

新陶瓷和陶瓷复合材料的前景

H. Suzuki

日本东京技术研究所

提要 评述了高技术工业中新陶瓷和陶瓷复合材料的现状、特点和重要方面。描述了当前迫切需要解决的问题，讨论了通过引入新思想和某些试用结果来解决这些问题的可能性。在此基础上，评述了90年代新陶瓷和陶瓷复合材料工业的前景。

1 引言

目前不仅正在生产所谓的传统陶瓷，象瓷器、玻璃、耐火材料和水泥等，而且正在生产一些新陶瓷，它们引起了很大的注意。这包括各种高质量的陶瓷，它们是通过精炼原料来控制微结构、化学成分及尺寸，以优化它们的若干特殊性质，最后经加工处理而得到。这种陶瓷在日本称为“细陶瓷 (fine ceramics)”，因为它们常由极纯和极细的颗粒制成。这种新

表 1 新陶瓷的分类

材 料	用 途
功能	电方面/ 电子方面 光学方面 热方面 生物相容方面
结构	辐照方面 力学方面 热方面

陶瓷即细陶瓷的主要用途和分类列于表 1。

在日本，现今不仅陶瓷公司而且属于其他技术部门（例如纺织工业，化学工业，钢铁工业，有色金属工业，机械工业，电气工业，重工业，汽车工业等）的那些公司，都参与了陶瓷的研究和开发工作，并且其中的一些已经得到应用或制成了产品。许多人相信，在不久的将来，陶瓷及其复合材料将成为特别重要的“高技术”工业。与所有这些新陶瓷有关的日本市场销售情况列于表 2。

表 2 1983—1985年间日本新陶瓷和陶瓷部件的销售量（日本细陶瓷协会）

（单位：10 亿日元，括号内是百分数）

	电方面	力学方面	化学方面	热方面	光学方面	其 他	总 计
1983	573.7 (82.5)	39.0 (5.6)	29.8 (4.3)	26.6 (3.9)	17.3 (2.6)	8.6 (1.2)	695.0 (100)
1984	722.9 (82.2)	50.8 (5.8)	37.2 (4.2)	36.5 (4.2)	20.7 (2.4)	10.9 (1.2)	879.0 (100)
1985	858.6 (82.4)	58.0 (5.6)	43.7 (4.2)	46.8 (4.5)	22.9 (2.2)	11.5 (1.1)	1041.5 (100)

在功能陶瓷中，最发达和最成熟的是电子陶瓷，它占日本全部新陶瓷市场约82%的比重。结构工程陶瓷与电子陶瓷相比是比较新的，可以说在技术上还不成熟，只有较小的市场。生物陶瓷和光学陶瓷最新，并且到目前为止只有很小的市场。然而，如果主要的技术问题可以解决，最后这三类陶瓷在不久的将来应该有可能有较大的市场，从而可以预期将生产极为重要的新材料，用以支持各类型的“高技术”工业。

陶瓷复合材料也可以分为几类，但每一类的研究和开发工作都只刚刚开始。在日本，陶瓷纤维增强金属（FRM）已用于制造小轿车零部件。预期用陶瓷作为基体的陶瓷基复合材料（CMC）将成为最有希望的材料之一。它可以改善工程陶瓷的脆性或提高其高温力学强度。这个领域中的研究和开发工作已变得非常活跃。

下面几节将讨论每种材料的现状、未来可能性和出现的问题。将介绍日本的有助于解决这些问题的一些进展，并且在此基础上指出90年代的前景。

2 细陶瓷技术的现状

陶瓷制造可能是人类最古老的技术之一：从几千年以前的遗址中发现了陶器。50年代期间，新陶瓷在电气工业、电子工业、钢铁工业和机械工业的快速增长中萌芽了。然后新陶瓷被当作了重要的材料，它们支持了许多其他工业，“第二个陶瓷时代”诞生了。

可以把新陶瓷的一些特点总结如下：①它们包括各种材料；②它们有各种特殊功能和性质；③这些性质对随加工方法而定的微晶体结构、相和纯度敏感；④把新产品用于机器零部件需要特殊的设计准则。

从研究和开发的观点来看，新陶瓷并不具有坚实的科学、理论基础。尽管在固体表面物理和化学、粉末系统流变学、烧结理论和断裂力学等等方已取得很多进展，但尚未进展到足以广泛应用于陶瓷技术中。需要许多研究经验，并且通常在得到良好结果之前要花费很长时间。

而且，研究、检验和加工都要求比较昂贵的设备。正如已经提到的那样，市场规模依次序增大：生物陶瓷、工程（或结构）陶瓷、电子（包括光学）陶瓷（见表2）。

下面几节叙述一些有代表性的陶瓷材料的现状。

2.1 电子陶瓷（电介质，压电体，半导体）因为在各种各样的应用领域中要求许多种功能，所以有许多种电子陶瓷。根据它们的微观结构，把它们分为：①单晶或很致密的多晶体（高纯度，几乎不含孔隙）；②晶界受控制的陶瓷；③孔隙受控制的陶瓷。第①类包括单氧化物，如 Al_2O_3 ，钙钛矿类型氧化物 ABO_3 ，尖晶石类型氧化物 AB_2O_4 等。在第②类中晶界是偏析类型的，或者是相离析型的。在多晶陶瓷中，添加物趋向在晶界处富集，这使可用于特殊目的半导体的晶界基本性质改变。在第③类中敞开的细小孔隙通过吸附、吸收和凝聚收集了各种类型的气体如 H_2O 等。在表面电性质方面引起的变化可用作温度传感器或气体传感器。

