

第二章 陶瓷的基本性能与显微结构

刘敏

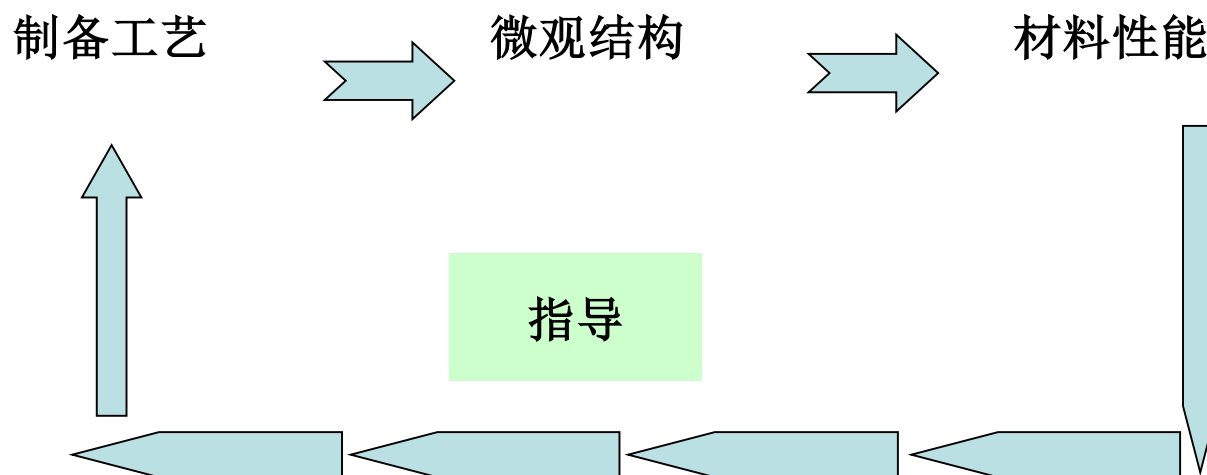
材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-3607330

一、前言



一、前言

材料的性能分类

| 物理性能 | 力学性能 | 化学性能 | 复杂性能 |
|------|------|------|------------------------------|
| 热学性能 | 强度 | 抗氧化性 | 复合性能: 简单性能的组合, 如高温疲劳强度等 |
| 声学性能 | 延性 | 耐腐蚀性 | 工艺性能: 铸造性、可锻性、可焊性、切削性等 |
| 光学性能 | 韧性 | 抗渗入性 | 使用性能: 抗弹穿入性、耐磨性、乐器悦耳性、刀刃锋锐性等 |
| 电学性能 | 刚性 | | |
| 磁学性能 | | | |
| 辐照性能 | | | |

一、前言

陶瓷的显微结构

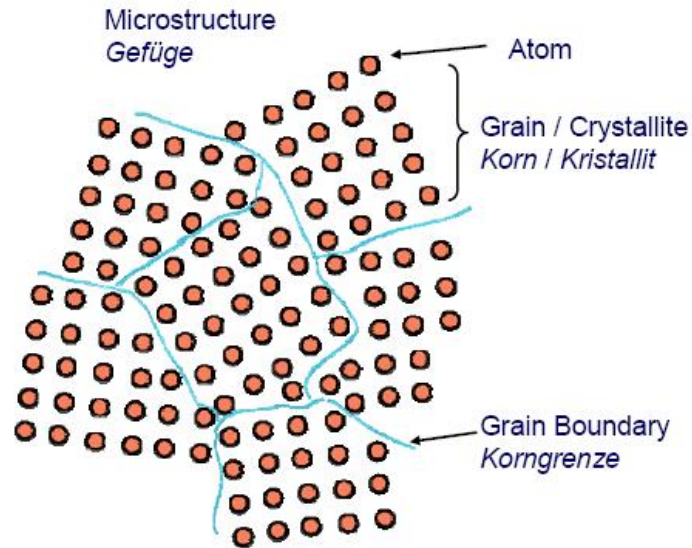
➤ Single Crystals vs Polycrystalline Ceramics



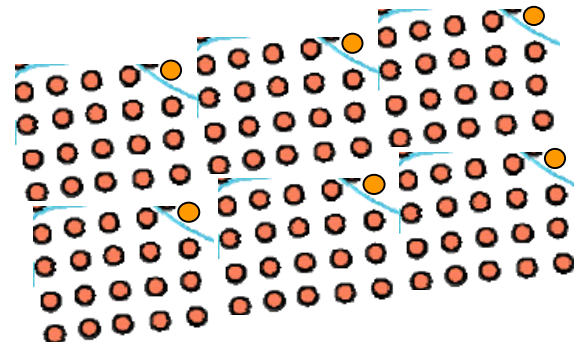
Polycrystalline Al_2O_3



Sapphire: Al_2O_3 single crystal (corundum)!
Rubine: Al_2O_3 single crystal doped with Cr!



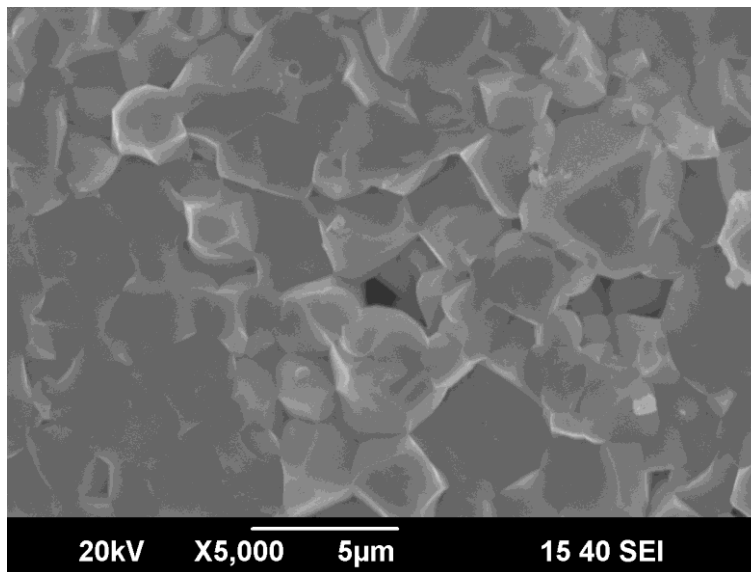
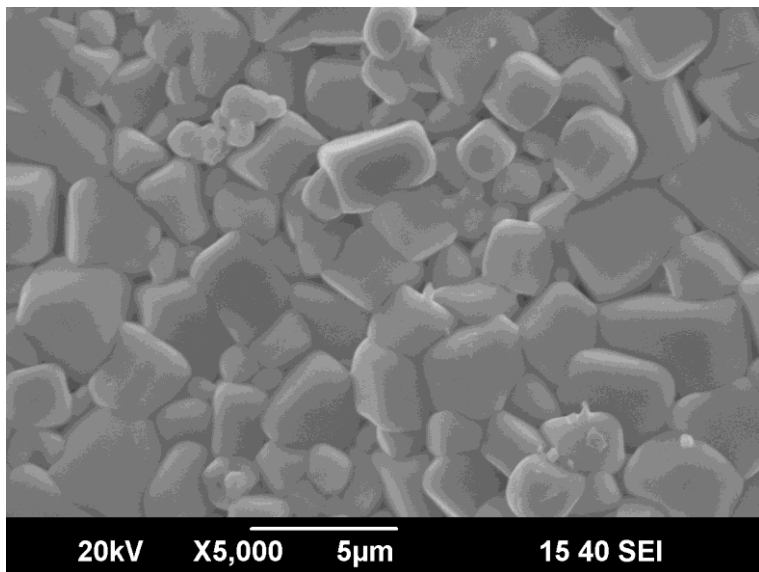
陶瓷



单晶

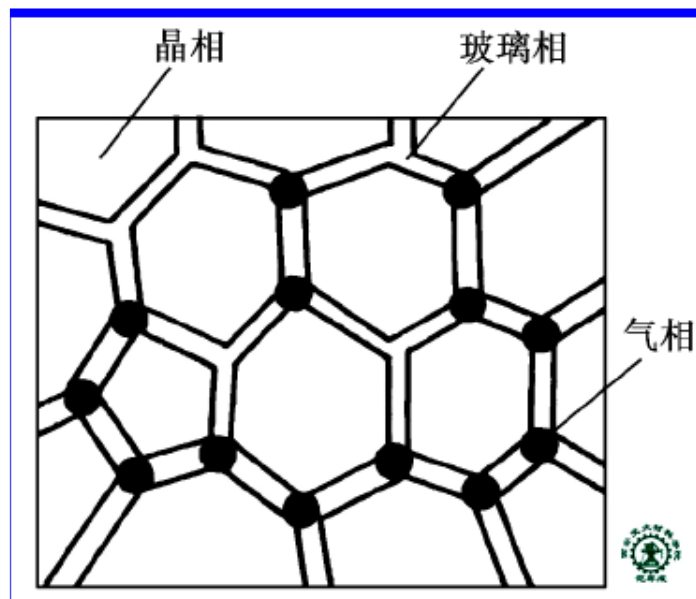
陶瓷的显微结构

一、前言



陶瓷的表面形貌

- 陶瓷晶粒的大小、取向、分布
- 气孔的大小、分布、形状等
- 玻璃相
- 晶界
- 杂质



1. 晶粒大小、取向

- 晶粒大小受工艺条件影响很大：如原料的粒度分布、配方化学组成的控制、烧结制度（包括气氛、压力、最高温度、保温时间及冷却方式等），晶粒大小不同，会影响材料的物理性能（介电、压电、铁电、力学、光学等）

