

·学科进展·

先进结构陶瓷材料的制备与设计

施剑林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘要] 简单介绍先进陶瓷的特点, 材料的制备科学、结构设计以及其它一些最新的研究。

[关键词] 先进陶瓷, 制备科学, 材料设计

本文所介绍的先进陶瓷材料主要指多晶的无机非金属材料。这种材料中, 显微尺度的晶粒以晶界为界面, 相互以化学键连接, 构成一维、二维或三维材料。

先进(也称“精细”、“高技术”)陶瓷材料与传统的陶瓷材料相比, 其特点是: (1) 使用经人工合成的高质量粉体作起始材料; (2) 化学和相的组成一般较简单明晰, 纯度高, 即使是复相材料, 也是人为调控设计添加的, 所以其显微结构一般均匀而细密; (3) 在工艺上, 高纯度粉体必须添加有机添加剂才适于干法或湿法成型。材料的烧结温度较高, 根据材料不同从 1 200°C 到 2 200°C, 烧成后一般还需加工; (4) 具有优异的力学性质, 特别是高温力学性质, 和光、电、声、磁等功能, 在石油、化工、钢铁、电子、纺织、汽车等行业中, 以及在很多尖端技术领域有着广泛的应用价值和潜力。

先进结构陶瓷材料是指主要利用其优异力学性质的一类陶瓷材料。目前先进结构陶瓷材料离大规模实际应用仍有较长的一段距离, 主要原因: 一是价格昂贵; 二是材料的脆性问题, 还没有根本解决。先进陶瓷材料的性能尤其是力学性能对材料工艺制备条件依赖性较强。因此, 优化材料制备工艺, 控制有害缺陷的产生和引入, 并通过对材料显微结构的调控与设计, 以提高材料的韧性, 减低材料对缺陷的敏感性, 是解决问题的关键, 也是当前研究的热点。

1 先进陶瓷材料的制备科学

先进陶瓷材料工艺的重要性体现在材料制备工艺的特殊性。与金属和有机高分子等材料不同, 先进陶瓷材料制备过程中均经过一个液相过程, 材料的致密度一般较好, 大多不含气孔缺陷。单晶和玻璃等无机非金属材料的制备虽也必须经过液相过程, 也不存在气孔问题, 但先进陶瓷材料通常还必须经多孔生坯(气孔率达 50%)的烧结过程, 烧结过程伴随有致密化、晶粒生长、晶界形成、气孔尺寸变化等多个因素, 而且这些因素之间相互干扰, 使得最后烧成样品的性能不仅与烧结过程有关, 而且也与烧结前生坯及粉体性能有密切关系。由

* 1996 年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于 1996 年 11 月 22 日收到。

此可见,先进陶瓷材料性能对工艺的依赖性。先进陶瓷材料的制备过程可分为四个步骤:粉体制备、成型、烧结及加工。

1.1 粉体的制备

粉体性质对其后的工艺过程和最终的产品性能影响极大,因而对粉体的要求很高。首先,粉体的化学组成和相结构必须与最终产品的组成和结构相同或十分相近,尤其是粉体中的杂质种类和含量必须严格控制。因为杂质含量虽低,对其后的烧结和性能的影响却不容忽视。其次,粉体的颗粒性质,如颗粒尺寸及其分布、颗粒形状也十分重要。当颗粒细至数微米以下,则必须考虑颗粒间的团聚问题。颗粒细小均匀,无硬团聚体的粉料才能符合成型和烧结的要求。粉体的制备方法有:(1)颗粒破碎法。经高温固相反应合成的粉体物相颗粒往往很粗大,必须经机械破碎细化后才能使用;(2)化学法。通过化学反应(如常温下溶液中的化学反应)合成粉体物相或其先驱体,物相颗粒经成核和生长过程制得粉体。此法工艺条件比较温和,化学组分和化学配比易于设计和控制,纯度高,不易被污染,粉体颗粒尺寸也较易控制。近年来化学法被实验室和产业部门广泛应用,但规模生产相对较难,颗粒之间易于团聚。我所在超细粉体团聚方面的工作,如团聚体的形成机制,性质表征和对成型、烧结的影响等方面均做出了具有国际水平的工作,如提出新的团聚体形成机制,发现团聚体的双强度特征,提出团聚体影响烧结的两种不同的方式等。

