



各种陶瓷微粉

化工原料

- 将天然原料通过化学或物理方法进行加工提纯，使化学组成得以富集，以达到一定性能和纯度要求的原料。
- 根据纯度可分为四个等级：
 - 工业纯80~90%，
 - 化学纯95~99%，
 - 分析纯99~99.9%，
 - 光谱纯99.9~99.99%。

类别	实 例
单 质	C (金刚石、石墨和巴基碳)
氧化物	Al ₂ O ₃ 、 SiO ₂ 、 MgO、 CaO、 TiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃ 、 ZrO ₂ 、 B ₂ O ₃ 、 Y ₂ O ₃ 、 UO ₂ 、 铁氧体、 ZnO、 BaTiO ₃ 、 PZT
碳化物	SiC、 B ₄ C、 WC、 ZrC、 TiC、 UC、 HfC、 Mo ₂ C、 VC
氮化物	Si ₃ N ₄ 、 AlN、 BN、 ZrN、 TiN
硼化物	ZrB ₂ 、 TiB ₂ 、 LaB ₆
硫化物	ZnS、 TiS、 CdS、 M _x Mo ₆ S ₈ (M=Pb、 Cu、 Gd)
卤化物	CaF ₂ 、 BaF ₂ 、 MgF ₂ 、 AgBr、 MgCl ₂
硅化物	MoSi ₂ 、 TaSi ₂ 、 WSi ₂
磷化物	BP
氧氮化物	Sialon(赛伦)

特种陶瓷常用化工原料



思考题：

- 1、了解几种常见氧化物的晶型转变。
- 2、何谓全稳定氧化锆和部分稳定氧化锆。
- 3、为什么可以认为粉体是一种新的物相。通常从哪几方面对特种陶瓷粉体进行评价。
- 4、表征粉体粒度的方法很多，为什么用不同的方法进行表征时，结果会相差较大。
- 5、晶粒、一次颗粒、团聚体的区别，思考粉体的团聚会对其成型、烧结产生什么影响。

