技术的分类

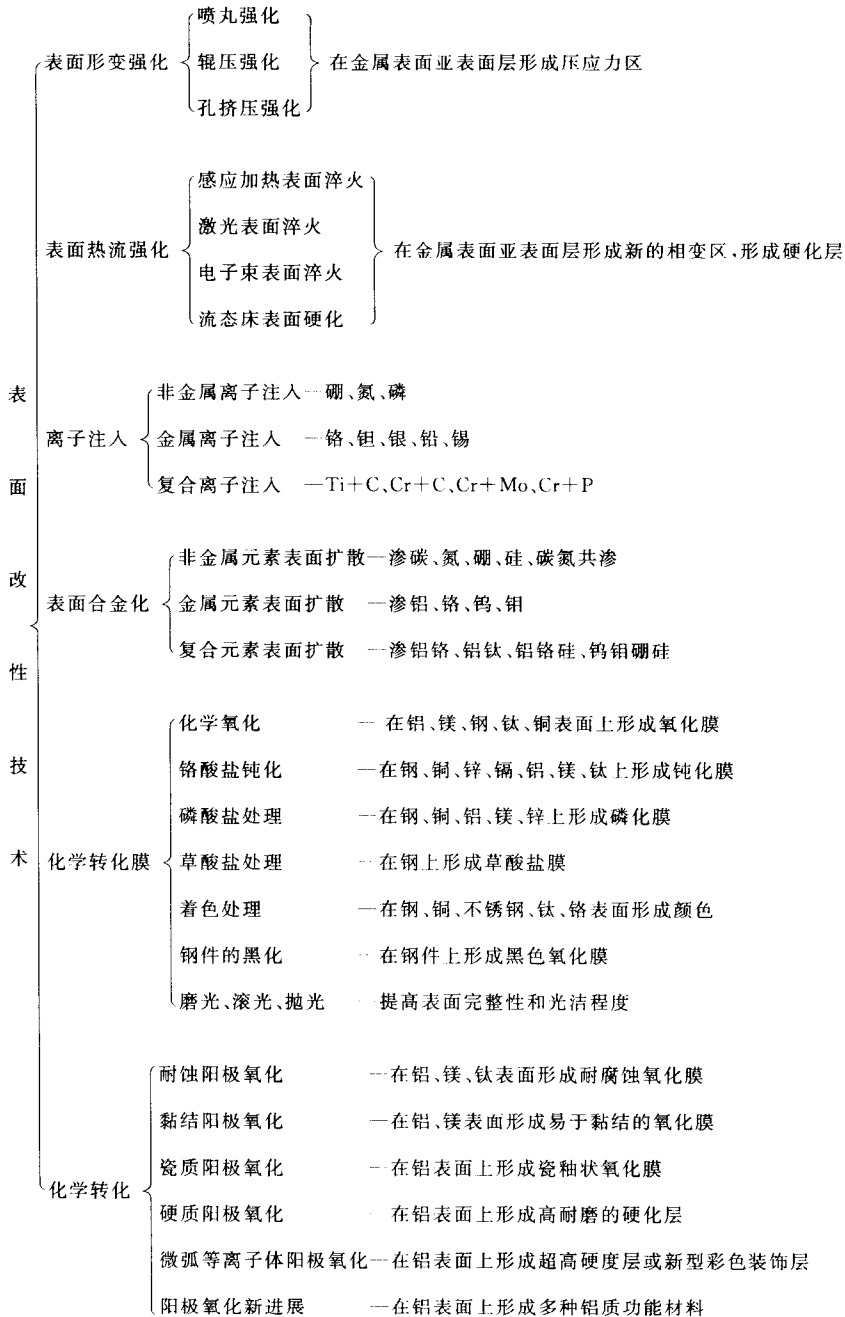


图 1-2 表面改性技术的分类