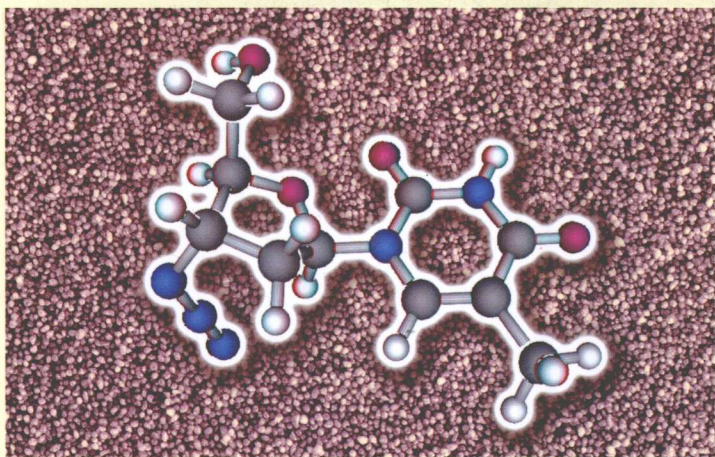


戴遐明 主编

超微陶瓷粉体 实用化处理技术

Practical Technologies of
Ultrafine Ceramic Powders



国防工业出版社

National Defense Industry Press

超微陶瓷粉体 实用化处理技术

Practical Technologies of
Ultrafine Ceramic Powders

戴遐明 主编

戴遐明 张勇 艾德生 邓长生 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

超微陶瓷粉体实用化处理技术/戴遇明主编. —北京:
国防工业出版社, 2009. 9

ISBN 978-7-118-06376-9

I. 超... II. 戴... III. 纳米材料—陶瓷—研究
IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 085777 号

※

 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 245 千字

2009 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 38.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革

开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金
评审委员会**

国防科技图书出版基金

第六届评审委员会组成人员

主任委员 刘成海

副主任委员 宋家树 蔡 镛 程洪彬

秘书长 程洪彬

副秘书长 彭华良 贺 明

委 员 于景元 才鸿年 马伟明 王小谟

(按姓氏笔画排序) 甘茂治 甘晓华 卢秉恒 邬江兴

刘世参 芮筱亭 李言荣 李德仁

李德毅 杨 伟 吴有生 吴宏鑫

何新贵 张信威 陈良惠 陈冀胜

周一宇 赵万生 赵凤起 崔尔杰

韩祖南 傅惠民 魏炳波

本书主审委员 魏炳波

前 言

在当今世界上,我国是一个名副其实的制造大国,从儿童玩具、纺织品到家用电器,贴着 made in China 标签的产品早已走向全球,进入了世界各地的家家户户。然而,我们必须清醒地看到,作为制造大国的中国,却不是制造强国,在人类物质生产这条产业链上,我们基本上还处于低端。在作为高新科技的超微精细陶瓷粉体领域里的情况也是如此。我们的产品与国外著名厂家的同类产品相比,在性能上还存在着相当的差距,反映到其市场价格上,差距就更加明显。

本书针对当前超微(亦即人们所称的纳米)粉体特别是精细陶瓷粉体生产和使用中暴露出来的一些问题(比如硬团聚,粒度、比表面积不合要求,相成分不对,表面状态不合适等),根据作者多年从事超微粉体研究和开发工作中的实际体会,并参考国内外最新技术信息,系统而简要地阐述提高超微陶瓷实用化性能的基本思路、原理及其处理技术。

本书共分六章。第1、2、4章以及第6章第6节由戴遐明教授执笔;第3章由张勇副教授执笔;第5章由邓长生教授执笔;第6章由艾德生副教授执笔。由戴遐明教授负责全书统稿。