应该注意到，尽管①的特性在电-陶瓷发展的早期阶段中是所追求的，并且现在仍然在追求，但象在②和③中的晶界、边界相和孔隙表面的有用性最近已大大得到认识，并且更广泛地应用于陶瓷技术。表3，4和5总结了化学成分、晶体结构、晶界的主要功能和性质以及许多新电子陶瓷的应用（Nitta 1985 a, b）。作为第①类的一个例子，已经发展了一种新的加工技术（Ono 1986），这种技术用溶胶-凝胶带铸造法（sol-gel tape casting）可以连

续生产非常薄的烧结 Al_2O_3 薄膜。

2.2 工程陶瓷 发展工程陶瓷材料的目的是, 通过利用这种陶瓷的耐热、耐腐蚀、耐磨损性能和低密度, 使必须承受长期振动、冲击和高拉伸应力的机器部件或机器得到改进。在日本, 在通商产业省 (MITI) 的倡议下, 于 1981 年 12 月开始了一项 10 年的国家计划。在该计划中, 工业、国家实验室和大学都正在合作建立加工、鉴定和利用含有 SiC 或 Si_3N_4 作为主要成分的高强度、高耐腐蚀和耐摩擦材料的基础技术。详情已由 Suzuki (1986) 作了报告, 并且一般说来, 计划已经在其第一阶段得到了预期的目的, 并且各种类型的部件过程技术正在快速发展。这反过来又促进了日本在这个领域中未来的研究和开发工作。

表 3 电子应用的多组分固溶体陶瓷

晶体结构	化 学 成 分	功能和应用
钙钛矿类型 (ABO_3)	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ $Ba[Zn_{1/3}(Nb,Ta)_{2/3}]O_3$, $(Sr,Ca)[(Li_{1/4}Nb_{3/4}), Ti]O_3$ $Pb(Ti,Zr)O_3$, $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3}), Ti, Zr]O_3$ $PbTiO_3$ $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ $(La,Sr)CoO_3$ $Ba(Pb,Bi)O_3$	电容器 微波电介质 压电体 热电体 电光学 加热器 超导体
尖晶石类型 AB_2O_4	$(Mn,Zn)Fe_2O_4$ $CoFe_2O_4$ $(Mn,Cu)(Mn,Co,Ni)_2O_4$ $Mg[Al,Cr,Fe]_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$	软铁氧体, 磁头 记忆铁氧体 热敏电阻 高温热敏电阻

表 4 电子陶瓷中晶界的实际应用

电子陶瓷	晶 粒	晶 界 区	晶界性能
正温度系数热敏电阻	n型 $BaTiO_3$ 半导体	Mn, Cu, Fe 之类的受主离子的晶界偏析	电阻的正温度系数 (PTCR 作用)
边界层电容器	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 和 TiO_2 之类的 n 型半导体	通过 Bi, Cu, Mn 之类的受主离子晶界扩散形成的连续膜型晶界层 (0.12—1 μ m)	介电层 (高电容作用)
ZnO 可变电阻	n型 ZnO 半导体	用 Bi_2O_3 液相烧结形成的连续膜型晶间相 (1 μ m)	电阻电压相关 (可变电阻作用)
SiC 可变电阻	n型 SiC 半导体	用 Al_2O_3 和 SiO_2 液相烧结形成的连续膜型晶间相	可变电阻作用
铁氧体	$(Mn,Zn)Fe_2O_4$ 铁磁体 (低绝缘电阻)	用 CaO 和 SiO_2 液相烧结形成的连续膜型晶间相	高电阻层 (涡流损失减小)
CdS-Cu ₂ S 太阳能电池	n 型 CdS 半导体	Cu^+ 离子晶界扩散形成的 p 型 Cu_2S 半导体相构成的连续膜型晶界层	光电作用
ZnS-Cu ₂ S 电致发光陶瓷	n 型 ZnS 半导体	p 型 Cu_2S 半导体相的晶界沉淀	电致发光作用

