

工程 ENGINEERING

陶瓷 CERAMICS

技术 TECHNIQUE

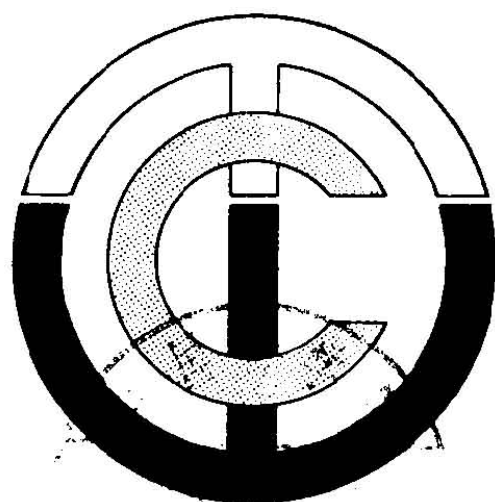
段继光 著



湖南科学技术出版社

工 程 陶 瓷 技 术

段继光 著



湖南科学技术出版社

湘新登字 004 号

工程陶瓷技术

段继光 著

责任编辑: 何信媛 胡海清

湖南科学技术出版社出版发行

(长沙市展览馆路3号)

湖南省新华书店经销

湖南省新华印刷三厂印刷

(印装质量问题请直接与本厂联系)

1994年6月第1版第1次印刷

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 5 插页: 4 字数: 124,000

印数: 1—5,100

ISBN 7—5357—1452—8

TQ·28 定价: 6.80元

地科 145074—5

内 容 简 介

工程陶瓷是世界各国研究的热门课题。本书是我国第一部系统地介绍工程陶瓷技术的专著。全书共分 10 章，书中对工程陶瓷的发展、概念、制造技术、检测技术、陶瓷切削工具技术、陶瓷结构材料及陶瓷发动机技术等内容均进行了理论和实践方面的阐述。特别是书中融合了国内外关于连续热压、晶须增韧、Sialon 材料配方等等上百项最新专利技术，这将为读者带来难以估量的效益。

本书可作为工程陶瓷、传统陶瓷、硅酸盐、材料科学、粉末冶金、硬质合金等专业和行业的大专高等院校的辅助教材，也可供切削工具、机制、冶金机械、内燃机、电子、宇航、化工等行业的科研人员、企业管理人员和工人参考。

序

工程陶瓷作为新材料领域中的重要成员，兴起于“第二次世界大战”以后。工程陶瓷一词从本世纪 70 年代初期开始流行。工程陶瓷材料首先用于军事工业和宇航工业，特别是近十年来，各发达国家集中第一流的科技人员，大量投资，竞相角逐；美国前总统乔治·布什曾以总统身份专门过问美国的陶瓷发动机研制和开发工作，因而，工程陶瓷被蒙上了一层神秘的面纱。实际上，采用通常的粉末冶金方法或一些特殊的制作方法就可以获得工程陶瓷制品，其用途更广泛的是民用工业（如机械、冶金、民航、电子、化工、轻工、医疗等等领域）。而当把工程陶瓷理解为民用产品时，可能会使人联想到传统陶瓷（如瓷杯、瓷碗、瓷砖、瓷缸等等）。毋庸置疑，工程陶瓷与传统陶瓷是两个完全不同的概念，两种不同的材料。

对于传统陶瓷，炎黄子孙是幸运的。ceramics——china 早已成为国际上的同义词；那么对于工程陶瓷（engineering ceramics），我们怎么样了呢？我只能说，它赋予了我们机遇，赋予了我们使命，本书的编著出版在于帮助读者朋友们抓住这个机遇并担负起这个使命。

