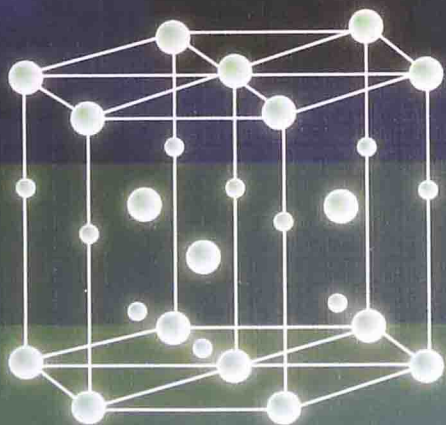


# 功能陶瓷及应用

第二版

曲远方 主编



化学工业出版社

# 功能陶瓷及应用

第二版

曲远方 主编



化学工业出版社

·北京·

全书系统地阐述了功能陶瓷材料的基本性质和工艺原理,着重介绍了功能陶瓷材料的代表性材料结构陶瓷、电容器介质陶瓷、压电陶瓷、敏感陶瓷、磁性陶瓷、生物陶瓷、超导陶瓷、陶瓷基复合功能材料、超硬陶瓷材料的组成、微观结构、生产工艺条件与材料性能的关系。对国内外功能陶瓷材料的现状和发展以及新材料、新工艺和新应用进行了相应介绍。

本书可作为从事功能陶瓷材料、元器件的应用研究和生产的科技人员参考用书,也可作为高等学校有关先进性陶瓷材料的专业教学参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

功能陶瓷及应用/曲远方主编.—2版.—北京:  
化学工业出版社,2014.4  
ISBN 978-7-122-19899-0

I. ①功… II. ①曲… III. ①功能材料-陶瓷  
IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第036614号

---

责任编辑:朱 彤  
责任校对:顾淑云 王 静

文字编辑:孙凤英  
装帧设计:关 飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张30½ 字数817千字 2014年9月北京第2版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:128.00元

版权所有 违者必究

# 第二版前言

《功能陶瓷及应用》(第一版)自2003年3月出版以来,受到了广大高等院校、科研院所和相关企业科研人员、工程技术人员的广泛关注,受到了读者欢迎。为使读者对功能陶瓷的基本性质、基础理论、工艺原理、新材料和应用有进一步深入了解,本书第二版根据近年来功能陶瓷的最新研究与成果,对第一版进行了必要调整和修订。本书修订后的主要内容如下。

- 第1章 对原内容进行了适当调整和修改,主要介绍了功能陶瓷工业概况、功能陶瓷的分类及应用、功能陶瓷的发展。

- 第2章 对原内容进行了适当调整和修改,主要介绍了功能陶瓷的基本性质、机理及影响因素。

- 第3章 对原内容进行了适当调整和修改,原3.5排胶改为排黏合剂;3.5节中的3.5.1热压铸坯体的排胶工艺改为热压铸坯体的排黏合剂工艺;3.5.2流延、轧膜和挤制坯件的排胶工艺改为流延、轧膜和挤片的排黏合剂工艺等。本章较系统地讨论了功能陶瓷的生产工艺过程和原理。

- 第4章 主要介绍和讨论了重要的结构陶瓷材料。

- 第5章 在原第5章的基础上增加了5.6多层结构介质陶瓷和MLCC介质瓷料发展趋势的内容;其他内容也进行了增删。主要介绍和讨论了几种重要的电容器陶瓷介质的组成、结构、工艺与性能的关系及生产要点。

- 第6章 在原第6章的基础上增加了6.4.5压电陶瓷的重要应用和6.5无铅压电陶瓷的研究概况;其他内容也进行了增删。

- 第7章 对原第7章的内容进行了适当的修改和增删:其中原7.1.2热敏电阻的主要特性分析改为热敏电阻的主要特性;对正温度系数热敏电阻的内容进行了调整和补充;将氧化锆半导体陶瓷改为能源用陶瓷材料,对其内容进行了补充;其他内容也进行了适当增删和修改。

- 第8章 介绍和讨论了磁性陶瓷材料的结构、分类、常用的磁性陶瓷材料生产和应用,以及新的磁性陶瓷材料最新发展。

- 第9章 介绍了生物陶瓷材料最新研究、制备、应用和发展。

- 第10章 增加了高温超导陶瓷的研究进展。主要介绍了超导陶瓷材料的基本性质、分类、应用和生产工艺。

- 第11章 对陶瓷基功能复合材料进行了简要介绍。

- 第12章 为全部新增内容,系统介绍了超硬陶瓷材料的分类、生产工艺及应用。

本书从多方面对功能陶瓷的基础理论和生产工艺等进行了较详细叙述,可使读者对代表性功能陶瓷材料的组成、微观结构、工艺条件、性能、应用及其之间的相互关系有进一步深入了解,从而为从事功能陶瓷的学习、研究、生产和应用奠定良好的基础。

参加本书第二版编写和修订的有天津大学的曲远方、姜恩永、徐廷献、靳正国、郭瑞松、李志宏、杨德安、马卫兵，天津科技大学的曲志刚，山东国瓷功能材料有限公司的司留启和江苏科技大学的张晨。具体分工：第1章、第2章、第3章、第5章的一部分、第7章的一部分和第10章由曲远方修订；第4章和第11章由杨德安修订；第5章的5.6节多层结构介质陶瓷由司留启补充修订；第6章由马卫兵修订；第7章的一部分由徐廷献、郭瑞松、曲志刚和张晨修订；第8章由姜恩永修订；第9章和第5章的一部分由靳正国修订；第12章由李志宏编写。全书由曲远方统稿。

