

结构陶瓷及其超塑性 *

I. 结构陶瓷简介

宋玉泉 贾红杰 徐进 管晓方
(吉林大学超塑性与塑性研究所, 长春 130025)

摘要 结构陶瓷可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷和碳化物陶瓷, 它们均具有低的密度、高的耐磨性及抗高温冲蚀特性, 是一类可在苛刻环境下服役的材料. 本文对其组元构成、晶体结构、性能特点及近期研究进展和应用等诸方面做了综述.

关键词 结构陶瓷, 微观结构, 应用

中图分类号 TQ174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)01-0001-05

STRUCTURAL CERAMICS AND THEIR SUPERPLASTICITY

I. Introduction of Structural Ceramics

SONG Yuquan, JIA Hongjie, XU Jin, GUAN Xiaofang

Superplastic and plastic Research Institute, Jilin University, Changchun 130025

Correspondent: SONG Yuquan, professor, Tel: (0431)85095415, E-mail: syq@jlu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50375064) and "985 Project" of

Jilin University

Manuscript received 2008-10-09

ABSTRACT The structural ceramics can be classified as oxide ceramics, nitride ceramics and carbide ceramics, which all possess low density, high anti-wearability and strong ability of anti-high temperature erosion, so they are a kind of materials that can be used in severe environments. Their compositions, crystal structures and properties were simply introduced, and the present research progress as well as application was also reviewed.

KEY WORDS structural ceramics, microstructure, application

陶瓷是以无机非金属天然矿物或化工产品为原料, 经原料处理、成形、干燥以及烧结等工序制成的产品. 结构陶瓷具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀、耐冲刷以及抗氧化等优异性能, 其弹性模量 and 高温强度高特性, 故广泛用于金属材料 and 有机高分子材料难以承受的苛刻工作环境, 成为许多新兴科学技术得以实现的关键材料. 结构陶瓷在现代陶瓷中占有重要位置和相当大的比例, 也是精细陶瓷的重要生长点之一.

高温结构陶瓷大致可分为两大类: 一类是在大热流和 1500 °C 左右的高温下短时间 (数秒到数十分钟) 使用,

另一类是在中等热流和 1200 °C 左右的高温下长时间 (数百到数千小时) 使用. 前者用于航天工程, 如洲际导弹的端头, 回收人造卫星的前缘, 火箭尾喷管喉衬和航天飞机外蒙皮等; 后者主要用于能源工程, 作为各种新型热机 (燃气轮机、绝热柴油机等) 中的耐热、耐磨部件, 如燃烧室、活塞顶、涡轮转子及汽缸套等, 还广泛用于汽车、机械、石油化工以及纺织等工业领域的耐热、耐磨、耐蚀部件, 如泵用密封材料、轴承及轴套等. 按组分分类, 结构陶瓷又可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷和碳化物陶瓷等.

1 氧化物结构陶瓷

氧化物陶瓷是以氧化物 (例如 Al_2O_3 和 MgO) 为基料, 在其晶格中也可以含有其它几种元素的阳离子的陶瓷材料 (例如莫来石陶瓷 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 锆英石陶瓷 ZrSiO_4 等). 常用的氧化物陶瓷主要有氧化铝 (Al_2O_3) 陶瓷、氧化锆 (ZrO_2) 陶瓷和莫来石陶瓷等.

