

国家杰出青年科学基金资助(50025208)

新型陶瓷材料制备技术

苗鸿雁 罗宏杰 编著

陕西科学技术出版社

2003

内容简介

本书介绍了新型陶瓷材料制备的主要过程及其原理，阐述了新型陶瓷材料粉体的制备技术、成型工艺、烧结技术、金属化及封接技术和新型陶瓷材料的加工技术，以及典型结构陶瓷材料和功能陶瓷材料的制备技术，同时还对新型陶瓷材料的结构、组成及应用进行了介绍。

本书可供有关专业的本科生、研究生、教师和科研人员参考。

前 言

新型陶瓷材料近几十年取得了很大的发展,它们的应用极大地推动了科学技术的进步,促进了人类社会的发展。目前,新型陶瓷材料的化学组成早已不限于硅酸盐,而是包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物等。在晶体结构上新型陶瓷材料原子间的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键,这些化学键的高键能和键强以及大的极性赋予新型陶瓷材料以高熔点、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性,同时具有宽广的导电性、导热性、透光性和良好的铁电性、铁磁性、压电性和生物学性能。为了取得优良的材料性能,在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能够精确加以控制,并采用新型的成型、烧结及加工工艺。

新型陶瓷材料的设计、制备和表征是新型陶瓷研究这一整体工作中鼎立的三足。材料的性质与其组成及结构息息相关,而组成和结构又是制备过程的产物;材料作为产品又具备一定的效能,以满足使用要求,从而取得应有的经济效益和社会效益。新型陶瓷材料的制备是研究如何将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程,是提高材料质量、降低生产成本的关键,也是开发新材料、新品种的中心环节。《新型陶瓷材料制备技术》便是基于这样一种认识而编写出来的。

本书介绍了新型陶瓷材料的主要制备技术和原理,并详细阐述了新型陶瓷材料粉体的制备技术、成型工艺、烧结技术、金属化及封接技术和新型陶瓷材料的加工技术以及典型结构陶瓷材料和功能陶瓷材料的制备技术。同时还对新型陶瓷材料的结构、组成及应用进行了介绍。

本书由陕西科技大学苗鸿雁、罗宏杰编著,全书共分8章,第2章、第3章、第4章、第5章和第8章由苗鸿雁编写,第1章由罗宏杰编写,第6章由丁常胜编写,第7章由谈国强编写。全书由苗鸿雁、罗宏杰统稿。

对在本书编写过程中提供帮助的李永强、夏傲、仇越秀、朱刚强和周耀辉等表示衷心的感谢,对书中所引用资料的作者表示感谢。本书的编写得到了国家杰出青年科学基金(50025208)的资助。

新型陶瓷材料的发展日新月异,制备技术的内容也在不断更新,加之编者水平有限,书中难免还有一些缺点和遗漏,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

2003年6月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 新型陶瓷概论	1
1.1.1 新型陶瓷的概念及分类	1
1.1.2 新型陶瓷材料的结构特点及性质	4
1.1.3 新型陶瓷材料的应用及战略地位	4
1.2 新型陶瓷材料的制备技术概论	7
1.2.1 新型陶瓷材料的制备工艺现状	7
1.2.2 新型陶瓷材料制备工艺特点	8
1.2.3 新型陶瓷材料制备工艺过程	9
1.3 新型陶瓷材料及其制备技术的发展趋势	10
1.3.1 功能陶瓷的发展趋势	10
1.3.2 高性能结构陶瓷的发展趋势	12
第2章 新型陶瓷粉体的制备工艺	14
2.1 概论	14
2.1.1 新型陶瓷粉体应具有的特性	14
2.1.2 粉体的基本性质	15
2.1.3 纳米粉体的特性	19
2.2 液相法制备粉体	20
2.2.1 沉淀法	20
2.2.2 溶剂蒸发法	25
2.2.3 金属醇盐水解法	27
2.2.4 液相法制备粉体实例——沉淀法制备 BaTiO_3	30
2.3 固相与气相法制备粉体	32
2.3.1 固相法制备粉体	32
2.3.2 气相法制备粉体	34
2.3.3 固相与气相法制备粉体的实例	37
2.4 溶胶—凝胶法制备粉体	39
2.4.1 主要原料——金属醇盐	39
2.4.2 溶胶凝胶法工艺过程	42
2.4.3 溶胶凝胶法制备粉体实例—— ZrO_2 粉体的制备	49