本书在第二版的编写和修改过程中得到了化学工业出版社的大力支持和帮助，在此表示衷心感谢！

由于编者水平和时间所限，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2014年5月

# 第一版前言

本书较全面地对功能陶瓷的基本性质、应用和工艺原理，重点陶瓷材料的组成、结构、工艺与材料性能的关系，生产中必须掌握的关键和经常遇到的问题，新材料和新应用，研究新材料的基础理论和方法，陶瓷电容器的结构、设计原理和生产工艺等进行了较详细的介绍。全书主要介绍了国内外功能陶瓷材料目前的情况和发展前景；功能陶瓷的基本性质、机理及影响因素；功能陶瓷的生产工艺过程和原理；重要的结构陶瓷和电容器陶瓷介质的组成、结构、工艺和性能的关系及生产要点；压电陶瓷和敏感陶瓷的基本性质和理论、重要陶瓷材料的组成、结构、工艺与材料性能的关系及生产中的关键和要点、几种新材料和发展趋势；磁性陶瓷材料的结构、分类、常用的磁性陶瓷材料生产和应用以及新的磁性陶瓷材料的发展进行了讨论；生物陶瓷材料和超导陶瓷材料的基本性质、分类、应用和生产工艺，尤其对新材料的研究、制备、应用和发展进行了讨论；对陶瓷基功能复合材料进行了简要介绍。通过这些内容的学习，可使读者对代表性的功能陶瓷材料的组成、微观结构、工艺、性能、应用和它们之间的相互关系有较深刻的了解，为从事功能陶瓷研究和生产奠定良好的基础。

参加本书编写工作的有（按章顺序）：徐廷献（第一章和第七章一部分）；曲远方（第二章、第三章、第五章一部分和第十章）；杨德安（第四章和第十一章）；马卫兵（第五章一部分）；孙清池（第六章）；郭瑞松（第七章一部分）；姜恩永（第八章）；靳正国（第九章和第五章一部分）。全书由曲远方统稿。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社领导和责任编辑顾南君、马强的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中存在的错误和问题，敬请读者批评指正。

曲远方  
2002.10

# 目 录

## 第 1 章 绪论 ■ 1

1.1 功能陶瓷工业概况 .....	1	1.3 功能陶瓷的发展 .....	3
1.2 功能陶瓷的分类及应用 .....	1	参考文献 .....	3

## 第 2 章 功能陶瓷的基本性能 ■ 4

2.1 电学性能 .....	4	2.3 热学性能 .....	14
2.1.1 电导率 .....	4	2.3.1 比热容 .....	14
2.1.2 介电常数 .....	7	2.3.2 膨胀系数 .....	15
2.1.3 介质损耗 .....	9	2.3.3 热导率 .....	16
2.1.4 绝缘强度 .....	10	2.3.4 热稳定性、抗热冲击性 .....	16
2.2 力学性能 .....	11	2.4 光学性能 .....	22
2.2.1 弹性模量 .....	12	2.5 磁学性能 .....	23
2.2.2 机械强度 .....	12	2.6 耦合性能 .....	23
2.2.3 断裂韧性 .....	13	参考文献 .....	24

## 第 3 章 功能陶瓷的生产工艺 ■ 25

3.1 原料及其加工工艺 .....	25	3.4.8 注浆成型 .....	47
3.2 配料计算 .....	31	3.4.9 车坯成型 .....	47
3.3 备料工艺 .....	33	3.5 排黏合剂 .....	47
3.3.1 原料的煅烧 .....	33	3.5.1 热压铸坯体的排黏合剂工艺 .....	47
3.3.2 熔块合成 .....	34	3.5.2 流延、轧膜和挤片的排黏合剂 工艺 .....	48
3.3.3 粉料的制备 .....	34	3.6 烧成 .....	48
3.3.4 除铁、压滤、困料和练泥 .....	38	3.6.1 常压烧结 .....	50
3.3.5 干燥、加黏合剂和造粒 .....	39	3.6.2 热压烧结 .....	52
3.4 成型 .....	40	3.6.3 连续热压 .....	53
3.4.1 挤制成型 .....	40	3.6.4 高温等静压 .....	53
3.4.2 干压成型 .....	41	3.7 陶瓷材料的热加工 .....	53
3.4.3 热压铸成型 .....	42	3.8 陶瓷材料的冷加工 .....	55
3.4.4 轧膜成型 .....	44	3.9 陶瓷材料的表面金属化 .....	56
3.4.5 流延成型 .....	44	3.9.1 银电极浆料的制备 .....	57
3.4.6 印刷成型 .....	46	3.9.2 被银工艺 .....	60
3.4.7 等静压成型 .....	46		

3.9.3 烧渗银工艺 .....	60	3.9.6 化学镀镍 .....	62
3.9.4 中高温电极的形成 .....	60	3.9.7 真空蒸镀 .....	63
3.9.5 钨锰浆 .....	61	参考文献 .....	63

