

电子工业工人技术培训教材

实用电子陶瓷(上)

电子元器件专业技术培训教材编写组



电子工业出版社

内 容 简 介

本书从基础理论、工艺、材料及性能测试等方面系统地介绍了实用电子陶瓷技术，分上、下两册。

上册包括基础理论和工艺两部分。在简要讲述了有关的陶瓷物理化学基础知识的基础上对制造工艺、陶瓷机械、热工设备、电极及金属化膏制备、金属化工工艺及陶瓷机加工等方面进行了系统的介绍，是一本很有特色的理论与实际紧密结合的教材。

本书可作为电子陶瓷生产技术培训的专业教材，也适用于本专业管理干部、技术干部学习参考，并可作为中等专业学校的教学参考书，还可供电力陶瓷、日用陶瓷、建筑陶瓷科技人员参考。

2015.6.1

实用电子陶瓷 (上册)

电子元器件专业技术培训教材编写组

责任编辑 焦桐顺

*

电子工业出版社出版 (北京市万寿路)

北京电子外文印刷厂照排

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

*

开本: 787 × 1092.1/32 印张: 115 字数 259千字

1986年4月第1版 1986年5月第1次印刷

印数: 5000册 定价: 2.30元

统一书号: 15290·41

出版说明

为了更好地落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，提高电子工业职工技术素质，按照电子工业部的统一分工，参照部颁《电子工业元器件、机电组件、电表专业工人初级技术理论教学计划、教学大纲》并考虑到企业管理现代化对管理干部的要求，由电子工业部元器件工业管理局组织有关单位编写了《磁学知识》、《铁氧体工艺》、《永磁合金工艺》、《磁性材料及器件测量》、《实用电子陶瓷》（上、下册）、《电阻器与电位器》、《微电机原理及工艺》（上、下册）、《电声器件》、《电子敏感元件》、《继电器技术基础》、《接插件工艺学》、《电容器》、《压电石英晶体及元器件》、《化学电源》（上、下册）和《物理电源》共十八册专业技术培训统编教材。这套教材可作为电子工业工人的技术培训和管理人员的业务进修用书，也可作为技工学校、职业高中的教材和中等专业学校的参考书。

这套教材由董元昌、王乃增、陈兴信、刘联宝、杨臣华、张熙、池玉清、展发祥、张志远、丁光未、焦桐顺、王志昂等同志组成编委会，负责组稿和技术协调。董元昌同志任主任，王乃增、张志远、丁光未同志任副主任。在编写过程中，我们力求在内容上适合电子工业职工技术培训的需要，文字叙述上简明扼要，通俗易懂。但由于电子元器件和机电组件门类杂，专业多，涉及科学技术知识十分广泛，加之时间仓

40790

促，书中难免有不足之处，恳切希望广大读者提出宝贵意见。

《实用电子陶瓷》由李远、吴志华同志担任主编，王绳准同志担任主审，杨莉、郭金明同志参加了部分编写工作，并最后整理脱稿。在编写过程中，李学文、王昌正、陈士宽、林祯骅、刘应华、杜玫、邱自定、金骥、方晓秋、周淑香、赵玉中、董文固、王世霄等同志为本书提供了初稿。编审中，得到798厂、715厂及999厂等单位的大力支持，在此表示感谢。

电子工业部元器件工业管理局
技术培训教材编委会
一九八四年三月

目 录

第一章 物理化学在陶瓷工业上的应用	1
第一节 晶体与玻璃体	1
第二节 陶瓷分散体系	5
第三节 烧结基本原理	6
第四节 陶瓷微观结构基本概念.....	9
第二章 陶瓷原料及其加工过程	13
第一节 天然原矿材料	13
第二节 化工原料	24
第三节 辅助原料	38
第四节 原料的加工处理	42
第三章 坯料制备工艺	62
第一节 配料计算	62
第二节 坯料制备	68
第三节 压滤和陈腐	79
第四节 坯料的质量控制	87
第四章 成型	94
第一节 热压铸成型	94
第二节 挤压成型	112
第三节 机械加工成型	112
第四节 注浆成型	135
第五节 干压成型	142

第六节	薄膜成型	152
第七节	成型方法的选择和比较	171
第五章	烧成设备	173
第一节	燃料及燃烧	173
第二节	隧道窑	182
第三节	倒焰窑	196
第四节	电阻炉	203
第五节	罩罩式窑及往复式窑	207
第六节	常用热工仪表	208
第六章	烧成	217
第一节	烧成时的物理化学变化	217
第二节	烧成工艺	223
第三节	烧后质量检验	233
第四节	烧后质量分析	235
第五节	热压烧结	238
第七章	石膏模及匣钵	241
第一节	石膏模	241
第二节	匣钵制造	247
第八章	陶瓷金属化	259
第一节	金属化膏的制备	259
第二节	陶瓷金属化工艺	265
第九章	陶瓷零件的机械加工	273
第一节	磨工的基本知识	273
第二节	磨削原理	292
第三节	瓷件机械加工工艺	297
第四节	新材料、新工艺和新技术	331

第十章	釉	339
第一节	瓷件上釉的目的	339
第二节	釉的基本性质	340
第三节	釉的分类及其常用配方	346
第四节	釉的制备工艺	350
第五节	施釉方法	353
第六节	烧釉工艺及釉层缺陷分析	355