2.5	水热法制备粉体技术	51
2.5.1	水热法的基本概述	52
2.5.2	水热法制备粉体的过程	57
2.5.3	水热法制备粉体的实例	59
2.6	其他粉体制备方法	61
2.6.1	微乳液法	61
2.6.2	高能球磨法	63
2.6.3	液相包裹法	64
2.7	粉体的团聚和分散	67
2.7.1	粉体的团聚性质	67
2.7.2	粉体的分散技术——解决粉体团聚的途径	68
第3章	新型陶瓷的成型工艺	72
3.1	原料的预处理	72
3.1.1	原料预处理	72
3.1.2	塑化	75
3.1.3	造粒	78
3.1.4	悬浮	78
3.2	粉料的成型方法	80
3.2.1	概述	80
3.2.2	干压成型	87
3.2.3	等静压成型	89
3.3	浆料的成形方法	91
3.3.1	注浆成型	91
3.3.2	热压铸成型	95
3.4	流延成型	98
3.4.1	流延成型工艺	98
3.4.2	陶瓷片材料	99
3.4.3	流延成型的浆料	101
3.4.4	带的涂覆方法	101
3.4.5	陶瓷流延带的干燥	103
3.4.6	粘结剂的排除	105
3.5	可塑成型	106
3.5.1	可塑成型工艺原理	106
3.5.2	挤压成型	107
3.5.3	扎膜成型	109

3.6 其他成型方法	110
3.6.1 注射成型	110
3.6.2 纸带成型法	111
3.6.3 滚压成型法	111
3.6.4 印刷成型	112
3.6.5 喷涂成型法	112
3.6.6 制备薄陶瓷层的成型方法比较	113
第4章 新型陶瓷的烧结工艺	114
4.1 新型陶瓷烧结理论	114
4.1.1 烧结概论	114
4.1.2 固相烧结理论	118
4.1.3 液相烧结致密化理论	120
4.1.4 热压烧结致密化理论	123
4.2 影响烧结的因素	124
4.2.1 影响烧结的物理因素	125
4.2.2 影响烧结的化学因素	130
4.2.3 晶粒生长及显微结构控制	133
4.3 烧结方法	141
4.3.1 烧结方法举例	141
4.3.2 烧结方法的发展	142
4.3.3 常压烧结	143
4.3.4 热压烧结	144
4.3.5 等静压烧结	147
4.3.6 气氛烧结技术	149
4.3.7 液相烧结	149
4.3.8 等离子体烧结	159
4.3.9 微波烧结	161
4.3.10 其他烧结技术	165
第5章 新型陶瓷的金属化与封接	170
5.1 陶瓷的金属化	170
5.1.1 被银法	170
5.1.2 钼锰法	172
5.1.3 电镀、浸锡工艺	173
5.1.4 气相沉积工艺	174
5.2 陶瓷的封接	182

5.2.1 陶瓷的封接类型及形式	182
5.2.2 陶瓷封接的方法	183
第6章 陶瓷的加工	206
6.1 机械加工	207
6.1.1 切削加工	207
6.1.2 磨削加工	207
6.1.3 研磨与抛光	210
6.1.4 粘弹性流动加工	212
6.1.5 磨料喷射加工	213
6.1.6 超声波加工	215
6.2 其他加工方法	216
6.2.1 激光加工	216
6.2.2 EMG 加工法	218
6.2.3 MEEC 加工法	218
6.2.4 放电加工(EDM).....	220
6.2.5 电子束加工	221
第7章 典型结构陶瓷材料制备技术及应用	222
7.1 氧化铝陶瓷.....	223
7.1.1 概述	223
7.1.2 氧化铝陶瓷的制造工艺	227
7.1.3 氧化铝陶瓷的性能与用途	230
7.1.4 透明氧化铝陶瓷	232
7.2 氧化锆陶瓷	234
7.2.1 晶型转变和稳定化处理	234
7.2.2 ZrO_2 的韧化机制	236
7.2.3 增韧 ZrO_2 陶瓷材料的制备	240
7.2.4 氧化锆陶瓷的性质和应用	243
7.3 氮化物陶瓷	244
7.3.1 氮化硅陶瓷	244
7.3.2 氮化铝陶瓷	257
7.3.3 氮化硼(BN) 陶瓷	260
7.3.4 赛隆陶瓷	262
7.4 碳化物陶瓷.....	265
7.4.1 碳化硅陶瓷.....	265
7.4.2 其他碳化物陶瓷	273