## 第4章 结构陶瓷 ■ 64

4.1 滑石瓷 .....	64	4.2.4 氧化铝陶瓷的烧结 .....	84
4.1.1 滑石瓷的组成 .....	64	4.3 高热导率陶瓷 .....	87
4.1.2 滑石瓷的工艺要点 .....	66	4.3.1 高热导率陶瓷材料的结构特点 .....	87
4.1.3 滑石瓷的性能 .....	69	4.3.2 BeO 陶瓷 .....	89
4.2 氧化铝陶瓷 .....	71	4.3.3 BN 陶瓷 .....	90
4.2.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷的类型和性能 .....	71	4.3.4 AlN 陶瓷 .....	93
4.2.2 高铝瓷的组成和性能 .....	73	参考文献 .....	95
4.2.3 着色氧化铝陶瓷 .....	80		

## 第5章 电容器介质陶瓷 ■ 97

5.1 铁电介质陶瓷 .....	97	5.4.5 锡酸盐陶瓷和锆酸盐陶瓷 .....	185
5.1.1 BaTiO <sub>3</sub> 晶体的结构和性质 .....	98	5.4.6 钛锶铋陶瓷 .....	186
5.1.2 BaTiO <sub>3</sub> 基陶瓷的组成、结构和性质 .....	103	5.5 微波介质陶瓷 .....	187
5.1.3 铁电陶瓷电容器的应用 .....	122	5.5.1 介质谐振器 .....	187
5.1.4 BaTiO <sub>3</sub> 基介质瓷的配方 .....	123	5.5.2 微波介质陶瓷材料 .....	189
5.1.5 铁电电容器陶瓷的生产工艺 .....	129	5.5.3 介质谐振器的测量 .....	199
5.1.6 铁电陶瓷电容器的封装 .....	139	5.5.4 介质谐振器的应用 .....	202
5.2 半导体电介质陶瓷 .....	141	5.6 多层结构介质陶瓷 .....	204
5.2.1 BaTiO <sub>3</sub> 陶瓷的半导化 .....	142	5.6.1 MLCC 陶瓷介质瓷料的分类 .....	205
5.2.2 半导体陶瓷电容器 .....	151	5.6.2 多层结构及 MLCC 制造工艺 .....	206
5.3 反铁电介质陶瓷 .....	163	5.6.3 MLCC 陶瓷介质瓷料的性能及表征 .....	207
5.3.1 反铁电介质陶瓷的特性和用途 .....	163	5.6.4 MLCC 用 I 类介质瓷料 .....	212
5.3.2 反铁电体的微观结构 .....	165	5.6.5 MLCC 用 II 类介质瓷料 .....	214
5.3.3 反铁电陶瓷的组成、性质和生产工艺 .....	166	5.6.6 BME 抗还原 MLCC 介质瓷料 .....	220
5.4 高频介质陶瓷 .....	171	5.6.7 多层结构电容器用玻璃釉介质 .....	222
5.4.1 高频电容器陶瓷的性能、特点和分类 .....	171	5.6.8 MLCC 介质瓷料发展趋势 .....	223
5.4.2 金红石陶瓷 .....	173	参考文献 .....	224
5.4.3 钛酸钙陶瓷和钙钛硅陶瓷 .....	177		
5.4.4 钛酸镁陶瓷和镁镧钛陶瓷 .....	181		

## 第6章 压电陶瓷材料 ■ 225

6.1 压电陶瓷的压电性 .....	225	6.1.2 压电系数 .....	226
6.1.1 压电陶瓷的压电效应 .....	225	6.2 压电陶瓷的压电方程 .....	231



6.2.1 第一类压电方程组 .....	231	6.4.4 主要三元系的特点介绍 .....	240
6.2.2 第二类压电方程组 .....	231	6.4.5 压电陶瓷的重要应用 .....	242
6.2.3 第三类压电方程组 .....	231	6.5 无铅压电陶瓷 .....	246
6.2.4 第四类压电方程组 .....	232	6.5.1 BaTiO <sub>3</sub> 基无铅压电陶瓷 .....	246
6.3 压电陶瓷振子与振动模式 .....	232	6.5.2 (Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> 基压电陶瓷 .....	247
6.3.1 压电陶瓷振子 .....	232	6.5.3 铋层状结构压电陶瓷材料 .....	248
6.3.2 压电陶瓷的重要参数 .....	232	6.5.4 铌酸钾钠锂[(K,Na,Li)NbO <sub>3</sub> ]系无铅压电陶瓷 .....	248
6.3.3 压电振子的振动模式 .....	233	6.5.5 无铅压电陶瓷制备方法 .....	248
6.4 压电陶瓷材料和工艺 .....	235	参考文献 .....	249
6.4.1 钙钛矿型压电陶瓷材料 .....	235		
6.4.2 PZT二元系压电陶瓷 .....	236		
6.4.3 三元系钙钛矿型压电陶瓷 .....	240		