表 1-1 刚玉瓷晶粒大小与机械强度的关系

| 试样编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 晶粒平均尺寸/ μm | 193.7 | 90.5 | 54.3 | 25.1 | 11.5 | 8.7 | 9.7 | 3.2 | 2.1 | 1.8 |
| 抗折强度/(kgf/cm^2) | 752 | 1403 | 2088 | 3111 | 4311 | 4836 | 4848 | 5520 | 5790 | 5810 |

注： $1\text{kgf}/\text{cm}^2 = 98.0665\text{kPa}$ 。

1. 晶粒大小、取向

1.1.3 晶粒的取向及织构

晶粒的取向，就是指晶粒在空间的位置和方向。如果晶粒在空间的位置和方向一致，我们称它们为取向相同的晶粒或走向排列的晶粒，如图 1-14 所示。在金属学中，通常把这现象称为织构，也称为择优取向。这时材料的性质将会发生较大的变化。众所周知，晶体是各向异性的固体材料，也就是说，在同一个晶体的不同方向上，具有不同的物理性质。陶瓷材料是以晶相为主的多晶体集合体。晶粒在空间的位置和方向是杂乱无章的，从统计的角度来看是各向同性的，材料的性质在各方向上是均匀的。但是当这些晶粒出现定向排列，即晶粒某个取向趋于一致时，材料的物理性能在各方向上就不是均匀的，而是各向异性的了。在生产上常常要注意这个问题。

织构化带来的问题

晶体就会沿挤制轴向而取向，到烧成时，这些定向排列的颗粒由于在不同方向上的热膨胀不同，冷却时产生各向异性的收缩，从而导致瓷体的开裂。这是必须要设法避免的。但是有时为了取得某些性能，必须使陶瓷材料的晶粒取向尽量一致。如铁氧体磁性瓷中的晶粒取向是与磁学性质有密切关系的。为了使晶粒能走向排列，可以在成型时就预先在强磁场的作用下使晶粒先行取向再压制成型，这样生坯内的晶

基本上成定向排列。当烧成时，这些已取向的晶粒是不容易改变其排列结构的，因此，材料就具有明显的各向异性，并取得最佳的磁学性能。相反，如果铁氧体晶粒排列发生错乱，即磁性瓷的各向异性不明显，磁学性能将大为劣化。

根据上述的原理，可以设想在压电陶瓷的生产中，若采取相似的方法，即将成型的瓷坯置于直流强电场的作用下烧成（即在强极化条件下烧成）。由于压电陶瓷晶体中存在不同极化方向的小区域——电畴，在外电场的作用下，可使电畴极化方向发生改变，以尽量使电畴方向与外电场方向相一致。当烧成终了时，这种电畴结构也就固定下来了。所以压电性能将会更佳，稳定性将会大大提高。

织构化应用：铁磁、压电、透明陶瓷领域

2.玻璃相

陶瓷在高温烧结时有液相形成（通常是杂质引起），在某种冷却条件下即可形成玻璃相。

好处：

下来以后就可能以玻璃相的形式出现。陶瓷中玻璃相在陶瓷显微结构形成时的作用主要是：① 在瓷坯中起黏结作用，即把分散的晶相黏结在一起，其本身就成为连续相；② 起填充气孔空隙的作用，使瓷坯致密化而成为整体；③ 降低烧成温度；④ 抑制晶体长大并防止晶体的晶形转变；⑤ 有利于杂质、添加物的重新分布，或促进某些反应过程的进行。

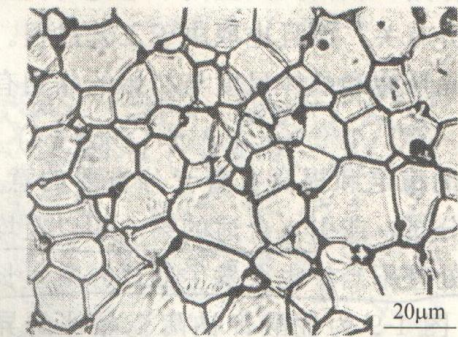


图 1-10 固相烧结高纯氧化铝瓷（反光）

其中 α -Al₂O₃ 刚玉晶体为主晶相，发育完好，不含玻璃相和气孔

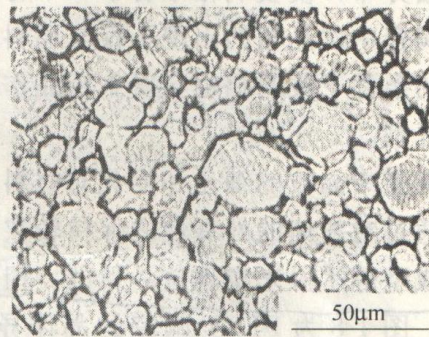


图 1-11 液固相烧结滑石瓷（单偏光）

其中原顽辉石沉浸在玻璃相中

不利的地方：

陶瓷中的玻璃相，在组成上是很不均匀的，并且，玻璃相和陶瓷的性能不同（如机械强度、膨胀系数等，通常情况下，玻璃的机械强度低一些、热稳定性也差一些），导致陶瓷容易开裂，对介电等性能也不利。

玻璃相:烧结过程中有用，在成品陶瓷中对性能不利。

3.气孔

1.1.1.3 气相（气孔）

陶瓷除采用特殊工艺成型外，一般都含有气孔，通常它是以孤立状态分布在玻璃相中（图 1-12）。有时也常呈浑圆形的细小气泡存在于晶界或晶体之内，图 1-13 示出 ZnO 瓷晶内和晶界气孔的分布状态。

气相的存在是电介质陶瓷的突出问题，它可以增大陶瓷的介质损耗以及降低击穿强度。由于气孔是应力集中的部位，也可导致机械强度的降低。对于透明陶瓷来说，某些尺度范围内的气孔又是光的散射中心，当光通过瓷体

时，受到气孔散射作用的影响，将使透过的光量大大地减少。在这种场合下，透明陶瓷的透明度将大大地下降，甚至变成不透明。因此，近年来发展起来的要求有大光透过率的透明陶瓷材料则必须消除微小的气孔。但是当陶瓷材料要求绝热性好，密度小时，则希望气孔的数量越多越好，且要求其分布均匀，气孔的大小接

一致。气孔的数量、大小和分布情况都会影响陶瓷材料的性能。

一般来说，气孔对陶瓷的性能不利：如力学、介电、压电、铁电、光学等；一个典型的气孔的应用实例：隔热陶瓷、净水用陶瓷、湿敏、气敏陶瓷。

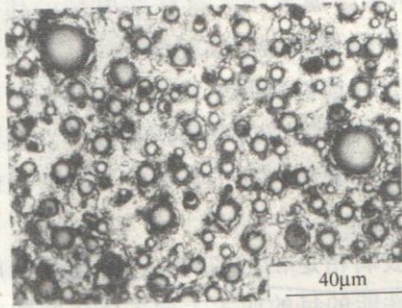


图 1-12 日用瓷中瓷轴气孔呈孤立状、浑圆形分布在玻璃相中 (单偏光)

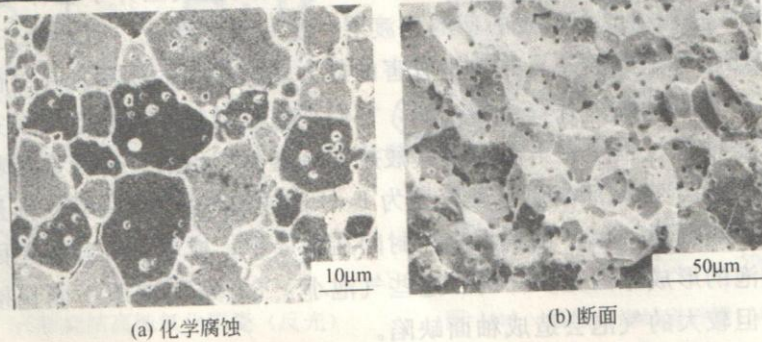


图 1-13 晶间气孔和晶向气孔 ZnO 瓷晶粒尺寸较大 (SEM)

含有大量气孔，分布在晶粒内部和晶界上

3.气孔

气孔的形成 陶瓷材料存在气相的原因是多种多样的，也是比较复杂的。原因之一是煨烧温度过低，时间短，即在“生烧”的情况下，坯体未能形成足够的液相，即未成为致密的烧结体，这时生坯中原料颗粒之间的空隙或原料颗粒表面未被玻璃相或晶界所填满而使气孔残留下来；其二是煨烧时原料中的结构水、碳酸盐、硫酸盐的分解或有机物的氧化等；其三是煨烧时窑炉内气氛的扩散，使陶瓷制品包含气孔；其四是烧成温度过高，或升温过快，或窑内气氛不合适，这样，尚未完成的气体的形成作用在高温下进行，此时液相已形成，气体不能排出，就容易发生起泡隆胀现象。故在“过烧”的情况下，气孔增多，气孔率增高，并产生二次气泡，这称为二次气泡。由试验可知，气泡的成分大部分是氧气，可能是原料中