第8章 典型功能陶瓷材料制备技术及应用	275
8.1 压电陶瓷	275
8.1.1 压电陶瓷的结构及性能	275
8.1.2 压电陶瓷的组成	284
8.1.3 压电陶瓷的制备工艺	287
8.1.4 压电陶瓷的应用	289
8.2 半导体陶瓷	291
8.2.1 半导体陶瓷的物理基础	291
8.2.2 热敏陶瓷	295
8.2.3 压敏陶瓷	310
8.2.4 气敏陶瓷	317
8.2.5 湿敏陶瓷	320
8.2.6 光敏陶瓷	324
8.3 其他功能陶瓷	326
8.3.1 电容器陶瓷	326
8.3.2 铁氧体陶瓷	331
8.3.3 导电陶瓷和超导陶瓷	338
参考文献	343

第1章 绪 论

传统上的无机非金属材料主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种，化学组成均为硅酸盐类，因此无机非金属材料亦称硅酸盐材料；又因其中陶瓷材料历史最悠久，应用甚为广泛，故国际上常称之为陶瓷材料。随着新技术的发展，除上述传统材料以外陆续涌现出一系列应用于高技术领域的新型陶瓷材料，主要包括结构陶瓷和功能陶瓷。这些新材料的出现和应用极大地推动了科学技术的进步，促进了人类社会的发展。目前，新型陶瓷材料的化学组成早已不限于硅酸盐，而是包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物等化合物。在晶体结构上新型陶瓷材料原子间的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键的高键能和高键强以及大的极性赋予了新型陶瓷材料以高熔点、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化等基本属性，同时又具有宽广的导电性、导热性、透光性和良好的铁电性、铁磁性、压电性和生物学性能。

1.1 新型陶瓷概论

1.1.1 新型陶瓷的概念及分类

随着近代科学技术的飞速发展，陶瓷已成为人类生活和现代化建设中不可缺少的材料之一。陶瓷的概念也已远远超出古老的传统陶瓷的范畴，由于其制作工艺与传统陶瓷不同，更重要的是由于其化学组成、显微结构及特性不同于传统陶瓷，故现在人们习惯称其为新型陶瓷，而又把所有新型陶瓷制品通称为陶瓷新材料。新型陶瓷材料除了其优异的性能以外，还因其原料易于提取或合成、产品附加值高、市场广阔等特点，而受到人们的高度重视并得到了迅猛的发展。

新型陶瓷是采用人工精制的无机粉末为原料，通过结构设计、精确的化学计量、合适的成型方法和烧成制度而达到特定的性能，经过加工处理使之符合使用要求的无机非金属材料。目前，人们习惯上将新型陶瓷分为两大类，即结构陶瓷和功能陶瓷。将具有机械功能、热功能和部分化学功能的陶瓷列为结构陶瓷。而将具有电、光、磁、化学和生物体特性，且具有相互转换功能的陶瓷称为功能陶瓷。

1) 结构陶瓷

结构陶瓷主要指发挥材料机械、热、化学和生物等功能的一大类高性能陶瓷，在日本称之为精细陶瓷，而美国、西欧称之为结构陶瓷或高性能陶瓷。由于它们具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、耐冲刷、抗氧化等一系列的优异性能，可

以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境，不仅是某些新兴产业和传统工业改造的关键性支撑材料，而且是新兴产业和某些高技术发展的先导材料。在能源、航空航天、机械、汽车、冶金、化工、电子和生物等方面具有广阔的应用前景及潜在的巨大经济效益和社会效益，受到各发达国家的高度重视，成为近年来发展极为迅速的领域。结构陶瓷包括氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆系统、氧化铝系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料两大系列。结构陶瓷大致分为氧化物系和非氧化物系两类，见表 1—1。

表 1—1 结构陶瓷的分类

种 类		材 料
氧化物系		Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 , UO_2 , BeO 等
非氧化物系	碳化物	SiC , TiC , B_4C , WC , UC , ZrC 等
	氮化物	Si_3N_4 , AlN , BN , TiN , ZrN 等
	硼化物	ZrB_2 , WB , TiB_2 , LaB_6 等
	硅化物	MoSi_2
	氟化物	CaF_2 , BaF_2 , MgF_2
	硫化物	ZnS , TiS_2 , MxMo_6S_8 ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Cu}, \text{Gd}$)
	碳和石墨	C

