

第七章 工业陶瓷及其成型

- 陶瓷材料是除金属和高聚物以外的无机非金属材料通称。



- 工业上应用的典型的传统陶瓷产品如陶瓷器、玻璃、水泥等。随着现代科技的发展，出现了许多性能优良的新型陶瓷。

陶瓷是陶器和瓷器的总称。中国人早在约公元前8000—2000年（新石器时代）就发明了陶器。陶瓷材料的成份主要是氧化硅、氧化铝、氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化钛等。常见的陶瓷原料有粘土、石英、钾钠长石等。陶瓷原料一般硬度较高，但可塑性较差。除了在食器、装饰的使用上，在科学、技术的发展中亦扮演重要角色。陶瓷原料是地球原有的大量资源粘土、石英、长石经过加工而成。而粘土的性质具韧性，常温遇水可塑，微干可雕，半干可压、全干可磨；烧至900度可成陶器能装水；烧至1230度则瓷化，可完全不吸水且耐高温耐腐蚀。其用法之弹性，在今日文化科技中尚有各种创意的应用。

1.按用途的不同分类

- 1) 日用陶瓷：如茶具、缸，坛、盆、罐、盘、碟、碗等。
- 2) 艺术（工艺）陶瓷：如花瓶、雕塑品、器皿、陈设品等。
- 3) 工业陶瓷：指应用于各种工业的陶瓷制品。又分以下方面：
 - ①建筑—卫生陶瓷：如砖瓦，排水管、面砖，外墙砖，卫生洁具等；
 - ②化工（化学）陶瓷：用于各种化学工业的耐酸容器、管道，塔、泵、阀以及搪砌反应锅的耐酸砖、灰等；
 - ③电瓷：用于电力工业高低压输电线路上的绝缘子。电机用套管，支柱绝缘子、低压电器和照明用绝缘子，以及电讯用绝缘子，无线电用绝缘子等；
 - ④特种陶瓷：用于各种现代工业和尖端科学技术的特种陶瓷制品，有高铝氧质瓷、镁石质瓷、钛镁石质瓷、锆英石质瓷、锂质瓷、以及磁性瓷、金属陶瓷等。

普陶 - 日用瓷



白如玉,明如镜,薄如纸,声如磬

普陶 - 陈设瓷

陈设瓷



普陶 - 艺术瓷

艺术瓷



普陶 - 园林瓷

园林瓷





普通陶瓷 - 建筑瓷

建筑陶瓷

以粘土为主要原料而制得的用于建筑物的陶瓷

粗陶瓷

以难熔粘土为主要原料，包括砖、瓦、盆罐等

精陶瓷

以瓷土和高岭土为主要原料，包括釉面砖、建卫瓷等

炻瓷

以陶土和粘土为主要原料，包括地砖、外墙砖、耐酸陶瓷等

普陶 - 建筑瓷



地砖、墙砖 - 建筑陶瓷

普陶 - 建筑瓷



地砖、墙砖、装饰砖 - 建筑陶瓷

普瓷 - 卫生瓷



普瓷 - 电瓷



电绝缘瓷

- 又称电瓷，是作为隔电、机械支撑及连接用的瓷质绝缘器件。
- 分为低压电瓷、高压电瓷和超高压电瓷。



电器绝缘陶瓷分为低压电瓷、高压电瓷和超高压电瓷。

普瓷 - 化工用瓷

化工用瓷

要求耐酸、耐高温、具有一定强度。

主要用于化学、化工、制药、食品等工业。





4.2.4 特种陶瓷

定义

采用高度精选的原料，具有能精确控制的化学组成，按照便于进行结构设计及控制制造的方法进行制造、加工的，具有特殊性能的陶瓷。

作为工程结构材料使用的陶瓷材料，主要利用陶瓷材料所具有的高强度、高硬度、耐高温、耐摩擦、耐腐蚀等力学和热学方面的优异性能。



结构陶瓷

与普通陶瓷的区别

- 原料上：纯度较高的氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硅化物等，材料组成精确调配；
- 制备上：突破了炉窑的界限，广泛采用真空烧结、保护气氛烧结、热压、热等静压等手段；
- 性质上：特殊力学、物理和化学性能。