## 第7章 敏感陶瓷 ■ 250

7.1 热敏陶瓷 .....	250	7.4.1 湿敏陶瓷的主要特性 .....	315
7.1.1 热敏电阻的基本参数 .....	250	7.4.2 湿敏机理 .....	318
7.1.2 热敏电阻的主要特性 .....	253	7.4.3 湿敏陶瓷材料及元件 .....	320
7.1.3 正温度系数热敏电阻 .....	261	7.4.4 湿敏陶瓷元件的应用和进展 .....	322
7.1.4 负温度系数(NTC)热敏电阻 .....	284	7.5 光敏陶瓷 .....	322
7.2 压敏陶瓷 .....	292	7.5.1 光电导效应 .....	323
7.2.1 压敏半导体陶瓷的基本性能参数 .....	292	7.5.2 光敏电阻陶瓷的主要特性 .....	323
7.2.2 ZnO压敏半导体陶瓷 .....	296	7.5.3 光敏陶瓷材料的研究与应用 .....	325
7.2.3 ZnO压敏陶瓷的电导机理 .....	299	7.5.4 太阳能电池 .....	327
7.2.4 压敏陶瓷材料、工艺与应用 .....	303	7.5.5 铁电陶瓷的电光效应、研究与应用 .....	329
7.3 气敏陶瓷 .....	305	7.6 多功能敏感陶瓷 .....	333
7.3.1 气敏元件的主要特性 .....	305	7.6.1 MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> 湿气敏和温湿敏陶瓷材料 .....	333
7.3.2 等温吸附方程 .....	306	7.6.2 BaTiO <sub>3</sub> -SrTiO <sub>3</sub> 系温湿敏陶瓷材料 .....	335
7.3.3 SnO <sub>2</sub> 系气敏陶瓷元件 .....	307	7.7 能源用陶瓷材料 .....	337
7.3.4 氧化锌系和氧化铁系气敏陶瓷元件 .....	312	7.7.1 固体氧化物燃料电池 .....	337
7.3.5 气敏陶瓷元件的应用和发展 .....	313	7.7.2 锂离子电池正极材料 .....	345
7.4 湿敏陶瓷 .....	315	7.7.3 锂离子电池负极材料 .....	361
		参考文献 .....	364

## 第8章 磁性陶瓷材料 ■ 365

8.1 铁氧体磁性材料概况 .....	365	8.2.1 尖晶石型铁氧体 .....	369
8.1.1 铁氧体的磁性来源 .....	365	8.2.2 磁铅石型铁氧体 .....	376
8.1.2 铁氧体磁性材料的分类和用途 .....	366	8.2.3 石榴石型铁氧体 .....	380
8.2 铁氧体的晶体结构和化学组成 .....	369	8.3 铁氧体陶瓷材料的制备工艺 .....	382
		8.3.1 概述 .....	382

8.3.2 铁氧体多晶材料的制备工艺 .....	384	8.4.2 铁氧体吸波材料 .....	401
8.3.3 单晶铁氧体材料的制备 .....	394	8.4.3 磁流体材料 .....	402
8.3.4 磁性薄膜的制备方法 .....	395	8.4.4 庞磁电阻材料 .....	403
8.4 铁氧体陶瓷材料的新发展 .....	396	参考文献 .....	404
8.4.1 信息存储铁氧体材料 .....	396		

## 第9章 生物陶瓷及复合材料 ■ 405

9.1 生物陶瓷的分类 .....	405	9.5 多孔质生物陶瓷 .....	416
9.2 生物功能性和生物相容性 .....	406	9.6 涂层和复合材料 .....	417
9.3 惰性生物医学陶瓷 .....	407	9.6.1 涂层材料 .....	417
9.3.1 氧化铝陶瓷 .....	408	9.6.2 复合材料 .....	418
9.3.2 氧化锆陶瓷 .....	409	9.7 骨组织对生物材料的界面响应 .....	419
9.3.3 碳材料 .....	409	9.7.1 惰性植入体的界面 .....	419
9.4 表面活性生物陶瓷 .....	410	9.7.2 多孔性材料界面 .....	419
9.4.1 生物活性玻璃和玻璃陶瓷 .....	410	9.7.3 生物活性植入体的界面 .....	420
9.4.2 磷酸钙生物陶瓷 .....	412	参考文献 .....	421

## 第10章 超导陶瓷 ■ 423

10.1 超导电现象 .....	423	10.3 超导陶瓷的种类 .....	427
10.2 超导体的基本性质 .....	424	10.4 高温超导陶瓷的制备 .....	428
10.2.1 第一类和第二类超导体 .....	424	10.5 提高超导陶瓷 $T_c$ 及 $J_c$ 的途径 .....	435
10.2.2 完全导电性与永久电流 .....	425	10.6 高温超导陶瓷的应用 .....	438
10.2.3 抗磁性电流 .....	426	10.7 高温超导陶瓷的研究进展 .....	440
10.2.4 迈斯纳效应 .....	426	参考文献 .....	441
10.2.5 约瑟夫逊效应 .....	427		

## 第11章 陶瓷基功能复合材料 ■ 442

11.1 BaTiO <sub>3</sub> /金属复合材料 .....	442	11.2 BaTiO <sub>3</sub> /BaPbO <sub>3</sub> 复合材料 .....	446
11.1.1 BaTiO <sub>3</sub> /金属复合工艺 .....	442	11.3 BaTiO <sub>3</sub> /聚合物复合材料 .....	447
11.1.2 金属/BaTiO <sub>3</sub> 复合材料的电性能 .....	443	参考文献 .....	448

## 第12章 超硬陶瓷材料及应用 ■ 450

12.1 超硬材料及其分类 .....	450	12.2.3 金刚石的制备方法 .....	458
12.1.1 超硬材料的概念 .....	450	12.2.4 金刚石的合成机理 .....	460
12.1.2 超硬材料的分类 .....	451	12.2.5 金刚石的应用 .....	460
12.1.3 超硬材料发展应用 .....	451	12.3 立方氮化硼材料及应用 .....	463
12.2 金刚石材料及应用 .....	452	12.3.1 立方氮化硼的结构 .....	463
12.2.1 金刚石的结构 .....	452	12.3.2 立方氮化硼的性质 .....	465
12.2.2 金刚石的性质 .....	454	12.3.3 立方氮化硼的合成 .....	466