2) 功能陶瓷

由于科学技术的高度发展，对陶瓷材料的性能、质量以及要求越来越高，促使部分陶瓷发展成为新型的具有特殊功能类型的材料。通常功能陶瓷的定义是指具有电、光、磁和部分化学功能的多晶无机固体材料，这类陶瓷无论在性能和使用上，还是在制作工艺上都要求高度精细。

功能陶瓷的发展与其基础研究的成就息息相关。近一二十年通过对复杂多元氧化物系统的组成、结构与性能的广泛研究，发现了一大批性能优异的功能陶瓷，并借助离子置换、掺杂改性等方法调节、优化其性能，从而使功能陶瓷研究开始从经验式探索逐步走向按所需性能进行材料设计。同时发展了溶胶-凝胶法制备超细、高纯粉体及以之烧制陶瓷的技术，并研究了原料与陶瓷制备的反应过程，表面与界面科学以及这些因素对微观结构和陶瓷性能的影响。近来，为发展功能陶瓷薄膜、多层结构、超晶格材料、复合材料、机敏材料等新材料，陶瓷薄膜制备技术、表面与界面的结构与性质、陶瓷的集成与复合、微加工技术及有关的基础研究，正日益受到重视。

功能陶瓷具有电绝缘性、半导体性、导电性、压电性、铁电性、磁性、耐腐蚀性、化学吸附性、生物适应性、吸声性、耐辐射性等多种功能，且具有相互转换的功能。随着科学技术的发展，多功能陶瓷材料已逐渐在研制和生产。这种陶瓷材料所具备的多功能性是其他材料难以达到的，因而十分引人注目。

功能陶瓷的大致分类见表 1 - 2。

表 1—2 功能陶瓷的分类

功 能	系 列	材 料	用 途
电功能陶瓷	绝缘陶瓷	Al_2O_3 , MgO , AlN , SiC , BeO	集成电路基片、封装陶瓷、高频绝缘瓷
	介电陶瓷	TiO_2 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	陶瓷电容器、微波陶瓷等
	铁电陶瓷	BaTiO_3 , SrTiO_3	陶瓷电容器
	压电陶瓷	PZT , PT , LNN , $(\text{PbBa})\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	超声换能器, 谐振器, 滤波器, 压电点火, 压电电动机, 微位移器
	半导体陶瓷	NTC($\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{LaCrO}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3, \text{SiC}$)	温度传感器、温度补偿器等
		PTC(Ba-Sr-Pb) TiO_3	温度补偿器和自控加热元件
		CTR(V_2O_5)	热传感元件, 防火灾传感器等
		ZnO 压敏电阻	浪涌电流吸收器、噪声消除、避雷器
		SiC 发热体	电炉、小型电热器等
		半导体 BaTiO_3 , SrTiO_3	晶界层电容器等
	快离子导体陶瓷	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2	钠硫电池固体电解质、氧传感器陶瓷
磁功能陶瓷	软磁铁氧体	Mn-Zn, Cu-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn-Mg	记忆磁头、温度传感器、电视机、收音机、通讯机、磁芯、计算机电源、磁头、电波吸收体
	硬磁铁氧体	Ba, Sr 铁氧体	铁氧体磁石
	记忆用铁氧体	Li, Mn, Ni, Mg, Zn 与铁形成的尖晶石型铁氧体	计算机磁芯等
光功能陶瓷	透明氧化铝陶瓷		高压钠灯
	透明氧化镁陶瓷		照明或特殊灯管 红外输出窗材料
	透明氧化铍陶瓷		激光元件
	透明氧化钇陶瓷		激光元件
	PLZT 透明铁电陶瓷		光存储元件、视频显示和储存系统、光开关、光阀等
生物及化学功能陶瓷	湿敏陶瓷	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, NiFe_2O_4 , $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4	工业温度检测、烹饪控制元件
	气敏陶瓷	SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CoO-MgO , ZnO, WO_3 等	汽车传感器, 锅炉燃烧控制、气体漏泄报警、各类气体探测等
	载体用陶瓷	堇青石瓷, Al_2O_3 瓷, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 瓷等	汽车尾气催化载体、化学工业用催化载体, 酵素固定载体等
	催化陶瓷	沸石、过渡金属氧化物	接触分解反应催化、排气净化催化等
	生物陶瓷	Al_2O_3 , 羟基磷灰石	人造牙齿、关节骨等