表 5 陶瓷传感器的例子

传感器	传感器陶瓷材料	传感器功能
温度	(Mn, Cu)(Mn, Co, Ni) ₂ O ₄ , CoAl ₂ O ₄ , NiAl ₂ O ₄ , Mg(Al, Cr, Fe) ₂ O ₄ , SiC	负温度系数 (NTC) 热敏电阻
	BaTiO ₃	正温度系数 (PTC) 热敏电阻
	VO ₂ , (Mn, Zn)Fe ₂ O ₄	温度开关
湿度	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ , V ₂ O ₅ -TiO ₂ , ZnCr ₂ O ₄ -LiZnVO ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	H ₂ O (离子传导)
	ZrO ₂ -MgO	H ₂ O (电子传导)
气体	SnO ₂ , ZnO, γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , CoO-MgO	CH ₄ , i-C ₄ H ₁₀ 等 } 电子传导 O ₂
	ZrO ₂ -CaO, MgO, Y ₂ O ₃	O ₂ (离子传导)
离子	AgX(X: Cl, Br, I, CN, SCN) PtS-Ag ₂ S, CdS-Ag ₂ S CuS-Ag ₂ S, LaF ₃	离子选择电极
位置-速度	Pb(Zr, Ti)O ₃	压电性
光学	PbTiO ₃ , LiTaO ₃ LiNbO ₃ , Pb(Zr, Ti)O ₃	热电性 (红外检测)
	CaF ₂ , Li ₂ B ₄ O ₇	热致发光

此外，许多工业企业正在进行它们自己的研究计划。它们建立了日本细陶瓷协会（主席 S. Saito），从事资料的收集和交换。它们的研究和开发活动不仅集中在 SiC 和 Si₃N₄ 方面，而且集中在 ZrO₂ 基的系统方面，集中在 3Al₂O₃ · 2SiO₂（高铝红柱石），2MgO · 2SiO₂ · 5Al₂O₃（堇青石），AlN, TiN, ZrB₂, BN, 低温和低压合成金刚石，特殊玻璃等方面。当然，也发展了各种类型的陶瓷纤维，并且越来越活跃地开展用它们制成复合材料的研究。

表 6 总结了一些烧结材料的性质，几年前这些材料已经成为商品了。对于工程陶瓷，除了加工技术外，重要的是建立测量、鉴定和表征其特性的方法，以及发展与用户合作设计新产品的办法。尽管已经做了一些努力，但这些努力的时间还比较短，并且加工技术方面的报告少得多，因而在这里将不作详细叙述。正如日本细陶瓷中心 (FCC) 已经决定的，将把重点放在鉴定技术和建立数据库上。一些私人公司似乎已经得到结果，这些结果产生了商业产品，例如涡轮增压器转子和预燃烧室。汽车发动机的摇臂阀门，气体鼓风机，滑动按钮 (skid buttons)，以及高温工业中辐射加热器，在不久的将来全都将得到应用。

表 6 工程陶瓷的典型性质*

主要成分		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Si ₃ N ₄		SiC	Fe, Ni
生产方法		ns	ns (PSZ)	ns	rs	ns	— (713°C)
抗 弯 强 度 (MPa)	室温	440	1020	880	296	500	850
		[500]	[1200]	[1000]	—	[1100]	(抗拉)
	1000°C	340	—	510	300	475	—
	1200°C	300	450 (800°C)	350	370	480	—
				[350] (800°C)	[600]	[1100]	
断裂韧性 K _{1c} (MPa·m)		4.5	8.5	7.0	3.6	2.4	80—100
		[4]	[9]	[6]		[4]	
热-冲击阻力 (进入H ₂ O, ΔT/K)		200	350	900	600	370	—

* 方括号内的数据取自Toyota, 由热压烧结而成。其余的数据取自 NGK, ns 为正常烧结, rs 为反应烧结。

3 主要问题

为确保新陶瓷和陶瓷复合材料的市场顺利地发展到90年代, 许多有关的技术问题至少必须局部解决。这里仅描述技术方面, 尽管这些材料的应用还受到社会因素如自然灾害和国际环境等的影响。电子陶瓷和生物陶瓷的问题是很不相同的, 因为它们的历史非常不相同。工程陶瓷处在这二者之间, 它与生物陶瓷有点接近, 并且有颇多的未解决问题和更大的未来发展的可能性。这里仅讨论电子陶瓷和工程陶瓷方面的问题。

3.1 电子陶瓷 参考上面第①类, 正在寻找有独特功能的新化合物, 并且还在寻找生长非常薄和非常小的单晶所要求的技术。至于第②和③类, 尽管这些产品在积极利用晶界或孔隙方面已取得许多进展, 但所作的努力主要局限于面向应用领域。在陶瓷表面、晶界和界面方面的资料(它们应该形成这种技术的科学基础)还未充分得到。在建立了合适的试验方法和发展了这些科学领域之后, 可以期待电子陶瓷的应用范围会进一步扩大。这将有助于发展具有多功能的材料, 而这反过来可能导致自然资源的节约。

3.2 工程陶瓷 为了使这种类型的细陶瓷有可能稳定发展和更广泛应用, 首先应该更好地建立加工技术。下面给出许多未解决问题中最重要的一些。

3.2.1 提高 Weibull 模量 m 到例如大于 20, 从而提高可靠性 因为陶瓷强度的降低, 视其表面缺陷和体缺陷(孔隙、夹杂、解理面、晶界、裂纹、残余应力等)的尺寸、数量和位置而定, 所以必须有一些防止产生大缺陷或裂缝的加工技术。当然, 还必须在使用这种材料时保证不存在和避免产生缺陷。