12.3.4 立方氮化硼的应用 .....	469	12.4.2 已开展研究的新型超硬	
12.4 新型超硬材料研究发展 .....	472	材料 .....	472
12.4.1 新型超硬材料研究动向 .....	472	参考文献 .....	474

## 1.1 功能陶瓷工业概况

功能陶瓷材料主要是指具有优良的电学、光学、热学、声学、磁学、生物学、力学、化学和超硬等诸多特性，广泛应用于电子与光电子信息、微电子技术、传感与自动化技术、生物医学、能源、环境保护、国防工业、医疗卫生保健、航空航天、机械制造与加工、农业、计算机等高新技术领域，发挥重要作用的新型陶瓷材料。在科学技术高速发展的今天，需要更多新型陶瓷材料来适应这种日新月异的高科技腾飞情况。

功能陶瓷材料从传统的块体材料，发展到纳米粉体、纳米管材、纤维材料和薄膜材料等及其应用，主要包括：电介质陶瓷、电子结构陶瓷、半导体陶瓷、导电陶瓷、超导陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷、生物医学陶瓷、工程结构陶瓷、超硬陶瓷、陶瓷基复合材料、陶瓷膜材料、陶瓷纤维材料、梯度陶瓷材料、纳米陶瓷材料等。这些新型功能陶瓷材料的研制、开发、生产和应用无疑在国内外经济和高新技术的发展中起到关键的作用。

## 1.2 功能陶瓷的分类及应用

功能陶瓷材料的品种非常多，从应用的角度可大致划分和简介如下。

(1) **结构陶瓷** 这类陶瓷材料主要用来制造装置零部件、小电容量的电容器、绝缘子、电感线圈骨架、电子管插座、电阻基体、电真空器件和集成电路基片等。根据具体的应用要求，这些陶瓷材料应具有不同的特性。

① 制造一般的装置零部件和电感线圈骨架等应用时，要求陶瓷材料的绝缘性能好、介质损耗小、机械强度高、具有一定的散热性能等。这类应用的代表性陶瓷材料有氧化铝陶瓷和滑石陶瓷。

② 制造电阻基体时，要求陶瓷材料可在较高温度下工作，绝缘性能好，致密，气孔率低，可精确地进行磨加工、抛光和保证一定的加工精度，能与碳膜和金属膜等电

阻膜形成牢固结合，且不发生化学反应。这类应用的代表性陶瓷材料有低碱陶瓷、长石陶瓷等。

③ 制造电真空器件和集成电路基片等时，要求陶瓷材料具有良好的气密性和致密度、绝缘性能好、高温性能稳定、导热性能好、耐化学腐蚀性好、机械强度高、与金属形成良好的封接等。代表性陶瓷材料有刚玉陶瓷、氧化铍陶瓷、氮化硼陶瓷和氮化铝陶瓷等。

(2) 电容器介质陶瓷 这类陶瓷材料主要用来制造各种条件下应用的电容器，根据国家标准规定分为Ⅰ类电容器陶瓷介质、Ⅱ类电容器陶瓷介质和Ⅲ类电容器陶瓷介质。

Ⅰ类电容器陶瓷介质主要用来制造高频陶瓷电容器。根据陶瓷材料的性能和应用要求，可具体分为以下两种类型。

① 高频稳定型电容器陶瓷介质。主要用来制造用于精密电子仪器等用的陶瓷电容器，这种电容器陶瓷介质的电容量温度系数小。

② 热补偿型电容器陶瓷介质。主要用来制造用于高频振荡回路等高频电路用的陶瓷电容器，这种电容器陶瓷介质具有较大的负电容温度系数。

Ⅰ类电容器陶瓷介质的代表性陶瓷材料有金红石陶瓷、钛酸钙陶瓷、钙钛硅陶瓷等。

Ⅱ类电容器陶瓷介质主要用来制造电子线路中的旁路、耦合电路、低频及其他对电容量温度稳定性和介质损耗要求不高的电容器。要求这类陶瓷材料具有大的介电系数（也称介电常数，下同），介电系数与电场的关系为非线性。代表性陶瓷材料有  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷和  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷等。

Ⅲ类电容器陶瓷介质又称为半导体陶瓷介质。主要用来制造用于较低电压下工作的大电容量、小体积的电容器。要求这类电容器陶瓷介质具有介质层极薄、介电系数大、介电系数的温度变化小等性能。根据其结构特点分为以下三种。

① 表面层型。是指在半导体陶瓷的表面经过氧化处理形成极薄的绝缘层作为介质的半导体陶瓷介质。

② 阻挡层型。是利用半导体陶瓷的表面与电极形成的接触势垒薄层作为介质的半导体陶瓷介质。

③ 晶界层型。是利用半导体陶瓷中的半导体晶粒间的绝缘晶界层作为介质的半导体陶瓷介质。由于这种半导体陶瓷的半导体晶粒与极薄的绝缘晶界层相比，可认为半导体晶粒为电极，极薄的绝缘晶界层为介质，这种半导体陶瓷电容器可等效为很多小电容器的并联和串联。

