

精密材料科技

工程陶瓷

ENGINEERING CERAMICS

(基礎研究・應用技術)

阿部 弘・川合 実 著
菅野 隆志・鈴木惠一朗



黃忠良譯著

復漢出版社

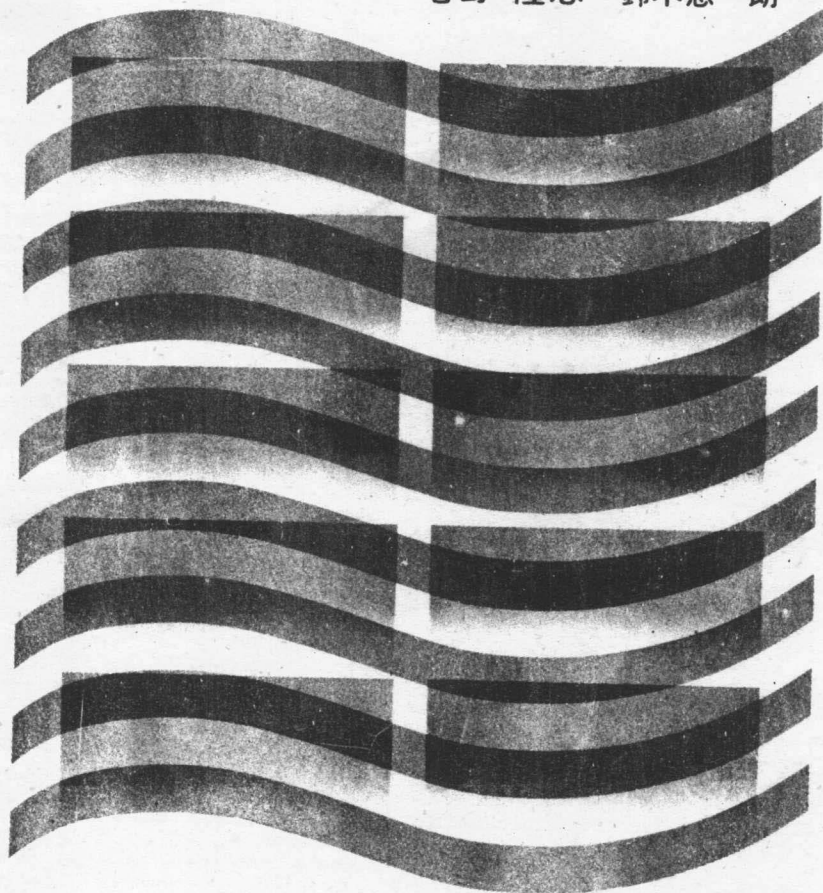
精密材料科技

工程陶瓷

ENGINEERING CERAMICS

(基礎研究・應用技術)

阿部 弘・川合 実 著
菅野 隆志・鈴木恵一朗



黃忠良譯著

復漢出版社印行

序

工程陶瓷一詞是1970年代初期開始流行，當時對工程陶瓷有多種期待，期望十年內實現燃氣渦輪之類高級引擎零件，却只開發限制條件很大的熱壓法，令人擔心淪為空想。

十多年後的今天，工程陶瓷的開發和實用化現狀恰在中間，氮化矽、碳化矽的常壓燒結、反應燒結技術及其周邊技術顯著進步。新開發的高韌性氧化鋁強度值已超過 200 kg/mm^2 。

也有陶瓷引擎車試作、試駛的新聞報導，但實現有高效率的引擎尚須解決很多課題。

工程陶瓷已渡過夢想的階段，步入有較具體目標和進度表的實用化時代，日本政府、學界、產業各分野的努力和成果已引起歐美各國的注目。

在此趨勢下，有必要編著有關工程陶瓷的成書刊行，但願筆者等人的粗淺報告，能使讀者獲得若干具體的概念。

1984年12月

編者

工程陶瓷／目次

第1章 前言	1
1.1 何謂工程陶瓷	2
1.2 工程陶瓷的開發史	2
1.3 工程陶瓷的性質與應用分野	4
第2章 工程陶瓷的種類	7
2.1 氮化物	7
2.1.1 Si_3N_4	7
2.1.2 sialon	12
2.2 碳化物	16
2.2.1 SiC	16
2.3 氧化物	22
2.3.1 Al_2O_3	22
2.3.2 ZrO_2	23
2.3.3 低膨脹複合氧化物	24
第3章 工程陶瓷的製造技術	26
3.1 原料粉末的合成	26
3.1.1 前言	26
3.1.2 Si_3N_4	26
3.1.3 SiC	32
3.1.4 Al_2O_3	36
3.1.5 ZrO_2	36
3.2 粉體處理	39
3.2.1 粉碎	39