一、 化工原料各论

(一) 氧化物原料oxide

1. 氧化铝 alumina/aluminium oxide

是新型陶瓷制品中使用最广泛的原料之一。

机械强度高，绝缘电阻大，硬度大，耐磨，耐腐蚀及耐高温的性能

可用作电子陶瓷，如真空器件，电路基板，可控硅和固体电路外壳，

用作结构陶瓷，如磨料，磨具，刀具，耐磨件，化工和生物陶瓷。



氧化铝耐高温喷嘴



密封件



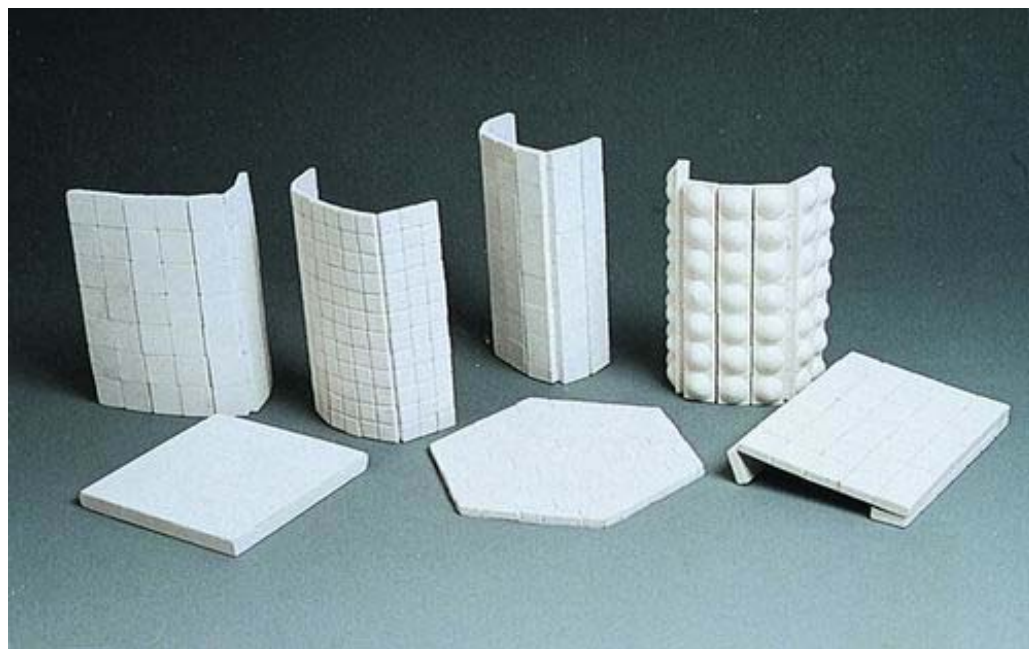
耐磨氧化铝小球和瓷研钵

氧化铝陶瓷旋流器



氧化铝化工，耐磨配件

各类氧化铝衬片、
衬板、衬砖

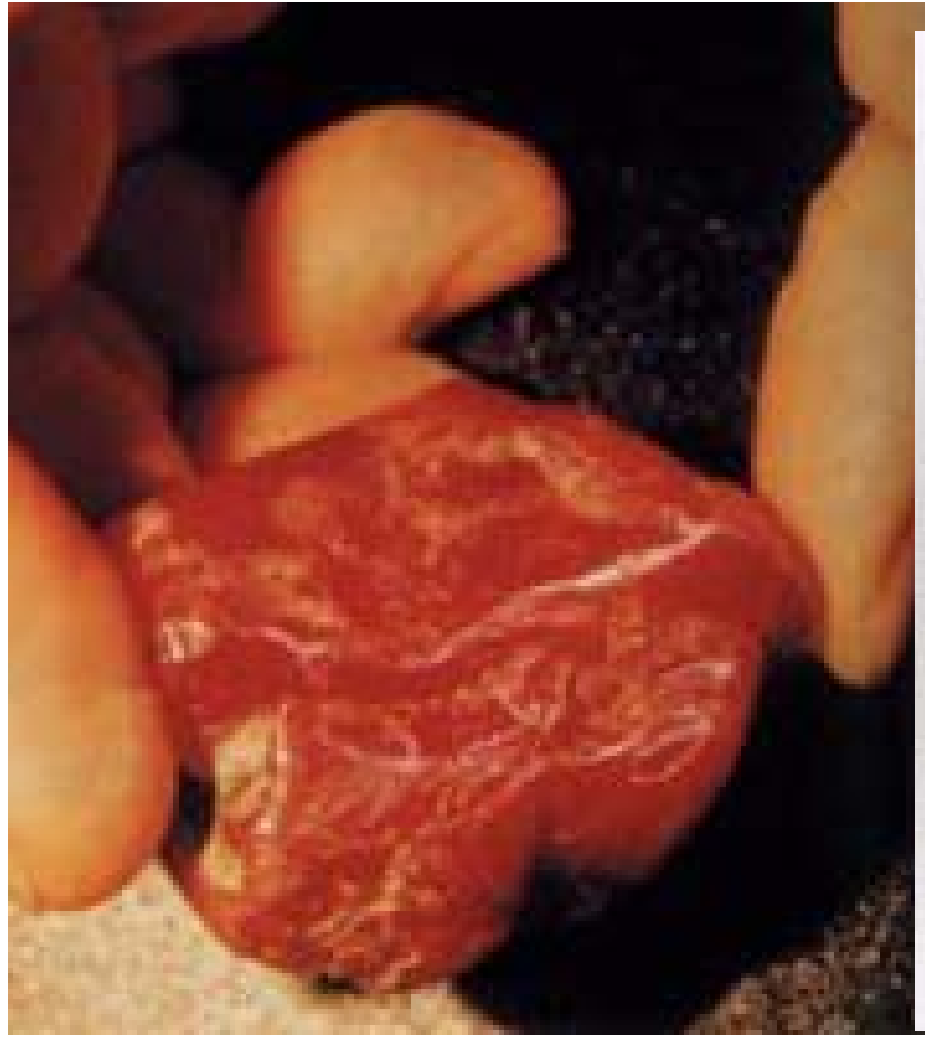


■ (1) 氧化铝的多晶型

■ 从氧化铝的晶体结构的角度看，可存在许多结晶形态，据报导有12种之多，大部分由氢氧化铝脱水转变为稳定结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时所生成的中间相，其结构是不完整的，高温下不稳定， $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ 时都不可逆的转为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

■ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ：稳定于所有温度，矿物名为刚玉，六方晶系，三方柱状晶体，单位晶胞阳离子呈六方最紧密堆积，铝离子分布于六个氧离子围成的八面体中心，单位晶胞是面心的菱面体。





红宝石



蓝宝石



纯刚玉

021230



■ γ - Al_2O_3 : 是氧化铝的低温形态, 属尖晶石型结构, 氧离子占据立方晶格, 晶体的八个顶点, 成立方紧密堆积, 铝充填孔隙中, 具面心立方晶格, 晶体尺寸很小, 小于零点几个微米, 通常许多个 (约 10^6 个) γ - Al_2O_3 粒子聚集在一起, 形成多孔的球形聚集体 (40~70微米), 内部有25%~30%的气孔, 活性很高, 可作吸附, 触媒, 活化用。

■ 900~940°C

1050~1200°C



■ 这种转变通常十分缓慢, 并伴随体积收缩 (约14.3%), 对氧化铝烧结不利, 为防止开裂和变形通常将 γ - Al_2O_3 在1050~1650°C间预烧, 获得 α - Al_2O_3 粉, 采用适宜的填加剂如硼酸, 有助于相变进行。