由于三种介质为极薄的表面绝缘薄层、极薄的接触势垒层和极薄的绝缘晶界层，因此这类陶瓷电容器的介电系数非常大。Ⅲ类电容器陶瓷介质的代表性陶瓷材料有  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷和  $\text{SrTiO}_3$  半导体陶瓷。

此外，电容器介质陶瓷中具有特点的多层独石陶瓷电容器、“片式”陶瓷电容器和反铁电陶瓷电容器介质等这里就不一一介绍了。

(3) 压电陶瓷 这类陶瓷材料具有良好的机械能与电能之间的转换等性能，主要用来制造各种压电陶瓷换能器、微位移元器件、扬声器等电声器件，滤波器等频率元器件等。代表性陶瓷材料有  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  陶瓷、 $\text{PbZrO}_2$  陶瓷等。

(4) 半导体陶瓷 半导体陶瓷除可用来制造Ⅲ类半导体陶瓷电容器外，还可用来制造各种敏感元器件、传感器等。如用来制造热敏电阻、压敏电阻、光敏电阻、湿敏电阻、气敏电阻、红外敏电阻、光电池等很多对外界不同因素敏感的元器件，用于电子线路中进行信息采集和自动控制、过电流保护、过热保护、节能降耗等很多设备和仪器中。这些敏感陶瓷材料具有随外界相应条件和因素变化而发生电阻、电容和形变等的变化，使应用过程中的电信号、磁信号、温度和应力等发生相应变化的性能，所以用途非常广泛。代表性陶瓷材料有

BaTiO<sub>3</sub> 半导体 PTC 热敏电阻陶瓷、ZnO 压敏陶瓷等。

(5) **导电陶瓷** 导电陶瓷主要用来制造各种大功率的电阻器、显示器件、微波衰减器、夜视仪等。这种陶瓷材料的电阻率非常小。代表性陶瓷材料有 SnO<sub>2</sub> 导电陶瓷等。

(6) **超导陶瓷** 超导陶瓷主要用来制造超导量子干涉计、磁通变换器、超导计算机、混频器、高温超导无源和有源微波器件、超导电缆、超导同步发电机、超导磁能存储系统、超导电磁推进系统、超导磁悬浮装置等。代表性陶瓷材料有 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 陶瓷等。

(7) **磁性陶瓷** 磁性陶瓷材料主要用来制造多路通信用电感器、滤波器、磁性天线、记录磁头、磁芯以及雷达、通信、导航、遥测、遥控等电子设备中的各种微波器件，各种电子计算机的磁性存储器磁芯等。铁氧体材料分为软磁、硬磁、旋磁、矩磁和压磁等五类。这种陶瓷材料具有良好的磁导率、压磁耦合系数、品质因数、损耗角正切等性能。代表性陶瓷材料有 MnO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷、NiO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷、BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷、MgO-MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷等。

(8) **生物陶瓷** 生物陶瓷材料具有良好的生物功能性、生物相容性和机械强度等特性。主要用来制造人工牙齿、人造关节等人工器官和人体硬组织的修复替换等。这种材料不会对人体组织、生理、生化产生不良影响。代表性陶瓷材料有羟基磷灰石、磷酸钙陶瓷、玻璃陶瓷、生物活性陶瓷、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷、ZrO<sub>2</sub> 陶瓷和碳材料等。

(9) **超硬陶瓷** 超硬陶瓷材料具有高的硬度、良好的机械强度和温度特性等。主要用来制造磨料、磨具、刀具、各种精密机械、手表、装饰材料等需要高硬度材料的应用领域。代表性陶瓷材料有金刚石、碳化硅陶瓷、氧化铝陶瓷、氮化硼陶瓷、氮化钛陶瓷等。

我国功能陶瓷工业生产的产品，主要用于电子信息工业方面的整机中，有的产品是关键元器件。例如，一块集成电路工作的稳定性和寿命，很大程度上取决于基片的性能；一个自动控制系统的精度和灵敏度等主要指标，取决于传感器的性能，而很多传感器的性能取决于敏感陶瓷元器件的性能；大型计算机的运算速度主要取决于磁性陶瓷或铁电陶瓷薄膜等记忆元件。目前形成大批量生产的功能陶瓷主要有高频绝缘陶瓷、电阻陶瓷基体、陶瓷电容器、电真空陶瓷、铁电陶瓷、压电陶瓷及元器件、磁性陶瓷及元器件、半导体陶瓷和各种敏感元件及传感器、导电陶瓷及元器件、超导电陶瓷及元器件、光电陶瓷及元器件、生物陶瓷及其零部件、环境保护用陶瓷和超硬陶瓷及其零部件等。

## 1.3 功能陶瓷的发展

目前功能陶瓷材料的研发已经成为国内外非常关注的重点之一，主要表现在：加强功能陶瓷材料的基础理论研究，高新技术产品研究的人才培养，原料生产的专业化，广泛深入的技术协作，加强全面质量管理，新工艺、新设备的研究和应用，提高我国陶瓷电容器的产量和合格率、无铅铁电和压电陶瓷材料的研究、元件的片式化和薄层化、新型敏感陶瓷材料的研究和应用、贱金属电极及 MLC 陶瓷介质新材料和大批量生产、LTCC 等新产品的研制与产业化等。如 SiC 复合陶瓷材料及应用、超导陶瓷及应用、陶瓷薄膜材料、多功能陶瓷材料、陶瓷基复合材料、纳米及功能纳米复合材料、雷达吸波材料在飞行器隐身技术中的研究和应用等不断取得新的成果，功能陶瓷材料正为我国高新技术的高速发展不断做出更大的贡献。

### 参考文献

- [1] 曲远方主编. 现代陶瓷材料及技术. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.
- [2] [日] 岗崎清. セラミック誘電体工学. 学献社, 1969.