3.2.2	造粒	43
3.2.3	分散	48
3.3	成形	54
3.3.1	加壓成形 (pressing)	55
3.3.2	鑄入成形 (casting)	58
3.3.3	可塑成形 (plastic forming)	61
3.4	燒結	70
3.4.1	難燒結性材料的燒結法	70
3.4.2	Si_3N_4 的燒結	74
3.4.3	sialon 的燒結	88
3.4.4	SiC 的燒結	90
3.4.5	燒結體微細構造的控制	98
3.5	加工	100
3.5.1	加工法的種類	101
3.5.2	切削、研削加工	101
3.5.3	研磨加工	103
3.5.4	其他加工法	104

第4章 工程陶瓷的性質105

4.1	熱性、機械性性質	105
4.1.1	耐熱性	105
4.1.2	熱傳導	107
4.1.3	熱膨脹	108
4.1.4	楊氏係數	110
4.1.5	強度	111
4.1.6	應力擴大係數與龜裂的成長	116
4.1.7	潛變	121
4.1.8	耐衝擊性	123
4.1.9	耐熱衝擊性	127
4.1.10	硬度	131
4.1.11	摩擦與摩耗	132

4.2 化學性質	133
4.2.1 在室溫～低溫域的耐藥品性	133
4.2.2 在高溫的耐氧化性	133
第5章 工程陶瓷的評價與設計	138
5.1 評價與設計的觀念	138
5.2 金屬與陶瓷	138
5.2.1 傷痕對強度的影響	140
5.2.2 高溫性能的比較	141
5.3 強度的不均度與統計處理	142
5.3.1 Weibull 統計的概念	142
5.3.2 Weibull 統計的應用	147
5.3.3 Weibull 統計的界限	151
5.4 長期耐用性的評價	152
5.4.1 金屬的疲勞與陶瓷的疲勞	152
5.4.2 陶瓷的壽命評價	152
5.5 rig test	157
5.6 fractography	160
5.6.1 fractography 的意義	161
5.6.2 破面的觀察技術	162
5.6.3 破面的一般性質	163
5.6.4 fractography 與工程陶瓷	167
5.7 將來的課題	168
5.7.1 試驗法的標準化	168
5.7.2 出貨試驗法的確立	168
5.7.3 脆性材料觀念的補正	169
5.7.4 確立適於陶瓷的設計法	170
第6章 工程陶瓷的應用	171
6.1 低溫域的應用	172
6.1.1 機械軸封	172

6.1.2	切削工具	173
6.2	高溫域的應用	173
6.2.1	熱交換器	174
6.2.2	鋼片加熱爐用滑鈕	174
6.2.3	高溫陶瓷風扇	176
6.3	引擎零件的應用	177
6.3.1	汽車用陶瓷引擎	177
6.3.2	攪拌引擎	180

第1章 前言

陶瓷 (ceramics) 與金屬、塑膠同為主要材料，也是人類最早使用的材料之一，在石器時代、陶器時代，人類即以單純的加工或粘土工藝，作成斧或水缸。奠定異於其他動物的文明基礎。當時沒考慮什麼礦石還原而利用金屬或以複雜的化學反應製造塑膠等。

如此，陶瓷是歷史最久的材料之一，如表 1.1 所示，近年以其熱機能、機械機能為中心展開利用，本書討論的工程陶瓷 (engineering ceramics) 比有其他機能 (電子、磁性、光學、生物等機能) 的陶瓷，有更長的歷史。

表 1.1 各種陶瓷的利用分野

陶 瓷 器	衛生，電氣，工業……
耐 火 物	鐵鋼，非鐵，玻璃……
磚	建築，土木……
板 玻 璃	建築，汽車……
光 學 玻 璃	照相機，光學機器……
玻 璃 製 品	瓶，TV 閥……
珐 瑯	家庭，化學……
玻 璃 纖 維	電氣，建築，塑膠……
水 泥	建築，土木……
石 膏	建築，土木……
石 棉	建築，列車……
研 磨 材	砂輪，砂布……
石 墨	電極，高溫構件材……
鐵 氧 磁 體 · 壓 電 體	電氣，通信……
水 晶	電氣，通信，計測……