1.1.2 新型陶瓷材料的结构特点及性质

在晶体结构上新型陶瓷材料的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键的特点，例如高的键能和键强、大的极性，赋予这一大类材料以高熔点、高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀和抗氧化的基本属性，宽广的导电性、导热性和透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性，举世瞩目的高温超导性也是新近在这类材料中发现的。

在化学组成上，随着无机新材料的发展，新型陶瓷材料已不限于硅酸盐，还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物等。其形态和形状也趋于多样化，复合材料、薄膜、纤维、单晶和非晶材料占有越来越重要的地位。为了取得优良的材料性能，新型陶瓷材料在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料，并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确加以控制。

随着现代科学技术的发展，工业、能源、交通、空间技术等部门对材料提出了很高的要求，如要求具有良好的耐磨性、耐高温性、耐腐蚀性和足够的机械强度等，并能在各种苛刻条件下使用。例如磁流体发电的通道材料，既要耐高温又要能经受高温、高速气流的冲刷和各种化学物质（如 KOH 、 K_2CO_3 、 K_2SO_4 等）的腐蚀。空间技术的发展对航天器的喷嘴、燃烧室内衬、前锥体、尾喷管、喷气发动机叶片等使用的材料要求就更高。石油化工、能源开发等使用的反应装置、热交换器、核燃料装置对材料的耐高温、耐腐蚀、耐磨等的要求也日益严格，在这些场合，金属材料是望尘莫及的，只有陶瓷材料才能胜任。这类陶瓷材料有氧化物体系、非氧化物体系和复合氧化物体系以及氧化物与非氧化物的复合体系等。

功能陶瓷材料其功能的实现主要取决于它所具有的各种性能，如电学性能、磁学性能、化学性能和生物性能等。在实际生产中，必须针对具体的应用目的，去改善某种有效的性能，而获得某种功能的陶瓷材料。如就陶瓷的电学性能而言，要改善压电陶瓷在大功率使用下的功能，则必须改善该材料的机电损耗特性；对于滤波器的陶瓷，则要提高材料的频率变化时间和温度的稳定性；对于绝缘基片陶瓷，则需改善材料的绝缘电阻和导热性能；为改善避雷器的压敏陶瓷的功能，则需提高其流通容量和非线性系数；对于表面波基片陶瓷则需控制其晶粒细度，改善表面光洁度，并提高表面波耦合系数和减少介电损耗等。

1.1.3 新型陶瓷材料的应用及战略地位

传统的陶瓷材料是工业和基本建设所必需的基础材料，新型陶瓷材料则是现代高新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础，也是发展现代国防

和生物医学所不可缺少的。

1) 对科学技术发展的作用

在科学技术发展中,新型陶瓷材料占有十分重要的地位。以微电子技术为例,发展超大规模集成电路是国际微电子技术竞争的一个焦点。随着电路的集成密度增大,基片和外延片必须具有更低的缺陷密度和更高的结构和组成均匀性。为适应集成电路封装技术向多片立体式发展,还必须研制介电常数低、介电损耗低和导热性好的新型陶瓷封装材料。

以传感技术为例,传感技术是利用各种传感器将环境非电信号转变为电信号而加以检测和监控,在设备及生产过程的自动控制、机器人、安全防护和环境保护方面占有日益重要的地位,并已渗入人类生活的各个领域。传感器要求反应灵敏,体积小、稳定可靠而且价廉,许多新型陶瓷材料可以满足这些要求,而且对广泛的外界环境参数能产生敏感反应。因此,在敏感材料中无论就品种、数量或产值而言,新型陶瓷材料占有极大的优势。传感器的发展方向是集成化和智能化,以便与计算机联结,对环境信息进行处理并通过反馈系统和驱动系统作出优化反应。在这方面,灵巧陶瓷薄膜材料与集成技术及陶瓷-半导体复合技术将具有重要的意义。

以氧化物陶瓷高温超导性为例,在氧化物陶瓷上发现的高温超导性是近几十年物理学和无机非金属材料科学的最重大的突破之一。目前,新的陶瓷高温超导材料在不断地出现,性能在不断地提高,在电子与光电子器件、强力磁铁等多方面应用的研究在迅速推进。