# 功能陶瓷的基本性能

功能陶瓷的研究范围主要有结构陶瓷材料、介电陶瓷材料、半导体陶瓷材料、导电陶瓷材料、超导陶瓷材料、磁性陶瓷材料、生物陶瓷材料、陶瓷基复合材料等很多方面。功能陶瓷的基本性质是指这些陶瓷所具有的电学、光学、热学、声学、磁学、力学等性质。功能陶瓷的这些性质与陶瓷材料组成、结构、工艺等有密切的关系。

## 2.1 电学性能

功能陶瓷的基本电学性质是指其在电场作用下的传导电流和被电场感应的性质。通常人们接触的金属是电的良好导体，一般陶瓷是电的不良导体，超导陶瓷和绝缘陶瓷是陶瓷的两种极端的典型实例，这种性质可用下式描述：

$$J = \sigma E \quad (2-1)$$

式中， $J$  为电流密度； $E$  为电场强度； $\sigma$  为电导率。

陶瓷材料在电场作用下被感应的性质，通常可用下式进行描述：

$$D = \epsilon E \quad (2-2)$$

式中， $D$  为电位移； $\epsilon$  为介电常数。

电导率和介电常数是功能陶瓷材料电学性质的两个最基本的参数。

### 2.1.1 电导率

陶瓷材料在低电压作用时（以下不特别指出时，作用电场均为低电场），其电阻  $R$  和电流  $I$  与作用电压  $V$  之间的关系符合欧姆定律，但在高电压作用时，三者之间的关系则不符合欧姆定律。陶瓷材料的表面电阻不仅与材料的表面组成和结构有关，还与陶瓷材料表面的污染程度、开口气孔和开口气孔率的大小、是否亲水以及环境等因素有关，而陶瓷材料的体积电阻率只与材料的组成和结构有关系，是陶瓷材料导电能力大小的特征参数。因此，国际有关标准和国家标准规定采用三电极系统测量陶瓷材料的体积电阻和表面电阻，再根据陶瓷试样的几何尺寸计算陶瓷试样的体积电阻率和表面电阻率。设陶瓷试样为国家标准规定的圆片形，其中的一个平面上设有金属保护电极和测量电极，保护电极为环状金属薄层，在该平

面的最外端，测量电极在该平面的中部，为圆形金属薄层，两电极中间是没有金属的环状陶瓷表面，另一平面为高压电极，该表面均为金属薄层。设标准陶瓷试样的测量电极面积为  $S$ ，测量电极与高压电极的间距为  $h$ ，则该陶瓷试样的体积电导率为（以下简称电导率）：

$$\sigma = \frac{Gh}{S} \quad (2-3)$$

式中， $G$  为试样的电导。

由上式可知试样的电导率为面积为  $1\text{cm}^2$ 、厚度为  $1\text{cm}$  的陶瓷试样所具有的电导。电导率又称比电导或导电系数，单位为  $\text{S/m}$ （每米西门子），通常用  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  表示。体积电导率  $\sigma$  的倒数  $\rho$  称为体积电阻率，也是衡量陶瓷材料导电能力的特性参数。

表 2-1 列出了某些陶瓷材料在常温时的电导率。从表中可见，陶瓷材料电导率的大小相差有  $10^{20}$  之多。

表 2-1 某些陶瓷材料室温时的电导率

材 料	电导率/ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	材 料	电导率/ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
$\text{ReO}_3$	$10^6$	$\text{NiO}$	$10^{-8}$
$\text{SnO}_2, \text{CuO}, \text{Sb}_2\text{O}_3$	$10^3$	$\text{BaTiO}_3$	$10^{-10}$
$\text{SiC}$	$10^{-1}$	$\text{TiO}_2$ (金红石瓷)	$10^{-11}$
$\text{LaCrO}_3$	$10^{-2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (刚玉瓷)	$10^{-14}$

各种陶瓷材料中或多或少都存在着能传递电荷的质点，这些质点称为载流子。金属材料中的载流子是自由电子，陶瓷中的载流子可能是离子，也可能是电子、空穴或几种载流子共同存在。离子作为载流子的电导机制称为离子电导；电子或空穴作为载流子的电导机制称为电子电导。一般来说，电介质陶瓷主要是离子电导，半导体陶瓷、导电陶瓷和超导陶瓷则主要呈现电子电导。离子电导和电子电导有本质的区别。离子的运动伴随着明显的质量变化，有些离子在电极附近有电子得失，因而产生新的物质，也就是说发生了电化学反应。新物质产生的量与通过的电量成正比，即遵从法拉第定律。显然，电子电导没有这一效应。