段继光

1993 年国庆节

于麓山科技园

2000

目 录

第1章 导论	(1)
1.1 工程陶瓷发展简史	(1)
1.2 工程陶瓷的概念	(2)
1.3 关于名称	(2)
1.4 EC 的分类	(3)
主要参考文献	(4)
第2章 EC 粉末制取技术	(5)
2.1 综述	(5)
2.2 氧化物粉末的合成及制取方法	(6)
2.3 Si_3N_4 粉末的制取方法	(10)
2.4 SiC 粉末的制取方法	(11)
2.5 Sialon 粉末制取方法	(13)
主要参考文献	(14)
第3章 EC 的压制和成形技术	(15)
3.1 压制前的粉料准备	(15)
3.2 EC 压制机理与影响因素	(16)
3.3 压制工艺叙述	(19)
3.4 压模设计	(20)
3.5 成形方法概述	(25)
3.6 成形技术实践	(26)
主要参考文献	(32)
第4章 EC 烧结技术	(33)
4.1 烧结概念	(33)

4.2	烧结理论简介	(33)
4.3	烧结过程致密化规律	(34)
4.4	晶粒的成长机理及其控制方法	(37)
4.5	EC 烧结工艺与方法	(43)
4.6	典型烧结方法	(45)
	主要参考文献	(46)
第 5 章	EC 热压技术	(48)
5.1	热压方法及分类	(48)
5.2	热压的基本原理	(49)
5.3	热压的工艺特点	(50)
5.4	等静热压技术	(52)
5.5	连续热压技术	(58)
	主要参考文献	(63)
第 6 章	EC 的加工技术	(64)
6.1	加工的意义	(64)
6.2	加工的机理	(65)
6.3	加工方法分类	(66)
6.4	机械加工方法	(66)
6.5	其它加工方法	(70)
	主要参考文献	(71)
第 7 章	EC 制品的性能检测方法	(73)
7.1	主要物理机械性能	(73)
7.2	主要化学性能	(78)
	主要参考文献	(82)
第 8 章	典型 EC 材料评价	(83)
8.1	概述	(83)
8.2	Al_2O_3 及其复合材料	(83)
8.3	ZrO_2 及其复合陶瓷材料	(89)
8.4	Si_3N_4 陶瓷材料	(91)
8.5	Sialon 陶瓷材料	(98)

8.6	AlN 陶瓷材料	(101)
8.7	SiC 陶瓷材料	(102)
8.8	晶须增韧陶瓷材料	(107)
	主要参考文献	(111)
第 9 章	EC 切削工具材料——应用技术之一	(113)
9.1	EC 切削工具材料的发展概述	(113)
9.2	EC 切削工具材料的分类	(116)
9.3	EC 切削工具的磨损机理与特性要求	(118)
9.4	EC 切削工具材料应用的意义	(123)
9.5	EC 切削工具的几何参数与切削用量的选择 ...	(124)
9.6	典型 EC 切削工具材料的性能与加工范围 ...	(129)
	主要参考文献	(131)
第 10 章	EC 结构材料与陶瓷发动机——应用技术	
	之二	(133)
10.1	EC 喷砂嘴内衬及耐磨损件	(133)
10.2	EC 机械密封环及其耐腐蚀件	(136)
10.3	EC 热交换器及其高温材料	(138)
10.4	陶瓷发动机	(140)
10.5	人体结构陶瓷——生物陶瓷	(145)
	主要参考文献	(148)

第1章 导 论

1.1 工程陶瓷发展简史

陶瓷，古老的象征。

从原始人群开始，陶瓷就与人类结下了不解之缘。石块、陶器、瓷器等天然物料就成了当时的工具、食器、容器和装饰品，所以，人们把原始社会叫做“石器时代”⁽¹⁾。

工程陶瓷，年轻的象征。

随着社会的不断进步，陶瓷制品不断发展。如果说各种日用陶瓷（如瓷碗、瓷杯、瓷盘等）和砖瓦、石膏、陶罐、坩埚、耐火砖等等贯穿了古今几千年历史，那么水泥、电压陶瓷、建筑用陶瓷、磨料等等陶瓷系列产品就只能算是近代社会的产物了；而用于机械切削的陶瓷工具，各种耐高温（1000℃以上），耐磨损、高强、高韧机械陶瓷零件和生物工程陶瓷等等，则是第二次世界大战以后才发展起来的“年轻工业”，当然，此种意义上的“陶瓷”与古代和近代发展起来的“传统陶瓷”有着完全不同的内涵和本质的区别。

