

学科发展

陶瓷材料科学的几个前沿问题

郭 景 坤

(上海硅酸盐研究所所长)

【摘要】 陶瓷材料由于其特有的性能和潜力日益为人们所重视,本文对当前陶瓷材料研究的发展趋势做了适当介绍并详细讨论了陶瓷材料制备工艺学、陶瓷学理论以及陶瓷材料设计等陶瓷材料科学的前沿问题。

一、前 言

随着高技术的不断发展,对材料提出了更高、更新的要求。除了金属材料、高分子材料和半导体材料之外,由于陶瓷材料的特有性能及其潜力,它已日益为人们所重视。

众所周知,人类文明是与材料的发现息息相关的。从一定意义上说,材料的发展应是先行,但陶瓷材料发展并没有做到这一点。因此,探讨陶瓷材料研究的前沿问题,并在学科发展的安排中予以适当的重视、才有可能加速陶瓷材料研究的发展进程。

二、当前陶瓷材料研究的发展趋势

(一) 纳米陶瓷

陶瓷材料是一种多晶结构的材料,它是通过对粉体原料的成型和烧结过程而得到的。无论是以往的经验式工艺还是现代科学指导的先进陶瓷,它们所用的粉体原料及所达到的晶粒尺寸水平都只是微米量级,因此亦可称之为微米陶瓷。下一步的发展将是从小米陶瓷向更高的一个层次即具有纳米量级水平的所谓纳米陶瓷方向发展,见图 1。陶瓷材料的前沿研究,亦将围绕这个方向展开。

纳米陶瓷的提出,为陶瓷材料制备工艺学、陶瓷学的理论、陶瓷材料的性能以及新性能的发见引出了一系列崭新的研究内容。由于纳米陶瓷具有的高新性能,从而也扩展了陶瓷材料的应用范围,见图 2。

(二) 多相复合陶瓷

从陶瓷的显微结构看,它是由晶粒相和晶界相所组成,基本上是一种复相(多相复合)的结构。在晶粒相中有单一的化学组成,亦有不同化学组成的晶粒的组合,还有同一化学组成但具有不同晶型的晶粒的组合。从整个发展趋势来分析,传统陶瓷是由多化学组分的晶粒与晶界组成的。现代的先进陶瓷,则趋向于由单化学组分的晶粒和尽可能窄的晶界所组成,可称之为单相陶瓷。而近年来的发展趋势则是从单相陶瓷向复相陶瓷过渡。这种从复相—单相—更复杂的复相的发展过程,是符合于一般事物的发展规律的。