3.2.2 提高临界应力强度因子 K_{Ic} 。Toyota 中心研究和开发实验室的 O. Kamigaito (1986) 提出所希望的 K_{Ic} 要比 $6\text{MPa m}^{1/2}$ 大。如果 K_{Ic} 大, 则临界缺陷尺寸也将是大的。这样的缺陷尺寸非常有利于加工、检测, 有利于强烈地依赖于粒子冲击所产生磨损和表面损伤的寿命。然而, 不论是 K_{Ic} 还是断裂功 γ_f 都是非常重要的, 必须是今后的研究课题。自从 ZrO_2 初化陶瓷 (PSZ, ZTP 等等) 发明以来已研究和提出了许多种初化机理, 并且现在复合材料正在引起更大的注意。

3.2.3 产品成本 目前, 当陶瓷部件研制完成时 (它们将很快成功) 成本是非常高的, 并且这将仍然是中心问题。为了降低成本, 我们必须改进加工技术, 并形成进一步大量生产的要求。因为预期最高级细陶瓷的生产是多类型和小规模的, 我们将不得不求助于一些新的措施, 如发展内部自消耗要求或与用户单位发展协作合同。

3.2.4 其他 当需要在各种环境下联合使用不同的材料时, 必须研究出将金属与陶瓷, 或陶瓷与陶瓷连接起来的技术。这个问题很迫切, 为了实际应用必须予以解决。切削、切割、抛光等等也成问题, 因为它们将产生小的表面裂纹。同样, 为了有助于防止表面腐蚀和粒子磨损并因此防止由表面微裂纹作用而引起断裂, 需要表面涂层。

4 一些重要的实验结果

本节限于考虑工程陶瓷, 并考虑它们的如上所述的问题。

4.1 消除内部缺陷以及提高 sialon¹⁾ 和 SiC 的强度 β -sialon 是 Si_3N_4 和 Al_2O_3 的一种固溶体, 分别由 K.H. Jack (英国 Newcastle upon Tyne 大学) 以及 O. Oyama & O. Kamigaito (日本 Toyota) 独立地发明。它的一般化学式为 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 \leq z \leq 4.2$)。烧结材料在 $z = 0.5-1$ 时具有最好的耐高温冲击性和耐腐蚀性。然而强度不高: 断裂韧度仅约 $3.7\text{MPa m}^{1/2}$ 。最近九州的国家工业研究研究所 (GIRI, Kyushu) 的 Kishi et al (1986) 仔细检测了 $z = 0.25-1$ 时试件的断裂表面和抛光表面, 目的是看看是什么使材料这样弱, 并且观察到了许多 $50-100\mu\text{m}$ 尺寸的内部缺陷。他们发现一些缺陷是 Al_2O_3 严重偏析, 其他一些缺陷是因为缺乏 Al_2O_3 使烧结不完善。换句话说, 把某一定数量的 Al_2O_3 均匀地与 α - Si_3N_4 粉末混合是困难的。Kishi 等人在用添加 Al_2O_3 作为诸如 $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$ 之类的烷氧化物的溶体以避免缺陷形成方面取得了成功。通过这种方法, 他们得到的试件在热压 (300kg cm^{-2} , 1850°C)、切削、抛光和在 1200°C 在空气中退火 1 小时之后的平均抗弯强度约 1300MPa 。这些试件没有显示出任何大的内部缺陷。通过消除大的裂缝, 强度提高约 70%, 而通过退火, 则增加 53%。

因为已证明, 基于断裂力学的强度理论可以应用于传统的陶瓷, 所以这种研究对这种类型材料的未来研究和开发工作给出了重要的启发。

另一方面, 对于 SiC 系统, 对含有硼、碳作为烧结辅助剂的烧结试件已经研究了缺陷尺寸和强度之间的关系 (Sakai et al 1986)。已经确认, 通过减少缺陷数量, 强度可以提高约 35%, 而添加物的均匀混合对于提高强度以及还可能提高 Weibull 模量是最重要的。图 1 照片 (a) 证实了在烧结的 SiC 中有一些大的裂缝。上述用于 β -sialon 和 SiC 陶瓷的两种方法, 是用烧结辅助剂和其他添加物涂敷细原料粉末表面的方法的例子。另一种方法是把烧结