最后以空间技术为例,空间技术的发展也依赖于新型陶瓷材料的应用。从第一艘宇宙飞船起就采用新型陶瓷材料制成的隔热瓦、涂覆碳化硅的热解炭/碳复合材料等,高温、高强弦窗玻璃及各种温控涂层也普遍用于各种空间飞行器。其他高温陶瓷、陶瓷复合材料等新型空间结构材料也在迅速发展之中。

以上例子可以说明,新型陶瓷材料是新技术发展的关键所在。因此,它本身也被视为当代新技术的重要组成部分而普遍受到重视。

2) 对工业及社会进步的作用

新型陶瓷材料对建立和发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源都起着十分重要的作用。

在建立和发展新技术产业方面,以微电子技术为基础的电子工业每年需要大量的半导体材料、电子陶瓷和压电晶体。1990年世界电子陶瓷产值约60亿美元,包括陶瓷基片与封装材料、陶瓷电容器与电阻等。

以半导体和敏感陶瓷为主的传感技术已形成可观的产业,1999年传感器的世界产值已达165亿美元。

在改造传统工业方面,新型陶瓷材料占有重要的战略地位。以高温结构陶

瓷为例，陶瓷材料传统上被认为是脆性的，作为机械部件是不可想象的。但事实上经过几十年的研究，陶瓷的强度和韧性已有大幅度的提高，脆性也获得显著改善，某些品种的韧性甚至接近铸铁的水平，出现了一系列被称之为高温结构陶瓷的结构材料。它们已作为热机部件、切削刀具、耐磨损、耐腐蚀部件进入机械工业、汽车工业、化学工业等传统工业领域，推动了产品的更新和产业的技术改造，提高了产业的经济效益和社会效益。

高温结构陶瓷在热机上的应用是 20 世纪 80 年代兴起的，热机将热能转变为动能的效率直接取决于其工作温度。现有的超合金工作温度极限约为 1080 。使用高温结构陶瓷可将热机工作温度提高至 1370 左右，从而使热机的最高理论效率从目前的约 60% 提高至约 80%。此外，陶瓷部件重量轻、无需水冷、摩擦少、耐磨损、耐腐蚀，有利于降低燃料消耗和提高使用寿命。现已有多种高温陶瓷热机部件投入生产。

此外，高温结构陶瓷在回收工业废热的热交换器上代替金属后可使工作温度提高 270 ，燃料节省率可达 50%；用作切削刀具的切削速度为高速钢刀具的 10 倍；用作耐磨损、耐腐蚀部件（密封磨环、轴承、喷嘴、内衬等）可显著提高机械、化工设备的使用寿命和使用效益。

又以耐火材料为例。冶金工业的技术改造密切依赖于新型耐火材料。新的大型高炉需用氮化硅结合碳化硅制品；顶底复吹转炉和超高功率电炉需用优质镁碳制品；连续铸钢需用铝锆碳、氮化物等制品。先进的大型水泥回转窑和玻璃窑炉同样也需要多种新型耐火材料。

在节约能源方面，新型陶瓷材料由于资源丰富，在热交换器、热机、切削刀具和耐磨部件中推广应用，可大大减少铬、钴、铌、锰、钛等战略物资的消耗。在金属上加涂陶瓷涂层已证明是提高部件的耐磨损、耐腐蚀和耐高温性能，延长部件使用寿命、节约稀缺金属的有效途径。1990 年陶瓷涂层的世界市场为 3.7 亿美元，它所带来的节约金属、提高生产率和降低成本的间接经济效益则是不可估量的。在节能和发展新能源方面，上面已提到，高温陶瓷在热交换器和热机部件上的应用可大大降低燃料消耗；而现在正进行的新能源系统的开发尚有待于无机新材料的研制成功，包括磁流体发电系统所需的耐高温腐蚀部件、钠硫电池所需的固体电解质、太阳能电池所需的高效率光电转换材料等。

3) 对巩固国防、发展军用技术的作用

当今世界的军备竞争早已不着眼于武器数量的增加，而是武器性能和军用技术的抗衡。在武器和军用技术的发展上，新型陶瓷材料及以之为基础的新技术占有举足轻重的地位。下面几个例子可以说明这一点。