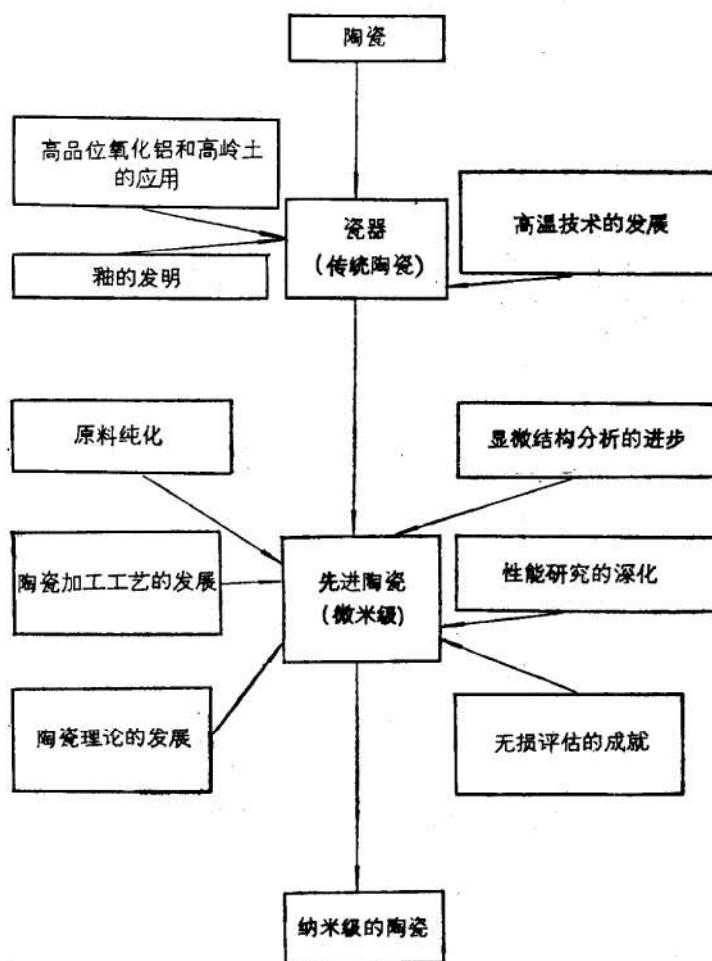


图 1 陶瓷研究发展的三个阶段

新的复相陶瓷包括: 纤维补强陶瓷; 颗粒弥散型复相陶瓷; 两种晶型复合的复相陶瓷。这些复相陶瓷在性能上都较之单相陶瓷为好, 可以通过对复相陶瓷的设计, 充分发挥各相及各相间的相互作用来弥补单相结构材料的不足, 从而获得具有高性能的材料。几年来复相陶瓷发展的实践, 证实了它是一个具有很大发展潜力的陶瓷材料。

多相复合陶瓷不仅在无机材料间, 而且扩展到与有机材料间的结合, 成为无机-有机结合的新型材料。这是企图既避免陶瓷材料所必需的复杂高温处理过程, 又希望集陶瓷材料和有机材料各自特性于一身的一种新型材料。

(三) 陶瓷材料的剪裁与设计

根据应用上所需的性能, 对材料进行剪裁和设计, 是材料研究工作的必然趋势。从陶瓷材料制备工艺学的发展、陶瓷学研究的成就以及相邻学科的启示, 现在已经有可能对陶瓷材料进行剪裁和设计。当然, 目前还只是很初级的阶段, 但为陶瓷材料今后的发展奠定了一定的基础。