1) sialon 是一种氮化铝-氧化铝-氮化硅陶瓷材料。——译者

辅助剂溶解或弥散到粉末粒子中去, 但这种方法没有取得显著进展。

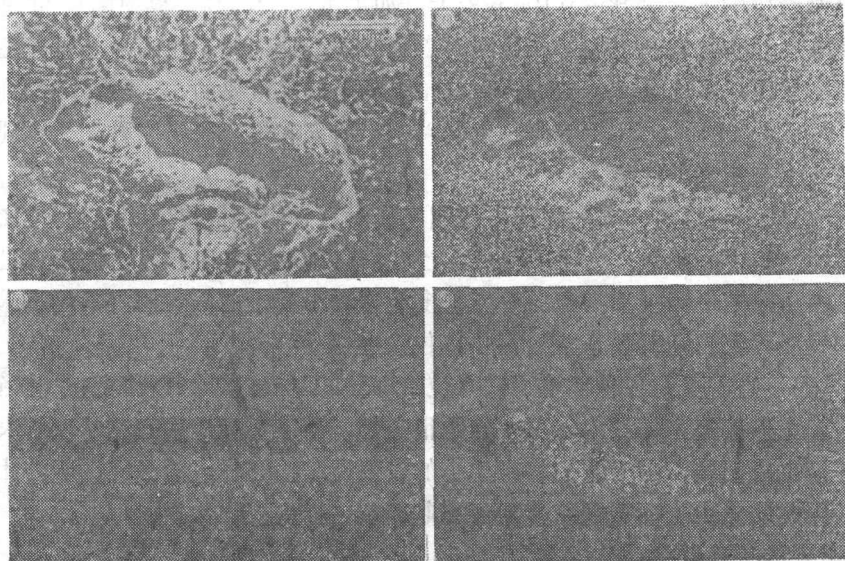


图1 SiC陶瓷中的大裂缝 (a) 扫描电子显微镜 (b) X射线显微镜分析, C (碳)
(c) X射线显微镜分析, B (硼) (d) X射线显微镜分析, Ti (钛)

4.2 K_{Ic} (断裂韧度) 的提高以及复合材料 对目前的 ZrO_2 韧化陶瓷已经提出几种韧化机理。最有效的是利用 ZrO_2 的 $t \rightarrow m$ 的马氏体转变。同样已认识到, 扩展着的裂纹的偏转和分叉也大大提高了 K_{Ic} 。这种技术在颗粒增强或纤维增强的金属基或陶瓷基复合材料中可能得到应用。

4.2.1 颗粒增强复合材料 对于上述烧结的 β -sialon 陶瓷, 留下的问题之一是它的低断裂韧度 K_{Ic} (约 $3.7 MPa m^{1/2}$)。通过添加大量细粉末样弥散的 SiC 来试验一种颗粒增强的复合材料。 β -sialon-SiC 系统的抗弯强度、断裂韧度 K_{Ic} 和硬度 H_v 列于表 7, 它们都是

表 7 β -sialon-SiC 复合材料的力学性质

0.3 μ m SiC (质量百分数)	三点抗弯强度 MPa	断裂韧度 K_{Ic} $MPa m^{1/2}$	硬度 H_v $kg mm^{-2}$
0	620	3.5	1750
15	745	4.0	1800
30	770	4.4	1960
48	860	5.5	2230

所添加的 SiC 数量的函数。可以看出, 通过添加 50% 的 SiC, K_{Ic} 可以提高到 $5.5 MPa m^{1/2}$ 。这种研究仍然在进展中, 可以期望有进一步的提高。除了对 β -sialon-SiC 系统的研究之外, Kurosaki Yogyo 有限公司已经把 SiC-Si₃N₄ 变成了商品。许多种颗粒增强复合材料已经作为切削工具列入实际

应用, 但几乎没有发表什么文章。至于 ZrO_2 -Al₂O₃, 已经发表了许多文章, 得到了高的强度值和 K_{Ic} 值, 但据信, 含有 ZrO_2 的陶瓷在中等高温时将显示出不好的强度保持能力。不能期望没有 ZrO_2 的系统具有象有 ZrO_2 的那些系统那样高的 K_{Ic} , 但发展一些具有 $6 MPa m^{1/2}$ 那样高的 K_{Ic} 的材料应该不是不可能的。正象下面将要介绍的, 颗粒增强系统正在日益活跃地研究着, 因为它们与纤维增强复合材料相比, 加工方面困难较少。

4.2.2 纤维或晶须增强的复合材料 这种类型的复合材料是有吸引力的, 因为可以得到较高的 K_{Ic} 和 γ_f 。在日本, SiC 纤维 (Nicalon), Si(Ti)CN 纤维 (Tirano), Al₂O₃ 纤

维, SiC 晶须, Si₃N₄ 晶须和 Al₂O₃-SiO₂ 短纤维以及它们的初步加工成品的商业或半商业生产已经开始了。然而, 纤维增强复合材料的应用大大落后于金属基和聚合物基的复合材料。许多系统现在正处于研究阶段, 例如, SiC(w)-Si₃N₄(HP), SiC(w)-Al₂O₃, SiC(w)-Ba-Al-Si-O 玻璃和 SiC(w)¹⁾-高铝红柱石, 尽管它们有充分高的 K_{Ic} 和 γ_f , 但它们中的一些仍然比较弱, 很可能这是因为不完善的加工。进一步研究的方向将是, 例如溶胶或凝胶渗入和化学蒸气渗入。

4.2.3 通过新的加工方法生产的微结构受控陶瓷 一种非常有意义的有相当高断裂韧度的新 β -Si₃N₄, 已经由气体压力烧结过程生产出来了。这包括约在 1—4MPa 的 N₂ 气氛压力中控制加热的工艺过程。通过控制加热速率和烧结最后阶段的保温时间, 材料密度将增大到接近于理论值并且针状的 β -Si₃N₄ 晶体将同步生长。这种特殊的 β -Si₃N₄ 材料的微观晶体结构示于图 2 的照片 2。这种晶体结构类似于晶须增强陶瓷复合材料, 并且已经得到