* 国家自然科学基金项目 50375064 和吉林大学 "985 工程" 项目资助

收稿日期: 2008-10-09

作者简介: 宋玉泉, 男, 1933 年生, 教授, 中国科学院院士

1.1 氧化铝 (Al_2O_3) 陶瓷

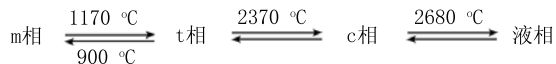
氧化铝陶瓷是以 Al_2O_3 为主要原料,也可以是以刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 为主要矿物质组成的一种相当重要的陶瓷材料^[1]. 到目前为止,发现的 Al_2O_3 的结晶态有 α , κ , ϑ , ζ , χ , η , γ , ρ 和 β 等 9 种. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不是纯的氧化铝,其组成是含有碱金属离子的 $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$,但习惯上仍视其为氧化铝的一种. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又称为刚玉,是 Al_2O_3 结晶态中最稳定者,它的结构是 $M_2\text{O}_3$ 型氧化物的代表性结构,而且刚玉型结构具有六方最密堆积的氧原子层,氧原子间的八面体配位的 $2/3$ 空隙是由金属原子所填充. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是水铝矿 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及氢氧化铝矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等 Al_2O_3 水化物在脱水过程中生成的过渡 Al_2O_3 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 的低温形态,它具有 fcc 晶格,属尖晶石型结构. $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加热生成物,属正方晶系,晶格常数较大,密度较小,易溶于酸中^[2].

如果按主晶相矿物名称分类, Al_2O_3 陶瓷可分为莫来石瓷、刚玉莫来石瓷和刚玉瓷,如表 1 所示. 如果按其中 Al_2O_3 的含量分类, Al_2O_3 陶瓷又可分为高纯 Al_2O_3 陶瓷 (Al_2O_3 含量 (质量分数) 在 99.9% 以上) 和普通 Al_2O_3 陶瓷^[2].

由于 Al_2O_3 陶瓷具有高的硬度、强度和耐磨性,因而是制备刀具、模具、钟表轴承、砂轮、磨球及泥砂泵活塞等的重要材料;具有良好的耐热性,可作为特殊耐火材料,特别是高频金属熔化炉用坩埚及其它冶炼用的坩埚,也是耐火砖、耐火纤维等制品的常用材料;具有好的电绝缘性,是主要的绝缘瓷,常用于 IC 封装、衬底、火花塞、真空开关外壳、磁控管芯柱以及热电偶套管等;具有好的耐蚀性,是化工用品和耐酸泵零件等的常用材料^[3].

1.2 氧化锆 (ZrO_2) 陶瓷

ZrO_2 存在 3 种稳定的多型体: 单斜 (m)、四方 (t) 和立方相 (c), 3 种相的可逆转变关系如下:



因此就热力学和晶体相变过程而言,制备单一晶相 ZrO_2 陶瓷几乎是不可能的. 为了避免相变,可以采用二价金属 (Ca, Mg 和 Sr) 离子和三价金属 (Y, Ge 和稀土) 离子等的氧化物作为稳定剂与之形成固溶体^[2]. 常用的稳定剂有 CaO, MgO, Y_2O_3 , CeO_2 和其它稀土氧化物,

这些氧化物的阳离子半径与 Zr^{4+} 相近 (相差在 12% 以内), 它们在 ZrO_2 中的溶解度很大, 可以和 ZrO_2 形成立方晶型的置换固溶体, 从而阻止晶型的转变^[3,4].

ZrO_2 增韧陶瓷 (ZTC) 具有以下 3 种典型组织: (1) 当稳定剂量较少的时候, 不足以使全部 c 相保持到室温, 会发生 $c \rightarrow t$ 乃至 $c \rightarrow t \rightarrow m$ 的转变, 得到 (c+t), (c+t+m) 或 (t+m) 相的 ZrO_2 , 这种 ZrO_2 叫部分稳定化 ZrO_2 (PSZ); (2) 如果进一步减少稳定剂的加入量, 使几乎全部 t 相都亚稳到室温, 则称为四方 ZrO_2 多晶体 (TZP); (3) t- ZrO_2 相作为增韧相分散到其它陶瓷基体, 如 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 (ZTA). 其中 TZP 是 ZTC 中室温力学性能最高的一种材料^[3,5].

ZTC 具有高的强度和良好的韧性, 这主要是利用 ZrO_2 相变特性提高了陶瓷的断裂韧性和抗弯强度, 使其具有优良的力学性能、低的热导率和良好的抗热震性. 部分稳定 ZrO_2 具有良好的热稳定性, 粉粒活性也好, 有利于烧结. 全稳定 ZrO_2 陶瓷具有良好的弹性和增韧性能, 可改善陶瓷材料的脆性弱点^[5]. 此外, ZrO_2 的高温热稳定性及隔热性很好, 其热导率在常见的陶瓷中最低, 热膨胀系数与金属材料较为接近. ZrO_2 还具有良好的化学性质, 是一种弱酸性氧化物, 对碱溶液以及许多弱酸性溶液都具有足够的稳定性.