各種耐火物在鐵鋼、非鐵、水泥、玻璃、化學等產業分野充分發揮功能，水泥、玻璃等各種密著建材為水壩、橋、大樓等的主要構成材料

，已長久在水壓、車輛重量或推動、颱風、地震等苛刻條件下使用，在機械裝置零件或汽車零件方面，也在 Al_2O_3 製陶瓷車刀、線道、火星塞等各種產業分野確定實績。

在精密陶瓷中，熱學、機械學機能的利用較晚，理由是陶瓷為脆性材料，要求高度可靠性的機械零件、構造材料不敢冒然採用。

1.1 何謂工程陶瓷

比起金屬，陶瓷的特色是①高耐熱性（融點或分解溫度高），②高硬度（耐摩耗性優秀），③低比重（輕），④高耐蝕性（化學性安定）等，但性脆是用為機械、構造用材料時的致命缺點。

工程陶瓷是克服陶瓷的脆性，取代金屬，用於機械、構造用材料、耐熱材料、耐蝕材料。

實際上，工程陶瓷的韌性仍低於金屬，應利用上述長處與優於素來陶瓷的機械性機能，謀求與金屬材料共存。

工程陶瓷的代表性材料有 SiC 、 Si_3N_4 、sialon（silicon-aluminium-oxinitride）等非氧化物系材料，這些非氧化物陶瓷兼具工程材料的兩大要素①強度高，②耐熱衝擊性高（低膨脹率、高熱傳導率），所以，狹義上把上述的非氧化物系高強度材料稱為工程陶瓷。

另一方面，鋰輝石（spodumene）、堇青石（cordierite）、鈦酸鋁等低膨脹陶瓷的強度與普通陶瓷差不多，但熱膨脹率低，耐熱衝擊性較高。高韌性 ZrO_2 在陶瓷中最具韌性（約 $10 \text{ MN/m}^{3/2}$ ， Si_3N_4 約 $5 \text{ MN/m}^{3/2}$ ），在室溫附近使用時為陶瓷中最優秀的高強度材料。

廣義上，常把它們與 Al_2O_3 的高密度燒結體等合稱工程陶瓷，本書以非氧化物系陶瓷為中心記述，但也盡量涵蓋廣義的工程陶瓷。

1.2 工程陶瓷的開發史

利用陶瓷的工業歷史悠久，耐火物有數百年以上、絕熱材或發熱體有數十年歷史，但在較苛刻的應力條件下使用的熱機等用途目前尚在開發階段，正式的歷史最多只約 10 年。

1950 年代後半注意到 Si_3N_4 等非氧化物燒結體為將來的燃氣輪機零件材料，1970 年代初期，歐美開始國家級的正式研究，表 1-2 整理

它們的歷史，近年積極把精密陶瓷用於熱機等的背景是基於下式需要與開發。

① 需要高度熱、機械性機能的精密陶瓷。

a) 省能源……高溫作動、高效率引擎、熱交換器等。

b) 省資源……取代 Ni, Cr, Co 等耐熱金屬。

c) 要求高度性能……高溫的耐蝕、耐磨耗、高壽命性能等。

② 開發有高度熱、機械性機能的精密陶瓷。

a) 開發以 SiC、Si₃N₄ 為中心的高耐熱衝擊、高強度材料、ZrO₂ 等絕熱引擎材料。

b) 開發製造技術……開發粉末、成形、燒結、加工、探傷、評價等關連製程技術。

c) 標準化……不如金屬，但已推行彎曲試驗、楊氏係數等的 JIS 化。

表 1.2 工程陶瓷的開發史

年 代	研 究 開 發 及 工 業 化 歷 史
1944 ~ 1947	SiC 發熱體的工業化 (日本)
1958	認識 AlN 磚的耐熱、耐蝕性
1959	注意 Si ₃ N ₄ 成為將來的燃氣輪機材料 (英國)
1961	Si ₃ N ₄ 添加 MgO 而熱壓 (英國)
1971	開發 AlN 及各種氮化物的高強度燒結體 (日本)
1974	日美歐各國積極開發各種高強度非氧化物材料
1975	開發 SiC 長纖維 (日本)
1978	推動高效率燃氣輪機開發計劃 (日本)
1981	推動精密陶瓷開發計劃 (日本)
	推進 Si ₃ N ₄ , SiC, ZrO ₂ 等的實用化

近十年來，日、美、歐的民間、政府機構、大學積極研究開發如何應用於汽車用引擎零件或熱機等，其一部份已達實用化階段，開發內容有①原料合成技術（微粉、高純度化），②組成開發（各種 SiC、Si₃N₄、sialon、ZrO₂ 等），③製程技術（造粒、成形等），④燒成技術（常壓燒結、反應燒結、等方加壓燒結 = HIP，一軸加壓燒結 = 熱壓），