工程陶瓷，未来的象征。

在人造卫星、宇航技术、新能源（核能、原子能）、发动机技术、生物工程及许多未来技术中，对于材料的高温、高耐磨、多功能等性能要求越来越苛刻。而工程陶瓷材料所具有的优点，基本上能满足上述苛刻条件。在未来的产业领域中，工程陶瓷材料将更广泛地取代现代金属材料，成为材料科学中的重要角色，那就是所谓的“新石器时代”。

工程陶瓷的发展年代在以后的有关章节中将有进一步的叙述。

1.2 工程陶瓷的概念

工程陶瓷 (engineering ceramics)⁽²⁾ 是指采用粉末冶金方法制得的具有高强度、高硬度的应用于机械切削和设备制造、空间技术、生物工程、电子工程及其它多种工业领域的陶瓷材料；这些陶瓷材料主要是氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等等非金属材料⁽³⁾。而传统陶瓷是指采用窑炉法生产，应用于日常生活（如瓷杯、瓷碗、瓷缸等等）和建筑（如瓷砖、瓷具、水泥、耐火材料等等）行业的陶瓷制品，它们主要是硅酸盐类非金属材料。很明显，工程陶瓷与传统陶瓷的相同点仅仅在于化学成分上，（当然工程陶瓷的化学组成更宽）而二者的主要区别在于：

- (1) 生产方法不同；
- (2) 技术要求不同；
- (3) 应用领域不同。

其中最主要的是技术要求与应用领域两个方面的区别。所以，工程陶瓷与传统陶瓷是两个不同的概念，两种不同的材料，二者不可混为一谈。

1.3 关于名称

工程陶瓷的概念讨论了之后，有必要就其名称作一个叙述。“工程陶瓷”这个名称从第二次世界大战以来，开始被美国人采用，到 70 年代在国际上流行。日本人在 70 年代以前较习惯叫“精密（精细）陶瓷”，到了 80 年代才采用“工程陶瓷”这个名称。我国在“工程陶瓷”名称问题上较为杂乱。在 70 年代末至 80 年代初期有叫“新型陶瓷”⁽⁴⁾ 的，有叫“黑色陶瓷”、“组合陶瓷”和“混合陶瓷”的。到了 80 年代中末期名称更多，如“复合陶

瓷”、“高温结构陶瓷”、“特种陶瓷”、“现代陶瓷”^{〔5〕}、“工业陶瓷”、“工程陶瓷”；此外，还有“热压陶瓷”、“高科技陶瓷”、“高技术陶瓷”、“先进陶瓷”等等。这么多名称令人眼花缭乱，作者建议采用“工程陶瓷”（以下简称“EC”）这一名称比较适宜，以避免不必要的误解和混乱。