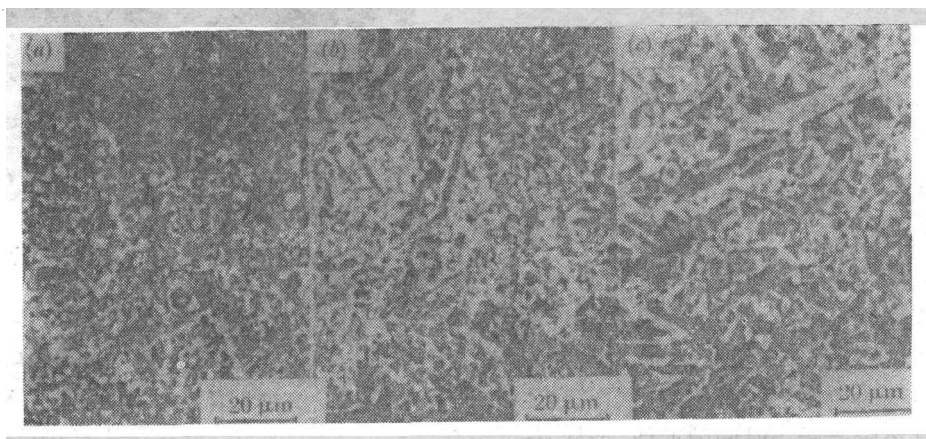


图2 含 3% Al₂O₃ 和 5% CeO₂ (质量百分数) 的气体压力烧结 Si₃N₄ 的断裂表面
(a) 1800°C 时 2MPa 下 (b) 1900°C 时 3MPa 下 (c) 2000°C 时 4MPa 下

7—9MPa m^{1/2} 的 K_{Ic} 值。我把这种方法称为“就地增强过程”。对这种独特过程的研究已分别由国家无机材料研究所 (NIRIM) 的 M. Mitomo (Mitomo & Mizuno 1986) 以及九州政府工业研究所 (GIRI) 的 E. Tani et al (1986) 独立进行。他们的实验结果

表 8 气体压力烧结 Si₃N₄ 的烧结条件和性能 (ρ, σ_f, K_{Ic}) 之间的关系

序号	烧 结 条 件		密 度 (gcm ⁻³)	强 度 (MPa)		K_{Ic} (室温) (MPa m ^{1/2})
	温度 (°C)	时间 (h)		室 温	1200°C	
1	1930	1	3.16	818	464	5.5
2	1980	1	3.21	839	509	6.3
3	2000	1	3.19	747	505	5.1
4	1930	2	3.23	910	525	5.7
5*	1780		3.25	982		4.8

* 热压 Si₃N₄

1) w指晶须, HP指热压。——译者

示于表 8 和图 3 照片 2。在这张照片中可以看到一种有趣的裂纹扩展特点，此处裂纹在晶界处偏转和分叉。

在不久的将来，如果充分研究了就地增强过程，则一种在高温下具有高强度并且提高 K_{Ic} 到大于 $6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的新材料就可能制造出来。一个特别重要的问题是提高 SiC, sialons 和富铝红柱石陶瓷的断裂韧性，因为它们有较小的 K_{Ic} 值。至今，K. Suzuki et al (1984) 已经成功地制备出了无压力烧结 SiC 陶瓷，它用了少量的 Al_2O_3 添加剂。它含有板状二次晶体，并且有 $6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 的 K_{Ic} 值。

4.3 为降低成本进行的研究和开发工作非常清楚，不得不作重大努力来降低所有生产阶段的加工成本。下面提出一些新概念和研究，它们看来是有前途的。

4.3.1 通过用超临界气体萃取，从未烧结体中排除有机粘结剂 注模法和流铸法对透平叶片之类的发动机部件制造来讲是重要的技术。这里介绍一种在注模法中更有效排除粘结剂的新方法。图 4 给出了注模过程中以每个阶段所需时间的近似指标表示的许多阶段的工艺流程图 (Suzuki & Sasaki 1984)。显然，粘结剂的排除是速率的决定性阶段。已经提出并研究了许多方法，如热萃取法 (Wada & Oyama 1987) 和溶剂萃取法。最近，一种用超临界气体萃取的新方法已应用于此过程，并且表现出了一些有趣的结果，尽管它仍然有待于进一步发展。Sumitomo 重工业有限公司已经成功地应用这种技术排除陶瓷中的有机粘结剂 (Nakasima et al 1985)。表 9 总结了他们的结果，是在 45°C ， 200 kg cm^{-2} 压力下，用 Al_2O_3 粉末压实的试件 ($25 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)，用硬脂酰 (stearyl) 酒精和硬脂酸作为粘结剂。表 9