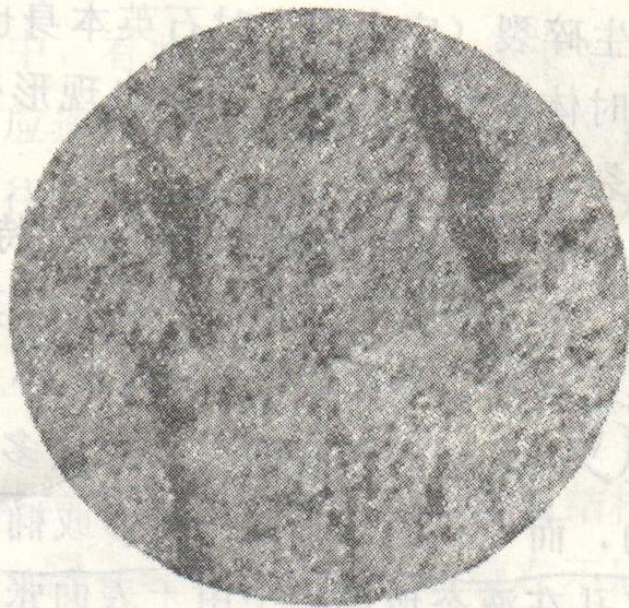


图 1-19 陶瓷材料中的裂隙及气孔反光 (20×)

其五：二次再结晶极不利于气孔的排除，容易把气孔包裹在大晶粒内。

3. 气孔

1.1.6.2 气孔和裂隙的分布及特征

要了解气孔和裂隙的分布及其特征，一定要追溯到它们的形成原因。如果瓷件是生烧的，气孔数量多而个体小，以分散分布为主，形态上以不规则的孔洞为其特征⁽¹⁾。而过烧的产品则气孔数量多而个体大，有时被玻璃相所填充，分布是不均匀的，而气孔的形态则以圆形或椭圆形为主，这是因为瓷件过烧，玻璃相数量较多，气孔在液态玻璃相中由于表面张力而形成圆形所致⁽²⁾。若气孔来源于晶体的二次再结晶，则气孔多以斑晶内的包裹气孔的形式出现，且常分布在斑晶的较中心的位置。并随着向斑晶的边缘而逐渐减少，甚至在边缘上没有气孔的存在。如果气孔或裂隙

呈断断续续的层状分布，则多为成型时压制制度不当所致⁽³⁾。气孔有时会成念珠状分布。这是因为出现玻璃相后，坯体内有高温分解产物形成的连续的小气泡⁽⁴⁾。如果是微裂纹而引起的微裂纹，则多分布在固体颗粒内，微裂纹以细长的弯弯曲曲为其特征。有时也会呈现一端宽一端窄的微裂缝状态⁽⁵⁾。如果玻璃相中出现不是弯弯曲曲而是比较平直且长的裂缝，多为玻璃相在经受温度急变的情况下，存在较大的残余应力所引起的⁽⁶⁾。有时多晶转变产生的内应力也会使陶瓷材料产生微裂纹，如滑石在储存或使用中的粉化即为此例。

4. 晶界

陶瓷材料都是由微细颗粒的原料烧结成的。在烧成过程中，众多的微细的原料颗粒形成了大量的结晶中心，当它们发育成晶粒时，这些晶粒相互之间的取向都是不规则的，这些晶粒继续长大到互相相遇时就形成晶界。在晶界两边的晶粒都希望晶界上的质点按自己的位向来排列，因此在晶界上质点的排列在某种程度上必然要与它相邻的两个晶粒相适应，但又不能完全适应，因此它不可能是很规则的排列，而成为一种过渡的排列状态，这就成了一种晶格缺陷。这种晶格缺陷——晶界的厚度决定于两相邻晶粒间的位向差及材料的纯度，位向差愈大或纯度愈低的，晶界往往就愈厚，一般厚度为两三个原子层到几百个原子层。

晶界对于多晶材料来说，是一个很重要的组成部分。它对多晶体的机电性能有着极其显著的影响。我们知道，晶粒的大小对陶瓷材料的性能影响很大。若多晶材料的破坏是沿着晶界断裂的，对于细晶材料来说，晶界比例大，当沿晶界破坏时，裂纹的扩展要走迂迴曲折的道路，晶粒愈细，此路程愈长。另外，多晶材料的初始裂纹尺寸与晶粒度相当，故晶粒愈细，初始裂纹尺寸就愈小，于是就提高了机械强度。所以，为了获得好的机电性能就需要研究及控制晶粒度。晶粒度大小的问题，实际上就是晶界在材料中所占比例的问题，图 1-16 是表示晶粒大小与晶界所占体积百分比的关系曲线。该图是假定晶界宽度为 $0.1\mu\text{m}$ ，并把晶粒看作是球形粒子来考虑的。从曲线可以看出，当晶粒尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 时，晶界的体积几乎占总体积

4. 晶界——晶粒大小

晶界以上，从其数量之大，可说明晶界的作用是不容忽视的。目前对晶界研究还不多，况且晶界的尺度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下，非常细微，不是一般的显微工具所能研究，而要用到一些新的研究手段，如俄歇谱仪及离子探针等。

位向差

对于小角度的晶界（即晶粒间位向差比较小，只在几度以内的），可以把晶界的构造看作是一系列平行排列的刃型位错所组成的。这方面的情况研究较多。大角度晶界的资料报导很少，一种可能是在晶界上质点的排列已接近玻璃态的无定形结构。

此外，还有人研究了 MgO 的大角度晶界，认为可能在一定条件下 (310) 面发生孪生而形成取向差为 36.8° 的大角度晶界。这种晶界的界面是共格的孪生面，故又成为共格晶界，图 1-17 是这种晶界的示意图。

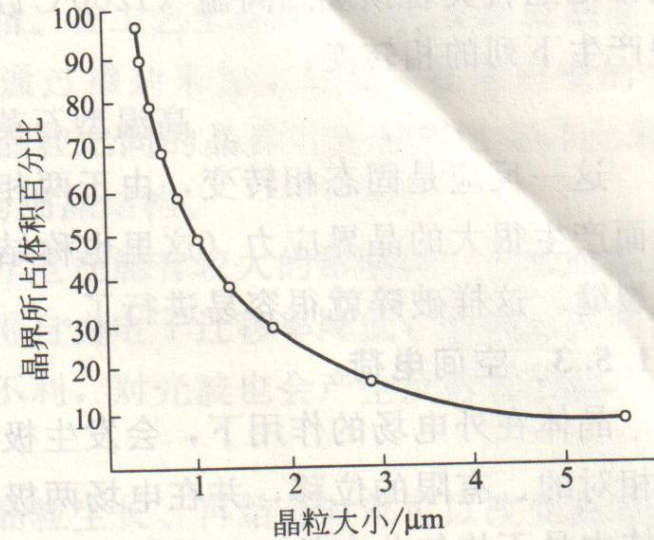


图 1-16 晶粒大小与晶界所占体积百分比的关系

4. 晶界——晶粒大小

- **晶界带来的问题**：晶界应力，晶粒越大、晶界应力越大。这种晶界应力甚至可以使大晶粒出现贯穿性断裂；对机电耦合不利；介电性能
- **晶界利用**：陶瓷材料的杂质一般进入玻璃相或晶界：
1) 晶界质点排列不规则，势能较高，因此杂质进入晶界所需能量较低；
2) 陶瓷中，某些氧化物易形成不规则的非晶态结构，这种结构只能在点阵排列不规则的晶界上富集，浓度高时，形成玻璃相。---利用这一特性，加入熔点较低的烧结助剂，实现液相烧结。

二、材料的力学性能—硬度

- 陶瓷及矿物材料常用的划痕硬度叫做莫氏硬度,它只表示硬度由小到大的顺序,不表示硬度的程度,后面的矿物可划破前面的矿物表面。一般莫氏硬度分为十级,后来因为有一些人工合成的硬度大的材料出现,又将莫氏硬度分为十五级以便比较,表1-10为莫氏硬度两种分级的顺序。

表1-10 莫氏硬度顺序

| 顺序 | 材料 | 顺序 | 材料 |
|----|-----|----|---------------------|
| 1 | 滑石 | 1 | 滑石 |
| 2 | 石膏 | 2 | 石膏 |
| 3 | 方解石 | 3 | 方解石 |
| 4 | 萤石 | 4 | 萤石 |
| 5 | 磷灰石 | 5 | 磷灰石 |
| 6 | 正长石 | 6 | 正长石 |
| 7 | 石英 | 7 | SiO ₂ 玻璃 |
| 8 | 黄玉 | 8 | 石英 |
| 9 | 刚玉 | 9 | 黄玉 |
| 10 | 金刚石 | 10 | 石榴石 |
| | | 11 | 熔融氧化锆 |
| | | 12 | 刚玉 |
| | | 13 | 碳化硅 |
| | | 14 | 碳化硼 |
| | | 15 | 金刚石 |