在写作本书时,我们尽量注意理论、技术与实际的结合。一般每介绍一项处理技术以后,都要举一些实例加以说明,有时还加上笔者自身的体会。

在本书的第6章,我们从用户角度,介绍了超微陶瓷粉体使用性能的评价问题。这样的评价,不仅粉体生产厂家应该做,实际用户自己也应该进行。最后,还特别针对烧结陶瓷块材这一超微陶瓷粉体的主要应用,结合笔者的亲身体会,列举了超微陶瓷粉体烧

结样品的常见缺陷,并从粉体实用化处理的角度进行了分析。不过,有时候,需要双方(制造者和使用者)一起讨论,才能准确判断其原因所在。

需要说明的是,虽然本书所介绍的各项实用化处理技术是针对精细陶瓷超微粉体的,但对于一般陶瓷粉体也适用,只不过要求可以放宽罢了。对于其他材质的超微粉体也可以参照进行,但要注意解决由于粉体材料性能(比如熔点、抗氧化性以及延展性等)上的差别所带来的一些问题。

如果本书的出版能对提高国产超微陶瓷粉体的实用化性能有所助益,笔者们将不胜荣幸!

鉴于作者水平所限,书中的不妥之处在所难免,还望读者诸君,尤其是有关的专家和企业家们不吝赐教!

编著者

2009年2月于清华园

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 精细陶瓷及其对于国民经济的重要意义	4
1.2.1 精细陶瓷及其分类	4
1.2.2 精细陶瓷的应用价值	6
1.3 精细陶瓷的发展及其现状	11
1.4 陶瓷粉体超微化的意义	14
1.5 超微陶瓷粉体实用化问题的提出及其主要内容	18
参考文献	22
第 2 章 超微陶瓷粉体的干燥技术	23
2.1 引言	23
2.1.1 表面的特殊性	23
2.1.2 表面张力	24
2.1.3 毛细管现象与粉体团聚	26
2.1.4 粉体干燥的主要方法	30
2.2 普通蒸发干燥法	31
2.2.1 基本原理	31
2.2.2 传统蒸发干燥法简介	38
2.3 常规蒸发干燥技术的改进	41
2.3.1 加热方式的改进——微波干燥	42
2.3.2 液体介质的改进——降低毛细管作用的	

措施	48
2.3.3 粉料放置方式的改进	52
2.4 冷冻干燥技术	63
2.4.1 冷冻干燥的基本原理	63
2.4.2 冷冻干燥工艺简介	68
2.4.3 应用实例	70
2.4.4 冷冻干燥技术的优缺点	74
2.5 超临界干燥法	75
2.5.1 超临界流体简介	75
2.5.2 超临界干燥工艺简介	78
2.5.3 超临界干燥实例	79
2.5.4 超临界干燥技术的优缺点	82
参考文献	83
第3章 超微陶瓷粉体的热处理技术	88
3.1 固相热处理原理	90
3.2 液相热处理原理	92
3.3 热处理装置	93
3.4 Al_2O_3 超微粉体的制备及热处理技术	95
3.4.1 Al_2O_3 超微粉体简介及其制备方法	95
3.4.2 Al_2O_3 超微粉体热处理技术	97
3.5 TiO_2 超微粉体的制备及热处理技术	100
3.5.1 TiO_2 超微粉体及其制备方法简介	100
3.5.2 TiO_2 超微粉体热处理技术	101
3.6 ZrO_2 超微粉体的制备及其热处理技术	103
3.6.1 ZrO_2 超微粉体及其制备简介	103
3.6.2 ZrO_2 超微粉体热处理技术	104
3.7 Si_3N_4 超微粉体的制备及其热处理技术	107