由于 ZrO_2 具有高强度、高韧性和耐高温、抗腐蚀等特性, 因此可用作空间飞行器的无润滑滚珠轴承和喷气式发动机、内燃机和汽轮机的构件 (如推杆、连杆、轴承、气缸内衬和活塞帽等). 用 ZrO_2 制作的密封圈、阀门及管道等构件在化工和冶金等行业也得到广泛应用. 由于 ZrO_2 硬度高, 与高纯 Al_2O_3 相比具有更优良的耐磨性和抗破碎性, 故广泛用于制作冷成形工具、整形模、拉丝模、挤压模、切削工具、高尔夫球棍头以及研磨和磨削构件等^[4]. ZrO_2 具有的耐高温和抗腐蚀的特性, 使其能抵抗酸性或中性熔体的侵蚀, 故广泛用作特种耐火材料、浇铸口、铸模及高温熔体流槽等. 它与铁或钢熔体不润湿, 因此可用作钢水桶、钢水流槽、连续铸钢注口和钢液过滤器等. 另外, 复合 ZrO_2 (掺 Y_2O_3 或 CaO) 在高温下具有半导体性, 可用作在空气中使用的高温发热元件, 最高使用温度可达 2100—2200 $^\circ\text{C}$. 可以把 Y-TZP 也列入 ZrO_2 陶瓷一类中, MY-TZP (其中 M 表示在 TZP 中含有 Y_2O_3 (摩尔分数, %)) 即为含 Y 的多晶四方 ZrO_2 . Lange^[6] 在研

表 1 Al_2O_3 陶瓷按主晶相矿物名称分类
Table 1 Classification of Al_2O_3 ceramics according to host crystal mineral name

Classification	Content of Al_2O_3 mass fraction, %	Phase constitute, %	
		Crystalline	Glass
Mullite	45-70	Mullite 55-90, generally no corundum or occasionally containing corundum 10-20	10-40
Corundum-mullite	70-90	Mullite+corundum 80-90	10-20
Corundum	90-99.9	Corundum 80-100, no mullite, or containing mullite fine crystals 10	<10-20

究添加 Y_2O_3 的部分稳定 ZrO_2 时发现, 陶瓷的韧性随所保持的四方相的含量直线提高. 如果陶瓷全部由四方相 ZrO_2 组成, 可能有最好的韧性, 于是开发了 TZP(又称 ZrO_2 增韧陶瓷). Rieth 等^[7] 首先报道了 ZrO_2 - Y_2O_3 系中由 100% 四方 ZrO_2 组成的陶瓷. Y_2O_3 稳定四方 ZrO_2 多晶体是一种典型的超塑性陶瓷, 制备时通常控制 Y_2O_3 含量在 2%—3%(摩尔分数) 之间, 采用超细粉体(如用共沉淀法或溶胶法制备) 并在 1400—1500 °C 之间烧结, 通过控制晶粒生长速率以获得细晶粒陶瓷^[2]. Y-TZP 陶瓷在室温下具有高强度、高断裂韧性及高耐磨性等, 并具有与铁合金相近的热膨胀系数, 因此是非常好的工程材料, 但是在 200—300 °C 下即产生强度“退火”现象, 这主要是由于四方相 \rightarrow 单斜相的转化, 从而造成大量的微小裂纹所致^[8].

1.3 莫来石陶瓷^[2,9]

莫来石陶瓷的主晶相为莫来石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 它是由硅氧四面体和铝氧四面体有规则地交替连接成双链式的硅氧结构团, 由六配位的铝离子把一条条双链连接起来, 构成了莫来石的整体结构^[2]. 莫来石陶瓷主要分为普通莫来石瓷和高纯莫来石瓷. 普通莫来石瓷以铝硅酸盐系的天然矿物作为主要原料, 纯度低, 其组分除 Al_2O_3 和 SiO_2 外, 还含有 TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O 及 K_2O 等杂质, 因而制品中有相当数量的玻璃相, 致使其热学及力学性质变差; 而高纯莫来石瓷是以合成的超细高纯莫来石粉末制备出的不含玻璃相的莫来石瓷.