二、材料的力学性能---显微结构对材料脆性断裂的影响

- 根据外力作用的形式，机械强度可分为抗拉强度、抗冲击强度、抗压强度、抗弯强度、抗剪切强度等。
- 陶瓷中脆性断裂的最薄弱环节是指极限破坏应力 σ_f ，它由杨氏模量（E）、断裂尺寸c及该材料的韧性 γ_i 决定，在破坏瞬间：
$$\sigma_f = (E \cdot \gamma_i / A \cdot c)^{1/2}$$
 ----- A为常数。

杨氏模量（E）影响因素： 1）材料本身具有的性能； 2）尽可能地降低气孔率

韧性、强度、刚度、塑性/脆性

二、材料的力学性能——显微结构对材料脆性断裂的影响

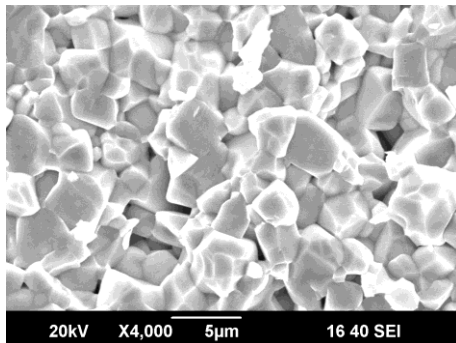
1、韧性----晶粒尺寸

对多晶材料,大量实验证明晶粒愈小,强度愈高,实验证明:断裂强度与晶粒直径的平方根成反比,这一关系可表示为:

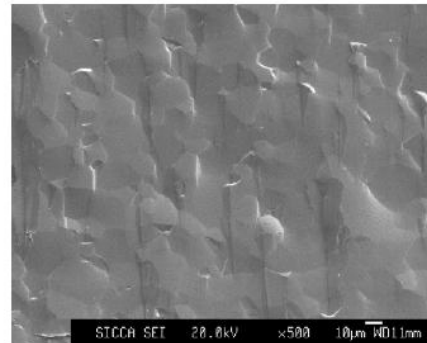
$$\sigma_f = \sigma_0 + k_1 d^{-\frac{1}{2}} \quad (1-100)$$

σ_0 、 k_1 ,为材料常数。这种断裂强度和晶粒大小的关系又称为霍尔-配奇 (Hall-Petch) 关系式。如果起始裂纹受晶粒限制,其尺寸与晶粒度相当,则脆性断裂与晶粒度的关系可表示为:

表 1-5 几种陶瓷材料的断裂强度



断口形貌---沿晶断裂



断口形貌---穿晶断裂

| 材料 | 晶粒尺寸/ μm | 气孔率% | 强度/MPa |
|---|---------------------|-------|--------|
| 高铝砖(99.2%Al ₂ O ₃) | - | 24 | 13.5 |
| 烧结 | 48 | 约0 | 266 |
| Al ₂ O ₃ (99.8%Al ₂ O ₃) | 3 | <0.15 | 500 |
| 热压 | <1 | 约0 | 900 |
| Al ₂ O ₃ (99.9%Al ₂ O ₃) | - | 0 | 2000 |
| 热压 | <1 | 约0 | 340 |
| Al ₂ O ₃ (99.9%Al ₂ O ₃) | 20 | 1.1 | 70 |
| 单晶 | - | 0 | 1300 |
| Al ₂ O ₃ (99.9%Al ₂ O ₃) | | | |
| 热压MgO | | | |
| 烧结MgO | | | |
| 单晶MgO | | | |

二、材料的力学性能---显微结构对材料脆性断裂的影响

2、韧性---气孔的影响

大多数陶瓷材料的强度和弹性模量都随气孔率的增加而降低,这是因为气孔不仅减小了负荷面积,而且在气孔临近区域产生应力集中,减弱材料的负荷能力。断裂强度与气孔率P的关系可由下式表示:

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (1-102)$$

式中, n 为常数,一般为4~7; σ_0 为没有气孔时的强度。

从式(1-102)可知,当气孔率约为10%时,强度将下降为没有气孔时的强度的一半,这样大小的气孔率在一般陶瓷中是常见的。透明氧化铝陶瓷的断裂强度与气孔率的关系示于图1-50的规律比较符

除气孔率外,气孔的形状及分布也很重要。通常气孔多存在于晶界上,这是特别有害的,它往往成为裂纹源。

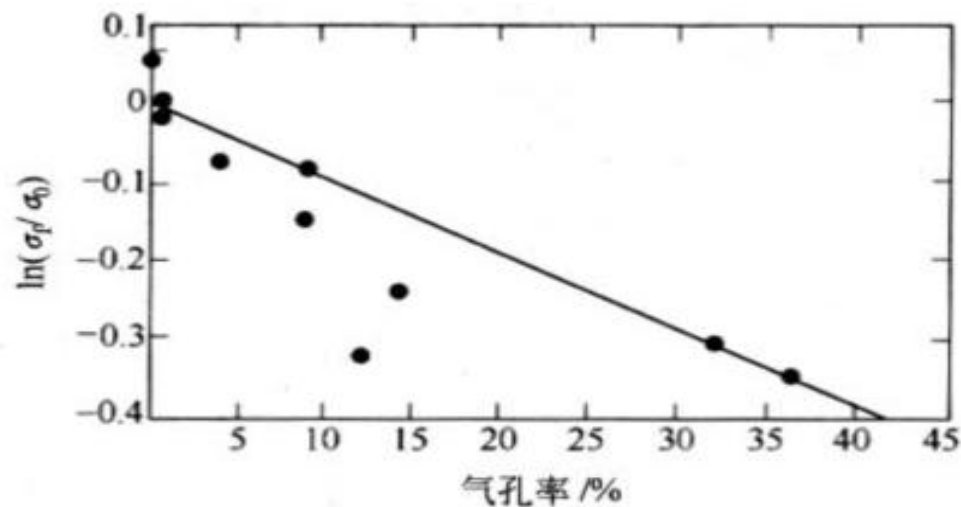


图1-50 透明氧化铝陶瓷断裂强度与气孔率的关系

二、材料的力学性能---显微结构对材料脆性断裂的影响

缺陷尺寸

表 4-6 缺陷尺寸范围及来源

| 纹或缺陷的类型 | 典型尺寸范围 | 来 源 |
|----------|-------------|--------------------------|
| | 1~100mm | 干压或排胶,干燥收缩的问题 |
| 有机物 | 0.1~5mm | 粉料操作时的沾污 |
| 无机物 | 0.01~1mm | 粉料操作时的沾污 |
| 加工时的表面层错 | 0.01~0.05mm | 黏结剂强度不足以承受加工 |
| 体引起的孔洞区 | 0.03~1mm | 粉料粘接物太硬,干压时不能被压碎 |
| 气孔群 | 0.001~1mm | 压实粉料的不均匀性,烧结不完全 |
| 晶粒 | 与显微结构尺寸有关 | 原材料的分选及加工工艺,化学合成,焙烧过热 |
| 加工的损伤 | 0.001~0.5mm | 采用过于粗大的金刚石磨料进行磨削,或进刀深度过大 |
| 尺寸 | 0.0005~1mm | 粉料的化学及物理因素,煅烧因素 |

- 要求材料仅有中等偏低强度：如耐火制品。大颗粒之间的有效粘结力已经足够。
- 中等强度（典型的如**100-400MPa**): 尽可能地减少总气孔、大气孔。
- 超高强度： 尽可能地降低缺陷或裂纹尺寸。

二、材料的力学性能---提高材料强度及改善脆性的途径

- 从理论上来看，提高陶瓷强度有两条途径：**1) 完全消除内部的位错和其他缺陷**，使它的强度接近于理论强度。目前虽然能够制出无位错的高强度的金属晶须，但实际应用它还存在困难，因为这样获得的高强度是不稳定的，在生产实践中，强化陶瓷走的是另一条途径，就是**2) 在陶瓷中引入大量的缺陷，以阻碍位错的运动**，例如合金强化、细晶强化、马氏体强化、沉淀强化等。