1.4 EC 的分类

EC 的分类方法一般采用以下几种：

(1) 按制造方法分类^{〔6〕}，可分为：

冷压烧结陶瓷；

反应烧结陶瓷；

热压陶瓷；

其它方法制造的陶瓷。

(2) 按化学成分分类^{〔7〕}，可分为：

氧化物系陶瓷 (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 等)；

氮化物系陶瓷 (Si_3N_4 , BN 包括赛隆 Sialon) 陶瓷；

碳化物系陶瓷 (SiC , B_4C , TiC 等)；

硼化物系陶瓷 (TiB_2 等)；

其它非金属化合物陶瓷。

(3) 按用途分类^{〔8〕}，可分为：

耐磨损陶瓷，其中包括各种切削车刀、铣刀、镗刀、密封件、模具以及小型轧辊、喷砂嘴、轴承、手表外壳等等；

耐高温陶瓷，其中包括发动机、导弹部件、火箭喷嘴、火箭鼻锥体、各种热交换器等；

耐腐蚀陶瓷，其中包括核反应堆隔板、地热开发中的叶轮机泵、海洋和化工中的耐强酸、强碱零部件等等；

其它用途的陶瓷，如电子方面的热导体和电脑基板、封装壳等等；医疗保健方面的人工牙齿、关节、骨骼等等；日常生活中的陶瓷剪刀、陶瓷锯、陶瓷锤、量具等等陶瓷制品。

上述三种分类方法都各有特点，均从不同侧面反应了 EC 的本质。

主要参考文献

- (1) 社会发展史，湖南教育出版社 1973
- (2) (日)阿部弘著，黄忠良译，工程陶瓷，台湾复兴出版社 1990
- (3) (日)铃木弘茂著，陈世兴译，工程陶瓷，北京科学出版社 1989
- (4) 邱关明著，新型陶瓷，北京兵器工业出版社 1993
- (5) 温树林著，现代功能材料导论，北京科学出版社 1983
- (6) 铃木弘茂，材料科学，日本材料会志 1975: 148~158
- (7) T·DGulden, J·Amer, Ceram, SoC., 1969: 85~90
- (8) E·H·Kraftetal, カーボランダム社カタログ 1977

第2章 EC粉末制取技术

2.1 综 述

制取粉末(原料)是EC制品生产工艺中的首要步骤。制取粉末的方法很多,(如还原法、研磨法等)。选择EC的制粉方法,应考虑三方面因素:

(1) EC的特殊性质,如不导电性、难熔性以及很差的压制性和烧结性;

(2) 低廉的成本;

(3) 粉末的性能要求;

如果从大的方面分类,EC粉末的制取方法可以分为两类,即机械破碎法和物理化学法^{〔1〕}。

由于EC的原料大都取自于天然的氧化物和矿物质,化学成份较杂,且夹杂物较多,直接用机械破碎法制造粉末有困难,所以机械破碎法在EC的粉末制取中,只占从属地位,一般只用此法做物理化学法的辅助工序和粉末的混合(同时粉碎)等情况,此法虽然工艺较简单,成本较低(第3章第1节将作进一步介绍),但难于制取微细($1\mu\text{m}$ 以下)粉末。

物理化学方法是本章主要讨论的内容,它是制取EC粉末的最通常的方法,此法能制得纯度高、均匀性好、颗粒微细($1\mu\text{m}$ 以下)的粉末。此法在不断的发展,其方法之多,不胜枚举,本章的下几节中将分别介绍几种较典型的EC材料的粉末制取方法。

2.2 氧化物粉末的合成及制取方法

2.2.1 Al₂O₃ 的粉末制取方法

Al₂O₃ 粉末，常常采用焙烧法制取，这是较成熟的方法，此法简单经济，并可获得含 Al₂O₃99.6% 以上纯度的粉末。此外，还有热分解法、水分解法、放电法等^{〔2〕}。表 2.1 列出了几种制取 Al₂O₃ 的方法及 Al₂O₃ 粉末的特征。

根据实用氧化铝粉末的纯度、烧结性、填充性等技术要求不同，采用的制作方法也不同。应该使用什么样的氧化铝粉末，要根据制品的性能要求，制造方法（例如成形方法，烧结方法）、制品成本等进行选择。如将这些氧化铝粉末分类，则大致可以分为普通氧化铝粉末和高纯度氧化铝粉末 2 类粉末原料，现分别将 2 类粉末的制取方法叙述如下：

表 2.1 Al₂O₃ 粉末的主要制取方法与特性

特 性 \ 制造方法		焙烧法	铵明矾热分解法	有机铝盐加水分解法	放电氧化法	铵碳酸盐热分解法
化学成份 (%)	Al ₂ O ₃	>99.60	>99.97	>99.72	99.40	>99.97
	Fe	<0.02	<0.005	<0.01	<0.024	<0.005
	Si	0.18	0.015	0.012	0.026	0.015
	Na	<0.20	<0.010	<0.006	<0.010	<0.010
平均粒径 (μm)		0.4	0.1	0.5	0.11	0.4
比表面积 (m ² /g)		5.8	27.0	5.3	26.0	5.8

