

工 程 陶 瓷

[日] 铃木弘范 主编

张中太

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

科 学 出 版 社

内 容 简 介

随着科学技术的进步,工程陶瓷的用途越来越广泛。由于它的耐高温性能远远超过金属材料,因此世界各先进国家都在研究将其用作燃气轮机、汽车发动机和其他热机构材料。本书全面介绍了工程陶瓷的基本性能、制造及应用技术。书中详细阐述了原料制造、成型、烧结、加工和精加工,以及各种技术性能的检测方法。本书内容丰富、取材新颖,充分反映了当前工程陶瓷的工艺和技术水平。

本书可供从事材料科学、化工、冶金、机械、电子、航空、航天等研究的科技人员,高等院校有关专业师生及工矿企业管理人员参考。

監修 鈴木弘茂

エンジニアリングセラミックス

CMC, 1983

工 程 陶 瓷

〔日〕鈴木弘茂 主編

陈世兴 译

张中太 孙礼杰 薛文龙 校

责任编辑 童安齐

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年12月第一版 开本: 787×1092 1/32

1989年12月第一次印刷 印张: 12 1/4

印数: 0001—1 250 字数: 280 000

ISBN 7-03-001337-9/TB·38

定价: 11.30元

前 言

近年来,引人注目的新型陶瓷作为制作电子元器件、机械及其部件的新材料,正在面向21世纪,进入实用阶段.

在新材料中,可以与电子陶瓷媲美的工程陶瓷已成为燃气轮机和汽车发动机等热机的关键材料.作为耐高温材料,它的性能远远超过金属.今后,工程陶瓷的市场需求量一定会越来越大,毋庸置疑.

本书全面地介绍了工程陶瓷的基本性能、制造及应用技术.

书中不仅叙述了原料制造技术,成型技术,烧结技术,加工、精加工技术,评价、设计和测试技术,应用技术,而且对工程陶瓷的性能进行了详细阐述.

书中所论述的技术内容,是制造工程陶瓷产品的技术人员必须掌握的.不言而喻,各种技术之间必定相辅相成,以促进最终制品质量的提高.

本书若能成为与工程陶瓷有关的制造厂家、成形加工技术人员和用户的必备书籍,编者将甚感荣幸.

另外,在阅读本书的同时,也希望读者能阅读本社出版的《电子设备用陶瓷》(エレクトロニクス用セラミックス)(1981年6月)和《精密陶瓷的最新技术》(ファインセラミックスの最新技術)(1982年4月)等书.

CMC编辑部

1983年3月

1987

目 录

第一章 总论	(1)
1. 序言	(1)
2. 工程陶瓷的种类和分类	(2)
3. 工程陶瓷研究、开发中的主要问题	(9)
第二章 原料制造技术	(13)
1. 序言	(13)
2. 细粉的制造方法	(15)
3. 由溶液制造细粉的方法	(16)
4. 由气相制造细粉的方法	(24)
5. 利用有机金属化合物作为陶瓷原料	(43)
第三章 成形技术	(45)
1. 金属模压成形(干压成形)	(45)
2. 静水压成形(等静压成形)	(51)
3. 浇注成形	(55)
4. 薄膜成形	(63)
5. 挤塑成形	(75)
6. 注射成形	(80)
第四章 烧结技术	(96)
1. 序言	(96)
2. 烧结理论概要	(97)
3. 烧结方法	(117)
4. 小结	(142)
第五章 加工和精加工技术	(143)
1. 陶瓷加工的基础	(143)