(5)加工技術(鑽石研削、研磨、超音波加工、雷射加工等),⑥評價、非破壞試驗技術(強度、潛變、耐蝕性、耐磨耗性、X光、超音波探傷等),⑦設計、應用技術(包括接合)等。

關於國家級的研究開發,美國及西德的計劃領先起步,日本也在1978年開始的高效率燃氣輪機研究開發中加列耐熱陶瓷構件材的開發,1981年開始精密陶瓷的研究開發計劃。

1.3 工程陶瓷的性質與應用分野

表1.3整理工程陶瓷的性質。比起機械性質較優的 Al_2O_3 , Si_3N_4 或 SiC 也有顯然優秀的強度和耐熱衝擊性。熱壓(hot press)材料容易高緻密化、高性能化,却難得複雜形狀品,實用材料須利用常壓燒結或反應燒結技術。

表1.3 工程陶瓷的性質

	比重	熱傳導率 ($\text{kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$)	熱膨脹係數 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	楊氏係數 (10^4kg/cm^2)	強度(kg/mm^2)		破壞韌性 ($\text{MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$)
					R.T.	1200 $^\circ\text{C}$	
HPSiC	3.20	70	4.3	4.5	84	62	5.0
PLSSiC	3.15	40	4.3	4.2	60	55	4.5
RS SiC	3.10	170	4.3	4.2	53	53	4.5
HP Si_3N_4	3.25	25	3.0	3.2	100	80	7.0
PLS Si_3N_4	3.15	17	3.3	3.1	70	50	5.2
RBSi $_3\text{N}_4$	2.60	14	3.0	2.2	30	30	2.5
PLS Al_2O_3	3.90	15	8.0	3.9	40	30	4.0
HP高韌性 ZrO_2	6.0	2.8	9.2	1.5	120	20	10
MAS	2.0	1.6	1.4	0.2	2	1.5	—
AT	3.0	1.0	1.2	0.05	2	3	—

HP:熱壓, PLS:常壓燒結, RS, RB:反應燒結, MAS: $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, AT: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$

高韌性 ZrO_2 優秀的機械性質若能保持到1000 $^\circ\text{C}$ 以上的高溫,可擴大利用範圍。

表1.4為工程陶瓷的應用分野,活用陶瓷獨特的耐熱性、耐蝕、耐

藥品性、耐摩耗性、輕量性，可用於很廣的分野。

表 1.4 工程陶瓷的應用分野

主 要 機 能	應 用 分 野
高溫強度耐熱性	燃氣輪機引擎零件 柴油機零件 加熱爐搬送用滾子，軌道類 高溫氣體流量調節閥、熱交換器等
耐蝕・耐藥品性	熔融非鐵金屬的壓送泵浦零件 浸漬滾子，成形用噴嘴，閥類 各種化學反應裝置的反應管
耐摩耗性	機械軸封，工具，眼模類 滾動軸承及滑動軸承類
輕 量 性	油壓機器的控制用閥類
其 他 特 性	利用電絕緣性的用途：各種電極間隔物，感應爐的絕緣滾子 利用高彈性、低膨脹性的用途：精密工作機器，量規

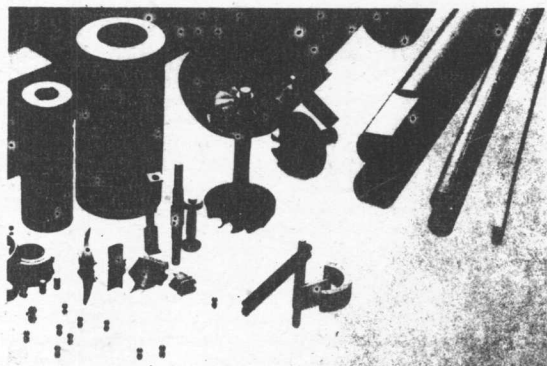


圖 1.1 各種工程陶瓷

一般是推進實用化爲鐵、非鐵、化學、機械工業等的產業用零件，不過，汽車用或各種引擎零件等大都在開發階段，圖 1·1 爲工程陶瓷零件的實例。

本書敘述工程陶瓷的種類、製造技術、性質、評價與設計、應用等

。

第2章 工程陶瓷的種類

2.1 氮化物

氮化物種類很多，依結合樣式可分為 Si_3N_4 ， AlN ， BN 等共有結合（共價鍵）性物質，IVa，Va，VIa族金屬氮化物之類氮成侵入型固溶於金屬的金屬結合（金屬鍵）物質、 Mg_3N_2 等離子結合（離子鍵）性物質，表2·1為主要氮化物的性質。