结构陶瓷



结构陶瓷



陶瓷轴承



陶瓷锉刀



陶瓷螺丝刀

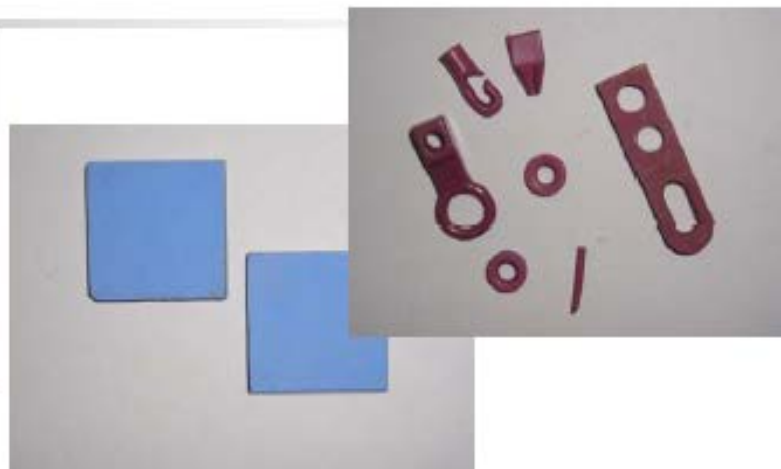


陶瓷餐刀

结构陶瓷



陶瓷柱塞



氧化锆



陶瓷磨具



陶瓷轧辊

结构陶瓷



耐磨密封件



Si_3N_4 密封圈

耐磨陶瓷
阀门芯片



$\text{B}_4\text{C}/\text{TiB}_2$ 复
相陶瓷防弹
片及喷嘴

结构陶瓷



纳米陶瓷弹簧



SiC发热体



纳米陶瓷轴心风扇



陶瓷火花塞



陶瓷发动机



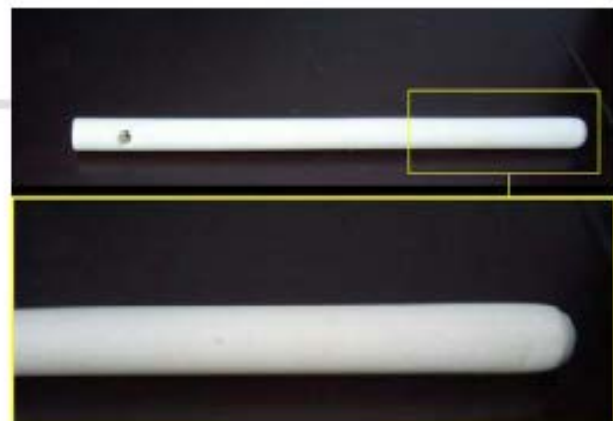
结构陶瓷



结构陶瓷



电真空管



陶瓷套管



陶瓷阀门芯片



陶瓷轴芯



旋风分离机用陶瓷叶片

功能电子陶瓷

压电陶瓷的种类

压电陶瓷——钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅（PZT）等。

压电陶瓷的应用——超声换能器、滤波器、声转换器、谐振器、点火器等。



压电陶瓷点火器

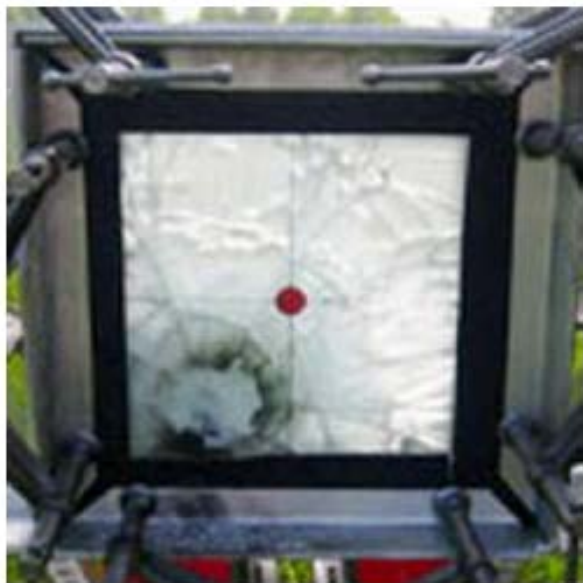


压电电机
驱动电路

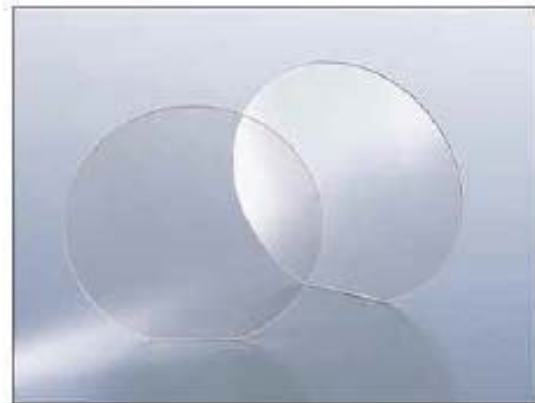
透明陶瓷应用

透明氧化铝
高压钠灯灯管

防穿甲弹的透明陶瓷



陶瓷光学透镜



生物陶瓷



生物陶瓷-
人工关节



生物陶瓷-人工听小骨



可切削牙科陶瓷材料

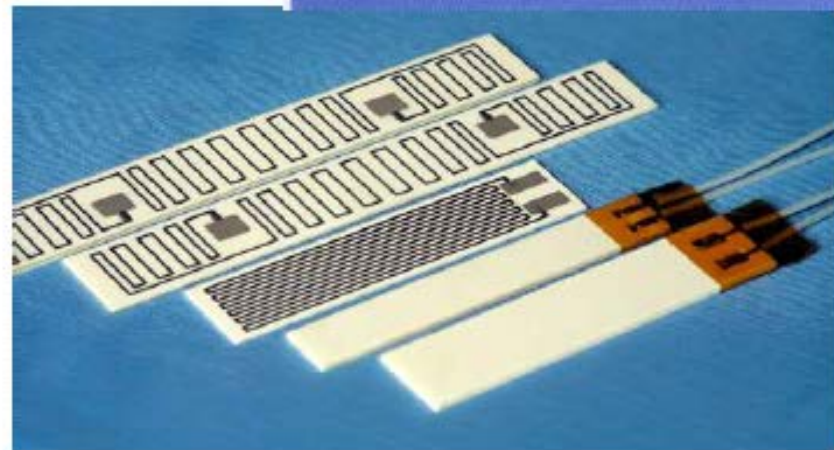
敏感陶瓷



磁敏陶瓷



数字温度
传感器



PTC热敏陶瓷

第一节 工业陶瓷

■ 一、陶瓷材料的特点

● 1、陶瓷材料的相组成特点

- 陶瓷材料通常由三种不同的相组成，即晶相(1)、玻璃相(2)和气相(3)[气孔]。



晶体相

陶瓷材料最主要的组成相 其结构、形态、数量及分布决定了陶瓷材料的特性。

主晶相 - 氧酸盐（硅酸盐、钛酸盐）、氧化物
 MgO 、 Al_2O_3 ）、非氧化物（ SiC 、 Si_3N_4 ）

玻璃相

玻璃相是陶瓷材料中原子不规则排列的组成部分，其结构类似于玻璃。

积极作用：填充晶体之间的空隙，提高材料的致密度；降低烧成温度；阻止晶型转变、抑止晶粒长大。

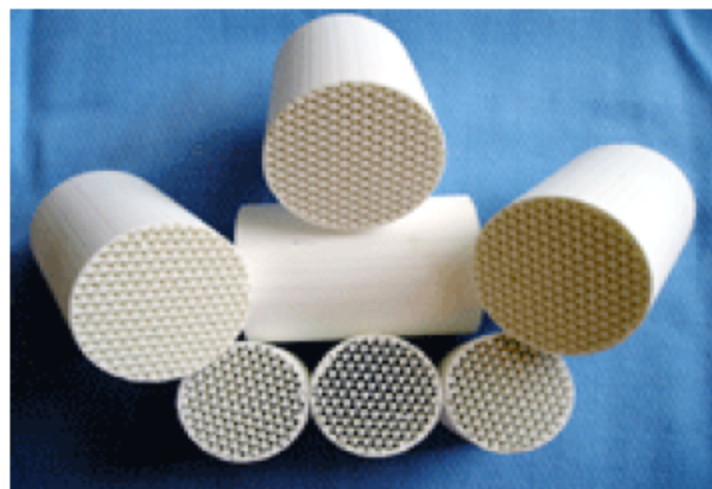
不利影响：陶瓷强度、介电常数、耐热性能。

气相

坯体各成分在加热过程中发生物理、化学作用所生成的空隙。

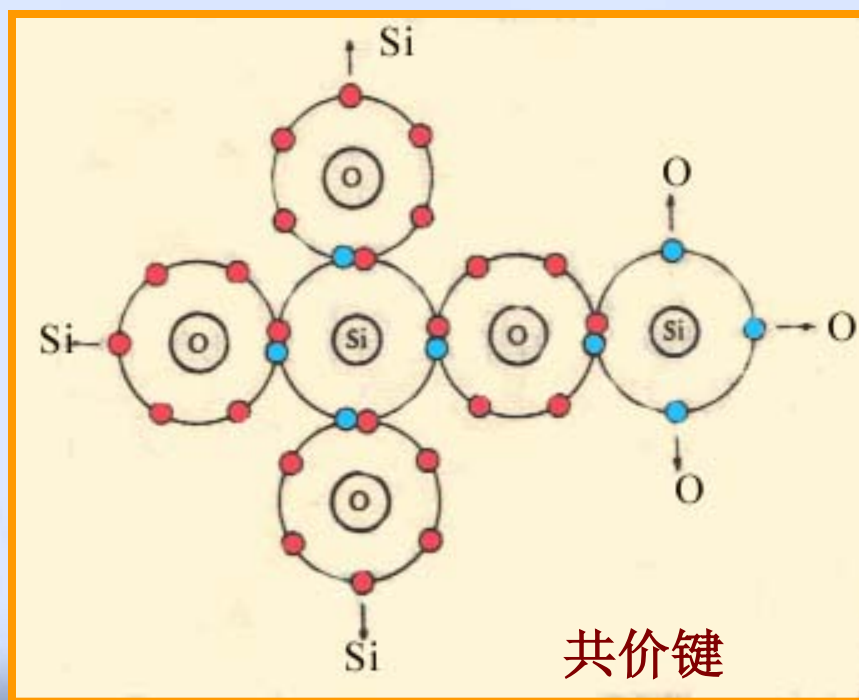
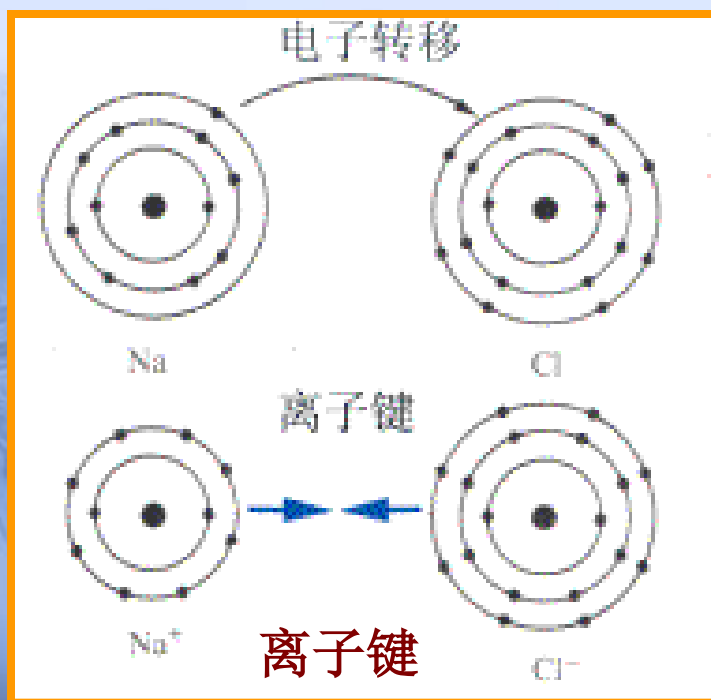
不利影响：降低材料的强度，
是造成裂纹的根源。

多孔瓷

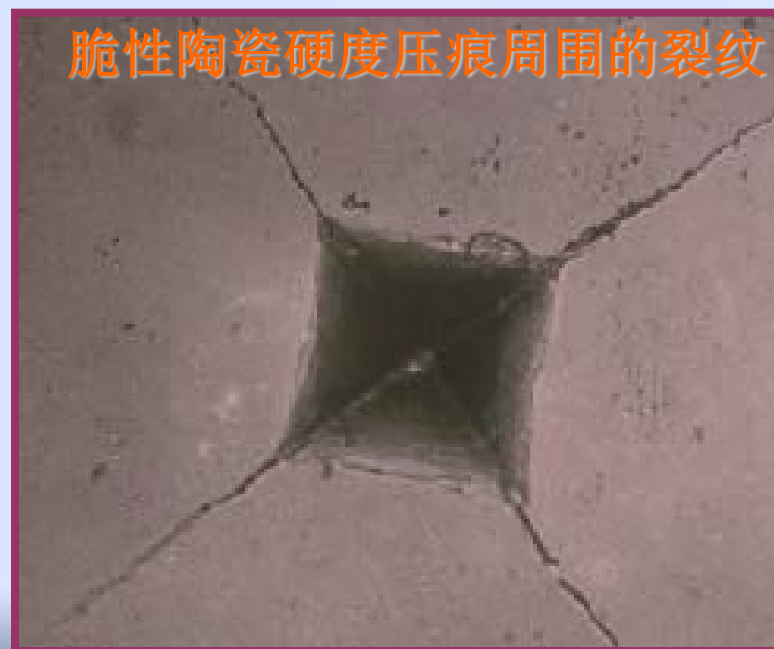
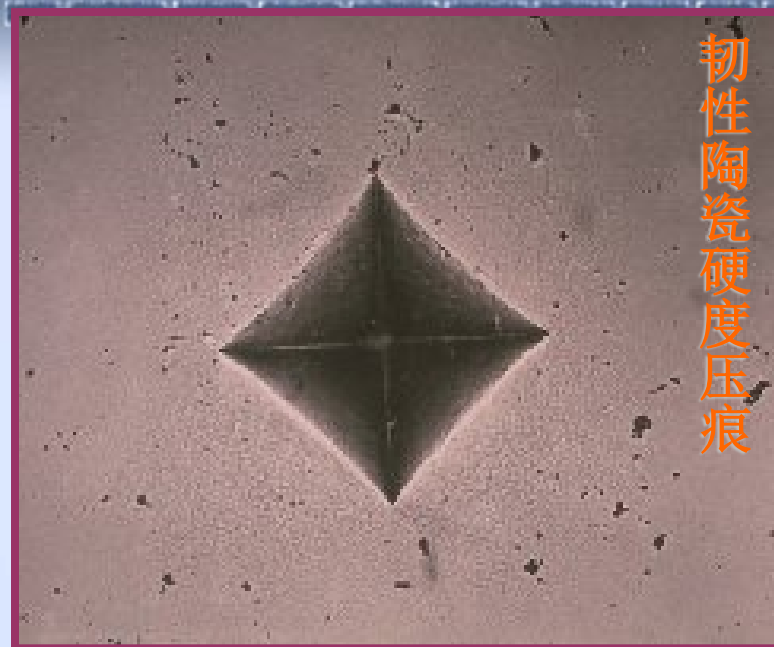