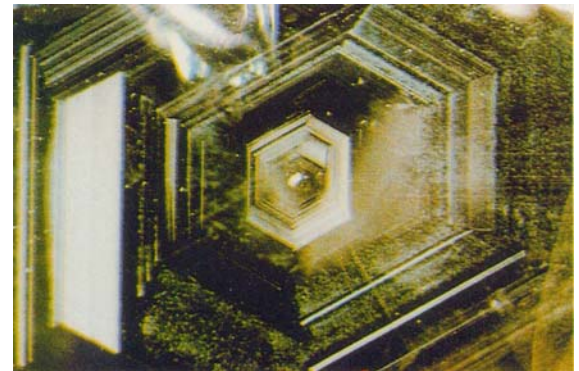
(2) 氧化铝原料的种类

工业氧化铝：白色松散粉状晶体，以 γ - Al_2O_3 为主，以天然铝土矿和高岭土为原料通过化学处理除去硅，铁，钛等杂质制得。

电熔刚玉：以工业氧化铝或富含铝的原料在电弧炉中熔融，缓慢冷却使晶体析晶出来。



彩图31 焰熔法人造红宝石中的弯曲生长线和气泡 放大30倍



（3）氧化铝制备方法

■ 通常用铝矾土矿（约含氧化铝60~85%）和粘土制备。

■ 干法：铝矾土矿经粉碎、电炉还原熔融、除杂等工序制得。

■ 碱石灰法（拜耳法）：石灰石 + 矾土矿 + 苏打经粉碎混合，烧结、溶出，除杂，过滤，水解，煅烧制得。

■ 粘土焙烧法：纯净粘土（高岭土）在500~600℃焙烧，脱水进一步分解为 Al_2O_3 ， SiO_2 ， Al_2O_3 可用盐酸或硫酸提炼，过滤，最终以氢氧化铝沉淀，煅烧可得。

2 氧化锆 zirconia, zirconium dioxide

是最耐高温的氧化物之一，氧化锆陶瓷是仅次于氧化铝陶瓷的一种很重要的结构陶瓷，是高温结构陶瓷，电子陶瓷，耐火材料的重要原料。

(1) 氧化锆的多晶型


常温下稳定为单斜晶系，中温为四方晶系，高温是为立方晶系。

~1160°C ~2370°C ~2715°C

单斜 ZrO_2 \leftrightarrow 四方 ZrO_2 \rightleftharpoons 立方 ZrO_2 \rightleftharpoons 液相

~1000°C

(7%~9%的体积收缩) + 5945.33 J/mol 吸热



- ZrO_2 四方型与单斜型之间的可逆转化带来的体积效应会使产品出现裂纹，故需加入稳定剂。

- 稳定剂在高温下能和 ZrO_2 形成立方型固溶体，在很宽的组成范围与温度范围内维持固有结构，不发生晶型转变（或转变极为缓慢）。

- 稳定剂常采用二价或三价立方晶系氧化物，其金属离子半径和 Zr^{4+} 半径相近，Me-O键要比 ZrO_2 更易电离，如 CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2

- 根据稳定剂加入的多少可以制备得到全稳定氧化锆或部分稳定氧化锆。

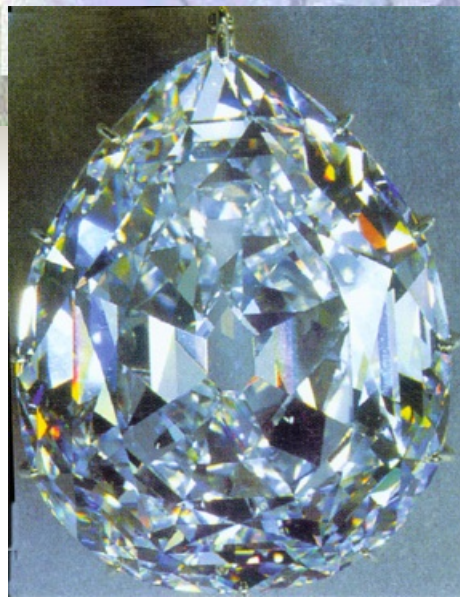
■ (2) 制备方法

■ 采用锆英石 ZrSiO_4 精矿，用碱法（氢氧化钠，碳酸钠或石灰）进行分解，再酸化处理得氧氯化锆 ZrOCl_2 ，经煅烧得 ZrO_2 。





陶瓷剪刀片



CZ
俄罗斯钻





金红石 通常呈红褐或黑色。金刚光泽，硬度**6-6.5**，微透明，性脆，溶于热磷酸。可作半导体和检波器。

3 二氧化钛 titanium dioxide

- 细分散的白色-微黄粉末，俗称钛白粉

- 高的折射率，反射率，强色散，对各种波长的可见光呈漫反射而显白色。

- 是制造电容器陶瓷，热敏陶瓷，压电陶瓷的重要原料，在普通陶瓷中做坯料的着色剂（象牙黄），还是一种良好的低温乳浊剂。

■ (1) TiO_2 的多晶型及结构

■ 板钛矿 (斜方) $\xrightarrow{650^\circ\text{C}}$ 锐钛矿 (四方) $\xrightarrow{915^\circ\text{C}}$ 金红石

■ 以金红石的晶体结构高温下最稳定，若 TiO_2 原料中锐钛矿或板钛矿为主晶相，则为防止制品开裂，要进行热处理。

■ (2) 制备

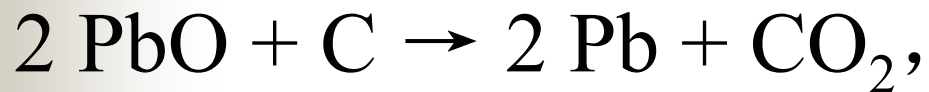
■ 钛铁矿用硫酸水解法处理制得 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 胶体再煅烧制得工业 TiO_2 。

4 其他主要氧化物

(1) 氧化铅 Pb_3O_4 500~595°C

俗称铅丹（红） $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{PbO} + 0.5\text{O}_2$

PbO 熔点880°C，刚分解出的 PbO 活性大，呈黄色，又称黄丹，能降低化合物的合成温度， Pb_3O_4 为压电陶瓷原料，作低温釉料和釉上彩的熔剂， PbO 750°C挥发，有毒，易还原：