莫来石瓷随温度升高, 其强度和韧性并未衰减反而大幅度提高, 具有高熔点、低热导率、低膨胀系数以及优良的抗蠕变、抗热震和抗腐蚀性能. 在工业上主要用作耐火材料、高温工程材料、封装材料和光学材料等. 高纯莫来石瓷正被用于夹具或辊道窑中辊轴材料以及高温 (>1000 °C) 氧化气氛中的喷嘴、炉管或热电偶套管等. 但高纯莫来石瓷韧性差, 不宜用于高温结构材料. ZrO_2 增韧莫来石 (ZTM), 或引入 SiC 颗粒构成复相陶瓷, 其强度和韧性明显提高, 是近年来新发展的一种高温结构陶瓷, 可用作刀具材料、绝热发动机的零部件、电绝缘管、高温炉衬、高压开关和碳膜电阻的基体等.

2 氮化物结构陶瓷

2.1 氮化硅 (Si_3N_4) 陶瓷

Si_3N_4 是由 N 元素和 Si 元素经人工合成的, 而这 2 种元素电负性相近, 是无机非金属强共价键化合物, 氮原子之间结合得非常牢固. Si_3N_4 属多晶材料, 有 β - Si_3N_4 和 α - Si_3N_4 2 种晶型, 均为六方晶系, 都是由 3 个四面体结构单元 (SiN_4) 共用 1 个 N 原子而形成的三维网状结构. 一般认为 α - Si_3N_4 属低温稳定晶型, β - Si_3N_4 属高温稳定晶型, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变始于 1400 °C, 到 1800 °C 基本完成^[2]. 19 世纪 80 年代发现了这种先进的工程陶瓷材

料, 20 世纪 50 年代该材料获得较大规模发展. 因其氮原子之间结合得非常牢固, 所以具有极好的高温性能以及高强度和高硬度, 其常温硬度 (HRA) 可达 91—93, 热硬性好, 能承受 1300—1400 °C 的高温, 摩擦系数也较低, 本身具有润滑性, 并且耐磨损、抗腐蚀能力强, 高温时抗氧化, 能抵抗冷热冲击, Si_3N_4 在很高的温度下蠕变也很小, 这也是它比金属优越的可贵性能^[2,10].

由于 Si_3N_4 陶瓷的优良性能, 所以在很多领域有着广阔的应用前景, 用于发动机部件、陶瓷刀具和陶瓷轴承等^[10—12]. 在车用发动机部件中已替代了许多现用的部件, 例如电热塞、预热燃烧室镶块、摇臂镶块、透平转子及喷射器连杆等. 其优越性有: 将发动机的工作温度提高到 1200—1650 °C, 无需水冷系统, 使发动机效率提高 30% 左右; 可使燃料充分燃烧, 大大减少废气中有害成分的排放; 热传导率比金属低, 使发动机的热量不易散发, 节省能源; 高温强度可改善发动机性能、延长发动机寿命. 美国的陶瓷燃气轮机计划中, 采用了常压烧结 Si_3N_4 或反应烧结 Si_3N_4 作转子、定子和涡形管; 在无水冷陶瓷发动机中, 采用热压 Si_3N_4 做活塞顶盖. 日本用 Si_3N_4 陶瓷做柴油机的火花塞, 在单缸柴油发动机中用无压烧结氮化硅作活塞罩、汽缸套及副燃烧室等^[13]. Si_3N_4 陶瓷刀具是在第一代 Al_2O_3 陶瓷刀具的基础上, 研发出的新一代陶瓷刀具, Si_3N_4 陶瓷刀具具有高硬度、高强度以及良好的断裂韧性和抗热震性强等优异性能. 此外, Si_3N_4 陶瓷有自润滑性能, 摩擦系数较小, 抗黏接能力强, 不易产生积屑瘤, 能把切削刃磨得很锋利, 可加工出具有良好表面质量的工件, 已广泛应用于超高速切削和难加工材料切削及高速干切削等方面, 在数控机床加工中可减少换刀次数、提高加工精度, 应用前景十分广阔. Si_3N_4 陶瓷具有密度低、耐高温、耐腐蚀、绝缘、绝磁及自润滑性能好等优点, 特别适合于制作轴承的滚动体, 已广泛应用于高速电机主轴、精密机床、化工泵、电子产品、电加工设备以及冶金等领域. 由于 Si_3N_4 陶瓷具有优良的耐化学腐蚀和耐高温性能, 所以可用于制造坩锅、球阀、高温密封阀以及各类水泵的密封件等. 此外, 由于它能耐很多熔融的有色金属液的侵蚀, 特别是对铝液的不润湿性, 所以在炼铝工业中得到较多应用. 它还有透微波的性能, 可以用作雷达天线罩. 因其介电性能随温度的变化甚小, 至少可用到 550 °C. 它是在各类陶瓷中抗热震性最好的材料, 故可在大于 6 倍音速下使用, 是适于制造火箭喷嘴和透平叶片材料.