■ 2、陶瓷材料的结合键特点

- 陶瓷材料的主要成分是氧化物、碳化物、氮化物、硅化物等，因而其结合键以离子键(如 Al_2O_3)、共价键(如 Si_3N_4)及两者的混合键为主。致使陶瓷材料的弹性模量和硬度是各类材料中最高的，且具有很明显的脆性特征，韧性极低。



- **3、陶瓷材料的性能特点**
- 陶瓷材料具有高熔点、高硬度、高化学稳定性，耐高温、抗氧化、耐腐蚀等特性，热稳定性差。
- 陶瓷材料还具有密度小、弹性模量大、耐磨损、强度高等特点。
- 功能陶瓷还具有电、光、磁等特殊性能。

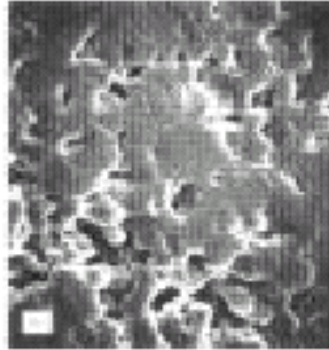


- 4、陶瓷材料的工艺特点
- 陶瓷是脆性材料，大部分陶瓷是通过粉体成型和高温烧结来成形的，因此陶瓷是烧结体。
- 烧结体也是晶粒的聚集体，有晶粒和晶界，所存在的问题是其存在一定的气孔率。

Al_2O_3 粉末的烧结组织

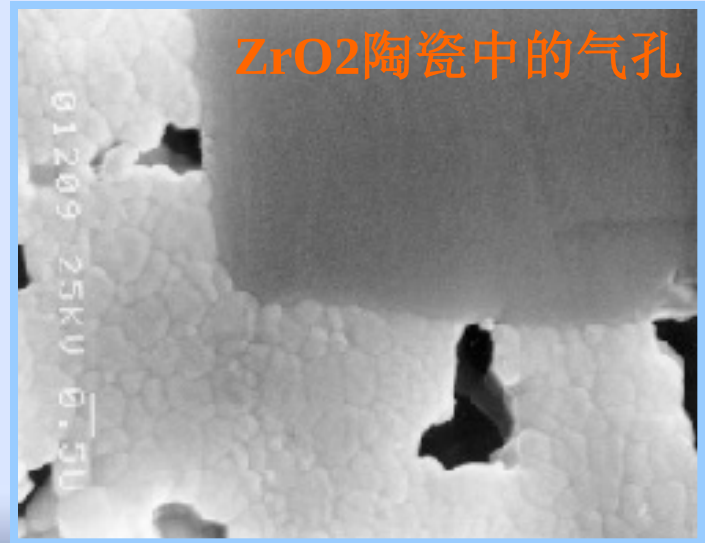


sintered at 1700°C
for 2.5 minutes



at 1700°C for 6
minutes

ZrO₂陶瓷中的气孔

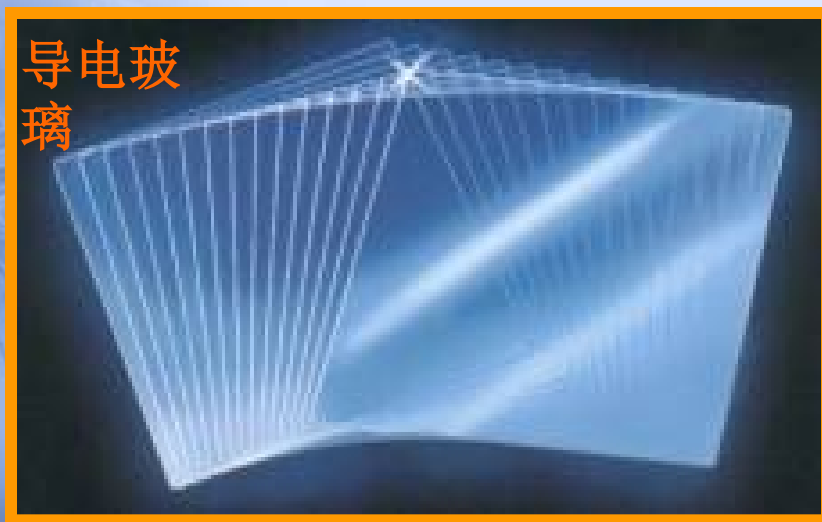


■ 二、陶瓷材料的分类

■ 1、按化学成分分类

- 可将陶瓷材料分为氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷及其它化合物陶瓷。

导电玻璃



玻璃幕墙



■ 2、按使用的原材料分类

■ 可将陶瓷材料分为**普通陶瓷**和**特种陶瓷**。

● **普通陶瓷**以天然的岩石、矿石、黏土等材料作原料。

● **特种陶瓷**采用人工合成的材料作原料。

● 3、按性能和用途分类

● 可将陶瓷材料分为**结构陶瓷**和**功能陶瓷**两类。



7.1.2 常用工业陶瓷

■ 一、普通陶瓷

- 普通陶瓷是用粘土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)和石英(SiO_2)为原料, 经成型、烧结而成的陶瓷。
- 其组织中主晶相为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 占25~30%, 玻璃相占35~60%, 气相占1~3%。

- 普通陶瓷加工成型性好，成本低，产量大。
- 除日用陶瓷、瓷器外，大量用于电器、化工、建筑、纺织等工业部门。



绝缘子

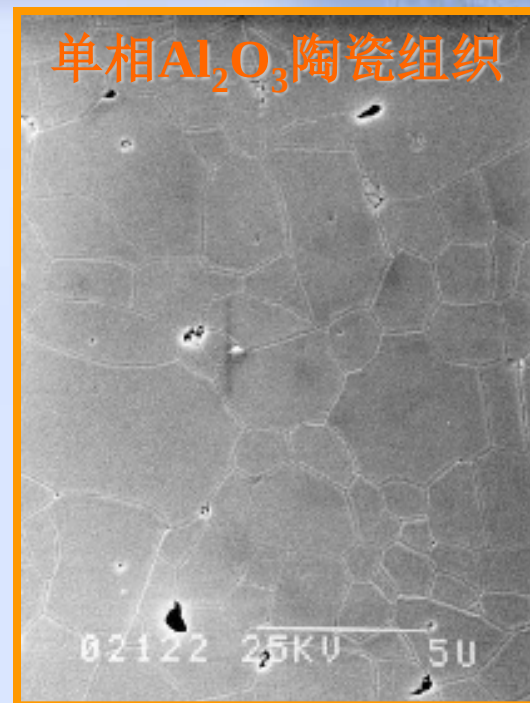


景德镇瓷器

二、新型结构陶瓷

- (1) 氧化铝陶瓷
- 氧化铝陶瓷以 Al_2O_3 为主要成分，含有少量 SiO_2 的陶瓷，又称高铝陶瓷。

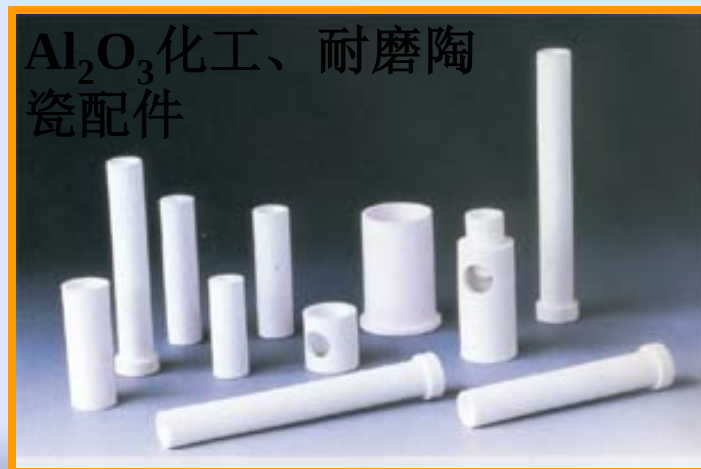
单相 Al_2O_3 陶瓷组织



Al_2O_3 密封、气动
陶瓷配件



Al_2O_3 化工、耐磨陶
瓷配件



- 根据 Al_2O_3 含量不同分为75瓷(含75% Al_2O_3 ，又称刚玉-莫来石瓷)、95瓷和99瓷，后两者又称刚玉瓷。
- 氧化铝陶瓷耐高温性能好，可使用到 1950°C 。具有良好的电绝缘性能及耐磨性。微晶刚玉的硬度极高(仅次于金刚石)。