(1) 普通氧化铝粉末的制取^{〔3〕}

普通氧化铝粉末采用焙烧法生产，此法是氧化铝粉末最基本的制造方法，非常重要，所以，尽管可能已为众所周知，但这里

还要简单介绍一下它的制造工艺。

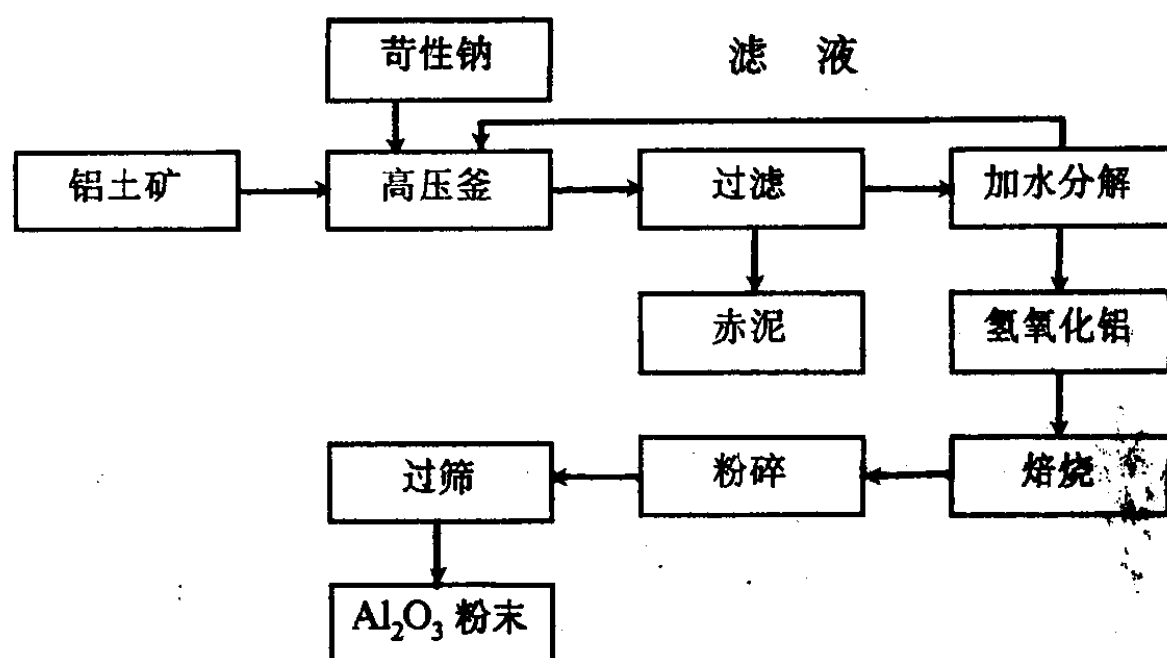


图 2.1 焙烧法工艺流程图

图中所说的铝土矿虽以一水铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和三水铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 的混合物为主要成份但含有大量杂质——主要是 Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 等, 所以, 原矿不能使用。要进行工艺处理才能达到使用要求。具体的工艺内容是: 将粉碎的铝土矿与浓度为 13~20% 的苛性钠在 200~250℃ 下进行水热处理, 只将氧化铝的水化物溶解为铝酸钠, 不溶的各种杂质形成赤泥, 经过过滤被除去。然后, 在滤液中加入晶种, 加水分解, 水化物发生沉淀。沉淀物经焙烧而变为氧化铝粉经过机械粉碎和筛分, 有时还要经过酸处理, 以降低 Na_2O 的含量, 然后便是所需要的 Al_2O_3 粉末原料。

(2) 高纯度 Al_2O_3 粉末的制取⁽⁴⁾

氧化铝制品的强度, 耐热性和电绝缘性等许多性能会随杂质含量的增加而劣化, 因而, 在要求其具有极高强度、优良透光等接近于极限的性能时, 氧化铝粉末中的杂质是一个需要解决的问题。象切削车刀, 高压钠灯透光管等必须使用高纯度氧化铝粉末原料。