2. 表面加工	(147)
3. 切断和 打孔	(161)
4. 表面 处理	(165)
5. 接合与粘 接	(165)
第六章 工程陶瓷的 性能	(167)
1. 工程陶瓷的主要性能	(167)
2. 氧化物工程陶 瓷	(222)
3. 氮化 物	(256)
4. 碳 化物	(282)
第七章 评价、设 计和测试技术	(287)
1. 断 裂	(287)
2. 缺陷检 验	(294)
3. 寿命 预测	(296)
4. 寿命保证 试验	(304)
5. 最佳设 计	(310)
6. 试验台和实机试 验	(311)
第八章 应用技术 领域	(315)
1. 耐磨、耐腐 蚀部件	(315)
2. 结构材 料	(334)
3. 常温、其 他	(357)
参考文献	(375)

第一章 总 论

铃木弘茂¹⁾

1. 序 言

陶瓷是古老的手工业制品之一,有史以来就与人类生活相关,但它又是最新科学技术的产物,作为基础材料,其重要性正与日俱增,并将进入新的发展阶段。

在原始社会,土器、瓷器、陶器和玻璃等作为食器、容器和装饰品而出现。其后又相继出现了砖、瓦、石膏、水泥等建筑材料,罐、坩埚、耐火砖等冶金材料,电极、绝缘子、绝缘器件、电阻发热体等电工材料和磨具、刀具、模具等工具材料,进而人们又研制出用作透镜、棱镜等光学仪器材料以及其他材料。

特别是第二次世界大战以后,随着电工、电子技术的发展,种类繁多的电子陶瓷材料相继出现,并得到飞速发展。随着原子能工业的出现,在该领域中至少已有2—3种陶瓷^[1]发挥着重要作用。陶瓷作为人造牙床和其他生物材料^[2],也正在引起人们的重视。

而且,今后以机械、设备,特别是以高温机械部件为最终目标的陶瓷材料,可望得到大量应用,并对工业化社会做出贡献。因为还未发现其他可以替代陶瓷的材料,故其所存在的

1) Hiroshige SUZUKI, 东京工业大学名誉教授, 神户大学教育学部教授。

问题一经解决,其惊人的发展是肯定无疑的。

如果认为目前一般超耐热合金的使用极限温度为950—1100℃,那么,能经受1200—1600℃高温的材料只有陶瓷。可以设想,当其达到实用化阶段以后,其效果和影响之大是不言而喻的。

此外,最近获悉,高硬度的陶瓷材料与其他材料相比,具有摩擦系数小,耐磨性高,耐化学腐蚀,以及比重小、热膨胀系数小等综合特性,因此它不仅能够用于精密机械和其他高温领域,而且在用作中温、低温领域中各种机械部件、电机部件方面,也有相当广阔的前景。

如上所述,应用于机械、设备及其他多种工业材料的陶瓷被称为工程陶瓷,可以认为,它与狭义的精密陶瓷是同义语。本书所指的工程陶瓷即指这些内容,

2.工程陶瓷的种类和分类

陶瓷,在化学上是指由金属和半金属元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫化物、硅化物及其复合化合物所构成的材料。

一般来说,陶瓷是各种各样的多晶体,但也有单晶、薄膜、纤维形态,甚至玻璃态陶瓷也不鲜见,这些可以说是陶瓷的主要特征。这样一来,随着化学成分加上组织结构或形态的变化,陶瓷的种类将越来越多。目前,工程陶瓷的种类尚不算多,但将来一定会不断增加。

工程陶瓷有各种分类方法,但其中主要的有:(1)按主要化学成分分类;(2)按制造方法分类;(3)按性能或用途分类,等等。现分别简述如下。

(1)按化学成分分类

目前,人们重视并致力研究的主要物质如表1-1所示。除此之外,将来完全有可能大量出现更多的化合物,特别是相互组合成的新材料。

表1-1 按工程陶瓷化学成分进行分类的实例

系	烧 结 坯 体 等
氮 化 物	β - Si_3N_4 , NiN , BN , TiN
碳 化 物	α - SiC , β - SiC , B_4C , WC , TiC
氧氮化物	$\text{Si}_6\text{-}_8\text{Al}_8\text{O}_{10}\text{N}_{2\text{-}4}$ (赛隆) β' , α' (Si-M^{1+})-O-N)
氧 化 物	Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 等