化学增韧

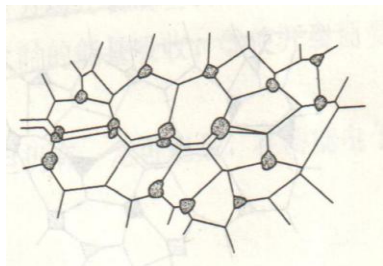


图 4-9 典型单相多晶陶瓷显微结构上由于延展性金属颗粒桥连了断裂两表面引起的增韧
此效应导致随着裂纹长度的增加，开裂阻力也增大了

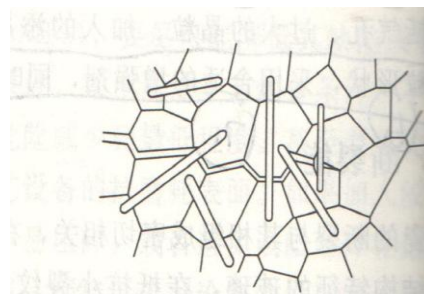


图 4-11 沿晶断裂时晶须增强体或晶粒能桥连于裂纹之上，阻止其扩展
裂纹长度的增加，断裂阻力也增加

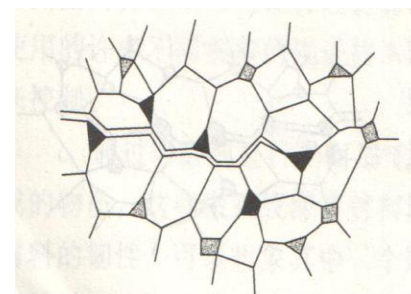


图 4-12 氧化铝与氧化铈颗粒联合作用，在靠近裂纹面处发生相变，致使裂纹尖端承受压应力

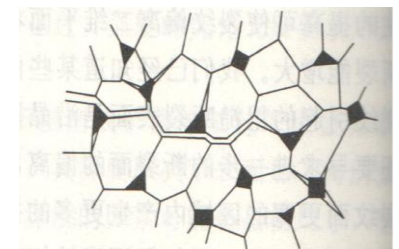


图 4-13 较大的氧化铈颗粒在陶瓷焙烧温度冷却时已经相变，当裂纹开裂接近这些颗粒时，基体趋向于开裂形成微裂纹，吸收附近的能量

弥散增韧

相变增韧

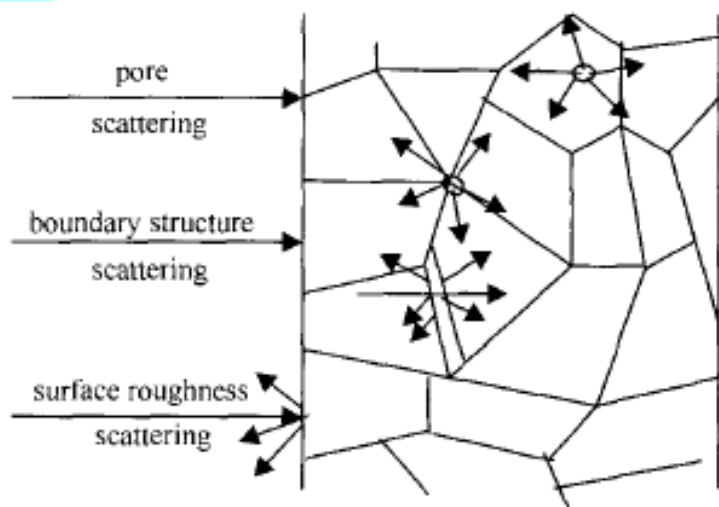


Fig. 1 Schematic diagram of main scattering effects in ceramics

图 1 陶瓷的主要散射效应

二、光学性能与微结构的关系

考虑以上的因素，可以得到以下的结论：入射强度为 I_0 的光线，通过厚度为 t 的样品后，透过强度 I 可以用下式表示：

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp[-(\alpha + S_p + S_b)t] \quad 1.13$$

式中， I_0 为入射强度， t 为样品厚度， R 为反射率， α 为样品的吸收系数， S_p 为气孔和杂质相所引起的散射系数， S_b 为晶界引起的散射系数。 S_b 可以进一步分为双折射引起的反射、晶界偏析相引起的散射以及晶界结晶不完整所引起的吸收。可以看出， R 、 α 、 S_p 、 S_b 小的材料具有良好的透光性。

二、光学性能与微结构的关系—1) 气孔

一般认为，对立方晶系氧化物陶瓷来说，影响透过率的主要因素有三：即气孔、晶界散射和晶粒尺寸。

透明陶瓷的光线透过率 T 与气孔率 P 之间的关系为^[24]：

$$T=Ae^{-mp},$$

式中 A 和 m 都为常数。 A 为绝对无气孔材料的透过率，其值由样品厚度、晶体尺寸、入射光波长以及添加剂和杂质种类和数量而定。

于结晶相的折射率，因而会降低透明度。气孔对透光性起到极坏的影响。在气孔体积占 3%时，透光率为 0.01%；当气孔体积占 0.3%时，透光率为 10%。因此，透明陶瓷一定要提高致密度，降低气孔率，通常致密度大于 99.9%。

光学性能与微结构的关系—2) 晶界

透过率。如图 1-9 所示 (n' 为晶界折射率, n 为晶粒折射率), 对于厚度为 2 mm 的 YAG 多晶陶瓷来说, 不考虑其他影响因素, 晶粒的平均直径为 $10\ \mu\text{m}$, 晶界厚度为 2-10 nm, 那么理论上的晶界数为 200 个。YAG 的在 590 nm 处的理论透过率为 85%, 当晶界折射率为 YAG 单晶折射率的 90—110% 时, 则此 YAG 透过率大于 40%, 否则便为半透明。

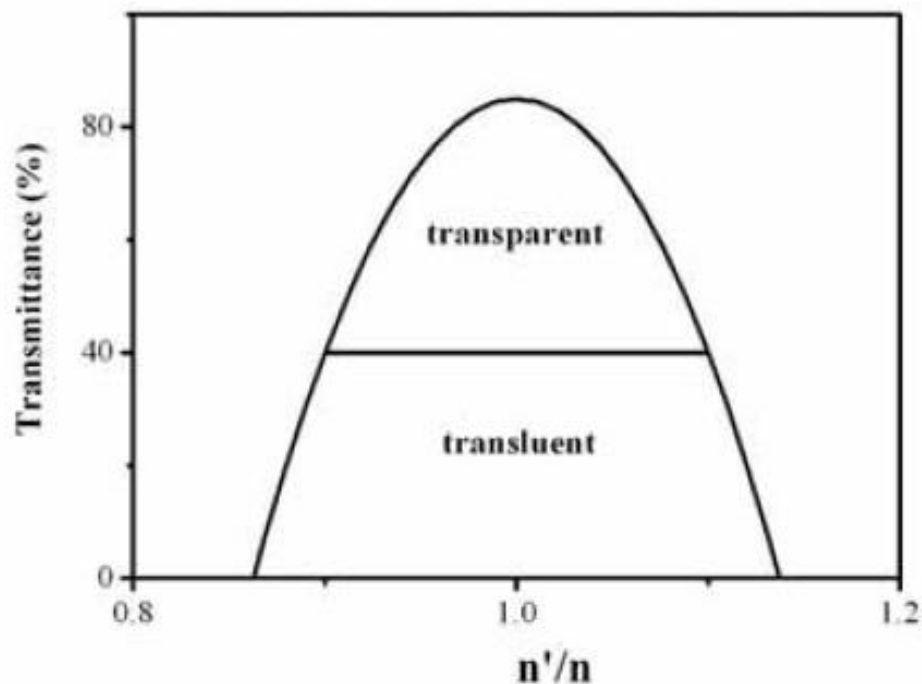


图1-9 YAG晶界对透过率影响

光学性能与微结构的关系—3) 晶粒大小

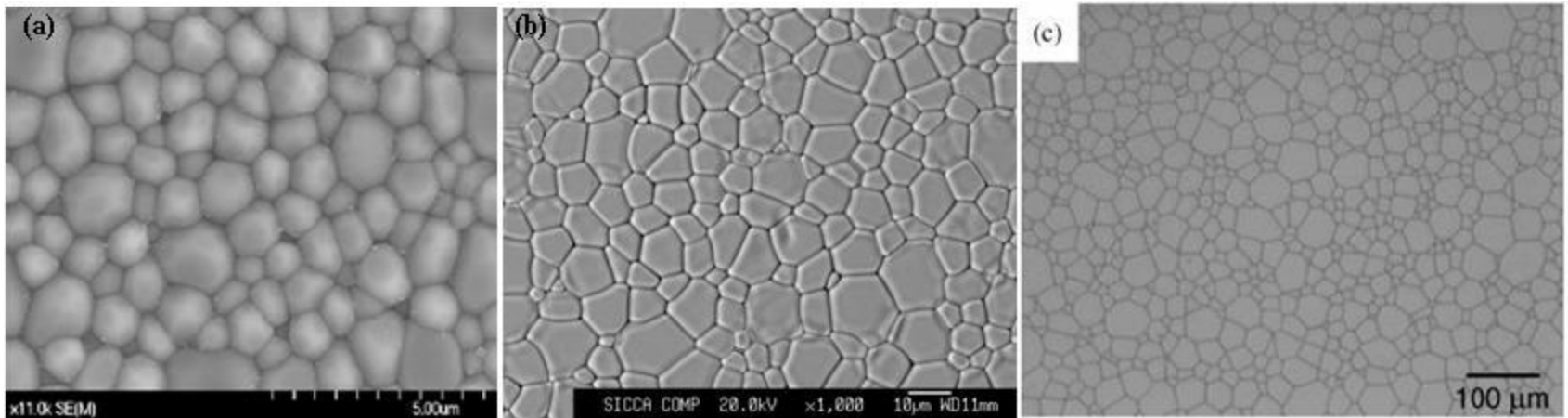


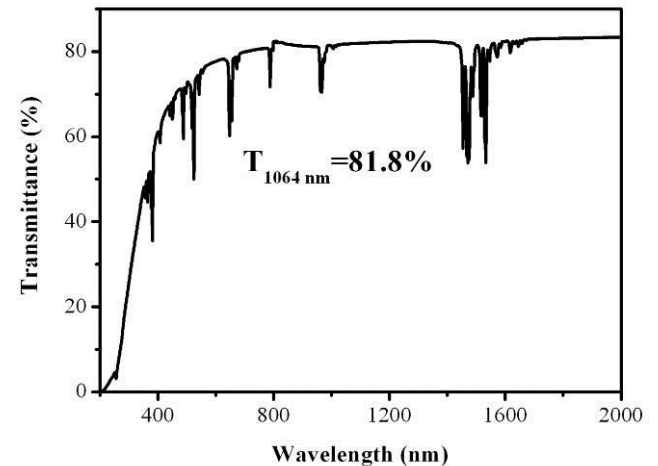
图4-17 透明陶瓷的显微结构 (a) Konishima Company; (b) SICCAS; (c) Ikesue