在结构陶瓷材料方面，马赫数大于 2 的超音速飞机，成败将系于具有高韧性和可靠性的先进陶瓷和陶瓷纤维补强陶瓷基复合材料的研制和应用。陶瓷装

甲可以抵御甲弹的破坏，已用于装备飞机和车辆；各种导弹和飞机的端头帽、天线罩和红外窗口都采用新型陶瓷材料。

功能陶瓷材料及其为基础的新技术，特别是微电子、光电子等方面的材料与技术，在武器装备日趋智能化的今天，其作用是不言而喻的。就以军用光电子材料及技术为例，它已广泛用于探测、侦察、识别、测距、显示、寻址、制造、跟踪、干扰、对抗、通信和情报处理等方面。估计美国近几年在这方面的耗费每年约 50 亿美元，还不包括研究与发展费用。

4) 在生物医学方面的作用

用于生物医学的无机非金属材料统称为生物陶瓷，它的性能一方面需满足人体相应的组织或器官功能的需要，另一方面又须与周围组织的生理、生化特征相容。碳、氧化铝、氧化硅、羟基磷酸钙、磷酸钠、玻璃、复合材料及涂层等无机材料已用于人工心瓣、人工膝关节和髋关节、牙齿植入等。据调查，20 世纪 90 年代日本生物陶瓷市场年增长率为 30%，居各种新型陶瓷材料之首。这是因为随着人们生活的改变，对生物陶瓷的需求日益增加的缘故。

1.2 新型陶瓷材料的制备技术概论

1.2.1 新型陶瓷材料的制备工艺现状

新型陶瓷已有 100 余年的发展历史，尤其是近 30 年来，世界科学技术的高速发展令人瞩目，新型陶瓷的制备技术也随之日新月异，其新材料和新产品层出不穷，已成为当今社会不可缺少的新材料之一。

尽管新型陶瓷材料已有一套初步成熟的制备工艺技术，并已形成了一定的规模与市场，但由于其尚处于发展和提高之中，产品质量和数量还不能满足当今社会日益发展的需求，特别是高性能、高精度的产品还很缺乏。为此，目前需研究和解决的重点是：

1) 工艺 - 结构 - 性能的设计与研究

有效地控制工艺过程，使其达到预定的结构（包括薄膜化、纤维化、气孔的含量、非晶态化、晶粒的微细化等），对于提高新型陶瓷材料的性能和进一步发现其新的功能是十分重要的。目前，新型陶瓷材料的制备技术还不够成熟，尚有许多机理不十分清楚，很难从理想的结构设计而得到所需的显微结构。因而，需进一步加强探索与研究。

2) 重视粉体标准化、系列化的研究与开发

新型陶瓷材料的规模化的大生产，必须以标准化的粉体为基础，并根据不同产品的需要尽可能提供系列化的粉体。因此，高纯、超细陶瓷粉体的制备仍是今后相当长一段时间的主攻方向，先进的制备工艺和制造成本的降低将成为

主攻的重点。

3) 提高新型陶瓷材料制品的重复性、可靠性及其使用寿命

这是影响新型陶瓷产品能否有市场和发展前景的关键。越是高技术的设备对材料的要求越高。目前新型陶瓷材料使用受到一定的限制。从事新型陶瓷材料工作者必须对此引起足够的重视，致力于提高材料的性能和使用寿命。

4) 新型陶瓷材料的精密加工亟待加强

由于陶瓷材料烧结时带来体积的变化，要满足精密装配等要求必须进行精加工。但陶瓷材料的高强、超硬又给精加工带来了很大的困难。因此，必须研究采用快速、经济的精加工技术，以赋予新型陶瓷材料更广阔的应用前景。

1.2.2 新型陶瓷材料制备工艺特点

新型陶瓷材料制备工艺与对性能的要求相匹配。为了达到人们对诸多性能（如力学、电学、热学、光学等性能）的要求，必须严格控制原料性能和工业过程。与单晶和玻璃材料不同的是，陶瓷材料特别讲究其显微结构，因为在显微结构层次上多晶材料是不均匀的。显微结构要素包括晶粒、晶界和缺陷（如气孔、裂纹等），内容包括各要素的尺寸及其分布、形状和取向等。为获得某一特殊的性质，陶瓷材料一般以某一组分（或某一相态）为主成分（或主相），并在此基础上人为加入其他次要成分或次要相，甚至微量成分（以结构应用为目的的复相材料常含有两种或两种以上主要成分或主晶相）。现代新型陶瓷的制备一般包括粉体制备及表征、成型、烧结和加工等主要工艺过程。与传统陶瓷材料工艺上最大的不同是，新型陶瓷的制备工艺中不使用天然原料，也不直接使用工业原料，而是使用人工合成的陶瓷粉体。合成粉体的原料是具有较高纯度要求的化学试剂和化学原料。新型陶瓷材料工艺的另一个特点是，陶瓷的烧结中相态主要是固相或者只有固相。仅存在固相时的烧结称为固相烧结，有液相时烧结为液相烧结，单液相含量一般仅为 10% 左右或更少。由于这两个工艺上的特殊性，使得新型陶瓷材料制备工艺的重要性显得十分突出，这种重要性体现在：