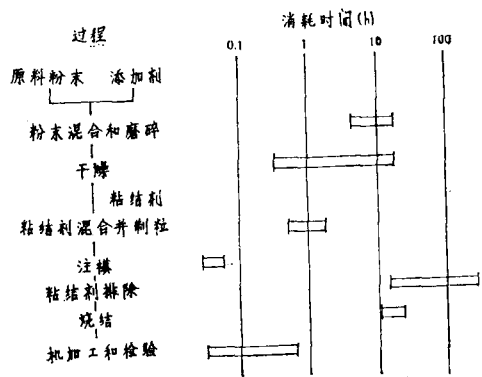


图 4 注模工艺流程图每阶段的估计时间

还包括了由氟利昂 R-12 得到的结果。这些结果表明，在 2—3 小时中，两种流体可以将 80% 以上的粘结剂排除。

实验室规模的试验已用自动控制系统完成，并且此试验装置正用于加工小的电子陶瓷部件。进展是有希望的。

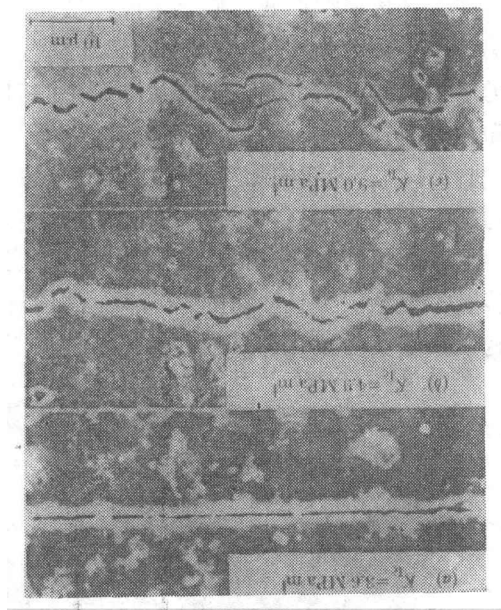


图 3 裂纹扩展的扫描电子显微镜照片

- (a) HP-β-sialon
 - (b) GPS Si₃N₄ 含 1% Al₂O₃ 和 5% CeO₂ (质量百分数)，在 1800°C 时
 - (c) GPS Si₃N₄ 含 1% Al₂O₃ 和 5% CeO₂ (质量百分数)，在 2000°C 时
- (HP 为热压，GPS 为气体压力烧结)

显然，粘结剂的排除是速率的决定性阶段。已经提出并研究了许多方法，如热萃取法 (Wada & Oyama 1987) 和溶剂萃取法。最近，一种用超临界气体萃取的新方法已应用于此过程，并且表现出了一些有趣的结果，尽管它仍然有待于进一步发展。Sumitomo 重工业有限公司已经成功地应用这种技术排除陶瓷中的有机粘结剂 (Nakasima et al 1985)。表 9 总结了他们的结果，是在 45°C ， 200 kg cm^{-2} 压力下，用 Al_2O_3 粉末压实的试件 ($25 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)，用硬脂酰 (stearyl) 酒精和硬脂酸作为粘结剂。表 9

还包括了由氟利昂 R-12 得到的结果。这些结果表明，在 2—3 小时中，两种流体可以将 80% 以上的粘结剂排除。

实验室规模的试验已用自动控制系统完成，并且此试验装置正用于加工小的电子陶瓷部件。进展是有希望的。

表 9 用超临界气体萃取法从未烧结体中排除有机粘结剂的实验结果

粘 结 剂	流 体	温 度 ℃	压 力 kg cm ⁻²	粘结剂的排除 %	作用时间 h
硬脂酰酒精	CO ₂	45	200	70.2	2.2
硬脂酰酒精	R-12	120	120	94.7	2.8
硬 脂 酸	CO ₂	45	200	85.0	2.5
硬 脂 酸	R-12	120	120	99.0	0.7

4.3.2 连接 关于焊接方面只是少量报告，不过已认为一些工业有高的技术水平，这在实际中是非常重要的。大阪的政府工业研究研究所 (GIRI-Osaka)，东京技术研究所 (TIT)，Nihon Kokan 有限公司，以及 Hitachi 有限公司的生产工程部，已经分别研究了放电焊接 (electric discharge welding)¹⁾ (Koyama et al 1986) 陶瓷的钎焊 (Boadi et al 1986)，以及陶瓷与金属的扩散粘结法 (Yamada et al 1987 a, b)，并且在每一个领域内得到了有用的结果。

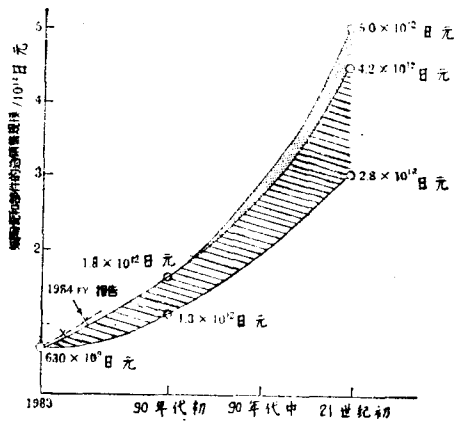


图 5 细陶瓷市场规模的预测。虚线表示考虑了部件和技术作用的较大增长而预测的上限。阴影面积表示根据材料和部件的较大增长预测的市场规模。对于 1983—1985 财政年度，百分数为：电子方面 82.4%；力学方面 5.7%；热方面 4.2%；光学方面 2.4% (参见表 2)