最近的实验

初始认为：根据Mie散射理论，当入射光波长与晶粒尺寸接近时，光线将被最大程度地散射。由于可见光范围为400 nm到700 nm，此外透明陶瓷在近红外波段(1000-2000 nm)的透过率对其在激光领域应用也

有很大影响，因此透明陶瓷的晶粒尺寸应尽可能大于2 μm 。

由于晶界区域包容了偏离正常点阵位置的原子，存在界面能和界面张力，晶界区扩散比在晶粒内部更容易进行。所以杂质、第二相、位错甚至非晶相等都能优先聚集在晶界上，形成结构梯度和应力区，使晶界区域与基质晶体的光学性质不一致。因此，即使是立方晶系材料的晶界也能对材料内光线的传播造成很大的影响。陶瓷的晶粒尺寸越小，单位体积内的晶界越多，由晶界所造成的损耗愈大。



YAG:Er透明陶瓷的透过光谱图

光学性能与微结构的关系—3) 晶粒大小

但事实上对于立方晶系材料如 YAG, Y_2O_3 等, 并未发现材料的光学透过性与晶粒尺寸间存在明确的关系。其实重要的是保持晶界是洁净的, 即晶界上没有杂质、非晶相和气孔存在, 或晶界层非常薄。洁净晶界区域的光学性质与晶粒内部几乎没有区别, 晶界也不会成为光散射中心。

光学性能与微结构的关系—3) 晶粒大小

图 2 为 Krell 等^[24]制备的亚微米晶透明氧化铝陶瓷与传统 PCA 透过率^[22]的比较, 亚微米晶透明氧化铝具有较高的透过率. 在 600nm 处直线透过率约 60%, 大大高于高压钠灯用半透明氧化铝管的透过率.

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp[-(\alpha + S_p + S_b)t]$$

当晶粒尺寸细化到100nm以下, 相对密度高于99.9999%时, 氧化铝中的主要光学散射机理发生变化, 使得材料从半透明转变成透明。

子均匀分布于均质基体中的体系, 提出了适用于各向异性、小尺寸晶粒的微晶光散射模型, 得到具有双折射的各向异性透明陶瓷的直线透过率(Real In-line Transmission, RIT)的表达式为:

$$\text{RIT} = (1 - R_s) \exp\left(-\frac{3\pi^2 r \Delta n^2 d}{\lambda_0^2}\right) \quad (1)$$

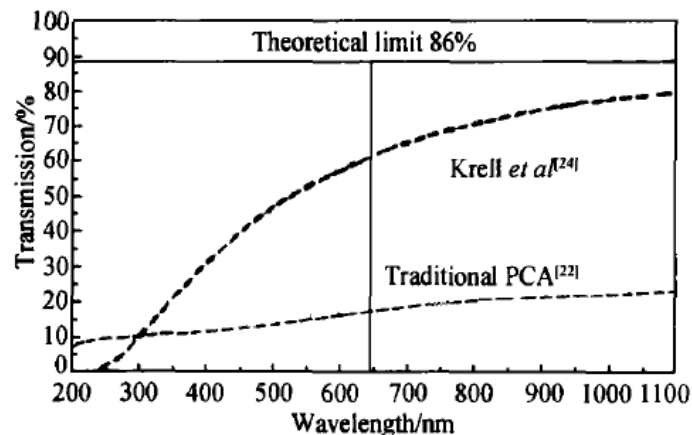


图 2 亚微米晶透明氧化铝陶瓷^[24]与传统 PCA 透过率^[22]的比较

式中 R_s 为样品表面反射损失; r 为晶粒的球半径; Δn 为折射率差的平均值; d 为样品厚度; λ_0 为入射波波长. 由公式(1)可知, 在符合公式条件范围内, 即当透明氧化铝陶瓷的晶粒尺寸小于光波波长时(入射光波长不变), 透过率将随晶粒减小而增大. 因此, 制备亚微米晶透明氧化铝可以实现透过率的显著提高. 该理论模型与 Apetz 等^[29]得到的实验结

光学性能与微结构的关系---4) 双折射

2.2.1 晶体结构和双折射现象

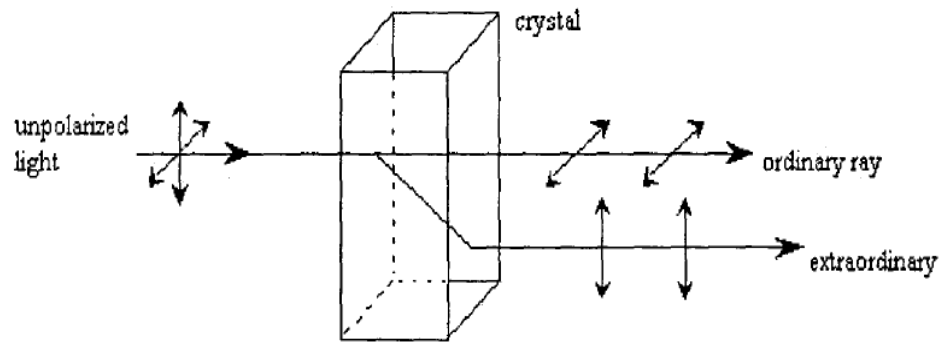
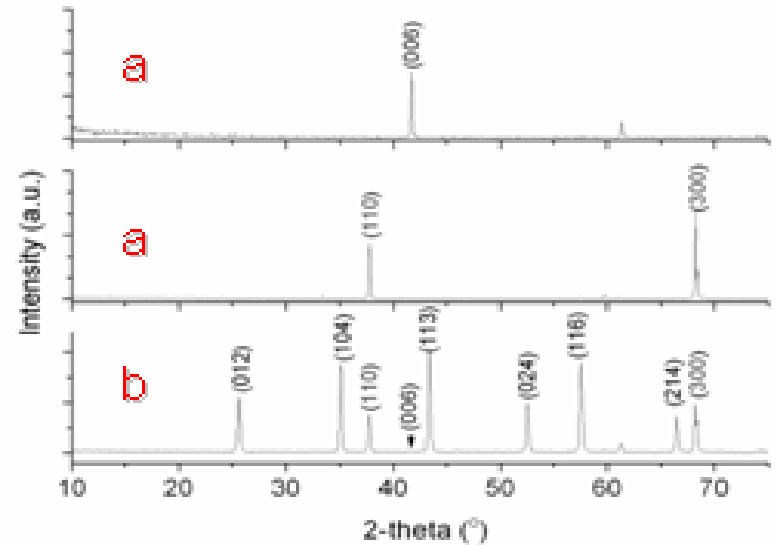
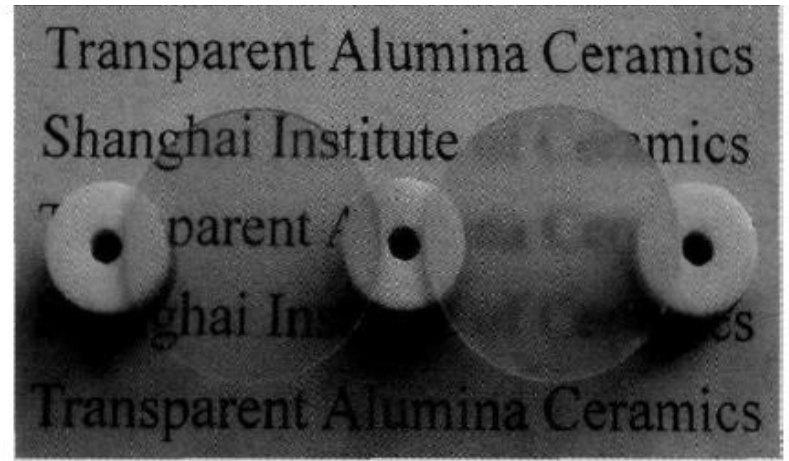


图 2.1 双折射现象示意图



2.3.1.2.1 晶界

陶瓷的晶界包括结构相同但取向不同的相邻晶粒间的界面区域，主晶相和非主晶相之间的界面区域，以及晶粒之间存在的第二相等。当光线从一个晶粒进入相邻晶粒时，由于陶瓷中晶粒的取向是随机的，若该晶体具有双折射(如 Al_2O_3 等)，则将产生界面反射和折射，而且在不同晶向晶粒的晶界上还将产生应力双折射。因此，透明陶瓷通常选用具有高对称性的立方晶系材料，如 YAG, Y_2O_3 , Sc_2O_3 , GGG 等。



晶粒定向氧化铝(左)和晶粒无序氧化铝(右)^[35]