2.2 Sialon 陶瓷

20 世纪 70 年代初, 日本的 Oyama 等^[14] 以及英国的 Jack 和 Wilson^[15] 在对 Si_3N_4 中加入的各种添加剂的研究中发现了一类新材料——金属氧化物在金属氮化物中的固溶体, 即在 Si_3N_4 - Al_2O_3 系统中存在 β - Si_3N_4 固溶体. 由于 Al_2O_3 的 Al, O 原子部分置换

Si_3N_4 中的 Si, N 原子, 因而有效地促进了 Si_3N_4 的烧结, Sialon 就是存在于 Si-Al-O-N 和有关系统中物相的简称. 在 Si_3N_4 结构中可能发生 N^{3-} 和 Si^{4+} 同时被 O^{2-} 和 Al^{3+} 取代, 可通过引入其它的金属离子实现电荷平衡, 因此以 (Si, Al)(O, N)₄ 四面体为结构单元可形成一系列的新材料. Sialon 可分为 α -sialon 和 β -sialon, 即 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的固溶体, 简称 α' 和 β' ; O-sialon, 简称 O' , 是 Al_2O_3 固溶于 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 中, 形成以 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 为结构基础的固溶体, 其分子式为 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}\text{O}_{1+x}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.4$); AlN 多型体 Sialon, 是在 β -sialon 与 AlN 之间存在着 6 种具有不同 $M : X$ 比 (金属与非金属原子之比) 的晶相, 即为 AlN 多型体 Sialon, 其组成可用 M_mX_{m+1} (其中 $4 \leq m \leq 11$) 表示, 即 AlN 中部分 Al 被 Si 取代, 而 N 被 O 取代; 复相 Sialon 是 Sialon 通过与 SiC, BN 以及刚玉等结合, 所得到的性能比单相 Sialon 更优异的复合材料 [2].

Sialon 陶瓷具有较高的硬度、良好的抗热冲击性、优异的耐磨性以及各种相关物理性能, 被认为是最有希望的高温结构陶瓷之一. 由于具有十分优异的抗熔融金属腐蚀的能力, 几乎没有发现它被熔融金属“浸润”的情况. 它的硬度也很高, 是一种成功的超硬工具材料 [3,16]. 总之, 由于 Sialon 陶瓷的优异性能使其在多方面得到应用 [3,13,17-19]: Sialon 陶瓷的硬度高 (HV_{10} 可达 1700—2100), 也有一定的韧性, 故 α' -sialon 或 ($\alpha' + \beta'$) 复相 Sialon 在磨具和切削工具上的应用愈来愈广泛. Si_3N_4 陶瓷的耐热震性优良, 因而在刀具材料中优于 Al_2O_3 陶瓷, 而无压烧结的 β' -sialon 陶瓷因扩散系数小, 更优于 Si_3N_4 陶瓷刀具. β' -sialon 刀具用于高速切削铸铁及镍合金, 可承受达 1000 °C 的高温, 优于 Co-WC 合金. 而 ($\alpha' + \beta'$)-sialon 具有更长的使用寿命. Sialon 陶瓷具有良好的抗热震性, 比 Si_3N_4 陶瓷的热扩散系数小得多, 因而适于在温度变化范围较大的环境中工作, 可用做各种形状复杂的高温下使用的涡轮机、汽车发动机元件 (如针油阀及挺杆垫片)、高温轴承及热电偶套管等, 综合效果好于 Si_3N_4 陶瓷材料. 由于 Sialon 陶瓷具有良好的耐高温性能, 非常适于制造耐火砖等耐火材料, 如 Sialon 与 SiC 结合的 SiC 砖已在高炉炉腹与炉身下部之间的内衬上使用. 与在同样条件下使用的高铝砖相比, SiC 砖在受到铁水和炉渣侵蚀后, 残余厚度最大, 这表明与 Sialon 结合的 SiC 砖不仅热震稳定性优良, 而且具有优异的耐蚀性和耐碱性, 耐用性极优. 刚玉是冶金领域中常用的耐火材料, 但纯刚玉材料的烧结温度高且烧结体热膨胀系数较大, 抗热震性差; 而与 Sialon 复合后可使刚玉的烧结温度降低 250—300 °C, 故在耐火材料中具有显著的应用效果.