1.2 粉体的成型

先进陶瓷材料的粉体是脊性料,必须添加粘结剂等有机物方可成型。成型方法根据物料中的液相含量可分为干法和湿法两种。干法成型的粉体含湿量不大于5%—15%,使用较高压力,得到质量较好的坯体。粉体中的团聚对于干压成型行为有较大影响。最近的研究表明,利用干压法可对粉体的团聚性质进行表征。湿法成型是由于物料可塑性变形或具有流动性,因而可得到较复杂的形状,不需施加压力或压力相对很小,但坯体质量(主要指缺陷)的控制较难,实现规模生产也比干压法困难。目前,成型技术的发展趋势,一是发展新的成型方法,如:压滤法,它兼有干压法和注浆法的优点,且可得到比干压法高得多的成型密度,研究表明,一定的颗粒尺寸分布的氧化铝粉体的压力成型密度可达75 vol.%;胶凝自固化成型法(也称直接凝聚成型),利用特殊的酶催化反应使料浆自行固化成型。另一发展趋势是净尺寸成型,通过对成型方法和成型过程的控制,使坯体烧结收缩后的尺寸尽可能与最终产品尺寸相一致,以大大降低制造成本。

1.3 烧结

烧结是陶瓷材料制备的关键步骤。在烧结过程中,原来多孔(气孔率达50%左右)的坯体经致密化、晶粒生长、界面形成等过程,显微结构得以发展形成。得到具有较高密度和较高强度的材料,其中,致密化是最重要的过程。一般均期望陶瓷材料有尽可能高(接近理论)的密度。描述致密化过程及其相关现象的理论即为陶瓷的烧结理论。陶瓷的烧结常分为初期、中期和后期三个阶段。目前最成熟的理论是描述烧结初期的理论,但烧结初期对致密化的显微结构发展的贡献最小。中、后期是烧结过程的决定性阶段,然而描述这两个阶段的理论,特别是固相烧结理论远未成熟,还不能对实践产生较大的指导意义。作者在这方面作了较为细致的工作,在综合考虑影响烧结的两个相互对立的主要因素:表面张力与界面张力的基础上,提出了新的烧结中后期气孔显微结构模型,由此推出了新的致密化方程。新的

理论和方程包括了较多的参数,比传统理论更为复杂、全面和符合实际,而且可解释原有理论无法解释的许多实验现象,并可对致密化速率、晶粒生长、气孔尺寸变化三者关系做出比较正确的解释,有助于更深刻地理解烧结过程。

烧结方法大致可分为无压(大气压下)和加压烧结:前者适合于大规模的产业化生产,也适合于各种形状,但制得的材料性能对粉体和减型有较强的依赖性。后者又可分为热压(单向加压)和热等静压(三维气体加压)两种方法,制得的材料性能,特别是力学性能较好,但成本较高。目前还出现了一些较为特殊的烧结方法,如微波烧结、等离子体烧结及爆炸烧结等。这些方法的特点是升温速度快,时间短,但由于受样品尺寸等的限制,不大可能被广泛推广。

2 先进陶瓷材料设计

根据使用场合的不同对陶瓷材料有不同的要求,所以对先进陶瓷材料性能的设计必须满足使用要求。人们对材料的工艺—结构—性能三者关系的较清晰的了解,为材料的设计提供了可能性。

材料的设计可分为宏观结构设计,微观分子、原子层次上的设计,以及介于这两者之间的介观层次,或显微结构层次的设计。由于先进陶瓷材料的性能对这后一层次的设计有强烈的依赖性,因而设计内容比前两个层次更为丰富。下面着重就这一问题做一简介。