1) M : Be, Li, Mg, Al等。

注: 字下有横线者为目前大量研究的物质。

(2) 按制造方法分类

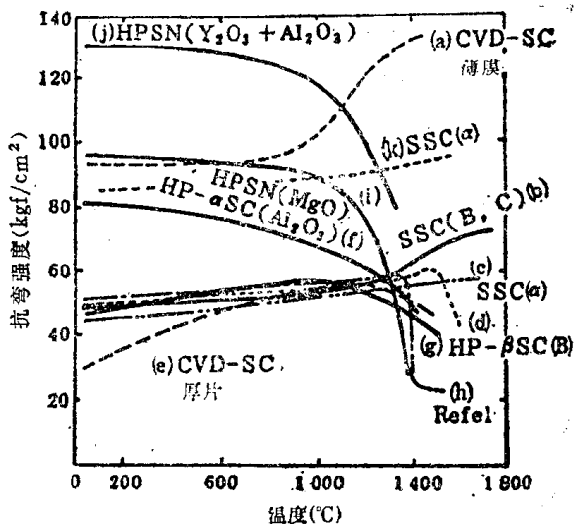
工程陶瓷的制造方法目前已有几种相当成熟, 还有一些正在研究。无论是从经济性还是从制品的性能来看, 陶瓷的制造方法都极为重要, 可以说制造方法在某种程度上决定其性能等级。因此, 这是一种常用的分类方法。在表1-2中, 括

表1-2 按工程陶瓷制法分类及缩写符号实例

制 法 (缩写符号)	制品 (缩写符号) 实例
反应烧结 (RB或RS)	RBSN: 反应烧结氮化硅
热压烧结 (HP)	HPSN: 热压烧结 ¹⁾ 氮化硅
热等静压 ¹⁾ 烧结 (HIP)	HIPSN: 热等静压烧结氮化硅
常压 (或无压) 烧结 (S)	SSC: 常压烧结碳化硅
化学沉积或化学气相沉积 CVD(P_y)	P_y -SC: 化学沉积碳化硅

1) 一般称为热压。

2) 高温等静压。



(a) T. D. Gulden^[3], (b) 长谷贞三等^[4], (c) E. H. Kraft等^[5],
 (d) S. Prochazka和R. J. Charles^[6], (e) J. W. Edington等^[7],
 (f) 同(e), (g) 鈴木^[8], (h) 同(e), (i) 同(e), (j) A. Tsuge等^[9],
 (k) 国内厂家产品样本中的值(三点弯曲)