95瓷纺织件



99瓷纺织件



氧化铝耐高温喷嘴

- 氧化铝陶瓷被广泛用作耐火材料，如耐火砖、坩埚、热偶套管，淬火钢的切削刀具、金属拔丝模，内燃机的火花塞，火箭、导弹的导流罩及轴承等。



氧化铝陶瓷密封环

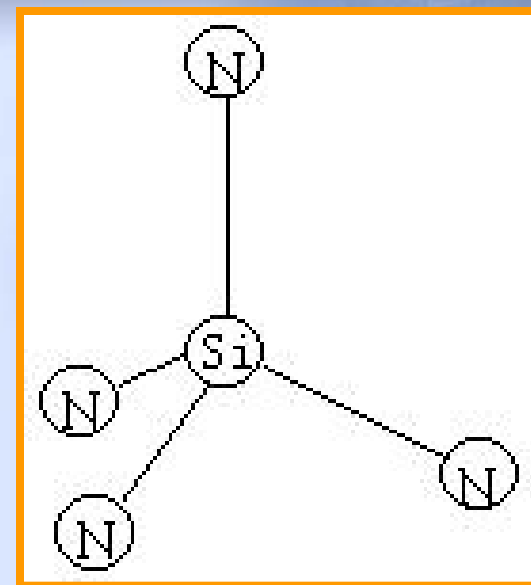


氧化铝陶瓷坩埚



氧化铝陶瓷转心球阀

- (2) 氮化硅 (Si_3N_4) 陶瓷
- 氮化硅是由 Si_3N_4 四面体组成的共价键固体。



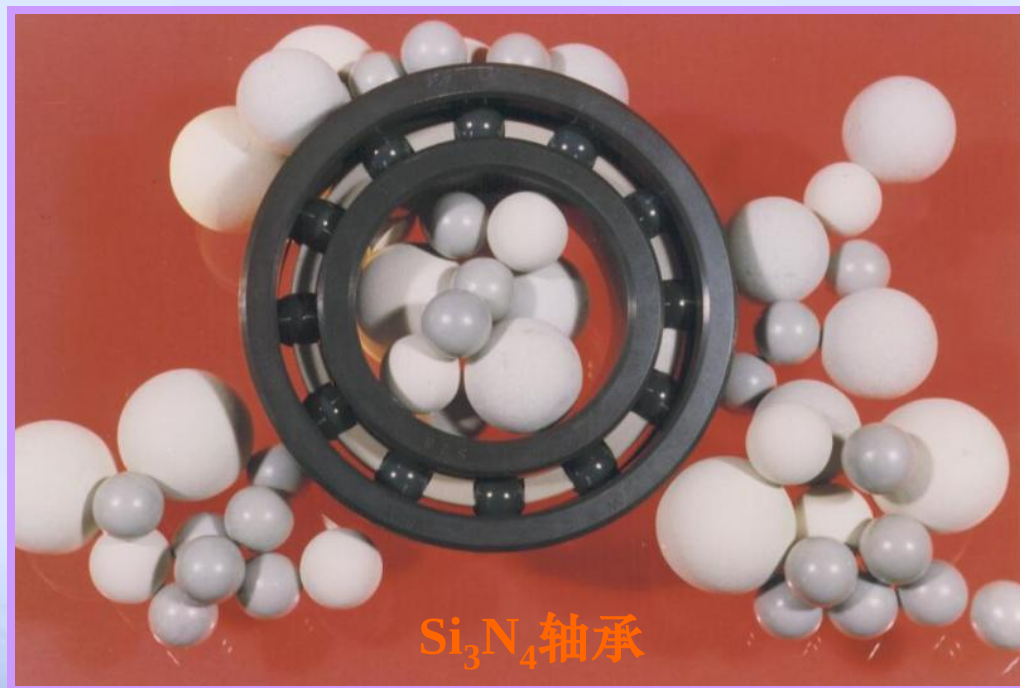
- ① 氮化硅的制备与烧结工艺
- 工业硅直接氮化: $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
- 二氧化硅还原氮化: $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$

烧结工艺	优点	缺点
反应烧结	烧结时几乎没有收缩，能得到复杂的形状	密度低，强度低，耐蚀性差
热压烧结	用较少的助剂就能致密化，强度、耐蚀性最好	只能制造简单形状，烧结助剂使高温强度降低

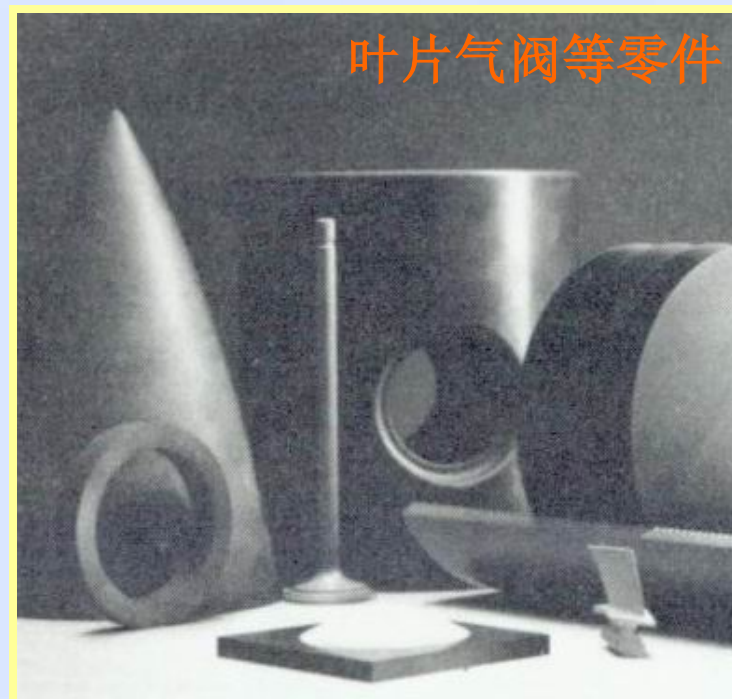
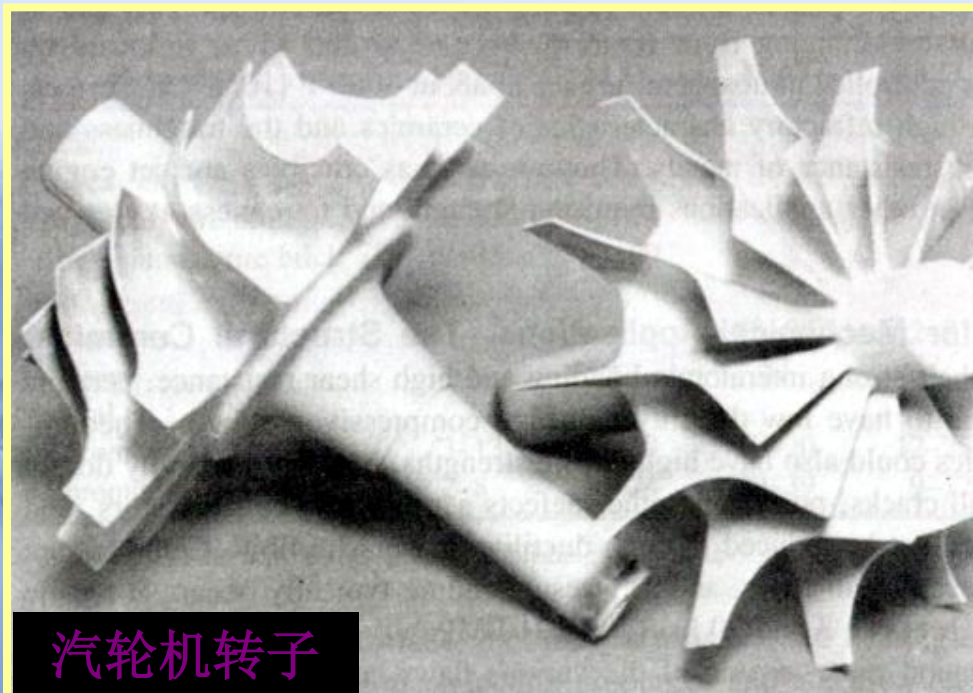
■ ③ 性能特点及应用