含铅陶瓷应在氧化气氛烧结。

■ (2) 氧化锌

■ 白色非结晶粉状物，俗称锌白， 1720°C 升华， $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 烧结，是半导体陶瓷，尤其是压敏陶瓷的原料，是陶瓷釉常用原料，多用于中高温釉，是一种助熔剂，乳浊促进剂。

■ (3) 稀土氧化物

■ 镧系元素及钪，钇两元素统称为稀土元素。稀土不稀，地壳中含量为所有已知元素的 $1/6$ 。制造高温色料如镨黄，铷紫，铒红等，配制变色釉，助色稳定色彩和变色的作用。配制色泥制成色瓷。作乳浊剂。加入特种瓷中改善瓷体的机电极其他物性。

■ 氧化铍，三氧化二铁，二氧化锡，氧化镍，五氧化二铌，氧化钴等。

■ 复合氧化物原料

1、钛酸盐： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 PbTiO_3 等。是压电、铁电陶瓷的重要原料。

2、锆酸盐： BaZrO_3 、 SrZrO_3 等。应用于磁芯、振荡器等。

3、锡酸盐： BaSnO_3 、 CaSnO_3 、 InSnO_3 、 CaSnO_3 、 NiSnO_3 等。用作于电容器中。

4、铌酸盐： LiNbO_3 和 KnbO_3 。

5、锑酸盐： BaSb_2O_6 、 PbSb_2O_6 和 MgSb_2O_6 等。

6、铝酸盐： MgAl_2O_4 。

7、铝硅酸盐： $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 。

■ (二) 非氧化物原料

■ 多为难熔化合物，比氧化物具有更高的熔点，更好的高温物理力学性能，是随火箭技术，核能工程，近代冶金而发展起来。可分为：

■ 类金属难熔化合物：即金属与非金属结合的化合物，如金属的硼化物，碳化物，硅化物等，多熔点高，硬度大，良好的化学稳定性，很高的导电性，传热性，某些还具有半导体性质，甚至有真空中或在电场和热作用下发射电子的功能。

■ 非金属难熔化合物：非金属与非金属的结合，如： B_4C 、 Si_3N_4 ，具有半导体性，室温下有高的电阻及化学稳定性。

1 碳化物 carbide

■ 耐磨材料，耐火材料，热交换器，发热体高温机械部件。

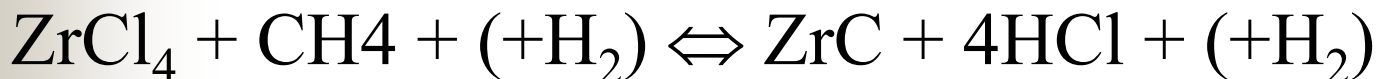
■ 是一种最耐高温的材料，软化点多在3000℃以上。抗氧化能力高，多比碳和石墨有更高的抗氧化力。良好的导电性及导热率，正的温度系数。硬度高。良好的化学稳定性。

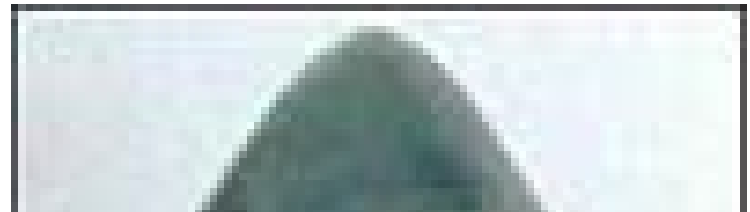
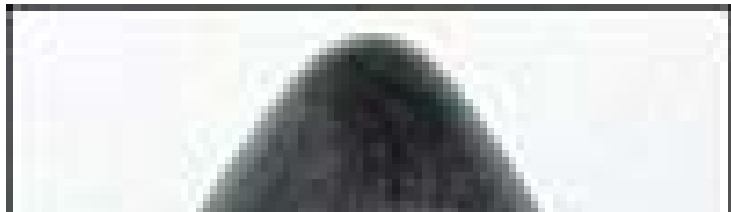
■ 制备方法：