图1-1*1 典型工程陶瓷的抗弯强度及其温度变化

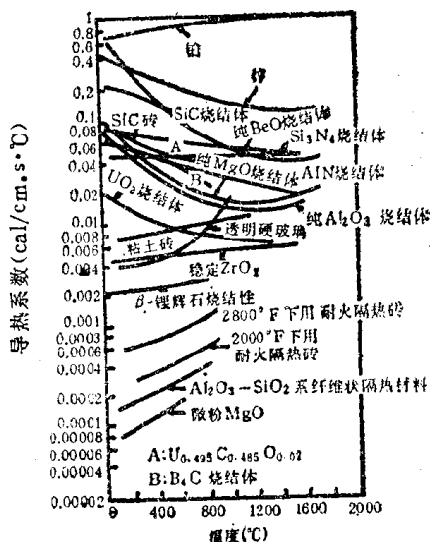


图1-2*2 各种陶瓷的导热系数

*1 1kgf = 9.80665N. 下同。——译者著。

*2 1°F = 9/5°C + 32, 1cal = 4.1868J. 下同。——译者注。

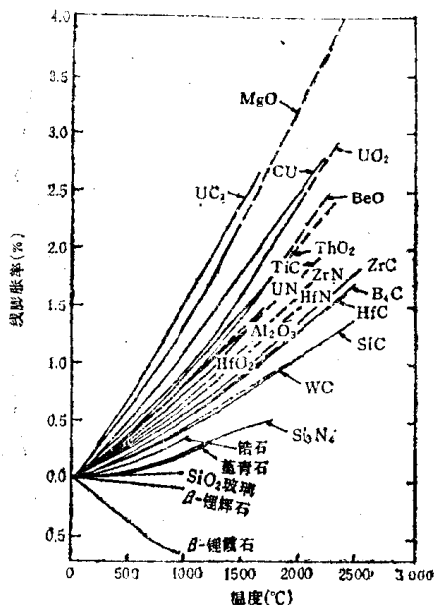


图1-3 各种陶瓷的热膨胀

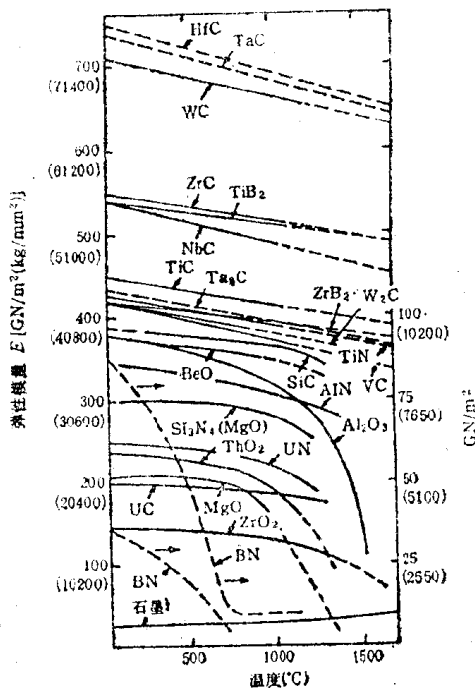


图1-4 高温材料的弹性模量与温度变化^[10]

号内英文字母是制法的缩写符号;在使用时,一般将制法缩写符号置于主要化学成分缩写符号之前,作为表示制品的符号。最近,人们致力于气压烧结,或在反应烧结后再进行气压烧结等各种方法的研究,这是以烧结方法为主进行分类的研究。此外,与制造方法有关的成形方法的分类有:注浆法、等静压法、注射成型法等。另外,象晶须和连续纤维等也有各种制造方法,今后将其作为复合材料的增强材料使用时,也许有必要对其进行特殊分类。

(3) 按性质(性能)或用途分类

工程陶瓷的性质(性能)涉及许多方面,随着制造方法的

表1-3 主要非氧化物系工程陶瓷的强度值(1)

材 质	抗弯强度 (MPa)		密 度	韦布 尔 系 数 (m) ²⁾	K_{10}
	室 温	高 温			
HPSN ¹⁾	700—900	590(1400℃) 680(1240℃) 400(700℃)	3.2	10—15 —30	5—6.8—8.0 (1400℃)(1200℃)
RBSN	250— 305—315	270(700℃) 210(1200℃)	2.5— 2.53	10—15 —20	1.87
SSN	470			8	
S-赛隆	828		3.2	15	5
HP-赛隆 ³⁾	1480	1070(1200℃)	3.25	—	—
RBSC(Si-SC)	483	525(1200℃)	3.1	10	5
HPSC	300—600				
SSC	320—400			8.8	
SSC	450	820(1750℃)			

1) 以 MgO , Y_2O_3 为添加剂。

2) 韦布尔系数 m 有严格处理的必要,此处该数值不过是一个大约数值。

3) 这是以 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 为添加剂,可使晶界和结晶化的物质。

进步,性质(性能)也会逐步提高,严格地说,目前尚未能将最新资料充分收集起来,但已知如强度等力学性质是异常优良的。关于工程陶瓷的性质,在以后几章中多处提到,可供参考。但在此不妨先介绍几种力学性能和热性质的实例(以及加上温度变化的实例)。表1-6列出了碳化硅系与氮化硅系的特性比较,这对读者预测今后的发展方向或许有所裨益。