- 氮化硅的强度、比强度、比模量高；硬度仅次于金刚石、碳化硼等；摩擦系数仅为0.1~0.2；热膨胀系数小；抗热震性大大高于其他陶瓷材料；化学稳定性高。

- 热压烧结氮化硅用于形状简单、精度要求不高的零件，如切削刀具、高温轴承等。



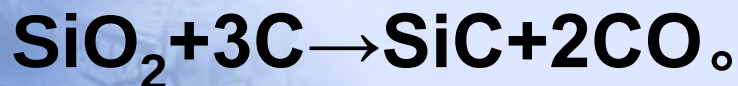
- 反应烧结氮化硅用于形状复杂、尺寸精度要求高的零件，如机械密封环等。



- (3) 碳化硅 (SiC) 陶瓷

- 碳化硅是通过键能很高的共价键结合的晶体。

- 碳化硅是用石英沙 (SiO₂) 加焦炭直接加热至高温还原而成：

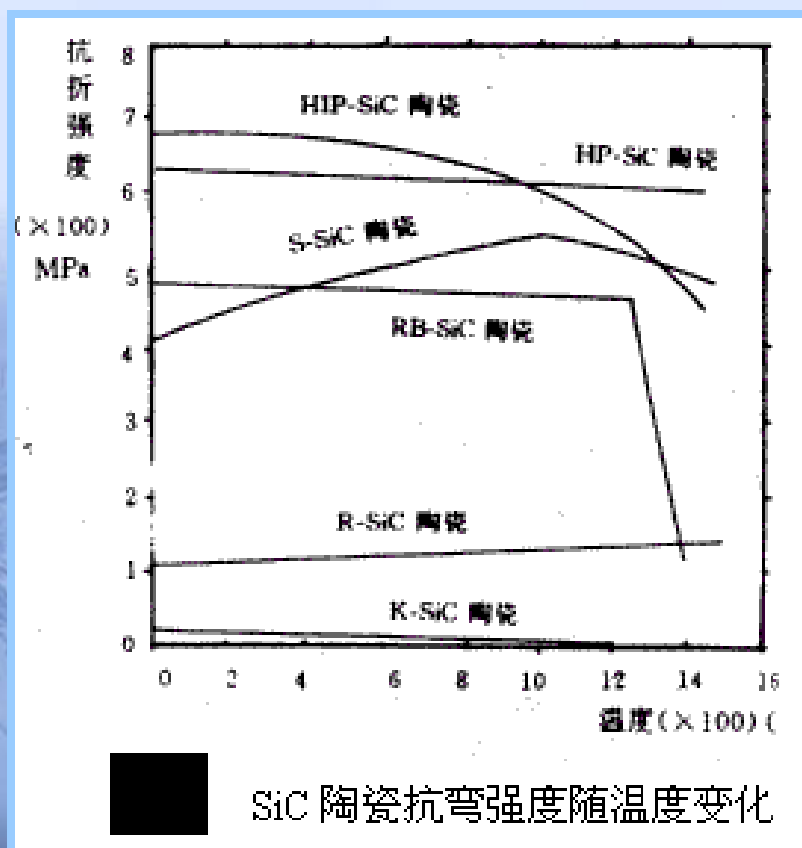


- 碳化硅的烧结工艺也有热压和反应烧结两种。由于碳化硅表面有一层薄氧化膜，因此很难烧结，需添加烧结助剂促进烧结，常加的助剂有硼、碳、铝等。

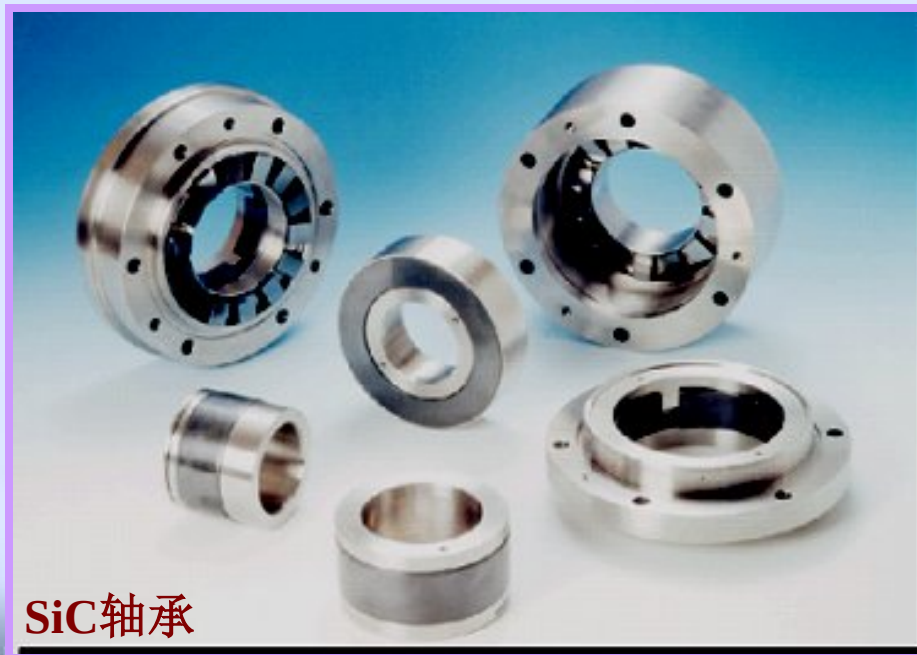
常压烧结碳化硅



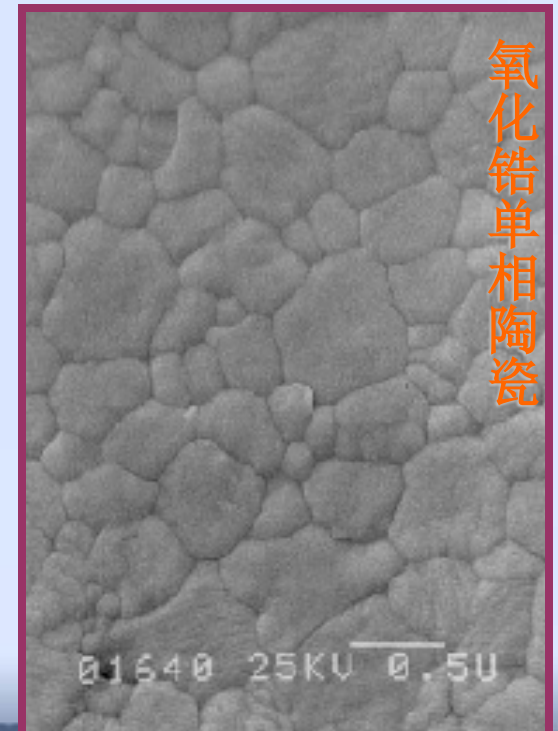
- 碳化硅的最大特点是高温强度高，有很好的耐磨损、耐腐蚀、抗蠕变性能，其热传导能力很强，仅次于氧化铍陶瓷。



- 碳化硅陶瓷用于制造火箭喷嘴、浇注金属的喉管、热电偶套管、炉管、燃气轮机叶片及轴承，泵的密封圈、拉丝成型模具等。



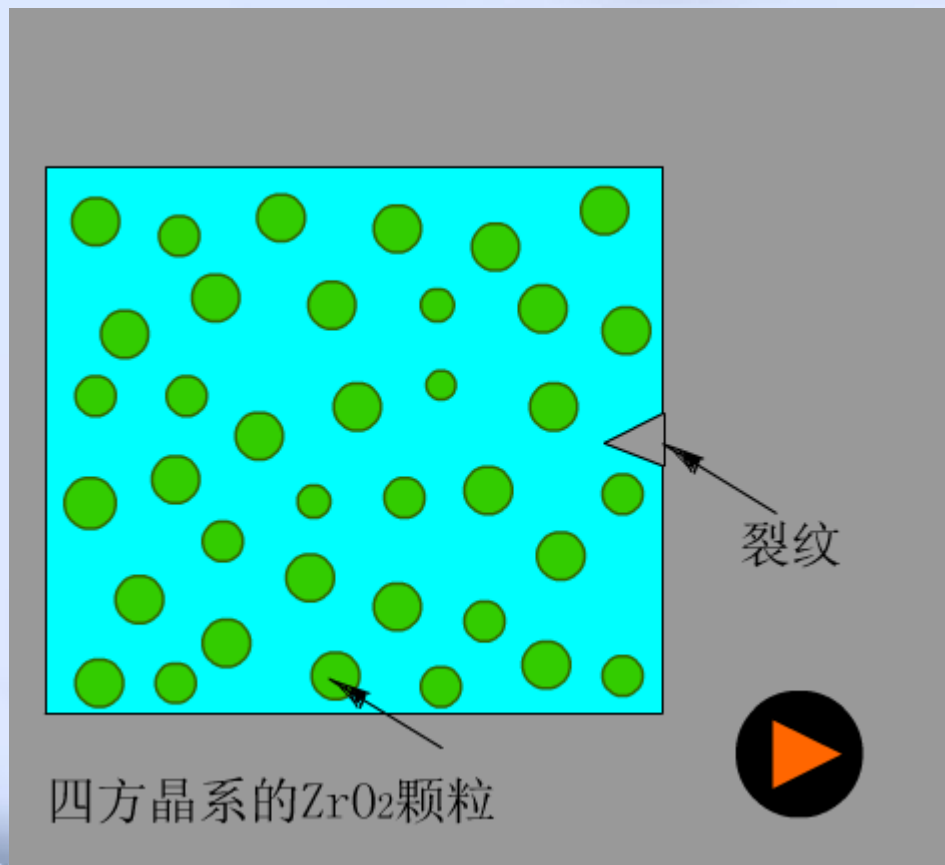
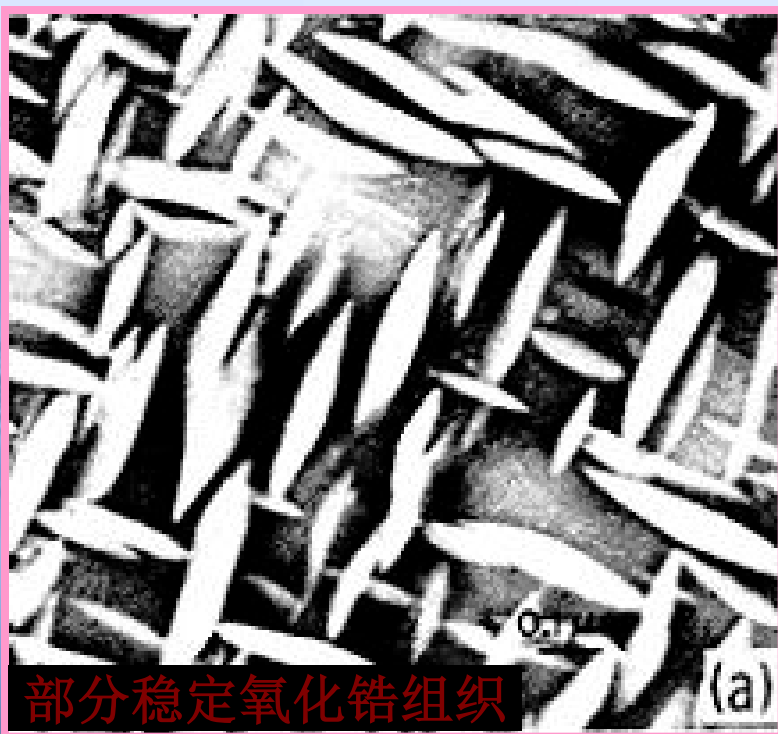
- (4) 氧化锆陶瓷
- 氧化锆的晶型转变：立方相 $\rightleftharpoons$ 四方相 $\rightleftharpoons$ 单斜相。四方相转变为单斜相非常迅速，引起很大的体积变化，易使制品开裂。



- 在氧化锆中加入某些氧化物(如 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等)能形成稳定立方固溶体, 不再发生相变, 具有这种结构的氧化锆称为完全稳定氧化锆(FSZ), 其力学性能低, 抗热冲击性差。
- 减少加入的氧化物数量, 使部分氧化物以四方相的形式存在。由于这种材料只使一部分氧化锆稳定, 所以称部分稳定氧化锆(PSZ)。



- 氧化锆中四方相向单斜相的转变可通过应力诱发产生。当受到外力作用时，这种相变将吸收能量而使裂纹尖端的应力场松弛，增加裂纹扩展阻力，从而大幅度提高陶瓷材料的韧性。