3.7.1	直接氮化法	107
3.7.2	还原氮化法	107
3.7.3	热分解法	108
3.7.4	气相法	108
3.8	SiC 超微粉体的制备及其热处理技术	109
3.8.1	固相法	110
3.8.2	液相法	111
3.8.3	气相反应法	113
3.9	BaTiO ₃ 超微粉体的制备及其热处理技术	116
3.9.1	BaTiO ₃ 超微粉体简介及其制备	116
3.9.2	BaTiO ₃ 超微粉体热处理技术	116
3.10	PZT 超微粉体的制备及其热处理技术	122
3.11	钇铝石榴石(YAG)超微粉体的制备及其 热处理技术	123
3.11.1	热处理温度对相成分和晶化程度的 影响	124
3.11.2	热处理温度和时间对晶粒尺寸的影响	125
3.11.3	采用两步煅烧对晶粒尺寸的影响	126
3.12	(La,Sr)MnO ₃ 超微粉体的制备及其 热处理技术	127
3.12.1	固相反应法制备(La,Sr)MnO ₃ 粉体	128
3.12.2	共沉淀法制备(La,Sr)MnO ₃ 粉体	128
3.12.3	溶胶—凝胶法制备(La,Sr)MnO ₃ 粉体	130
3.12.4	燃烧合成法制备(La,Sr)MnO ₃ 粉体	130
3.12.5	溶胶—凝胶自蔓延燃烧法	131
3.13	锰锌铁氧体超微粉体的制备及其热 处理技术	131
	参考文献	133

第4章 超微陶瓷粉体的机械分散技术	136
4.1 引言.....	136
4.2 超微陶瓷粉体机械分散过程的简要分析.....	137
4.2.1 粉体陶瓷机械分散的基本原理	137
4.2.2 超微陶瓷粉体机械分散的特点	138
4.3 机械分散工艺和设备.....	142
4.3.1 大致分类	142
4.3.2 普通球磨机	142
4.3.3 搅拌磨	152
4.3.4 振动磨	158
4.3.5 行星球磨机	162
4.3.6 气流磨	166
4.3.7 液流磨	174
4.4 超微粉体分级技术简介.....	176
4.4.1 目的和意义	176
4.4.2 分级处理的基本原理	177
4.4.3 分级效果的评价指标	181
4.4.4 分级机械概述	184
4.4.5 粉体分级技术存在的问题和发展方向	186
参考文献	188
第5章 超微陶瓷粉体的改性技术	192
5.1 概述.....	192
5.2 超微陶瓷颗粒表面改性技术.....	193
5.2.1 概述	193
5.2.2 物理法	194
5.2.3 化学法	196

5.3	超微陶瓷颗粒的可加工性	201
5.3.1	基本理论	201
5.3.2	修饰工艺与技术	204
5.4	陶瓷颗粒—有机复合材料界面相容性改善技术	218
5.5	粉体颗粒功能物理特性修饰举例	222
5.5.1	光催化材料	222
5.5.2	光吸收发射特性	229
	参考文献	232
第6章	超微陶瓷粉体实用性能的评价技术	238
6.1	超微陶瓷粉体的几何特性评价	238
6.1.1	颗粒度	238
6.1.2	超微陶瓷粉体颗粒形状的评价与测量	249
6.1.3	比表面积	249
6.2	超微陶瓷粉体的晶体学特性评价	252
6.3	超微陶瓷粉体的分散特性评价	256
6.3.1	表面电性评价基础	256
6.3.2	沉降行为评价基础	265
6.4	超微陶瓷粉体成形特性评价	269
6.4.1	松装密度	270
6.4.2	流动性分析基础	271
6.5	超微陶瓷粉体烧结性能评价	274
6.5.1	烧结温度	275
6.5.2	烧结效果的评价	277
6.6	粉体引起的烧结样品常见缺陷及其分析	282
6.6.1	引言	282
6.6.2	烧结样品的常见缺陷及其分析	283
	参考文献	287