电子电导的特征是具有霍耳效应。如图 2-1 所示，当电流  $I$  通过电子电导的陶瓷试样时，如果在垂直于电流的方向加上一磁场  $H$ ，则在垂直于  $I-H$  平面的方向产生了电场  $E_H$ ，该电场  $E_H$  称为霍耳电场，该现象称为霍耳效应。实验证明霍耳效应的产生是由于电子在磁场作用下，产生横向位移的结果。由于离子质量比电子大得多，离子在该磁场作用下，不呈现横向位移，因此离子电导则不呈现有霍耳效应。因此，常用霍耳效应来区分陶瓷材料的载流子主要是电子还是离子。根据能带理论，导体、半导体和绝缘体中的电子能态是不同的。导体中的导电电子是自由电子，它具有空带的能态。绝缘体中的电子具有满带的能态，该满带与导带相隔一个宽的禁带，一般这种电子是非导电的束缚电子，因此，绝缘体中较少呈现电子电导。在电场作用下，一般离子晶体在室温时由离子电导引起的电导很小。半导体具有类似绝缘体的能带结构，但其禁带宽度小，且其禁带中有一定数量的施主能级或受主能级，其中施主能级上的电子是弱束缚电子，它容易受外界电场、热、光等的作用，获得较小的能量就可跃迁到空带形成自由态的导电电子；能带理论还指出，满带中电子的空位子——空穴，可看成带正电的质点，与空带中的自由电子一样，参加电导。利用霍耳效应还可以判断导体和半导体中参加导电的是电子还是空穴。表 2-2 列出了一些化合物的禁带宽度。常见属于电子电导的化合物材料有： $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等；属于空穴电导的化合物材料

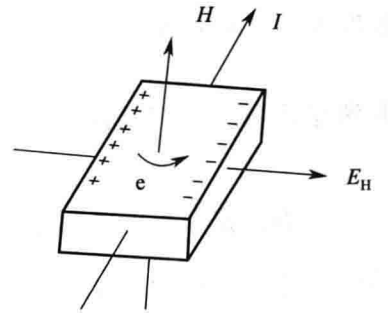


图 2-1 霍耳效应

属于空穴电导的化合物材料



有： $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Hg}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等；既有电子电导又有空穴电导的化合物材料有： $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等。

表 2-2 一些化合物的禁带宽度

化合物名称	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{SiC}$	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{TiO}_2$ (金红石)	$\text{ZnO}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)	$\text{MgO}$	$\text{BaO}$	$\text{SrO}$	$\text{CaO}$	$\text{Li}_2\text{O}$
禁带宽度 /eV	1.25	1.5	1.55	~2.2	2.5	2.5~3.2	3.05	3.2	7.3~7.8	7.8	8.4	9.2	10.8	12.8

绝缘陶瓷材料和电介质陶瓷材料主要呈现离子电导。陶瓷中的离子电导，一部分由晶相提供，一部分由玻璃相（或晶界相）提供。通常晶相的电导率比玻璃相小，在玻璃相含量较高的陶瓷中，例如含碱金属离子的电阻陶瓷材料，电导主要取决于玻璃相，普通玻璃中的一些电导规律也适用于这种陶瓷，它的电导率一般比较大。相反，玻璃相含量极少的陶瓷，如刚玉瓷，其电导主要取决于晶相，具有晶体的电导规律，它的电导率比较小。玻璃相的离子电导规律一般可用玻璃网状结构理论来描述，晶体中的离子电导可以用晶格振动理论来描述。晶体一般可分为离子晶体、原子晶体和分子晶体。离子晶体中占据结点的是正、负离子，它们离开结点就能产生电流。原子晶体和分子晶体中占据结点的是电中性的原子和分子，它们不能直接充当载流子，只有当这类晶体中存在杂质离子时才能引起离子电导。离子晶体中晶格结点离子离开结点称为解离，解离后的离子可以进入晶格间隙，形成填隙离子，填隙离子也可以回到空位上称为复合，而没有离子存在的空结点叫空位。填隙离子和空位都是晶体缺陷。由热运动形成的本征填隙离子和空位缺陷称为热缺陷。热缺陷是晶体普遍存在的一种缺陷。杂质也是一种晶体缺陷，该缺陷称为杂质缺陷或化学缺陷。杂质离子可处于晶格间隙中成为填隙离子，也可以取代本征离子占据结点。正负填隙离子、空位、电子和空穴都是带电质点，在电场作用下这些带电质点规则地迁移，形成电流。设单位体积陶瓷试样中载流子的数目为  $n$ ，每个载流子所载电荷为  $q$ ，在电场  $E$  作用下，载流子沿电场迁移的平均速度为  $v$ ，则电流密度可表示为：

$$J = nqv \quad (2-4)$$

并考虑式(2-1)，得到：

$$\sigma = nqX \quad (2-5)$$

式中， $X = \frac{v}{E}$  为迁移率。它表示在单位电场强度作用下，载流子沿电场方向的平均迁移速度。迁移率的单位为  $\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 。离子的迁移率在  $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$  范围，电子的迁移率在  $1 \sim 100 \text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$  范围。迁移率的大小与化学组成、晶体结构、温度等有关。式(2-5)用三个微观值表达了宏观的材料特征参数，根据玻尔兹曼能量分配定律，电导率的指数表达式为：

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (2-6)$$

式中， $A$ ， $B = \frac{U_0}{K}$  为与陶瓷材料的化学组成和晶体结构有关的常数； $U_0$  为活化能，当载流子为离子时，它与离子的解离和迁移有关，当载流子为电子时，它与禁带宽度  $\Delta E$  有关； $K$  为玻尔兹曼常数， $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ，或  $K = 0.86 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ ； $T$  为热力学温度。上式表示一种载流子引起的电导率与温度的关系。当有多种载流子共同存在时，可用多项式表示：

$$\sigma = \sum A_j \exp\left(-\frac{B_j}{T}\right) \quad (2-7)$$