3 碳化硅 (SiC) 结构陶瓷

SiC 是一种典型的共价键结合的化合物, 自然界中几

乎不存在. SiC 具有 α 和 β 2 种晶型: β -SiC 是立方晶系, 属金刚石型结构, Si 和 C 分别组成 fcc 晶格; α -SiC 是六方晶系 (包括菱面体), 属典型的长周期结构, 有 100 余种多型体, 常见的有 4H, 15R 和 6H 等, 其中 6H 多型体在工业上应用最为广泛. 在 SiC 的 2 种晶型之间存在一定的热稳定性关系. 低于 1600 °C 时, 以 β -SiC 存在; 高于 1600 °C 时, β -SiC 通过再结晶缓慢转变成 α -SiC 的各种型体 (如 4H, 6H 和 15R 等). 4H-SiC 在 2000 °C 左右容易生成, 而 15R 和 6H 多型体均需在 2100 °C 以上才能生成; 但 15R 的热稳定性比 6H 多型体差, 对于 6H-SiC, 即使温度超过 2200 °C 也非常稳定 [20].

纯 SiC 是无色透明的, 工业 SiC 由于含有游离 C 以及 Fe 和 Si 等杂质而呈浅绿色或黑色. SiC 熔点高且具有优良的抗氧化性, 在高达 1500 °C 的温度下抗氧化性能仍然十分好; 但在 800—1140 °C 温度范围内, 抗氧化性较差, 这是因为在该温度范围内生成的氧化膜比较疏松, 起不到充分的保护作用所致. SiC 不仅具有高的室温强度和硬度, 而且随着温度的升高强度并不降低. SiC 无电磁性, 具有好的高温稳定性和高温热传导性, 耐酸碱腐蚀, 热膨胀系数低, 抗热震性好 [3,11].

因 SiC 陶瓷的优良性能, 故已得到广泛应用. SiC 陶瓷被认为是使用温度超过 1200 °C 时最有前途的候选材料, 在发动机中的试用已取得良好结果. 美国的燃气轮机计划中, 常压烧结 SiC 用做发动机定子、转子、燃烧器和涡形管. 西德的陶瓷发动机计划中, 采用反应烧结 SiC 做进口涡形管和燃烧器, 而且用于径流式涡轮盘的效果比反应烧结 BN 好. 此外, 为开发原子能和核聚变等新的能源, 需要能承受 2000 °C 左右高温的耐热材料, 目前, 这也只能依靠对 SiC 陶瓷的利用. SiC 陶瓷的高温蠕变速率小, 在高温长时间使用时很稳定; 此外, 其抗氧化性好, 其强度受环境 (例如氧化) 的影响小, 且耐急冷、急热, 具有优良的抗高温腐蚀性. 因而, SiC 陶瓷常用在飞机、火箭等的燃烧器部件、火箭喷嘴以及轴承、滚珠、机械密封处等. 用 SiC 陶瓷制造航天器燃烧室可以说是物尽其用, 在各种模拟现场的性能实验表明, 这种航天器高温燃烧室的优越性明显. SiC 陶瓷材料应用于民用耐高温结构件前景亦良好, 在某些情况下还可能免除原先的冷却系统. 用于某钢厂锻造炉的 SiC 热交换器, 自 1985 年投入使用后服役时间已累计超过 50×10^4 h. Al 重熔炉采用 SiC 热交换器后, 可节省燃料 38%. 英国用作热交换器的反应烧结 SiC 是用 SiC+C 粉轧成薄膜, 再卷成圆筒后与 Si 蒸气反应烧结而成. SiC 陶瓷作为耐火材料已有很长的历史, 自 20 世纪 70 年代初 SiC 即开始用作高炉炉衬, 目前工业发达国家 50%—60% 的高炉已使用 Si_3N_4 黏结的 SiC 炉衬. 近年来, 日本日立公司研究所利用 SiC 的良好导热性制作的大容量超大规模集成电路的衬底材料, 可以大幅度地提高