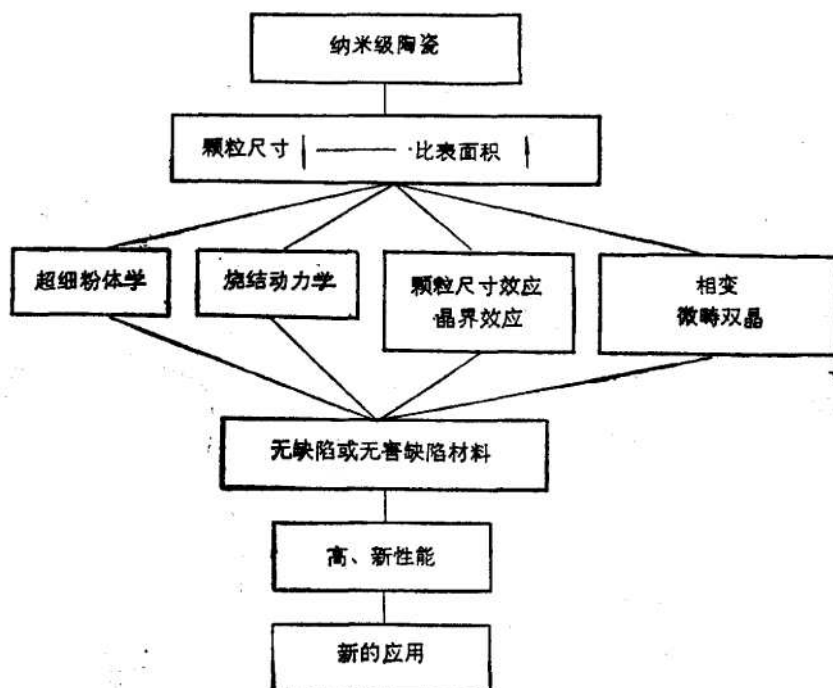


图 2 纳米陶瓷的关系研究

三、几个值得研究的前沿问题

根据上述关于陶瓷材料研究的发展趋势,提出下列几个值得研究的前沿问题。

(一) 陶瓷材料制备工艺学的研究

上述关于陶瓷材料研究三大发展趋势的进程,在很大程度上取决于陶瓷制备工艺学研究的发展。

1. 粉体工程

“粉体工程”的内涵,是要求对粉体在尺寸、分布、形状、团聚状态、化学组成及其杂质、表面状态等方面能够按照预先设计的目标来进行制备。如纳米陶瓷的晶粒尺寸应是在 $10^{1\pm1}\text{nm}$ (纳米) 的尺寸范围,因此对粉体的要求就必须小于或等于这个尺寸范围。至于粉体的其它性状,都要为能达到上述晶粒尺寸要求的陶瓷体而加以设计。显然,传统的粉体制备工艺达不到这种要求,必须探求新的途径。

传统的陶瓷粉体,大都是基于物理方法来获得。现在为了要制得超细的粉体,则都趋向于用化学方法,或者是化学与物理相结合的方法。如化学沉淀法、水热法、有机物水解、等离子或激光化学反应等等方法都有可能制得高纯度、超细、粒度分布均匀的球状颗粒。现有的各种超细粉料的制备方法都各有其优缺点,尚需不断改进,并要努力探索新的制备方法。除此以外,对超细粉料的表征及其方法亦为科技工作者提出了新的研究内容。超细粉料的巨大表面,为它的化学和物理性状带来了新的变化,它们与介质之间的关系与规律将迥异于粗颗粒。它不仅为粉体工艺学而且为胶体化学提供了新的研究对象。

用化学沉淀方法制得的含 Y_2O_3 的 ZrO_2 粉料的平均颗粒尺寸为 22nm, 颗粒形状接近球形。用一定的方法处理后可避免较大的团聚。用这种粉料可以在 1250℃ 左右烧结到理论密度的 98% 左右。这较之用一般的 ZrO_2 粉料烧结温度要低 400℃ 左右。这充分体现出超细粉料的应用在陶瓷工艺变革中的作用。

2. 成型工艺

由于超细粉料的巨大的表面积, 将为它的成型带来一系列的问题。在复相陶瓷中, 特别是两种不同形貌、不同比重物料的均匀混合及其成型, 将有新的研究内容。它们都不是只简单地改变工艺参数所能解决, 而需要根据物料的特性去设计新的技术路线和方法。

在传统的粉料成型工艺中离不开粘结剂和介质的运用。颗粒变细使颗粒数目骤增, 相应的表面积亦大增, 颗粒间的接触点亦随之相应增加, 颗粒间相互吸附以及颗粒对介质的吸附能力均亦大增。这些因素均促使颗粒间的团聚变得严重。过强的颗粒团聚会影响下道烧结工序, 造成过多的封闭气过孔或快的重结晶现象产生; 但结合力并不很强的所谓软团聚, 则对成型有利, 因可使粘结剂和介质的运用成为可能, 对某些成型方法甚至可以不用。对其中的机理则又是陶瓷工艺学研究的有趣内容。过大的表面积, 使颗粒与介质间的界面效应成为主要影响因素。需要探求其新的规律来指导工艺, 以至从中获得启发而发展出新的成型工艺。