粉体性质对烧结时的致密化和显微结构的形成影响巨大 除粉体的化学组成和相组成外，粉体颗粒尺寸、分布、团聚性质和成型性质影响烧结过程中的致密化和显微结构形成，如晶粒生长、缺陷形成等。

显微结构的优劣严重影响材料各项性能 显微结构中的各要素及其性质对材料的力学、电学、光学等均产生极大影响。

由此可见，陶瓷材料的制备工艺对性能的影响巨大，所以对陶瓷材料的工艺研究十分重要和迫切。同时由于陶瓷工艺过程，特别是烧结过程的复杂性，人们对这一工艺过程缺乏深入的了解，因此直至今日陶瓷材料的制造有时仍然

有赖于经验。但随着现代科技的发展，人们对新型陶瓷材料工艺过程的认识，特别是对其中的科学技术问题的认识日益深入。

1.2.3 新型陶瓷材料制备工艺过程

起始原料 新型陶瓷材料的起始原料一般是已经过提纯、加工的具有较高的化学纯度的化学试剂或工业用化学原料。有时也可使用较初级的原料，原料的提纯在粉体的合成过程中一起进行。一些常用的化学试剂如表 1 - 3 所示。

表 1—3 常用的陶瓷粉体合成起始原料

陶瓷材料	化学试剂
氧化铝 (Al_2O_3)	煅烧氧化铝(bayer process)、氯化铝、硫酸铝氨、氢氧化铝、有机铝盐(醇盐)
氧化锆 (ZrO_2 及亚稳、全稳定四方立方相)	氧氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、有机锆盐(如醇盐、醋酸盐)
氧化钇(Y_2O_3)	氯化钇、硫酸钇、硝酸钇、有机钇盐(如醇盐)
钛酸钡(BaTiO_3)	碳酸钡、草酸钡、硝酸钡、氧化钛、钛酸盐、有机钡(钛)盐(如醇盐等)
氧化镁(MgO)	氧化镁、煅烧氧化镁、有机镁盐
锆钛酸铅(PZT, PLZT)	相关组分氧化物、草酸盐、硝酸盐、有机盐(醇盐、柠檬酸盐等)
Mn-Zn 铁氧体	氧化物、硝酸盐, 有机盐等
莫来石(Mullite)	氯化铝、硝酸铝、有机铝盐、硅醇盐(TEOS)

粉体合成 由起始原料经化学反应合成符合要求(化学组分、相组分、纯度、颗粒度、流动性等)的粉体。粉体合成方法可以使颗粒细化的机械粉碎法,也可由颗粒在介质中成核生长的方法制备,后者一般是化学方法。化学法可根据化学反应进行的相态不同分为液相法、气相法和固相等。

粉料的调整 如合成的粉体不符合设计或后续工艺的要求,则需对粉体进行调整。如粉体细度不够或含较大团聚体,粉体需要研磨。研磨的方法有球磨、搅拌球磨、砂磨、振动磨等;如含有不希望有的离子杂质,可用洗涤(如水洗或酸洗)的方法加以改善。

粉料调整还包括为适于成型而进行的有机添加剂的加入、湿度调整、造粒、泥料(塑性物料)和浆料调制、混练等。用于颗粒法成型(干压、等静压)的粉体需经造粒以改善其流动性和模具填充性,并使之含有一定湿度(根据颗粒大小需 1% ~ 15% 不等)和添加剂含量,塑性物料的调制用于塑性成型方法(挤压、注射成型),塑性物料中液相饱和度(液相单颗粒间气孔百分数)接近于 1,物料呈塑性;浆料的调制用于浇注成型(注浆、流延成型),浆料的液相饱和度大于 1,具有流动性。喷雾干燥也从浆料开始。

成型 成型是将一个分散体系(粉体、塑性物料和料浆)转变成具有一