Contents

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Introduction	1
1.2	Importance of Fine Ceramics to National Economy	4
1.2.1	Fine Ceramics and Their Classification	4
1.2.2	Importance of Fine Ceramics	6
1.3	Development and Current Status of Fine Ceramics	11
1.4	Importance of Ultrafin Ceramic Powders	14
1.5	Issues Related to Applications of Ultrafine Ceramic Powders	18
	References	22
Chapter 2	Drying Technologies for Ultrafine Ceramic Powders	23
2.1	Introduction	23
2.1.1	Characteristics of Surfaces	23
2.1.2	Surface Tension	24
2.1.3	Capillary effect and Agglomeration of Powders	26
2.1.4	Main Methods for Drying of Powders	30
2.2	Conventional Drying Technology	31

2.2.1	Principles	31
2.2.2	Overview of Conventional Drying Technologies	38
2.3	Modifications to Conventional Drying Technologies	41
2.3.1	Drying – Microwave Drying	42
2.3.2	Liquid Media – Measures for Reduction of Capillary Effect	48
2.3.3	Improvement on the Laying Ways for Powders	52
2.4	Freeze Drying	63
2.4.1	Principles	63
2.4.2	Introduction to Freeze Drying	68
2.4.3	Application Examples	70
2.4.4	Pros and Cons of Freeze Drying	74
2.5	Supercritical Drying	75
2.5.1	Introduction to Supercritical Fluid	75
2.5.2	Introduction to Supercritical Drying Processes	78
2.5.3	Application Examples.	79
2.5.4	Pros and Cons of Supercritical Drying	82
	References	83

Chapter 3 Thermal Treatment of Ultrafine Ceramic

	Powders	88
3.1	Principles of Solid State Thermal Treatment	90
3.2	Principles of Liquid Phase Thermal Treatment	92

3.3	Equipment for Thermal Treatment	93
3.4	Preparation and Thermal Treatment of Al ₂ O ₃ Powders	95
3.4.1	Introduction and Preparation Methods of Ultrafine Al ₂ O ₃ Powders	95
3.4.2	Thermal Treatment of Ultrafine Al ₂ O ₃ Powders	97
3.5	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine TiO ₂ Powders	100
3.5.1	Introduction and Preparation Methods of Ultrafine TiO ₂ Powders	100
3.5.2	Thermal Treatment of Ultrafine TiO ₂ Powders	101
3.6	Preparation and Thermal Treatment of ZrO ₂ Powders	103
3.6.1	Introduction of Ultrafine ZrO ₂ Powders and Their Preparation	103
3.6.2	Thermal Treatment of Ultrafine ZrO ₂ Powders	104
3.7	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine Si ₃ N ₄ Powders	107
3.7.1	Direct Nitriding	107
3.7.2	Reduction – Nitriding	107
3.7.3	Pyrolysis	108
3.7.4	Gas Phase Synthesis	108
3.8	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine SiC Powders	109
3.8.1	Solid State Methods	110

3.8.2	Liquid Phase Methods	111
3.8.3	Gas Phase Methods	113
3.9	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine BaTiO ₃ Powders	116
3.9.1	Introduction to Ultrafine BaTiO ₃ Powders and Their Preparation	116
3.9.2	Thermal Treatment of Ultrafine BaTiO ₃ Powders	116
3.10	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine PZT Powders	122
3.11	Preparation and Thermal Treatment Technologies for Ultrafine YAG Powders	123
3.11.1	Effect of Temperature on Phase Composition and Crystallization	124
3.11.2	Effect of Temperature on Grain Size	125
3.11.3	Effect of Two - Step Calcination on Grain Size	126
3.12	Preparation and Thermal Treatment of Ultrafine (LaSr)MnO ₃ Powders	127
3.12.1	Preparation of Ultrafine (La, Sr)MnO ₃ by Solid State Reaction	128
3.12.2	Preparation of (La, Sr)MnO ₃ Powders by Co - precipitation	128
3.12.3	Preparation of (La, Sr)MnO ₃ Powders by Sol - Gel Method	130
3.12.4	Preparation of (La, Sr)MnO ₃ Powders by Combustion Synthesis	130