其中可用為工業材料的氮化物有 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、 TiN 。 Si_3N_4 及 AlN 由地球上大量存在的元素構成，在資源上為有利的材料，最早用為工程陶瓷的氮化物為 Si_3N_4 。 AlN 也是工程陶瓷的候補材料，但研究、應用實績都比 Si_3N_4 少。 BN 的代表性結晶構造有六方晶系、閃鋅礦型（立方晶系）。六方晶 BN 的結晶構造類似石墨，實用為潤滑構件材或高溫絕緣材料。立方晶 BN 是在超高壓下作成的材料，有次於鑽石的高硬度，活用於磨料、切削工具等。 TiN 可與 Ni 等金屬或 Al_2O_3 等氧化物複合，用為切削工具，因呈黃金狀，也可用為裝飾品。

以下詳述 Si_3N_4 及 Si_3N_4 的衍生物——氧氮化物的 sialon。

2.1.1 Si_3N_4

(1) Si_3N_4 的基本性質

Si_3N_4 有 α 型、 β 型2種結晶型，都屬於六方晶系，結晶構造的基本為圖2·1所示的 SiN_4 四面體，宛如矽酸塩化合物以 SiO_4 四面體為基本。如圖2·2所示， Si 原子被4個 N 原子包圍， N 原子由3個四面體共有，理想構造的 Si_3N_4 是圖2·3所示 Si-N 組成的層A，B，C，D在 c 軸方向堆積構成。 β 型為 $\text{ABAB}\cdots$ ， α 型為 $\text{ABCDABCD}\cdots$ 的積層構造。 β 型的單位格子成為 Si_6N_8 ，以 $(2/3, 1/3)$ （圖2·3的P點）為中心，在 c 軸方向有連續的channel。 α 型的單位格子為 $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ ， β 型的channel由存在 $(2/3, 1/3, 3/8)$ 及 $(1/3, 2/3, 7/8)$

表 2.1 各種氮化物的性質

物質	結晶系	熔點 (°C)	密度 (g/cm ³)	硬度		熱傳導率 (cal/cm.s.°C)	熱膨脹係數 (°C ⁻¹)	電阻 (Ω·cm)
				Mohs	微小硬度 (kgf/mm ²)			
BN	六方	~3000 (昇華分解)	2.29	2		0.036 ~ 0.069	0.5 ~ 1.7 × 10 ⁻⁶	1.7 × 10 ¹³
"	立方		3.45	~10				10 ³ ~ 10 ⁴
AlN	六方	2200 ~ 2500 (昇華分解)	3.26	7 ~ 8		0.048 ~ 0.072	4.0 ~ 6.1 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ¹¹
Si ₃ N ₄	"	1900 (昇華分解)	3.18	9	3337	0.0226	2.5 × 10 ⁻⁶	10 ¹³ × 10 ¹⁴
TiN	立方	2950	5.43	8 ~ 9	2450	0.070	9.3 × 10 ⁻⁶	2.2 ~ 5.4 × 10 ⁻⁶
ZrN	"	2980	7.32	8 ~ 9	1000 ~ 2000	0.033	6 ~ 7 × 10 ⁻⁶	0.7 ~ 2.1 × 10 ⁻⁶
HfN	"	3310 ~ 3387	14.0	8 ~ 9		0.0517		3.3 × 10 ⁻⁶
VN	"	2030 ~ 2177	6.10	9		0.027		8.5 × 10 ⁻⁶
NbN	"	2050 ~ 2204 (分解)	7.3	8		0.009		2.0 × 10 ⁻⁴
TaN	六方	3100	14.1	8				0.1 ~ 1.3 × 10 ⁻⁴
CrN	立方	1500 (分解)	6.1			0.021		

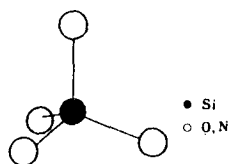
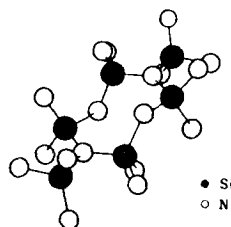
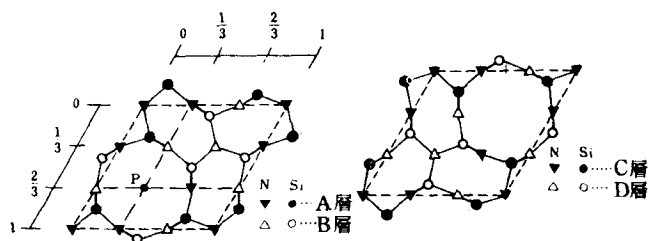