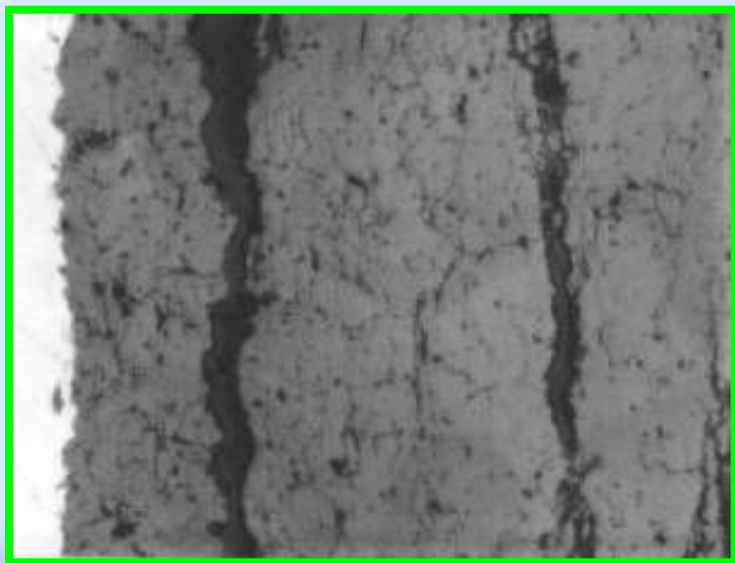


- 部分稳定氧化锆的导热率低，绝热性好；热膨胀系数大，接近于发动机中使用的金属，抗弯强度与断裂韧性高，除在常温下使用外，已成为绝热柴油机的主要侯选材料，如发动机汽缸内衬、推杆、活塞帽、阀座、凸轮、轴承等。

部分稳定氧化锆制品



氧化锆制品



部分稳定氧化锆喷涂层



氧化锆拉线轮



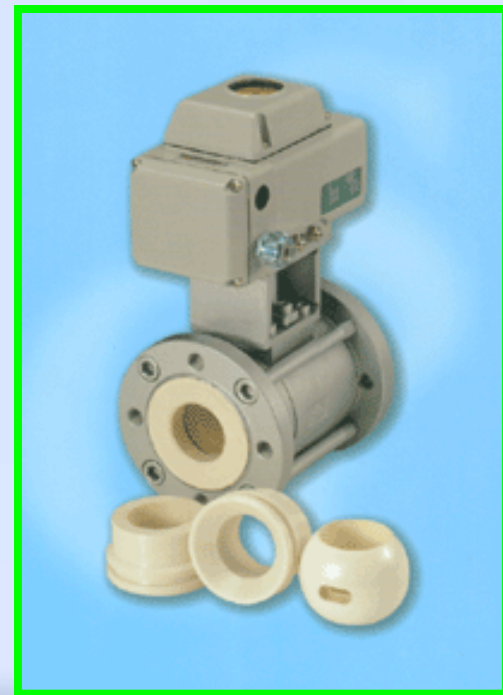
增韧氧化锆导轮芯轴



氧化锆油泵



氧化锆柱塞



氧化锆球阀

7.2 工业陶瓷的生产过程

工业陶瓷的生产过程主要包括坯体成形前的**坯料准备**、**坯体成形**、**烧结**、**烧结及坯体的后续加工**等内容。

1. 坯体成形前的准备

首先是利用物理、化学等方法对粉料进行处理获得所需要规格的**粉体**；然后按照瓷料的成分，将各种原料进行**称量配料**，配料后根据不同的成形方法，混合制备成不同形式的**坯料**。

2. 坯体成形

成形是将坯料制成具有一定形状和规格的坯体。可采用的方法有：**湿塑成型**、**注浆成型**、**模压成型**、**注射成型**、**热压铸成型**、**等静压成型**、**塑性成型**、**带式成型**等。

3. 烧结

烧结是对成形坯体进行低于熔点的高温加热，使其内部的粉体产生粘结，经过物质迁移导致致密化和高强度的过程。

4. 后续加工

陶瓷经成形、烧结后，还可根据需要进行后续精密加工，使之符合表面粗糙度、形状、尺寸等精度要求，如磨削加工、研磨与抛光、超声波加工、激光加工，甚至切削加工等。

成型方法

1. 湿塑成型：是在外力作用下，使可塑坯料发生塑性变形而制成坯体的方法，包括刀压、滚压、挤压、手捏等，是最传统的陶瓷成型工艺。

2. 注浆成型（亦称浇注成型）

是基于多孔石膏模具能够吸收水分的物理特性，将陶瓷粉料配成具有流动性的泥浆，然后注入多孔模具内（主要为石膏模），水分在被模具（石膏）吸入后便形成了具有一定厚度的均匀泥层，脱水干燥过程中同时形成具有一定强度的坯体，此种方式被称为注浆成型。

其完成过程可分为三个阶段：1. 泥浆注入模具后，在石膏模毛细管力的作用下吸收泥浆中的水，靠近模壁的泥浆中的水分首先被吸收，泥浆中的颗粒开始靠近，形成最初的薄泥层。2. 水分进一步被吸收，其扩散动力为水分的压力差和浓度差，薄泥层逐渐变厚，泥层内部水分向外部扩散，当泥层厚度达到注件厚度时，就形成雏坯。3. 石膏模继续吸收水分，雏坯开始收缩，表面的水分开始蒸发，待雏坯干燥形成具有一定强度的生坯后，脱模即完成注浆成型。

1) 悬浮料浆的制备。 料浆是陶瓷原料粉体和水组成的悬浮液。料浆应具有良好的流动性，足够小的粘度，尽可能少的含水量，弱的触变性(静止时粘度变化小)，良好的稳定性(悬浮性)及良好的渗透(水)性等性能。

2) 注浆方法。

实心注浆 如后图a所示。料浆注入模型后，料浆中的水分同时被模型的两个工作面吸收，注件在两模之间形成，没有多余料浆排出。

空心注浆如后图a所示。料浆注入模型后，由模型单面吸浆，当注件达到要求的厚度时，排出多余料浆而形成空心注件。

强化注浆 在注浆过程中，人为地对料浆施加外力，以加速注浆过程进行，提高注浆速度，使坯体致密度与强度得到提高。强化注浆法有真空注浆、离心注浆和压力注浆等，如图c所示的离心注浆。

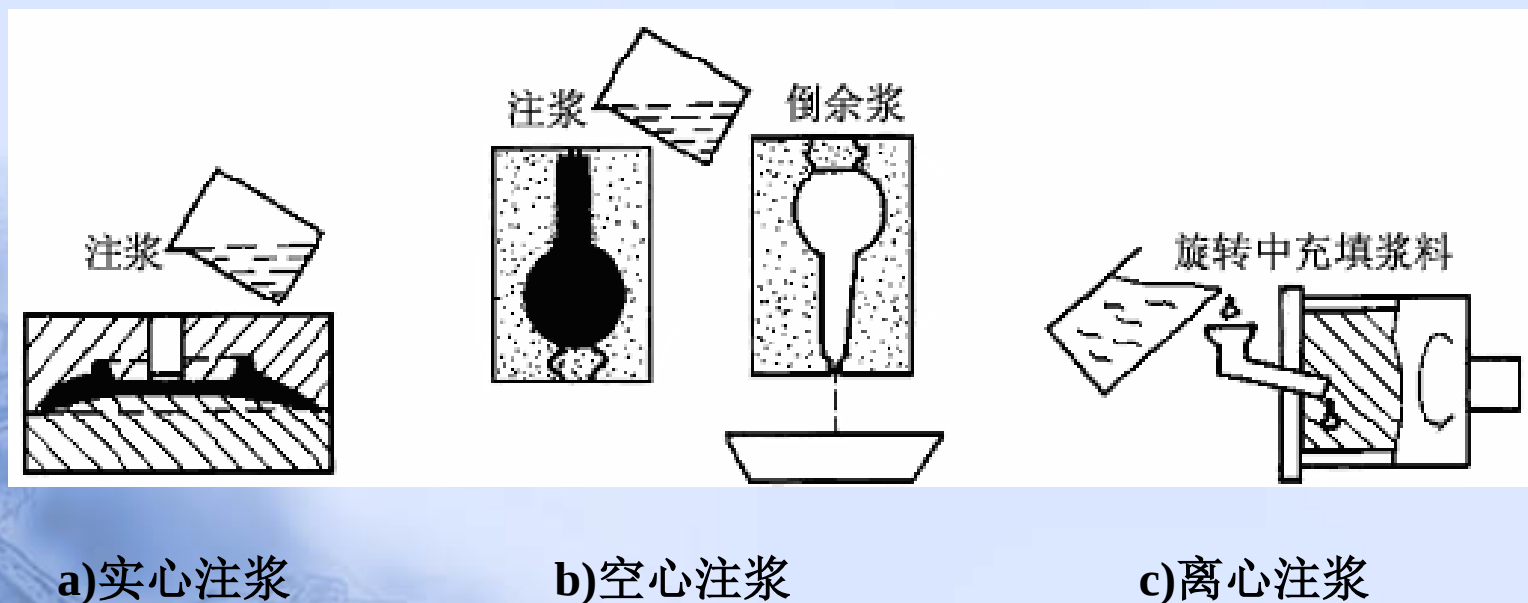
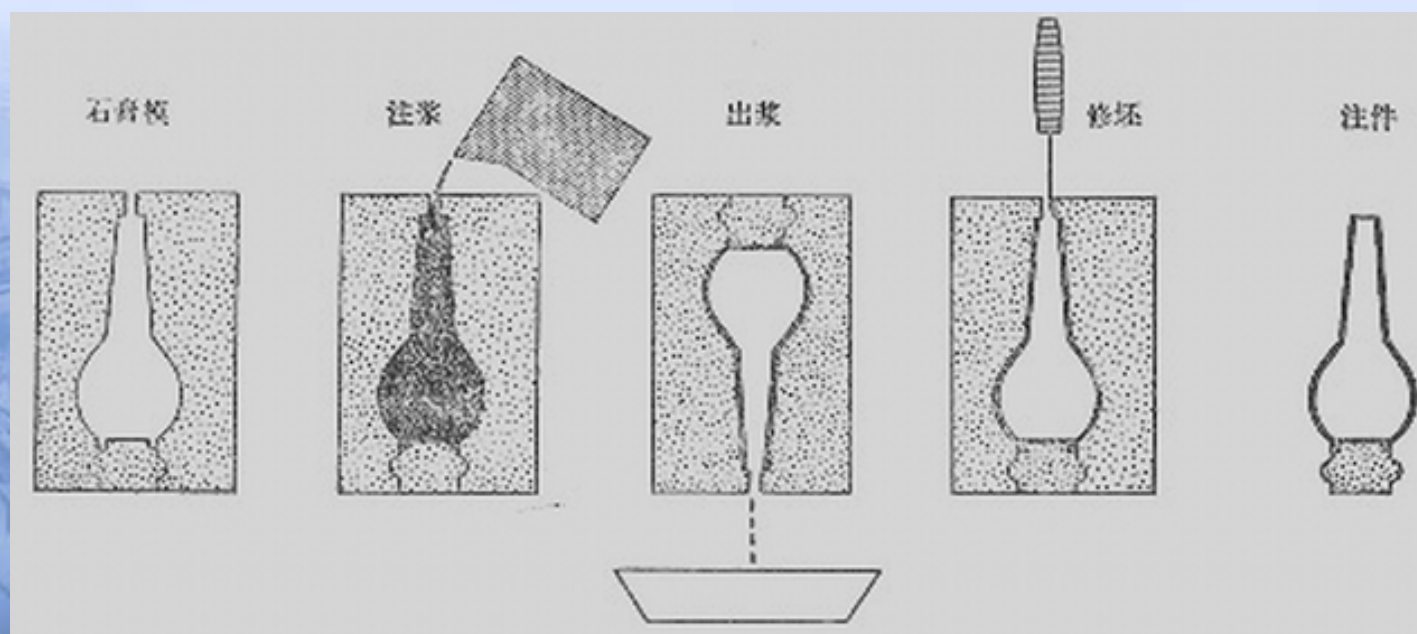