■ 固体碳碳化金属或氧化物粉末（1200℃-2300℃）

■ 含碳气体（甲烷等）碳化金属或氧化物

■ 气相沉积碳化物

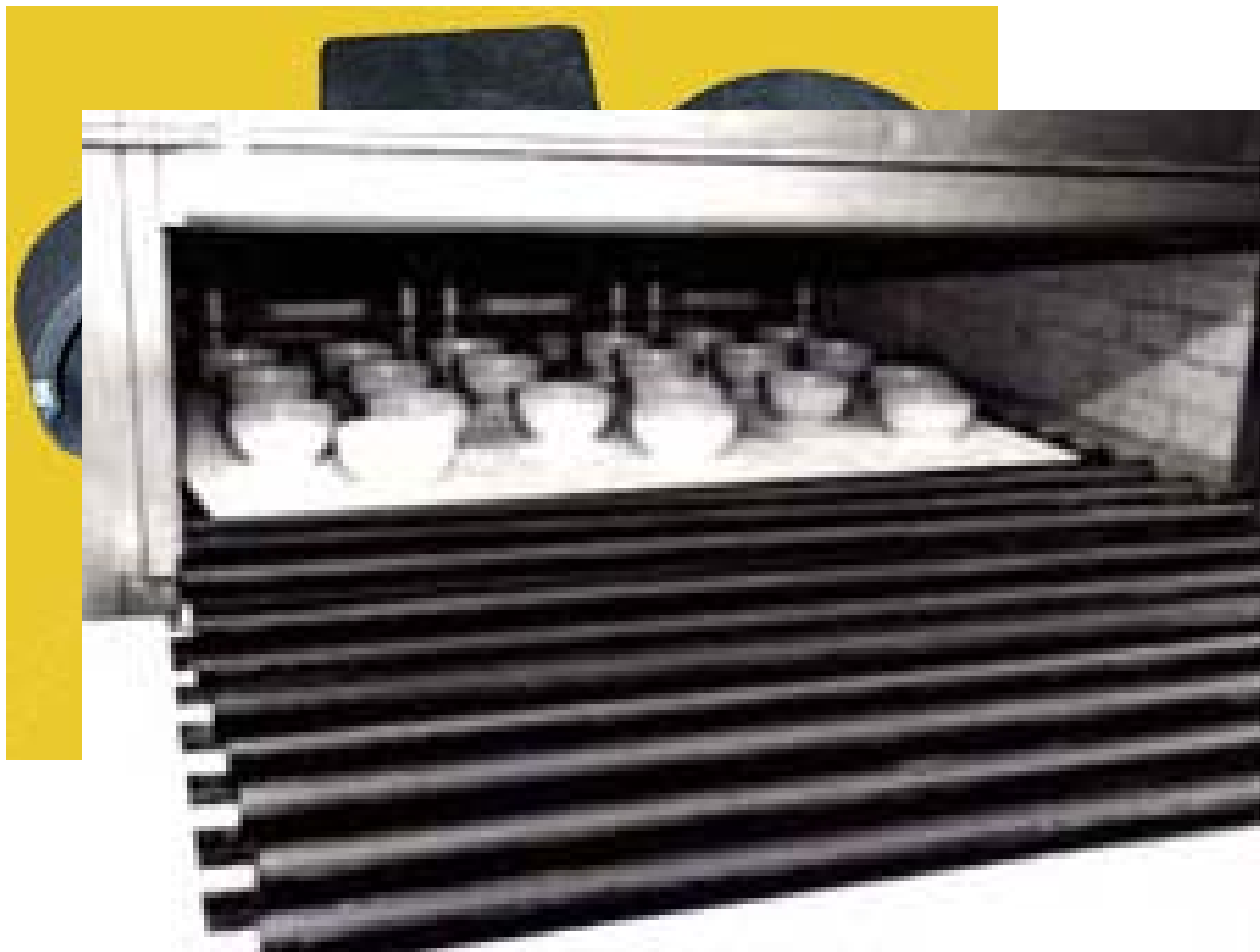




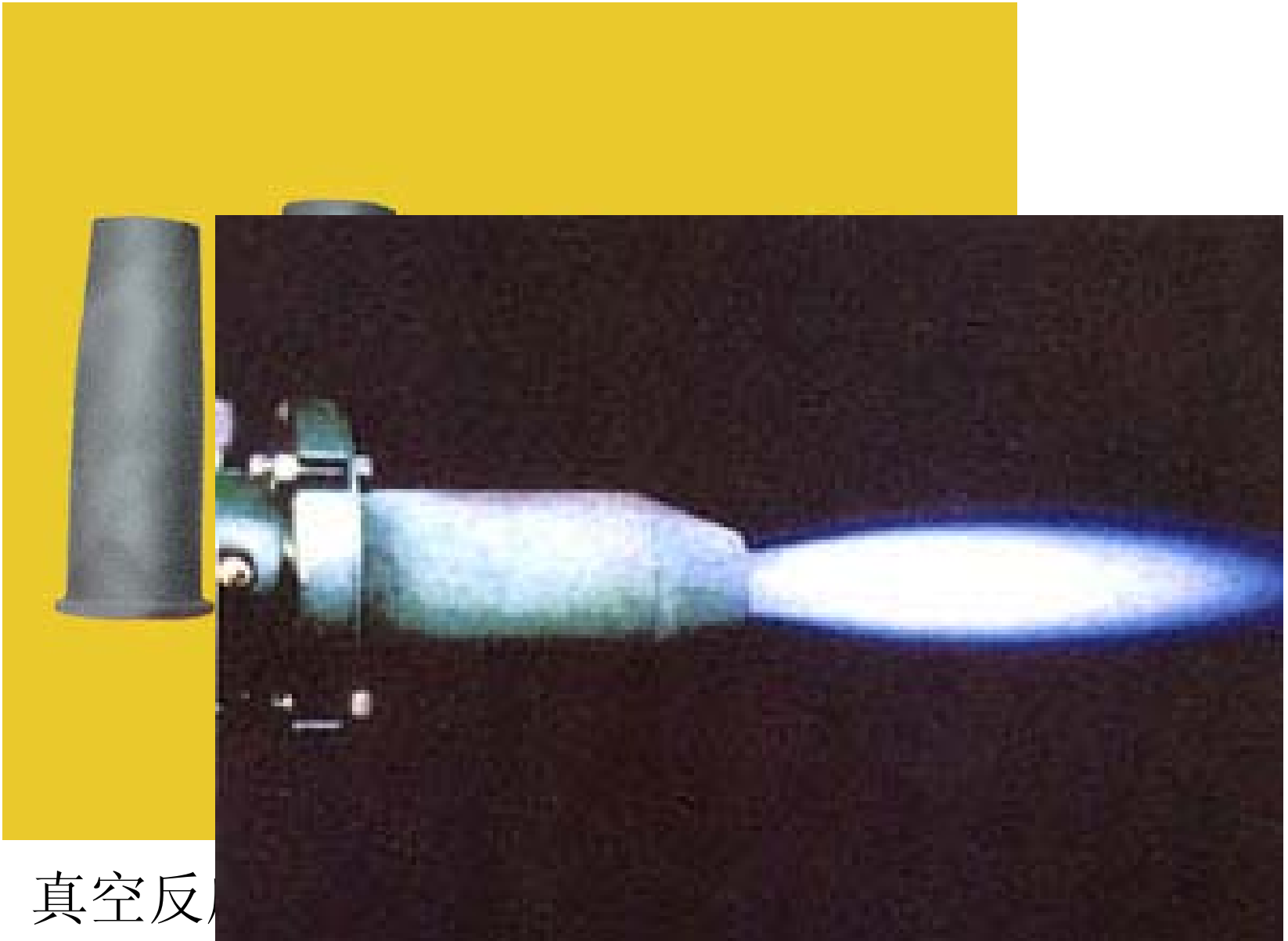
各类碳化硅陶瓷部件

非晶碳化硅

碳化硅 β -SiC



用碳化硅辊棒烧日用瓷



真空反

■ 2 氮化物nitride

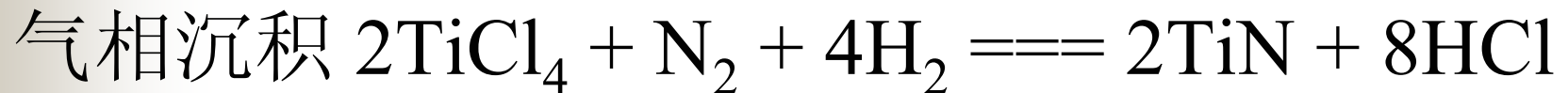
■ 生成热比碳化物高得多，高硬度，高熔点，比重轻，热膨胀系数小，组成可在一定范围内变化，高级耐火材料，耐磨材料，坩埚。

■ 制备方法：

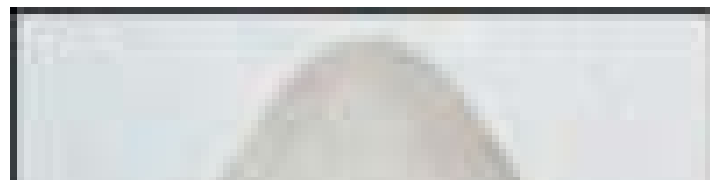
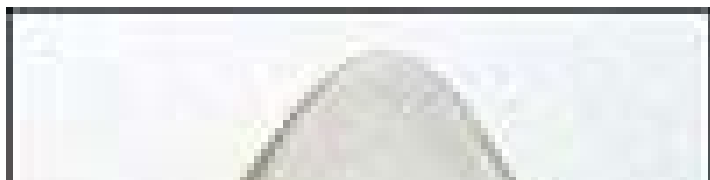
■ 用碳还原金属氧化物，同时用氮或氨进行氮化



■ 用金属或其氢化物进行氮化



序号	方法	化学反应式	工艺要点
1	硅的直接氮化法 (固-气)	$3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$	硅粉中Fe, O ₂ , Ca等杂质<2%, 加热温度≤1400℃, 并注意硅粉细度与氮气的纯度; 1200~1300℃时, α-Si ₃ N ₄ 含量高
2	二氧化硅还原法 (固-气)	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$	工艺操作较易, α-Si ₃ N ₄ 含量较高, 颗粒较细