5 结 语

通商产业省 (MITI) 的 Toshiba 公司，Mitsubishi 银行，日本有限公司长期信贷银行等对日本细陶瓷市场的增长作了许多预测。图 5 给出了 MITI 的预测。图 5 还指出了最近的实际结果 (有 × 的线)。为了增加细陶瓷的生产到所预测的那样程度，必须将许多有关的技术成功地予以发展。然而，除非解决一些重要过程的技术问题，否则进展将延迟一段相当长的时间。不能说许多人都害怕延迟。从上面所描述的当前状况来判断，可以推测出下面的技术前景：

1) 放电焊是钎焊方法的一种，其焊接区的热源是放出的电能。被焊接的两陶瓷件铅直叠放，在它们之间放入少量粘结剂，施以轻的压缩载荷。焊接区用两个金属燃烧器产生两个气体火焰从两侧均匀预热。金属燃烧器同时作为电极。然后在燃烧器之间应用交变高电压，从而开始通过火焰的放电，因此焊接区内的温度变成高得足以完成焊接。

实 验 例 子

陶瓷材料试验	烧结氮化硅
形状	空心圆筒和板 (厚度约 6mm)
粘结剂	CaF ₂ 和高岭石系统
	Si ₃ N ₄ 和金属氧化物系统
外加电压	60Hz, 10000V (最大)
电流	控制到 1A (最大)
焊接速度	每分钟几毫米
连接的结合强度	约 200—400MPa (室温)
三点弯曲试验抗弯强度	约 40—200MPa (1000℃)

摘译自讨论中作者的发言。——译者

①象晶界和孔隙表面这样一些表面和界面的科学知识将增加，并且在电子（或功能）陶瓷生产过程技术方面的快速进展将持续到90年代，不过在某种程度上可望用有机聚合物来取代这些陶瓷。

②脆性和缺乏可靠力学强度（这被看作是所有陶瓷的特性）的难题使人对工程（或结构）陶瓷有点小小的阴影。然而，最近的发展是鼓舞人心的，例如由Nissan公司生产的陶瓷涡轮增压器的商品化。对各种陶瓷基复合材料的初步研究和开发已显示了稳定的进展。可望到90年代末有显著进展，特别是颗粒增强复合材料和就地增强过程制造拟晶须增强的烧结陶瓷，在极端条件下可能取代大多数的整体陶瓷。

③新陶瓷是由高纯的合成或人造原料制造的。制造这些原料的可以满足要求的方法基本上已建立，但为了降低成本和扩大大量生产规模，制造适当质量的原料是必须的。

④许多制造技术将通过经验积累而变得成熟。但试验技术和鉴定技术在90年代将不会建立，因为标准化是十分困难的。然而，许多工业和研究部门的研究所正在从事设计方法学问题的研究，这方面不需要特殊的注意。

⑤因为细陶瓷的功能和性质是固有地受欢迎的，所以对这些陶瓷的需要将逐渐增长，尽管那将是多种类型和数量相对较小的。

⑥最后，信息交流和避免研究和设备的重复是必须的。国际的以及国内的合作在今后将更活跃。就合作而论，我相信，竞争者永远是一位好的伙伴。换句话说，在竞争与合作之间保持适当的平衡是非常重要的。

参考文献（16篇，略）（讨论略）

程屏芬译自：*Phil. Trans. R. Soc. London*, A322, 1567 (1987) :
465—478. (董务民校)

《应用数学和力学》征订

《应用数学和力学》是国内外力学界和应用数学界 100 名学者编辑的全国性学术刊物。由全国政协副主席、上海工业大学校长钱伟长教授任主编，兰州大学叶开沅教授任副主编，交通部重庆交通学院主办，重庆出版社出版。《应用数学和力学》努力发表国内外力学和有关力学的应用数学的创造性学术论文，以中、英文两种版本向国内外公开发刊，深受国际学术界重视。国际权威文摘刊物《数学评论》全文摘录及《应用力学评论》登载摘要，香港国际资料有限公司的《中国科技文摘》也刊登摘要。美国力学科学院评论为 14 种国际力学刊物之一，按期报道全部目录。本刊 1980 年创刊以来，由于国内外学术界和广大读者的热情支持，翌年改为双月刊，1985 年起又改为月刊。中文版国际标准期刊编号为 ISSN 1000-0887，国内代号 78-21，国外代号 M295。每期定价 4.00 元，全国各地邮政局（所）均可订阅。编辑部直接办理部分过期刊物补购业务。英文版国际标准期刊编号为 ISSN 0253-4827，上海工业大学出版社出版；国外由瑞士国际科学出版社经销；国内订购英文版，请与上海工业大学出版社联系。

《应用数学和力学》编辑部供稿

编辑部地址：重庆大坪大黄路 107 号；电话：813708；电挂：1248；邮政编码：630042。