多相复合陶瓷由于两相物料的形貌和比重不同, 这也给成型工艺带来了新的研究内容。

3. 烧结工艺

超细粉料具有巨大的表面能, 它作为烧结过程的驱动力成为致密过程的主要因素。颗粒变小缩短了物质扩散的路径; 颗粒变小, 增加了颗粒的数目和大大增加了颗粒间接触的机会, 从而加快了反应速率。这些都有利于大大降低它的烧结温度和加快致密化速率。但是一旦发生晶粒异常长大, 就更为难以控制。烧结工艺应适应这些变化并不断寻求新的烧结方法。如均匀烧结和快速烧结都是可取的, 新近发展的微波烧结技术也是为适应这种需要而产生的。在复相陶瓷中, 烧结过程就更为复杂。异相物质的存在阻碍物质的传递, 有时又可以加速界面的形成, 不同的复相系统应用不同的烧结工艺与之相适应。

以新的致密化理论来指导新的致密化工艺设计, 是当前陶瓷工艺学研究的重要目标。

(二) 陶瓷学理论的研究

陶瓷学理论向更微观的方向发展, 这是必然的。现有的陶瓷学理论显然已不能完满地解释当前陶瓷工艺的发展, 故探索新的陶瓷学理论已迫在眉睫。如表面与界面、烧结动力学、晶粒与晶界、纳米结构与性能、复相系统的相容性与性能、性能与结构的关系及其预示等等。前面已经提到巨大的表面与界面不仅会推动整个陶瓷材料的致密化过程和速率, 从而也大大影响材料的最终性能。晶粒尺寸与材料的最终性能有着密切的关系, 晶界与材料的性能关系亦是众所周知的。当晶粒的尺寸为 3—6nm, 晶界的厚度为 1—2nm 时, 晶粒与晶界物质的体积就相等。在这种情况下, 对材料性能的影响与作用将怎样? 一般地说, 陶瓷材料的气孔和微裂纹等缺陷与晶粒尺寸是相关的, 当这些缺陷小到一定程度, 它对宏观性能的影响就很小或可忽略不计, 是否可认为这是寻求无缺陷或无害缺陷陶瓷材料的一条有效途径。材料的纳米结构对性能的影响是敏感的, 纳米结构的研究是陶瓷材料工艺设计的重要判据。复相陶瓷系统中的相容性、界面、纳米结构及它们与性能之间的关系都是需要研究的问题。纳米陶瓷与复相陶瓷有可能发展出高的和新的性能, 这为陶瓷材料性能的研究和新的测试方法研究提出了新课

题。

(三) 陶瓷材料的设计

陶瓷材料的研究从主要依赖于经验发展到以现代的科学理论为指导,这是近数十年来十分可喜的进展。随着陶瓷科学和陶瓷工艺学的发展,近十年来又进一步开展了对陶瓷材料的剪裁和设计的研究。陶瓷相图的积累和完善,陶瓷材料的组成、显微结构和性能关系的理论、规律和认识等方面的积累,为陶瓷材料的设计提供了丰富而扎实的基础。在材料的组成和显微结构的设计确定以后,优化的工艺设计则是达到预期性能的保证。如较有成效的陶瓷晶界工程的研究,就是通过对晶界的化学组成、存在的相态、界面反应、晶界的分布、晶界的厚度等对材料性能的影响规律来设计预期性能的材料,再通过优化的工艺设计来达到最终的目的。

例如,希望得到具有高的高温强度和好的抗高温蠕变性能的陶瓷材料,首先选择在这些性能上具有较大潜力的氮化硅为研究对象。但氮化硅属共价键化合物,本身扩散系数较小,必须借助添加在烧结温度下形成液相的介质来满足溶解—扩散—沉淀这一致密化的过程。但是低熔融温度介质的存在又正是降低材料高温强度和高温蠕变的主要因素。如何解决这对矛盾,是设计这一材料的主要关键。设计的思路是先根据陶瓷相图,选择在 Si_3N_4 烧结条件下可以形成液相的组成范围,但又可以通过适当的热处理使之晶化的原则来确定作为 Si_3N_4 陶瓷的晶界相组成。其次是设计整个材料的显微结构,包括 Si_3N_4 的主晶相含量范围、它的晶粒尺寸控制范围、晶界物质的预设组成及其晶化组成、晶界的厚度等。然后设计能够满足上述要求的优化工艺条件。图 3 是根据上述设计思路,以 Y_2O_3 和 La_2O_3 为添加物的热压 Si_3N_4