3	热分解法 (液相界面反应法)	$3\text{Si}(\text{NH})_2 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$ $3\text{Si}(\text{NH})_4 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 8\text{NH}_3$	亚氨基硅Si(NH) ₂ 和氨基硅[Si(NH ₂) ₄]是利用SiCl ₄ 在0℃干燥的乙烷中与过量的无水氨气反应而成, NH ₄ Cl可真空加热, 并在1200~1350℃下于氨气中分解, 也可用液氮多次洗涤出去
4	气相合成法 (气-气)	$3\text{SiCl}_4 + 16\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	1000~1200℃下生成非晶Si ₃ N ₄ , 再热处理而得高纯、超细α-Si ₃ N ₄ 粉末, 但含有有害的Cl ⁻ 离子



氮化硅 α - Si_3N_4

非晶氮化硅



ϕ 35mm氮

氮化硅基陶瓷球轴承



氮化硅陶瓷

氮化硅陶瓷涡轮转子,汽油机、柴油机增压器用转子

3 硅化物silicide

硬度低，熔点低（通常低于或等于相应的金属）常温下硬而脆机械强度低，在不太高的温度下容易蠕变。导热率较高，有良好的热稳定性，抗氧化性好。

制备方法：

金属与硅在高温下直接合成

硅在真空下（或加碳）还原金属氧化物 $\text{MeO} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{MeSi} + \text{SiO}_2$