二、光学性能与微结构的关系——氧化铝透明陶瓷的制备要点

1. 透光应分成两种：直线透光和漫射（积分）透光，后者是用总透射光来决定的，这是光线通过透明的空心圆桶又从积分球表面反射回来而得。
2. 陶瓷透光在很大程度上取决于其组成相的折射率之差，差值越大和陶瓷中二次相数量越多，则其透光率越低。
3. 结晶的多相性，结构特性，晶体的相互排列，晶体尺寸，玻璃相和气孔的存在是严重影响陶瓷透明度的主要因素。
4. 入射光波长相当于晶体大小的情况下。发生最大的散射，既陶瓷材料必须避免尺寸为0.4-0.8的晶体存在。
5. 氧化铝的折射率1.76，玻璃相折射率，空气折射率1.0
6. 气孔体积占3%时，透光率1%，0.3时，透光率10%。
8. 烧结纯氧化物粉末时，如果不添加改性剂，甚至在接近于熔点温度下也不能获得高于97-98%理论密度的材料，因为在烧结最后阶段，晶体开始极快的生长而只留下封闭气孔之故。由于剧烈的再结晶，晶体捕获了大量的微小气泡，它们很快进入晶体内部而从晶界处消失。
9. 添加剂由于生成固溶体而使晶格疏松或导致在晶格中生成空位，强化了烧结。
10. 添加0.1%MgO的刚玉陶瓷是由正六方晶体组成，没有气孔和夹杂物。清晰的细晶粒主要以120度夹角相交，其理论密度3.98。
11. 在空气中或惰性气体中烧结不能获得无气孔材料，因为惰性气体残留在气孔中并阻碍其生长。在真空或氢气中烧结氧化物时，伴随产生一些还原过程，即增加了材料的缺陷并从而增加了烧结的速度和完全程度。
12. 氧化铝的烧成应放在能使阴离子空位浓度提高的氢界质中进行。
13. 先在1270-1870K氧化气氛下烧结，然后在1870-2220K真空或氢气下烧结。
14. 多相透光陶瓷的要求是：
 - (1) 单相并具有理论密度
 - (2) 立方晶格及尽可能大的晶体尺寸
 - (3) 表面应经过精细的研磨和抛光
15. γ -Al₂O₃转变成 α -Al₂O₃伴随体积缩小14.3%，若在氧化铝料中含有 γ -Al₂O₃会导致烧成后制品的气孔率增高和收缩增大。
16. 原始组分配合料的研磨是重要的工序，可用各种球磨机进行研磨，对研磨的总要求是保证材料的原始纯度和获得一定的分散度。

二、光学性能与微结构的关系——氧化铝透明陶瓷的制备要点

17. 生产透明陶瓷材料时大部分采用振动研磨机
18. 湿法研磨氧化铝到高度分散时，由于氧化铝的水化作用使其反应能力剧烈增大，当加热到620K时，氢氧化铝分解。
19. 在等静压法压制瓷件情况下，湿法研磨是极有前途的，可用喷雾干燥来获得压制粉粒。有机粘接剂可引入该浆料中一起喷雾干燥
20. 酸性泥浆具有较好的铸造性能，可行的PH值范围
Al₂O₃ 2-4.5和12-14
ZrO₂ 1.2-2.5和7.5-9
21. 一种不需要弹性模的等静压机已问世，它是在用任何方法获得的坯体上浸渍或喷涂一层有机化合物的粘接剂溶液，例如溶于二氯乙烷或水中的聚氯乙烯或胶乳溶液，制品表面干燥后形成一种致密的弹性外皮，此壳可保证制品均匀受压。
22. 予烧时必须完全去掉有机粘接剂，否则在真空或还原气氛中最后烧成时由于渗碳作用而使瓷件带浅灰色。甚至10ppm的碳由于其高度分散而使瓷件带微黑色，予烧要在氧化气氛下进行。
23. 瓷件表面加工光洁度，即表面平直度和光滑度取决于陶瓷材料的性能。。陶瓷材料应具有致密、均一的结构和尽可能少的主晶相以外的相。
24. 高温氧化铝与多种低温变态氧化铝相比具有较小的反应能力，烧结时晶界迁移进行的较慢这样能较完全地除掉气孔。
25. 生产透明氧化铝通常采用 α -Al₂O₃，氧化铝原料中 γ -Al₂O₃导致烧结过程中半成品气孔率的提高和烧成件收缩的增大，由此看来，它的存在是不好的。
26. 在晶粒形状方面应该为圆形。
27. 制备透明陶瓷应使用高纯氧化铝，在所有加工阶段保持原料的纯度是工艺过程中最重要的要求。采用专用工艺设备，避免配合料中金属和其它杂质的污染，以保持陶瓷配合料的起始纯度。制备好的配合料应保持在关闭的容器中，最好放在聚乙烯容器中。
28. 最佳氧化镁含量0.1%，最佳值含量低时对透光率的影响比含量高时更严重。第一种情况下，陶瓷中含有较多气孔；第二种情况下，陶瓷将具有细晶粒结构，并含有在烧成过程中不分解的尖晶石。

二、光学性能与微结构的关系——氧化铝透明陶瓷的制备要点

29. 不同资料中所指出的原始配料内氧化镁的最佳含量是在较宽的范围内变化（0.05-0.4%）这是因为应用不同的原料，不同的分散度和不同的烧成条件所致。
30. 作为调节刚玉晶粒长大的添加剂，除氧化镁外，还有氧化镧，氧化钇，氧化锆，它们与氧化镁相比具有较宽的浓度范围，在此范围内，最大透光率保持不变。
31. 透光性也取决于表面粗糙度，刚玉陶瓷表面粗糙度与氧化铝分散度有关，其粗糙度变化范围1.25-3.25微米，符合5~7级光洁度，经研磨后，刚玉瓷透光率由0~45%增加到50~60%，而抛光后又增加80%（入射光波长为5微米）
32. 透明陶瓷对基片的应用与其透明度无关，而与结构有关，既要求不含气孔和其它相，该结构保证基片在研磨时具有高表面光洁度。

三、热学性能与微结构的关系

- 热学性能的物理基础：**材料的各种热性能均与晶格热振动有关**。所谓晶格热振动是指晶体点阵中的质点（原子或离子）总是围绕着平衡位置作微小振动。晶格热振动是三维的，可以根据空间力系将其分解成三个方向的线性振动。
- 热学性能包括：**热容、热膨胀、热传导、热稳定性**

三、热学性能与微结构的关系--1) 热容

- 定义：在不发生相变和化学反应时，材料温度升高1 K时所需要的热量。
- 对于简单的由离子键和共价键组成陶瓷材料，室温下几乎无自由电子，因此，其热容与温度的关系更符合德拜模型。但不同的材料德拜温度 θ_D 不同，如石墨的 θ_D 为1 973 K，BeO的 θ_D 为1 173 K，Al₂O₃的 θ_D 为923 K等，这些材料的德拜温度约为其熔点的0.2到0.5倍，即 $\theta_D \approx 0.2 \sim 0.5 T_M$ 。这些材料的热容在低温时随温度升高而增加，在接近德拜温度 θ_D 时趋近 $25n \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此后，温度增加热容几乎保持不变。实际上，绝大多数的氧化物、碳化物的热容，在温度增加到1 273 K左右时，趋近于 $25n \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 材料的热容是结构不敏感性能**，与材料的结构的关系不大，具有加和性。但当有相变发生时，热容会发生突变。如图2-4所示，CaO和SiO₂（石英）的摩尔比为1：1的混合物的摩尔热容随温度变化的曲线几乎与CaSiO₃的摩尔热容随温度变化的曲线重合；但在接近846 K时，CaO和SiO₂的混合物的热容偏离CaSiO₃的热容较大，发生突变，这是由于在这一温度下，发生 α -石英和 β -石英的晶型转变所致

材料的摩尔热容与比热不是结构敏感的，但是单位体积的热容却与气孔率有关。**多孔材料因为质量轻，所以单位体积热容小**，因此，提高轻质隔热砖的温度所需要的热量远低于致密的耐火砖。

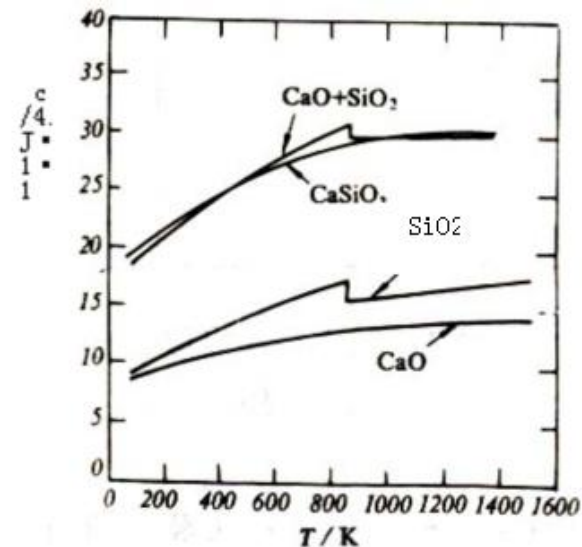


图2-4 CaO和SiO₂的混合物（摩尔比为1：1）、CaSiO₃、CaO、SiO₂的热容曲线

三、热学性能与微结构的关系——2) 热膨胀系数

定义：a) 物体的体积或长度随温度的升高而增大的现象称为热膨胀 (thermal expansion)。用线膨胀系数 (linear coefficient of thermal expansion)、体膨胀系数来表示；
b) 线 (体) 膨胀系数指温度升高1 K时，物体的长度 (体积) 的相对增加