高纯度氧化铝粉末是将高纯度铝盐和金属铝分别热解、氧化

而制得的。这种氧化铝粉末根据其原始原料的化学组成，热解和氧化方法不同而有多种制法，但主要有以下四种：

铵明矾热分解法；

有机铝盐加水分解法；

铝的水中放电氧化法；

铝的铵碳酸盐热分解法。

现分别介绍上述四种方法：

(I) 铵明矾热分解法

这是早为人们熟知的最一般的高纯度氧化铝制造方法。如果将高温、高浓度的铵明矾溶液急冷，则会重新结晶，这时杂质混入的量极微。这一方法就是利用这种特点来制造高纯度氧化铝粉末的。将铵明矾经 3~4 次重新结晶后，再进行热分解。这样制得的氧化铝纯度可达 99.9% 以上。这种氧化铝粉末使用于制造高压钠灯透光管等等制品。

(II) 有机铝盐加水分解法

该法是将烷基铝和铝醇盐加水分解而制得氢氧化铝。再进行焙烧，从而制得氧化铝粉末的方法。在将金属铝进行有机化时，属于杂质的 Fe、Si、Ti 等难以有机化。因而，制得的铝盐纯度很高。另外，液态盐经过蒸馏；进一步精制，也能获得高纯度有机盐，用这种方法制得的易烧结性氧化铝粉末已在市场推广。

(III) 铝的水中放电氧化法

该方法的要点是：将直径 10~15mm 扁平的高纯度铝粒子（含铝 99.9%）浸于纯水中。进行火花放电，这时在粒子接触点发生的放电点上，形成微粉而脱落；同时在放电点进行水解，生成的 OH^- 离子与铝的微粉末发生反应，形成氢氧化铝，经焙烧而制得 Al_2O_3 粉末。

(IV) 铝的铵碳酸盐的热分解法

铵碳酸盐具有所谓 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 的化学组成，是将铵明矾与碳酸氢铵水溶液在适当条件下进行反应而生成的，将其焙烧后制得的 Al_2O_3 粉末具有易烧结性，适用于制造透光

性制品。

除以上几种 Al_2O_3 粉末的制造方法以外，还有水热沉淀法，气相法等等就不一一叙述了。

2.2.2 ZrO_2 粉末制取方法⁽⁵⁾

由于 ZrO_2 具有特殊性，工艺上与其它几类 EC 有所不同，必须采用安定化且易于烧结的高纯度粉末。安定剂通常使用 Y_2O_3 ，添加量为 5% 左右。

几种安定化 ZrO_2 粉末的制取方法与特性见表 2.2。

表 2.2 ZrO_2 安定化粉末特性及制取方法

特 性 \ 制造方法		共沉法	分解法	焙烧法
化 学 成 份	ZrO_2	>94.96	>94.50	>94.591
	Y_2O_3	4.70	5.30	5.40
	Al_2O_3	—	<0.02	<0.003
	SiO_2	<0.09	<0.20	<0.001
	Fe_2O_3	<0.02	<0.02	<0.005
	Na_2O	<0.03	<0.003	—
	Cl	<0.2	<0.50	—
平均粒径(μm)		0.50	0.50	—
比表面积(m^2/g)		5.30	5.30	—

下面叙述几种 ZrO_2 微细粉末的制取方法

(1) 共沉淀法

这是在羟基氯化锆等水溶性锆盐与稳定剂盐的混合水溶液中加入氨等碱类物质，以获得两者的氢氧化物共沉淀物的方法。这种方法因为是两种成分的均匀混合，所以在其它陶瓷粉末制造中也可很好利用。将其共沉物干燥后，一般得到的是胶态非晶体，经 800℃ 左右焙烧而成为二氧化锆粉末。

(2) 加水分解法 这种方法又分以下几种：

(I) 加热加水分解法

这是将与 (1) 同样的混合盐水溶液加热并加水分解，而制得水化二氧化锆的方法。在该方法中，必须充分掌握稳定剂盐的