使金属同硅在熔融铜中相作用 $(\text{Cu-Si}) + \text{Me} \rightleftharpoons \text{MeSi} + (\text{Cu})$

气相沉积法 $\text{Me} + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me Si} + \text{HCl}$

熔融电解法



二硅化钼

热电偶保护管

4 硼化物boride

比较高的热传导性和强度，热稳定性较好。多具有金属的外观和性质，高的电导和正电阻温度系数。抗蠕变性好，可在高温下长期工作。高熔点，高硬度，熔点比相应的金属高的多。可做高温耐磨材料，热辐射屏障材料

制备方法：

金属和硼在高温下直接化合 $\text{Me} + \text{B} \rightleftharpoons \text{MeB}$

用碳还原金属氧化物和硼酐的混合物 $\text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{MeB} + \text{CO}$

用碳化硼和碳还原金属氧化物 $\text{MeO} + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightleftharpoons \text{MeB} + \text{CO}$

用硼还原难熔金属氧化物 $\text{MeO} + x\text{B} \rightleftharpoons \text{MeB} + (\text{BO})_x$

■ 二 特种陶瓷粉体评价

■ 所谓粉体就是大量固体粒子的集合系，不同于气体、液体，也不完全同于固体。有巨大的比表面积和很高的活性。

■ 由于粉体是微细固态颗粒的聚合体，在实际应用粉体时往往不是单独使用某一个粉体颗粒，而是使用一批或者一“堆”粉体颗粒。

■ 1 成分评价：一般要求主成分不少于98.5%。

■ 2 结构评价：一般要求主晶相含量大于95%

3 粉体的粒度(**particle size**)与粒度分布:

颗粒的平均大小即粒度，一般粒径大于 $100\mu\text{ m}$ 时称为颗粒，而将粒径小于 $100\mu\text{ m}$ 的颗粒集合体称为粉体，当粒径小于 $1\mu\text{ m}$ 时通常称为超细粉体，粒径小于 $0.1\mu\text{ m}$ 通常称为纳米粉体。

表示颗粒群粒度的方法主要有以下几种:

■ 等体积球相当径(**equivalent volume diameter**)

■ 等面积球相当径(**equivalent area diameter**)

■ 等沉降速度相当径(**equivalent falling-speed diameter**)

■ 显微镜下测得的颗粒直径

实际粉体所含颗粒的粒度大都有一个分布范围，即为多分散（polydisperse）体系。粒度分布表征分散体系中颗粒大小不均一程度。

测量方法	尺寸的确定	测量范围	注释
筛分析	最小粒径	$>1-5\mu\text{m}$	
显微镜分析	近于自由选择	$>1\text{nm}$	
电泳分析	截面等效	$0.5-100\mu\text{m}$	假定球形
光散射	统计定义	$<2\mu\text{m}$	假定球形
比表面法	统计定义	$<2\mu\text{m}$	初始颗粒
沉降法	斯托克直径	$0.3-100\mu\text{m}$	团聚

■ 比表面積法:

$$D_{\text{BET}} = \frac{a}{\rho \cdot S}$$

光透過式遠心沈降法粒度分布測定器

ミクロンフォトサイザーMPS-Z

MPS-Zは設定回転数に達してからサンプルを注入する事により、これまで遠心沈降法の欠点であった遠心中のセル内懸濁液の乱流を防止し再現性の良いデータが得られます。又、自然沈降測定ではスキヤニング方式を採用し、測定時間を短縮しています。

原 理：光透過式遠心沈降法

測定範囲：0.1 μm ~ 500 μm

光 源：半導体レーザー

自然沈降測定：スキヤニング方式

遠心器回転数：5000rpm (Max.)