2.1 化学组分的设计

这是最基本的材料设计内容之一。毫无疑问,化学主组分决定了材料的最基本的性质,当然,一些次要成分及微量组分和杂质也会对材料性能产生影响,甚至是很大的影响。如,添加氧化钇的氧化锆材料,当氧化钇的添加量不足 1.5 mol% 时材料为单斜相,不能成为有用的材料;添加 2—4 mol% 时为四方相,是具有相变增韧的结构材料;达 6 mol% 或更高时为立方相,是一种具有氧离子传导作用的功能导体材料。在氧化铝陶瓷中如固溶 0.2 wt% 左右的氧化镁,即可对材料的显微结构和力学性能产生显著影响。氮化硅材料的烧结不仅需要添加剂,而且添加剂的种类、量的多少及存在方式对材料的性能,特别是高温力学性能起决定性的作用。

2.2 显微结构的设计

材料的显微结构包括了各个相颗粒的尺寸、尺寸分布、颗粒形状、颗粒之间的结合、晶界相的性质及结构缺陷等内容。由于陶瓷材料是烧结制备的,一般无法完全避免气孔的存在。考虑到气孔对性能的不利影响,除某些气体敏感材料之外,有必要结合一定的工艺手段使材料的致密度达到接近理论密度的水平。

材料强度与晶粒尺寸的平方根成反比,因而希望把晶粒尺寸设计得越小越好。以往的陶瓷材料晶粒尺寸一般为数微米或更大,随着工艺的进步,目前材料的晶粒尺寸可降至亚微米级。然而在数微米以下时,强度对晶粒尺寸的依赖关系并不大,而主要依赖于结构中缺陷的尺寸、形状及其分布。对某些材料,如相变增韧氧化锆陶瓷,在相变临界尺寸以下因断裂相变量随晶粒尺寸的增加而升高,材料的韧性和强度均随晶粒尺寸的变大而提高。

根据对材料性能要求的不同,对其显微结构也有不同的要求。如,要求氮化硅固溶体材料有较高的断裂韧性,则可设计在其显微结构中有较多的长柱状 β 相颗粒,而且颗粒尺寸及

长径比应足够大；反之，如要求其硬度高，则材料的显微结构需由等轴状的 α 相颗粒组成。

晶界相的设计是另一个重要内容。这里的晶界相主要指晶界处含量不高的玻璃相。玻璃相主要用于促进烧结，但同时也可能导致材料的力学性能，特别是高温力学性能明显下降。所以有必要对玻璃相的量，高温性质，如粘度、析晶行为等有所设计，在保证烧结的同时使材料能保持有较好甚至更高的性能。

2.3 复相材料的设计

所谓复相陶瓷主要是利用第二相使材料获得增强和增韧效果的一类结构陶瓷材料。可把第二相设计成颗粒、晶须或连续长纤维。颗粒与颗粒的复相材料的工艺较简单，适用的材料种类较多，但增韧、增强效果有限。颗粒与晶须及颗粒与纤维的复相材料增韧、增强效果较好，但工艺比颗粒与颗粒复相材料复杂，往往需加压烧结才能使材料达到致密，材料的各向异性明显，而且对材料体系的选择有一定的要求，材料价格较高。复相陶瓷的设计一直是陶瓷材料研究的一个重点。一些典型和较为成功的晶须和纤维增强复合材料有：碳化硅晶须增强氧化铝、氧化锆及氮化硅，碳纤维增强石英、锂-铝-硅及镁-铝-硅系微晶玻璃等。

2.4 晶界应力设计

材料中不同晶粒间的晶界面处，由于同一相结构但取向不同的晶粒间或不同相结构的颗粒间热膨胀性质的不同。当材料从烧结温度冷却至室温时将产生应力。应力的大小与晶粒间热膨胀系数及弹性模量的差异、大小等有关。在材料受应力状态下，主裂纹与晶界应力的相互作用将助长或阻止主裂纹的扩展，所以有必要对材料内应力进行设计。设计的目的是要避免内应力对材料带来不良影响，如自行开裂等，同时还可利用晶界应力提高陶瓷材料的韧性。