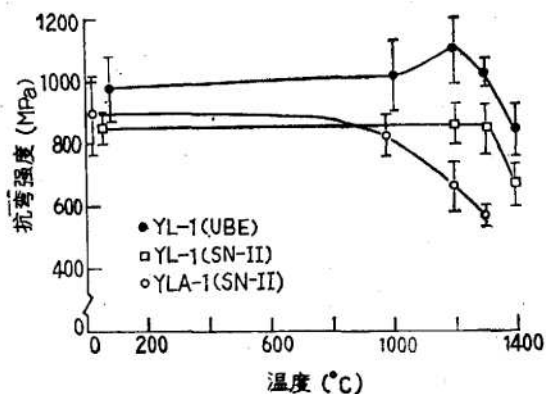


图 3 YL-1、YLA-1 的抗弯强度与温度的关系

的高温强度,图 4 是它们具有不同晶界厚度的高温抗蠕变性能。从图上可以看到这一材料是基本符合预期的要求的。

纳米陶瓷是对陶瓷材料向更高和新的性能发展的一个总的设想,为陶瓷材料的设计提出了更宽广的内容。复相陶瓷包括纤维(或晶须)补强、颗粒弥散、两种主晶相的复合以至陶瓷与高分子材料的复合和陶瓷与金属的复合等,更是可以根据复合材料的准则、复相系统的相容性(包括化学上和物理上的)和对各相物质本征特性,最后以优化的工艺设计,就有可能按照不同的使用要求设计出相应适用的陶瓷材料。

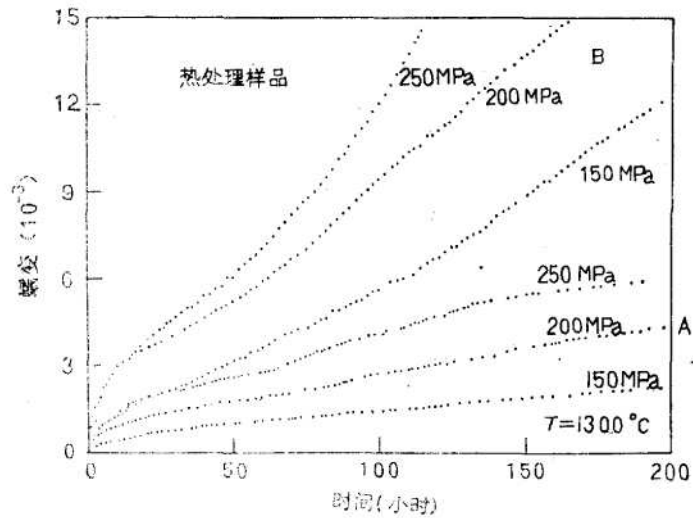


图4 不同颗粒边界宽度的 Si_3N_4 陶瓷的蠕变
A: 颗粒边界宽 4nm, B: 颗粒边界宽 8nm

四、结 语

从当前陶瓷材料研究的发展趋势即纳米陶瓷、复相陶瓷和陶瓷材料的剪裁与设计三方面出发来考虑陶瓷工艺学、陶瓷学理论以及陶瓷材料设计方面的研究前沿问题,目的是有针对性加速陶瓷材料向更高和新的性能方向发展。上述的三个发展趋势,既有其独立的发展又有相互渗透的关系。在前沿问题的研究上,既要基于本学科领域的发展,又要借鉴相邻学科的成就。陶瓷材料向更微观的方向发展是必然的趋势。使陶瓷材料研究从必然王国走向自由王国是陶瓷研究工作者所肩负的历史任务。