图 注浆成形

优点：(1)适用性强，不需复杂的机械设备，只要简单的石膏模就可成型；(2)能制出任意复杂外形和大型薄壁铸件；(3)成型技术容易掌握，生产成本低。(4)坯体结构均匀。

缺点：(1)劳动强度大，操作工序多，生产效率低；(2)生产周期长，石膏模占用场地面积大；(3)注件含水量高，密度小，收缩大，烧成时容易变形。(4)模具损耗大。(5)不适合连续化、自动化、机械化生产。



■ 改进的注浆成型方法：

- ① 压力注浆。对于大型的制品来说，因为制品较大，注浆时间就必然很长，又因为注件壁厚，当石膏模吸水能力不够时，就不易干涸，多余泥浆倒出后，有时注件内壁还很潮湿，注件容易损坏。为了加速水分扩散，加快吸浆速度，提高注件的致密度，缩短注浆时间，并避免大型或异型注件发生缺料现象，必须在压力下将泥浆注入石膏模。一般加压方法是将注浆斗提高，加大注浆压力，或用压缩空气将泥浆压入模型。
- ② 真空注浆。泥浆中一般都含有少量空气，这些空气会影响注件的致密度和制品的性能(如机械强度，电性能等)。对质量要求高的制品来说，泥浆要用真空处理来排除所含的空气，有时也可将石膏模置于真空室内浇注，这些方法都叫做真空注浆，可加速坯体形成，提高坯体致密度和强度。

3. 模压成型（干压成型）：

也叫干压成型，是将松散坯料装入模具内，在压力作用下形成致密的具有一定形状的压坯，然后卸模脱出坯体的过程。

为了减少压制时的摩擦，改善压坯的密度和均匀性，减少模具的磨损和脱模，粉料中一般加入1%以下的具有极性官能团的有机物做润滑剂（油酸，石蜡或者硬脂酸盐）。

陶瓷坯体的压制压力一般为40---100兆帕。

模压成型只能成型形状简单和尺寸较小的陶瓷制品。（受模具和压力的限制）

1. 造粒

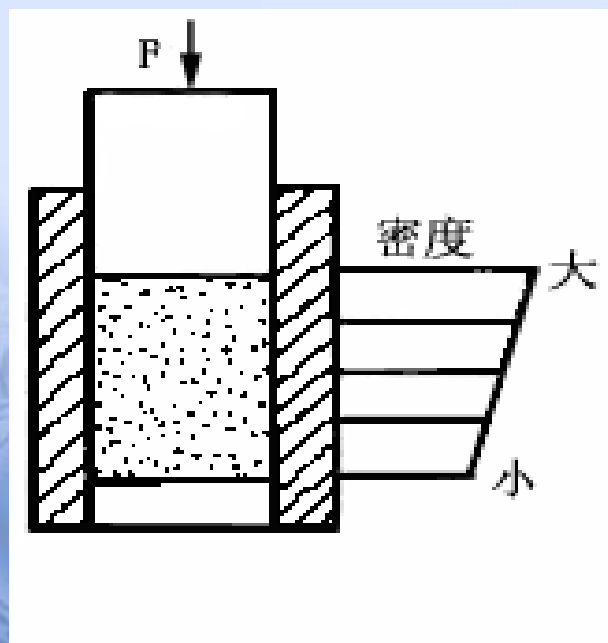
造粒即制备压制成形所用的坯料，它是在陶瓷原料细粉中加入一定量的塑化剂制成粒度较粗、含一定水分、具有良好流动性的团粒。

2. 压制方法

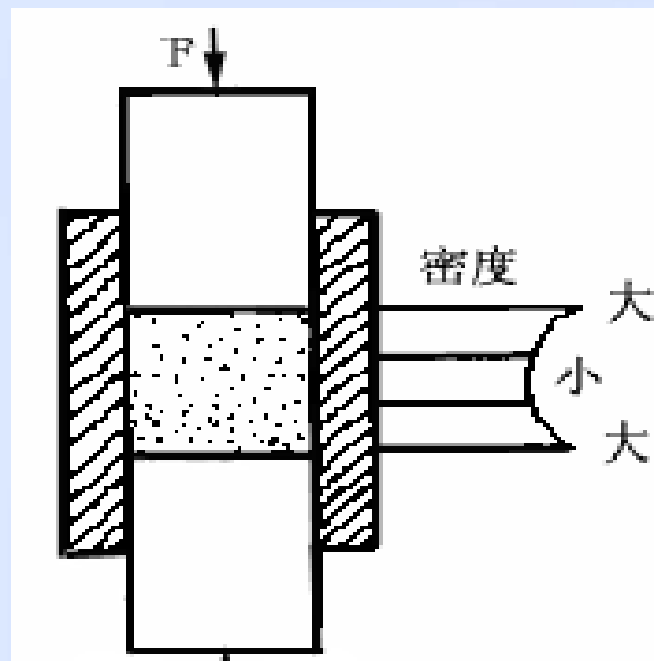
压制方法主要有干压成形、等静压成形和热压烧结成形等。

1) 干压成形。 将团粒松散装入模具内，在压机柱塞施加的外压力作用下，形成较致密的具有一定形状、尺寸的压坯，然后卸模脱出坯体。

干压成形有单向加压与双向加压两种方式，由于成形压力是通过松散粉粒的接触来传递的，在此过程中产生的压力损失会造成坯体内压力分布的不均匀，从而造成压坯内密度分布不均匀，如图所示。