圖 2.1 矽酸鹽化合物及氮化矽結晶構造的四面體單位

圖 2.2 β - Si_3N_4 的結晶構造圖 2.3 理想化的 α 及 β - Si_3N_4 的 Si-N 層 (α : ABCD..., β : ABAB.....)

的 N 原子及其周圍 3 個 Si 原子封閉。 α 型在單位格子中有 2 個較大的空隙。 Si_3N_4 的實際構造在 β 型是與上述的理想型差不多， α 型則如圖 2.4 變形，成為 $(2/3, 1/3, 3/8)$ 及 $(1/3, 2/3, 7/8)$ 的 N 原子在空隙中心方向接近的構造，表 2.2 為格子常數等的結晶學性質。

表 2.2 氮化矽的結晶學性質

結 晶 相	α	β
組 成	$\text{Si}_3\text{N}_4 \sim \text{Si}_{11}\text{N}_{11}\text{O}_0$	Si_3N_4
a (Å)	7.76	7.61
c (Å)	5.62	2.91
c/a	0.724	0.765/2
d_o (g/cm ³)	3.16	3.192
d_c (g/cm ³)	3.183	3.192
空 間 群	$p3/c$	$p6_3/m$

d_o : 密度測定值 d_c : 密度計算值

α 型常含微量氧，組成爲 $\text{Si}_3\text{N}_4 \sim \text{Si}_{115}\text{N}_{15}\text{O}_5$ ，但也有完全不含氧的 α 型 Si_3N_4 ，圖 2-5 是 Si-O-N 系在 1600 K 及 1800 K 的相圖，由此圖可知 β 型在高溫或低氧分壓下很安定。CVD 法作成不含氧的 α 型 Si_3N_4 在比此相圖更高的溫度也有安定的 α 型，氧分壓增高時，氮的一部份與氧置換的氧氮化矽 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) 很安定。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的基本構造有 SiN_2O 四面體。

其次談 Si_3N_4 的物理及化學性質，如表 2-1 所示， Si_3N_4 的耐熱性高，在 $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ 分解氣化， Si_3N_4 的熱膨脹率低，耐熱衝擊性優秀，熱傳導率較高，有電絕緣性。

Si_3N_4 的化學性也安定，不易被 HCl ， HNO_3 ， H_2SO_4 等酸侵蝕，却會被 NaOH 等鹼侵蝕，對 Al ， Mg ， Zn 等熔融金屬的耐蝕性亦優，對熔融 Fe 會溶解而分解。

(2) Si_3N_4 燒結體的種類及性質

Si_3N_4 是共有結合性高的物質，是優秀的工程陶瓷，却不易燒結，只由 Si_3N_4 組成的微粉成形體即使高溫加熱也不易燒結，得不到緻密的燒結體，所以開發各種燒結法，產生有特色的材料，現在工業上使用的主要燒結法爲熱壓法 (hot pressing)、常壓燒結法 (sintering 或 pressureless sintering)、反應燒結法 (reaction bonding 或 reaction sintering)。這些方法作成的 Si_3N_4 燒結體常分別簡稱 HPSN, SSN (PLSSN), RBSN (RSSN)。另有各種燒結法，詳 3.4 節。

表 2-3 爲 HPSN, SSN, RBSN 的代表性性質，圖 2-6 爲高溫強

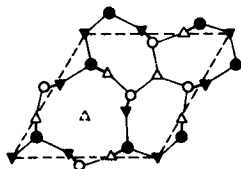


圖 2-4 實際 α - Si_3N_4 的 Si-N 層

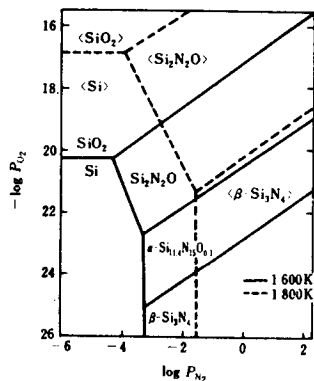


圖 2-5 Si-O-N 系在 1600 K 及 1800 K 的相關