外部出力：RS-232C標準装備



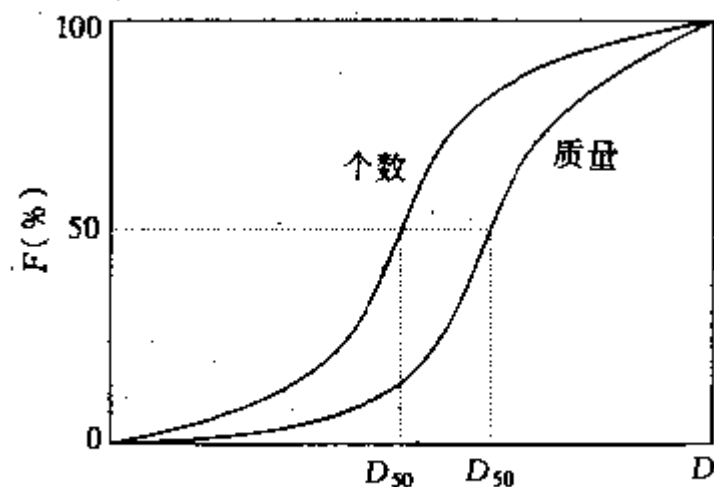


图 7.2 粉体的累积分布曲线

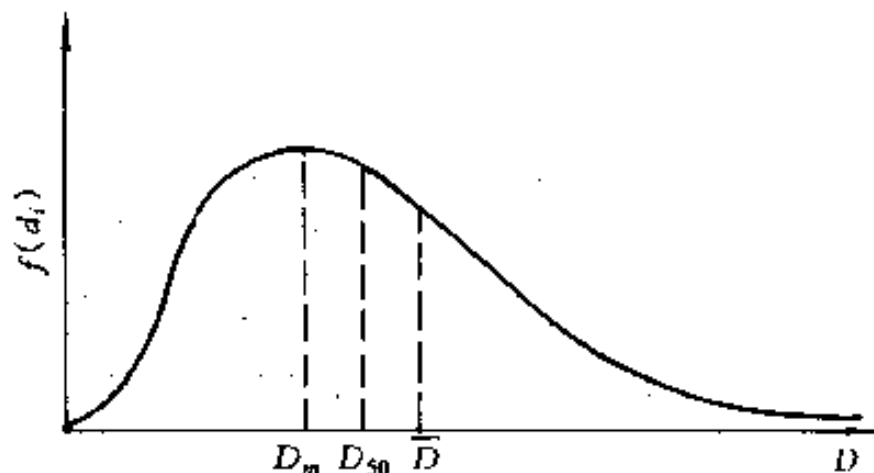


图 7.1 频度分布曲线图

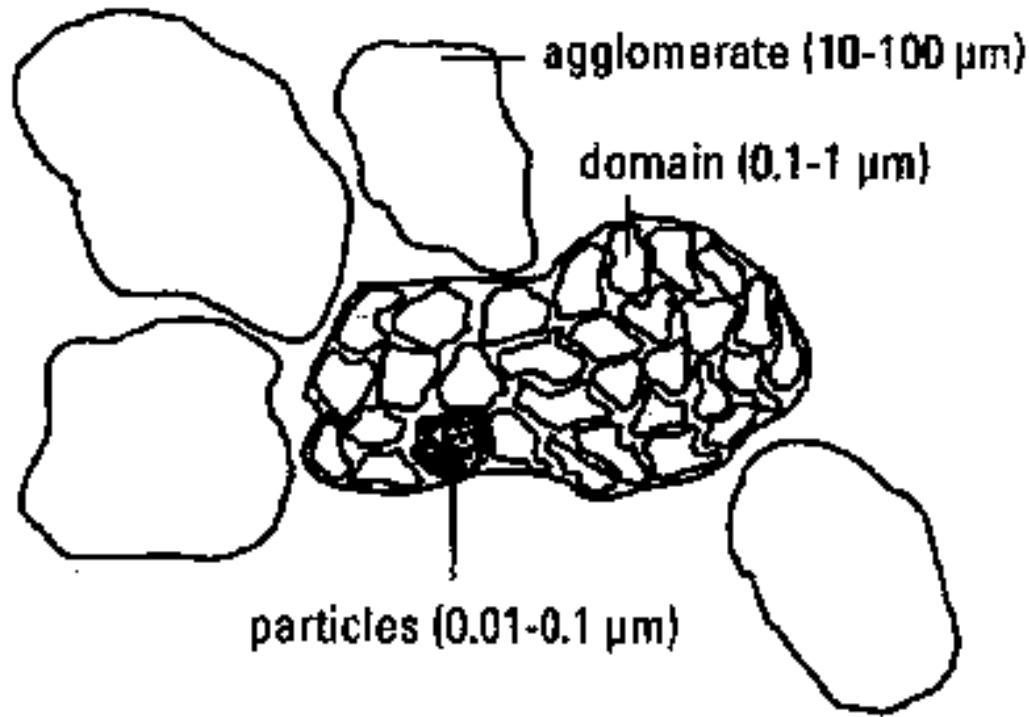
平均粒度：
$$\bar{D} = \sum_{I=1}^n f_{d_i} D_i$$

$d_{0.9}$ 、 $d_{0.90}$ 、 $d_{0.10}$ 分别是指在累积分布曲线上占颗粒总量 50%、90% 及 10% 的粒子直径。

4 粉体的团聚 (agglomerate)

- 团聚体指由一次颗粒通过表面张力或固体桥键作用形成的更大颗粒。团聚体内含有相互连接的气孔网络。
- 分子间范德华引力；
- 颗粒间的静电引力；
- 超细颗粒的高表面能、表面的氢键及其他化学键作用；
- 吸附水分的毛细管力；
- 颗粒间的磁引力；
- 颗粒表面不平净引起的机械纠缠力。

软团聚（由于颗粒之间的范德华引力和库仑力非常强而形成的团聚）与硬团聚（由于颗粒间的范德华力和库仑力以及化学键合作用力等多种作用力所引起）



晶粒，一次颗粒，团聚体，二次颗粒，团粒



■ 5 粉体颗粒形态和填充特性：

■ 球形度，长短度，扁平度。

■ 对粉体系统的性质如流动性，自然堆积密度 (natural packing density)，安息角 (angle of repose)。烧结体性质有直接影响。

■ 是陶瓷粉末成型的基础。

■ 6 粉体的表面特性:

- 表面指固体最外层的1—10个原子的表面层和吸附在其上的原子、分子、离子或其他覆盖层。
- 表面能 (surface energy)粉体颗粒表面原子一侧受内部原子的引力, 另一侧能量过剩。
- 表面状态(surface state), 固体颗粒的比表面积与粒径的关系如下式: $S_w = k/\rho \cdot D$
- 粉体颗粒的吸附(absorption)与凝聚(agglomeration): 一般把存在于异种固体表面的引力称为附着力(force of adhesion); 把存在于同种固体表面间的引力称为凝聚力(agglomerative force)。