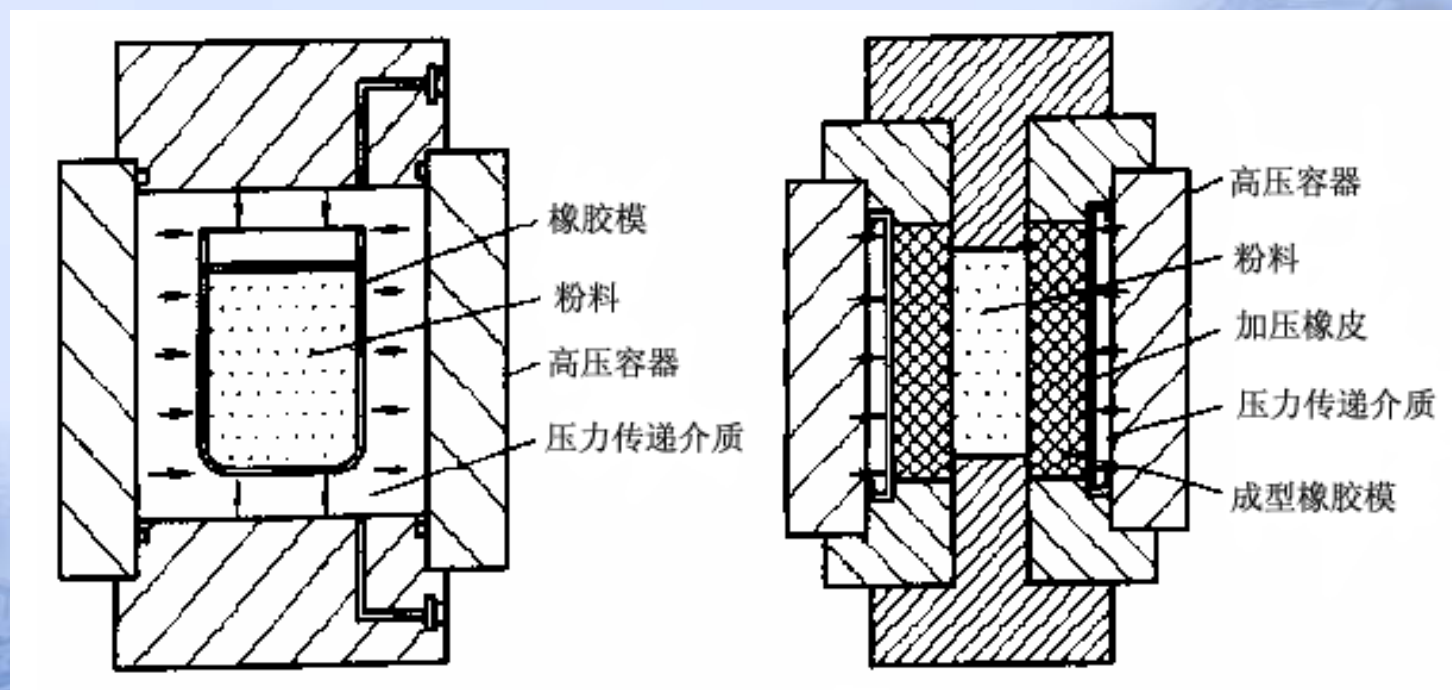
a) 单向加压



b) 双向加压图

2) 等静压成形。 利用液体或气体介质均匀传递压力的性能，把陶瓷粒状粉料置于有弹性的软模中，使其受到液体或气体介质传递的均衡压力而被压实成形的方法。

冷等静压成形：在室温下，采用高压液体传递压力的等静压成形，根据使用模具不同，又分为湿式等静压成形和干式等静压成形两种，如图所示。



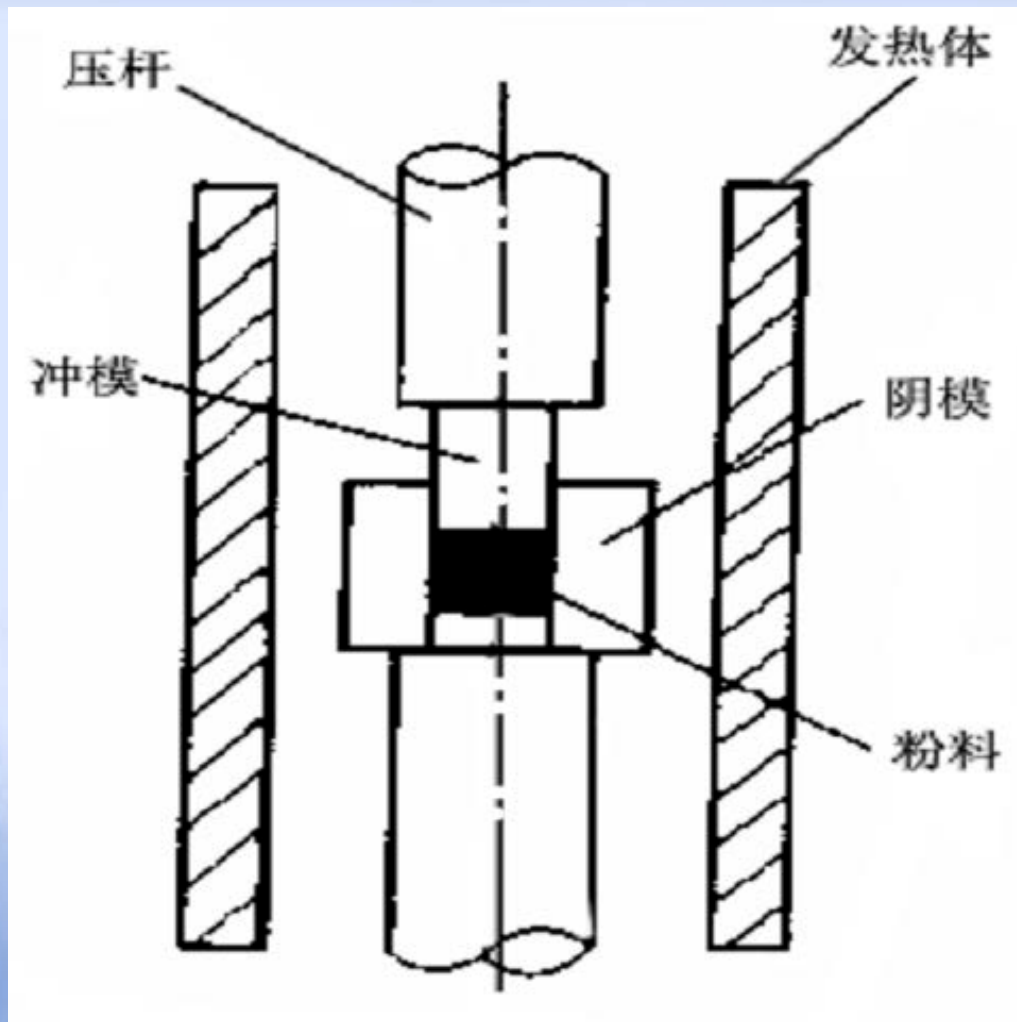
a)湿式

b)干式

冷等静压成形

热等静压成形：在高温下，采用惰性气体代替液体作压力传递介质的等静压成形，是在冷等静压成形与热压烧结的工艺基础上发展起来的，又称热等静压烧结。

3) 热压烧结。 将干燥粉料填入石墨或氧化铝模型内，再从单轴方向边加压边加热，使成形与烧结同时完成，如图所示。

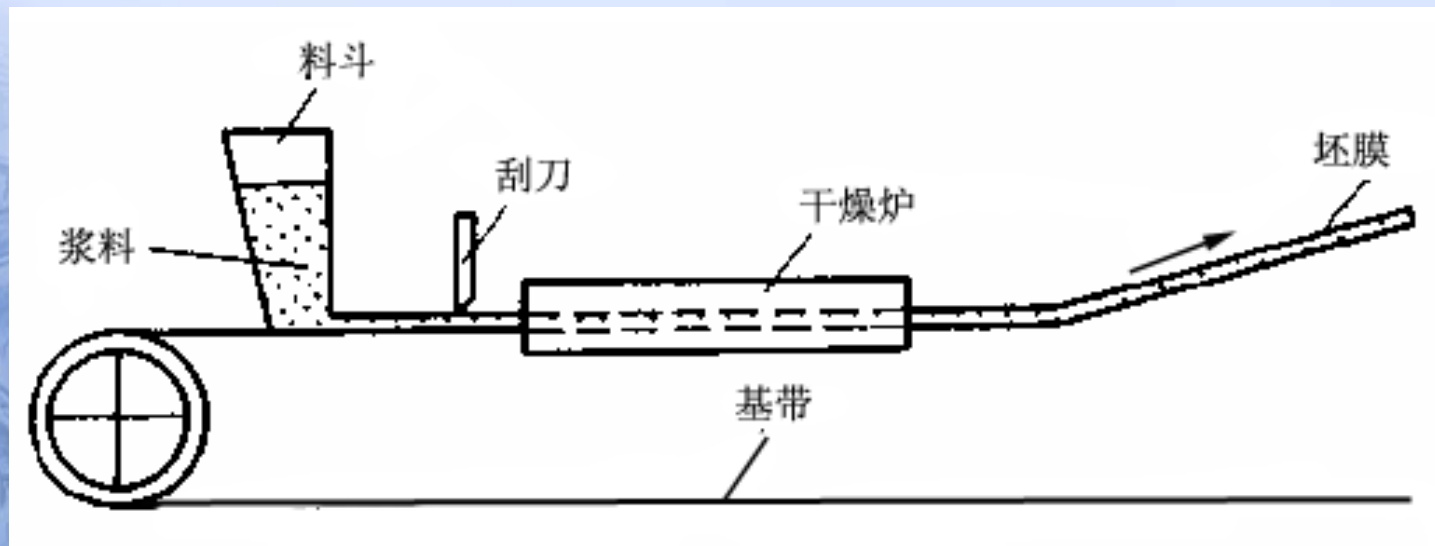


热压成形烧结示意图

3.流延、轧膜成形

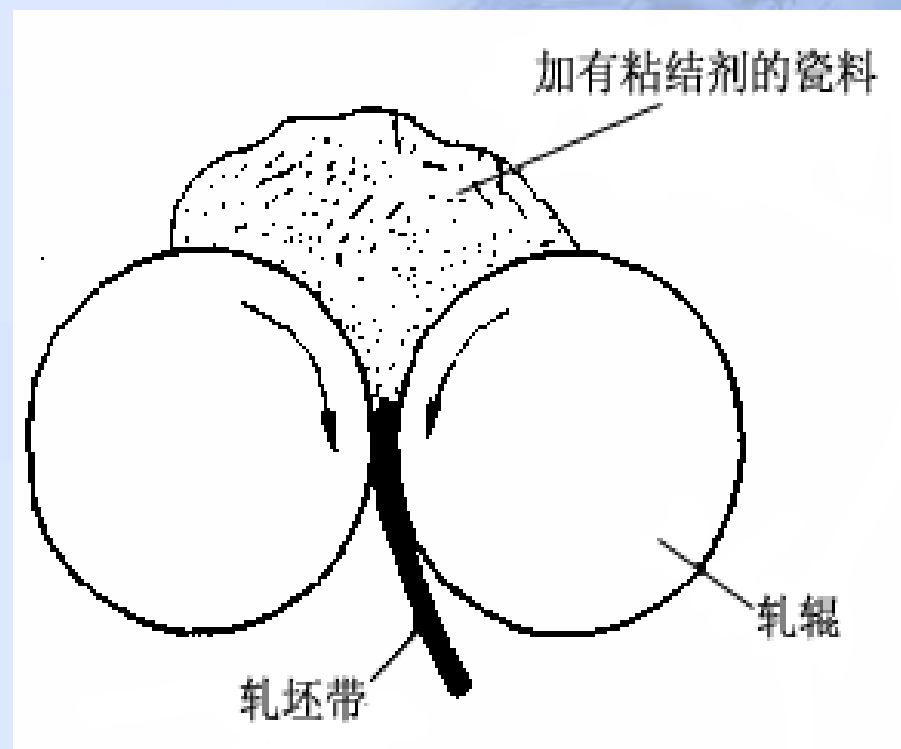
流延、轧膜成形用于陶瓷薄膜坯的成形。

1) 流延成形。 如图所示，将料浆加入流延机的料斗中，料浆从料斗下部流至向前移动的塑料薄膜载体(传送基带)上，用刮刀控制厚度。再经烘干室烘干，形成具有一定塑性的坯膜，切成一定长度叠放或卷轴待用。然后将坯膜按所需形状进行切割、冲片或打孔，形成坯件。



流延成形

2) 轧膜成形。 将陶瓷粉料与一定量的有机粘结剂和溶剂混合拌匀后，通过如图所示的两个相向旋转、表面光洁的轧辊间隙。反复混炼粗轧、精轧，形成光滑、致密而均匀的膜层，称为轧坯带。轧好的坯带需在冲片机上冲切形成一定形状的坯件。



轧膜成形