● 热膨胀与结合能、熔点的关系

- 1) 固体材料的热膨胀与点阵中质点的位能有关，而质点的位能是由质点间的结合力特性所决定的。**质点间的作用力越强**，质点所处的势阱越深，升高同样温度，质点振幅增加得越少，**相应地热膨胀系数越小**。
- 2) 当晶体结构类型相同时，结合能大的材料的熔点也高，也就是说**熔点高的材料膨胀系数较小**。对于单质晶体，熔点与原子半径之间有一定的关系，如表2-6中，单质晶体的原子半径越小，结合能越大，熔点越高，热膨胀系数越小。

表2-6 某些单质晶体的原子半径与结合能、熔点及膨胀系数的关系

| 单质材料 | $(r_0) \text{ min} / 10^{-10} \text{ m}$ | 结合能 / (KJ·mol ⁻¹) | 熔点 / °C | $\alpha_L / (10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|------|--|-------------------------------|---------|--|
| 金刚石 | 1.54 | 712.3 | 3 500 | 2.5 |
| 硅 | 2.35 | 364.5 | 1 415 | 3.5 |
| 锡 | 5.3 | 301.7 | 232 | 5.3 |

三、热学性能与微结构的关系---2) 热膨胀系数

a) 结构致密程度—气孔减小膨胀系数

组成相同，结构不同的物质，膨胀系数不相同。通常情况下，**结构紧密的晶体，膨胀系数较大（单晶>陶瓷>玻璃）**；而类似于无定形的玻璃，往往有较小的膨胀系数。结构紧密的多晶二元化合物都具有比玻璃大的膨胀系数。原因是因为玻璃的结构较疏松，内部空隙多，这样当温度升高时，原子振幅加大，原子间距离增加时，部分地被结构内部的内空隙所容纳，而整个物体宏观的膨胀量就少些。

b) 多相及复合材料的热膨胀系数

属于机械混合物的**多相合金，膨胀系数介于这些相膨胀系数之间，近似符合直线规律**，故可根据各相所占的体积分数按相加方法粗略地会计多相合金的膨胀系数。

三、热学性能与微结构的关系——3) 热导率

热传导：当固体材料两端存在温度差时，热量自动地从热端传向冷端的现象称为热传导。

热导率：当温度垂直梯度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 时，单位时间内通过单位水平截面所传递的热量。

① 结晶构造的影响

声子传导与晶格振动的非线性有关。晶体结构愈复杂，晶格振动的非线性程度愈大，格波受到的散射愈大，声子的平均自由程就愈小，热导率就较低。例如，镁铝尖石的热导率比 MgO 或 Al_2O_3 的热导率低；莫来石的结构更复杂，其热导率比尖晶石的还要低。

② 各向异性晶体的热导率

非等轴晶系的晶体热导率呈各向异性。石英、金红石、石墨等都是**在膨胀系数低的方向热导率最大**。温度升高时，不同方向的热导率差异减小。这是因为温度升高，晶体的结构总是趋于更好的对称。

③ 多晶体与单晶体的热导率——**晶粒越小，热导率越低**。

同一种物质，多晶体的热导率总是比单晶的小。这是因为多晶体中晶粒尺寸小、是因为多晶体中晶粒尺寸小、晶界多、缺陷多，晶界处杂质也多，声子更易受到散射，因而它的平均自由程小得多，所以热导率小。

④ 复相陶瓷的热导率

常见的陶瓷材料典型微观结构是分散相均匀地分散在连续相中，例如，晶相分散在连续玻璃相中。**此类陶瓷材料的热导率常由连续相决定**。在无机材料中，一般玻璃相是连续相，因此，普通的瓷和粘土制品的热导率更接近其成分中玻璃的热导率。

三、热学性能与微结构的关系---3) 热导率

⑤气孔的影响

当温度不很高，气孔率不大，气孔尺寸很小又均匀地分散在陶瓷介质中时，这样的气孔可看作为一分散相，但与固体相比，它的热导率很小，可近似看作为零。

由于 $\lambda_d \approx 0$ ，则 $\frac{\lambda_c}{\lambda_d}$ 值很大，Eucken根据式(2-47)，得到：

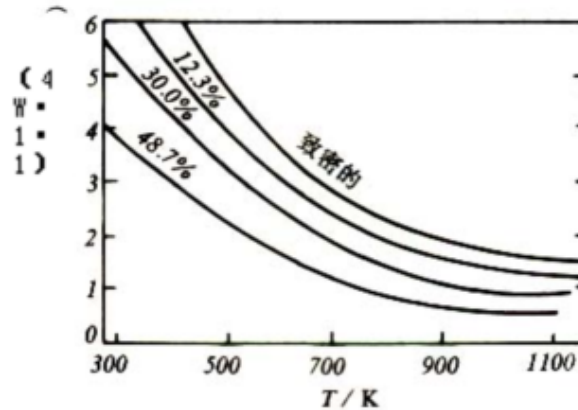
$$\lambda = \lambda_s(1-p) \quad (2-48)$$

式中： λ_s 为固体的热导率， p 为气孔率。

Loeb在式(2-48)的基础上，考虑了气孔的辐射传热，导出了更为精确的计算公式：

$$\lambda = \lambda_c(1-A_p) + \frac{A_p}{\frac{1}{\lambda_c}(1-p_L) + \frac{p_L}{4G\epsilon\alpha dT^3}} \quad (2-49)$$

式中： A_p 是气孔的面积分数； p_L 是气孔的长度分数； ϵ 是辐射面的热发射率； d 是气孔的最大尺寸； G 是几何因子，对于顺向长条气孔， $G=1$ ；横向圆柱形气孔， $G=\pi/4$ ；球形气孔， $G=2/3$ 。



三、热学性能与微结构的关系---4) 抗热震性

- 定义：是指材料承受温度的急剧变化而不致破坏的能力，是无机非金属材料的一个重要的工程物理性能。
- 影响因素：与强度、弹性模量、热膨胀系数和热导率有关。
- 测试方法：a) 将试样的一端加热到1373K并保温20min，然后置于283-303K 的流动的水中3min, 重复操作，知道试样受热断面破损。以重复的次数表征材料的抗热震性； b) 加热到一定温度后再水中急冷，然后测试其抗弯强度的损失率来评定抗热震性。
- 有如下提高材料热震性的措施：
 - (1) 提高材料强度、减小弹性模量，使 σ/E 提高。
 - (2) 提高材料的热导率，使提高。热导率大的材料传递热量快，使材料内外温差较快地得到缓解、平衡，因而降低了短时期热应力的聚集。
 - (3) 减小材料的热膨胀系数。热膨胀系数小的材料，在同样的温差下，产生的热应力小。
 - (4) 减小表面热传递系数。为了降低材料的表面散热速率，周围环境的散热条件特别重要。
 - (5) 减小产品厚度。

四、电学性能与微结构的关系

- 一般的陶瓷不导电。
- 离子电导、电子电导、介电/压电
- 对于电学性能研究来讲，组分的均匀性、致密度、气孔、微观结构等诸多因素都会对性能产生影响；均匀性涉及致密度、成分均匀性、晶粒取向等。

五、磁学性能与微结构的关系

物质的磁性分类

根据物质的磁化率，可以把物质的磁性大致分为五类。按各类磁体磁化强度 M 与磁场强度 H 的关系，可做出其磁化曲线。图5-2为它们的磁化曲线示意图。

- (1) 抗磁体：磁化率为甚小的负数，大约在 10^{-6} 数量级。它们在磁场中受微弱斥力
- (2) 顺磁体：磁化率为正值，约为 10^{-3} - 10^{-6} 。它在磁场中受微弱吸力
- (3) 铁磁体：在较弱的磁场作用下，就能产生很大的磁化强度。是很大的正数，且与外磁场呈非线性关系变化。
- (4) 亚铁磁体：这类磁体有些像铁磁体，但值没有铁磁体那样大。通常所说的磁铁矿(Fe_3O_4)、铁氧体等属于亚铁磁体。
- (5) 反铁磁体：这类磁体的是小的正数，在温度低于某温度时，它的磁化率同磁场的取向有关；高于这个温度，其行为像顺磁体。

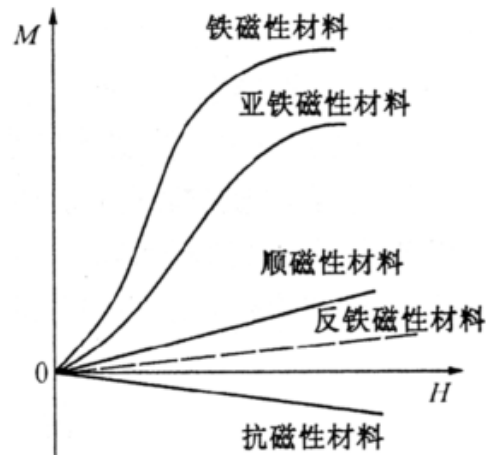


图5-2 五类磁体的磁化曲线示意图

思考题

- 1.提高材料热震性的措施：
- 2.气孔对陶瓷力学、光学、热学性能的影响
- 3.陶瓷中气孔的产生原因，请详细阐述。