此外,在图1-2—1-4中还示出了各种陶瓷材料的导热性、

表1-4 主要非氧化物系工程陶瓷的各种性质 (2)

材 质	弹性模量 (RT) ($\times 10^{-6}$ MN/ m ²)	热膨胀率 $\times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ (0—1000 $^{\circ}\text{C}$)	导热系数 (W/m·K)	蠕变常数
HPSN	3.1	3.2	25	1250 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3} \text{h}^{-1}$
RBSN	1.75—2.0	3.2	8—12	1400 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $(1-50) \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$
SSN		3.1		
S-赛隆	3.0	3.2	20—25	1227 $^{\circ}\text{C}$, 77MPa $20 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$
HP-赛隆 RBSC (Refel)	4.1	4.3	83.6	1500 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $(4-20) \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$
SiSC				1200 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $(20-30) \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$
HPSC			150—267 ¹⁾	1500 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $20 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$
SSC				1500 $^{\circ}\text{C}$, 100MPa $(4-20) \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$

1) 日立·日立研, 窑炉基础讨论会演讲集, p.42 (1982), 大阪。

热膨胀和弹性模量等。

通过积极利用这些性质,人们可以开辟出新的应用领域,

表1-5 Si_3N_4 、赛隆和 SiC 的HP烧结体的高温氧化实验实例
(氧化时间: 720h, 空气中)

试 样	氧化温度: 1200℃	1300℃
1) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$	0.45(mg/cm ²)	1.20(mg/cm ²)
2) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.84	1.68
3) β' -赛隆 ⁷⁾ (Z=1)	0.72	1.32
β' -赛隆 (Z=2)	0.22	0.36
β' -赛隆 (Z=3)	0.20	0.32
β' -赛隆 (Z=4)	0.10	0.12
4) SiC-0.5Al-1B	0.3	(1400℃) (1500℃) 0.56 13
5) SiC-20Al-1B	0.3	0.75 14
6) Si-SiC		(500h) 0.2(mg/cm ²)

注: 1)~3) 長谷川安利, 东京工业大学学位论文(1981)。

4)~5) J.Schlichting et al., Ber.Dt.Keram.Ges., 58, 72(1979)。

6) Annawerk。

7) $\text{Si}_6\text{-}_x\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ 。

表1-6 非氧化物系工程陶瓷的主要性能比较

$\sigma_3(\text{RT})$	HPSN 最强
K	HPSC 最大, 氮化物达 1/4—1/10
α	SN 系小, 为SC系的60%左右
E	SN 系稍小, 差别不大
ϵ	SC 稍小, 尤其高温下差别大
m	HPSN 最大
K_{10}	RBSC 和S-赛隆在1000℃时, 相当大
抗氧化性	SN 系稍差 赛隆($\text{Si}_6\text{-}_x\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$) (Z=2—4) 及 SiC 抗氧化性最优

如表1-7所示。

表1-7 工程陶瓷的主要用途 (包括有希望的陶瓷材料)

节能、省资源用 (耐热性)	
汽 车 发 电 机 飞 机 高温炉 (室)	燃汽轮机 柴油机 (隔热) 汽油发动机、火箭喷嘴 复合发动机、高温热交换器、斯特灵 (Sterling) 发动机预热器、燃烧器
新能源、新资源开发 (耐磨、耐腐蚀用)	
核 能 (核反应堆、热核反应堆) 煤气化、液化 地热开发 海洋开发	涂层材料 (燃料、第一层墙壁) 粉末原料输送、旋风分离器 泵、叶轮机 耐腐蚀结构材料
机械工业 (高硬度、耐磨损、高精度等)	
机 床 压 铸 机 注射成形机 焊 接 机 工业机械	车刀、压模、机械密封 模具、轧辊 喷嘴 (火箭也可应用) 护罩 泵、风扇、轴承
其他 (电性质、导热性质等)	
电子仪器 化学工业 体育用品, 其他	电绝缘性热导体、磁带剪断器 催化剂载体 钓鱼杆钩丝、剪刀、金属锯、量具等