以颗粒/颗粒复相材料为例，主相与添加相颗粒间不同的热膨胀性质使它们之间（第二相颗粒的径向和周向）产生或张或压的应力，当主裂纹扩展至此时，晶界应力可导致主裂纹的偏转、分叉、钉扎等效果，达到阻止裂纹扩展的目的。又如，在颗粒基相中设计连续第二相，第二相可能存在压应力或张应力。当主裂纹沿晶界扩展时，若设计晶界的第二相处在压应力状态，可起到阻碍主裂纹扩展的效果；如主裂纹穿晶粒扩展，则晶界相只要是处于某种应力状态，均可使主裂纹扩展受阻。当然，设计晶界处的张应力不能超过晶界相可以承受的值。

2.5 陶瓷材料设计与制备科学的关系

要实现以上提到的各种陶瓷材料设计的方案，必须有一定的工艺手段作为保证。例如：要达到材料的完全致密，必须了解并掌握烧结过程，建立可靠的烧结理论；必须研究烧结的方法和工艺，粉体性质和成型对烧结致密化的影响，以及高质量粉体的制备、粉体团聚等问题。设计晶粒尺寸必须研究烧结过程中的晶粒生长规律，晶粒生长和致密化的关系，各种影响晶粒生长的因素等。若要设计第二相和晶界应力，则需研究第二相对粉体制备和烧结过程的影响，应力状态的表征，等等。可见，材料设计离不开材料制备科学的研究，同时也推动了材料制备科学的发展。

材料设计除与制备科学密不可分外，各项设计内容之间也是相互关联的：化学组分设计和相结构的设计在某种程度上是一回事，如氧化锆的四方与立方相的设计；一定的相结构往往对应一定的晶粒生长习性和颗粒形状，如氮化硅的立方 α 相是等轴状的，而六方的 β 相则

常为长柱状;设计第二相时,实际上同时也决定了不同相颗粒间的晶界应力状态,实现了晶界应力的设计,等等。所以在研究陶瓷材料的设计时,必须对上述各个方面做全面考虑,不能顾此失彼。

3 先进结构陶瓷的其它研究发展

对先进结构陶瓷的研究中,除对材料的环境相容性研究外,对材料的功能化和纳米化研究也给予了重视。

已知的功能化研究有:用作散热基片的氧化铝和氮化铝的散热和传热特性;高强高韧性的四方氧化锆的离子电导性;碳纤维/石英的烧蚀特性;碳化硅的电导特性等。结构陶瓷的纳米化的结果,除可能影响其力学特性外,主要是有可能产生新的功能特性。结构陶瓷的纳米粉体,如纳米氧化锆、氮化硅粉体,或目前研究热点之一的无机硅酸盐类纳米介孔材料,由于其极高的比表面积或可能的介孔尺寸效应,可望用于吸附、催化等领域,并期望能发现新的光、电、磁、声等特性。

结构陶瓷的可靠性表征是当前另一研究热点。研究内容包括:材料在室温和高温下的强度分散性研究;室温和高温下的疲劳特性;高温蠕变特性和蠕变寿命的研究等。这些研究将为进一步改善材料制备工艺和提高材料性能,尤其是材料的可靠性提供依据和保障。

与其它材料一样,还必须重视陶瓷材料的环境相容性研究。在原料的开采与获取,在材料制备的全过程中,以及制成的陶瓷材料本身,都要研究避免对环境的污染和侵害。

RESEARCHES ON ADVANCED STRUCTURAL CERAMICS

Shi Jianlin

(State Key Lab. of High Performance Ceramics and Superfine Structures, Shanghai
Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050)

Abstract After a brief introduction of the characteristics of advanced structural ceramics, the current state of researches on structural ceramics, including the processing sciences, design of the microstructure of ceramics materials, and so on, are presented. Some new progresses about the research development on structural ceramics are also included.

Key words advanced structural ceramics, processing sciences, structural design of ceramics