电子计算机的功能。SiC 陶瓷已在各类机械密封中也得到大量使用，而且机械设备的节能节材效果显著。如在带有固体粒子冲刷的泥浆泵中，SiC 陶瓷作为静、动端抗磨损密封面材料，可确保延长密封件使用寿命，从而大幅度减少设备的维修费，降低生产成本，显示出其它材料所无法比拟的优越性^[3,11]。

4 结论

结构陶瓷具有良好的耐高温特性，且广泛用于金属和有机高分子材料难以承受的苛刻工作环境，已成为许多新兴科学技术得以实现的关键结构材料。结构陶瓷主要分为：

(1) 氧化物陶瓷。是一种以元素的氧化物（如 Al_2O_3 和 MgO ）为基料，在其晶格中含有其它几种阳离子的陶瓷，包括 Al_2O_3 陶瓷、 ZrO_2 陶瓷和莫来石陶瓷。 Al_2O_3 陶瓷以 Al_2O_3 为主要原料，主要晶型为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，它具有高的硬度和强度、耐磨性，以及耐热性、电绝缘性和抗蚀性； ZrO_2 具有可逆转变的稳定单斜相、四方相和立方相， ZrO_2 除耐高温外，其硬度比高纯 Al_2O_3 更高， ZrO_2 增韧陶瓷具有好的断裂韧性、抗弯性和抗热震性，其热导率在常见的陶瓷中最低，热膨胀系数与金属较为接近；莫来石陶瓷的主晶相为 $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ ，是由硅氧四面体和铝氧四面体有规则交替连成的双链式硅氧集团，由六配位的铝离子将一条条双链连接起来，构成莫来石的整体结构，莫来石的强度和韧性均能随温度的升高而大幅度提高，因此是近年来一种新型高温结构陶瓷。

(2) 氮化物陶瓷。包括 Si_3N_4 陶瓷和 Sialon 陶瓷等。 Si_3N_4 是由 N 和 Si 两元素人工合成的，且二者负电性相近，是无机非金属共价键化合物，有 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 2 种晶型，均为六方晶系，且均是由 3 个四面体结构单元 (SiN_4) 共用 1 个 N 原子形成的三维网状结构。一般认为， $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属低温稳定型， $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属高温稳定型。 Si_3N_4 的热硬性好，摩擦系数也较低，具有润滑性、抗腐蚀能力强，能抵抗热冷冲击，蠕变也小，故有比金属更佳的性能。Sialon 陶瓷是金属氮化物 (Si_3N_4) 在金属氧化物 (Al_2O_3) 中的固溶体，又分为 $\alpha\text{-sialon}$ 、 $\beta\text{-sialon}$ 和 O-sialon 。 O-sialon 是由 SiC、BN 及刚玉等结合而成的复相 Sialon，其性能比单相 Sialon 更为优异。Sialon 陶瓷硬度较高，抗热冲击和耐磨性良好，是最有希望的高温结构陶瓷之一，而且抗熔融金属腐蚀的能力很强，还没有发现它被浸润的情况。