3. 工程陶瓷研究、开发中的主要问题

在上一节关于工程陶瓷性质的叙述中, 我们虽未特别提出其缺点, 但正是这种材质本身具有的几个大的弱点, 使其在

长时期内几乎不能作为机械部件使用。研磨砂轮是唯一的例外。其后,这类材料的使用局限于耐酸泵部件、机械密封、陶瓷刀具、模具等小件制品上,原因是这类材料或多或少均会产生脆性断裂,抗拉伸应力较差,而且强度波动高达 $\pm 10-20\%$ 。

承受较大的拉伸应力,特别是承受大的机械和热应力梯度或突变的应力梯度的领域,都是陶瓷的禁用领域。陶瓷生产厂家和机械设计人员,自然应考虑这些问题。

对此应采取什么措施?近几年来总算摸清了一些规律。因此,出现了所谓工程陶瓷热。

详细对策这里不赘述,但主要对策是:

(1)随着制造技术的成熟而获得接近于极限强度的制品,并使其强度波动降至最小。

(2)为了能够对其性质进行精确测定,以及为了可以用无损检验法查出其缺陷等,故应确立检测技术。

(3)由以上两项建立的数据基础而进行各种用途的设计,可以充分掌握工程陶瓷的用途,并进而开发新的应用领域。

这三项相辅相成,完成(2),(3)各项所述内容就会使(1)中所述内容进一步发展,这是勿需赘言的。这种方法是今后工业基础技术研究可以采用的方法。下面将详细介绍。

3-1 制造技术

陶瓷,一般是将原料粉末以适当方法成形,再进行烧结而制成的。但烧结后的素坯,目前极难做到象金属材料那样通过冷加工、锻造、淬火等而对其微观结构进行改良,这些将在下一节详述。总之,烧成后的素坯,要想使其组织更动丝毫都难以办到,所以,首先应以最大努力确立制造技术,以制造出

几乎没有缺陷、强度高,而且强度波动尽可能小的材料。这必须在解决上述(2),(3)之前先行做到。

关于制造技术,首先必须人工制备出理想的粉末原料。然后,将其制成具有最大体积密度的均质素坯,并进行合理烧结。最后,将制品进行研磨等精加工,根据情况,有时或许还需进行接合。以上虽然是制造技术的步骤,但哪一步做不好都不能获得最佳结果。本书从第二章至第五章将由专家执笔依次介绍这些重要课题。

3-2 检验技术

检验在上述(1)完成之后就应进行,不过检验方法本身需要发展,并需长时间研究。这种研究已开始进行。根据检验技术来确定(1)的进展显然也是重要的。关于检验技术,第七章根据断裂理论首先详细说明了检验技术的现状。第六章第1节详细说明了工程陶瓷的重要性质、测试原理和方法、数据处理及有关问题,并列出了大量测试结果。

3-3 应用技术

或许可以说工程陶瓷的应用实际上仅是刚刚起步,而且微乎其微。因为没有大量的实验数据,所以工程陶瓷的设计方法也无从确定。将合金材料的设计方法原封不动地照搬于工程陶瓷,成功几率非常之少,失败的例子不胜枚举,值得深思。

工程陶瓷的用途如表1-7所示,但它们应用的难易程度相当悬殊,较为容易应用的易于成功是理所当然的,所以在开发之际,重点的选择至关重要。第八章由几人执笔介绍,推荐了已经获得成功的几则实例,看来极有意义。相信读者能从应用技术的观点认识已发现的问题,并把它作为今后进步的阶