(3) SiC 陶瓷。是一种典型的共价键化合物，自然界中几乎不存在。SiC 具有 α 和 β 2 种晶型， $\beta\text{-SiC}$ 是立方晶系，属金刚石型结构，Si 和 C 分别组成 fcc 晶格； $\alpha\text{-SiC}$ 为六方晶系（包括菱面体），是典型的长周期结构，有 4H、15R 和 6H 等 100 余种多型体，其中 6H 多型体在工业上应用最为广泛。SiC 陶瓷在 1500 °C 下具有很好的抗氧化能力，但在 800—1400 °C 范围抗氧化性能较差。它不仅有很高的室温强度和硬度，而且随着温度的升高强度和硬度

并不下降，也是抗酸碱侵蚀及抗热震性的较好材料。

参考文献

- [1] Yin Y S, Zhang J D. *Al₂O₃ Ceramic and Its Composites*. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 1
(尹衍升, 张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1)
- [2] Jiang D L. *Fine Ceramic Materials*. Beijing: China Logistics Publishing House, 2000: 48
(江东亮. 精细陶瓷材料. 北京: 中国物资出版社, 2000: 48)
- [3] Wang L S. *Special Ceramic*. 2nd Ed., Changsha: Central South University of Technology Press, 2005: 146
(王零森. 特种陶瓷. 第 2 版, 长沙: 中南工业大学出版社, 2005: 146)
- [4] Zhen W Y, Chen C D, Chen Z C. *Inorg Chem Ind*, 2000; 32(1): 18
(郑玉裕, 陈潮钿, 陈仲丛. 无机盐工业, 2000; 32(1): 18)
- [5] Yin Y S, Li J. *ZrO₂ Ceramic and Its Composites*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 7
(尹衍升, 李 嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2004: 7)
- [6] Lange F F. *J Mater Sci*, 1982; 17: 240
- [7] Rieth P H, Reed J S, Naumann A W. *Am Ceram Soc Bull*, 1976; 55: 717
- [8] Chen D Q. *China Ceram Ind*, 1994; 1(2): 24
(陈达谦. 中国陶瓷工业, 1994; 1(2): 24)
- [9] Zhang Y L, Ma J P. *Handbook of Applied Ceramic Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 319
(张玉龙, 马建平. 实用陶瓷材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2006: 319)
- [10] Wu M M, Xiao J J. *Foshan Ceram*, 2004; 14(5): 30
(吴明明, 肖俊建. 佛山陶瓷, 2004; 14(5): 30)
- [11] Fan X M, Zhang C, Jiang D Y. *Engineering Ceramic and Its Application*. Beijing: China Machine Press, 2006: 56
(樊新民, 张 骋, 蒋丹宇. 工程陶瓷及其应用. 北京: 机械工业出版社, 2006: 56)
- [12] Du G C, Chen Y. *Tool Eng*, 2003; 37(9): 40
(杜国臣, 陈 营. 工具技术, 2003; 37(9): 40)
- [13] Yin S. *Modern Ceramics and Its Application*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1990: 163
(殷 声. 现代陶瓷及其应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1990: 163)
- [14] Oyama Y, Kamigaito O. *Jpn J Appl Phys*, 1971; 10: 1637
- [15] Jack K H, Wilson W I. *Nature Phys Sci*, 1972; 238: 28
- [16] Cai Y J, Liu J X, Shi F, Ma T C, Yang D Z. *J Dalian Inst Light Ind*, 1999; 18: 187
(蔡英骥, 刘敬肖, 史 非, 马铁成, 杨大智. 大连轻工业学院学报, 1999; 18: 187)
- [17] Du X H, Zhang G R, Sui Z T. *China Ceram*, 1997; 33(4): 39
(都兴红, 张广荣, 隋智通. 中国陶瓷, 1997; 33(4): 39)
- [18] Xie P, Xue X X, Qu Y C, Wang Y J. *Ceram Eng*, 1998; 32(4): 38
(谢 朋, 薛向欣, 瞿玉春, 王彦吉. 陶瓷工程, 1998; 32(4): 38)
- [19] Jiang T, Xue X X, Yang J D. *Refractories*, 2001; 35(4): 45
(姜 涛, 薛向欣, 杨建东. 耐火材料, 2001; 35(4): 45)
- [20] She J H, Jiang D L. *Ceram Eng*, 1998; 32(3): 3
(余继红, 江东亮. 陶瓷工程, 1998; 32(3): 3)