第一章 物理化学在陶瓷工业上的应用

电子陶瓷生产工艺包括一系列物理化学过程，如粉料制备、固相反应、结晶、边界层形成等，因此，要了解电子陶瓷生产过程，必须掌握有关的物理化学基础知识。本章扼要地叙述晶体及玻璃体、陶瓷分散体系、烧结基本原理及陶瓷微观结构基本概念。

第一节 晶体与玻璃体

陶瓷是由结晶相、玻璃相及气相组成的。在一定条件下，结晶相是最稳定的，玻璃相则填充于晶相周围，而气相含量极微。

一、晶系

结晶体以其形状及晶轴排列，可分七种晶系。

1. 等轴晶系 这种晶系也叫立方晶系，具有三个大小相等而互相垂直的晶轴。这个晶系中，结晶在三个方向的增长都是平衡地进行的。立方体(图 1-1)、八面体均属这个晶系，电子陶瓷材料中的 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 120°C 以上的 BaTiO_3 、 MgTiO_3 等钙钛矿型的晶体结构也属于这种晶系。

2. 四方晶系 它有三个互相垂直的结晶轴，其中两个彼此相等，第三个轴短于或长于前两个轴(图 1-2)。电子陶

瓷材料中的 $ZrTiO_3$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $5 \sim 120^\circ\text{C}$ 的 $BaTiO_3$ 、金红石晶体等均为四方晶系。

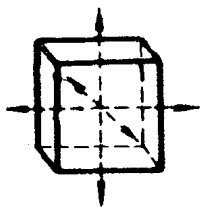


图 1-1 立方体

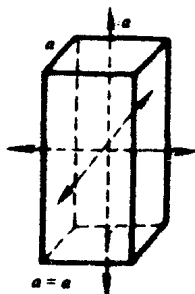


图 1-2 四方晶系

3. 斜方晶系 它具有三个不等的互相垂直的结晶轴，这一晶系的结晶在截面中经常出现菱形(图 1-3)。属于这种晶系的陶瓷材料有镁橄榄石、 $(-90 \sim 5)^\circ\text{C}$ 的 $BaTiO_3$ 、原顽辉石、顽火辉石、 γ -鳞石英。

4. 六方晶系 它具有四个结晶轴，其中三个位于一平面中且彼此间形成相同的角度，而另一个轴与这三个轴垂直(图 1-4)。六方棱柱体和锥形是这个晶系最简单的几何形状。 $BN\alpha$ -石英、 β -石英、 α -鳞石英都属于此晶系。

5. 单斜晶系 它具有三个不同长度的结晶轴，其中一个轴垂直于另外的两个轴，这两个轴彼此间成锐角(图 1-5)。属于这个晶系的材料有滑石、钾长石、云母、钡长石等。

6. 三斜晶系 它具有三个不同长度的结晶轴，这三个

轴都以彼此不同的角度相交(图 1-6)。属于这个晶系的材料有钠长石、钙长石、 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、 BeO 菱镁矿等。

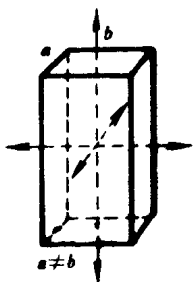


图 1-3 斜方晶系

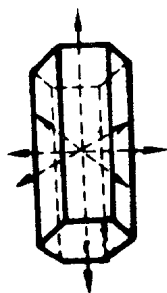


图 1-4 六方晶系

7. 三方晶系 它有四个结晶轴，其中三个相等且轴之间的角度均相等(如图 1-7)。

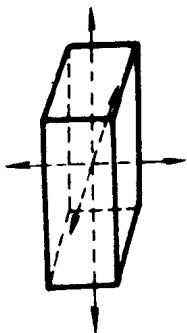


图 1-5 单斜晶系

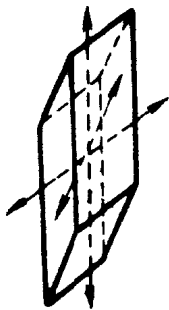


图 1-6 三斜晶系

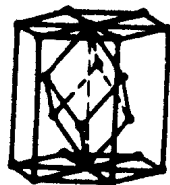


图 1-7 三方晶系

二、晶体与玻璃体

晶体与玻璃体有许多不同的性质。在晶体中，离子、原子、分子的排列是规则的，而玻璃体的质点排列是不规则的；晶体具有各向异性的特点。晶体的物理性质，如热膨胀系数、体电阻率、弹性模量、光的折射率等，随所取观察方向不同而异（等轴晶系除外），这种性质称为各向异性。而玻璃体在各不同方向上其性质是相同的，称为各向同性。某种化学组成的物质，其结晶态和玻璃态之间在一定条件下可以互相转化而以其结晶态为最稳定。晶体有一定的熔点。图1-8示出了某结晶物的加热曲线。当该晶体被加热到一定温度时，就开始熔化，晶体在熔化过程中温度保持不变，直到晶体全部熔化，温度才继续上升。晶体开始熔化的温度称为熔点（曲线的水平部份）。而玻璃体的冷却曲线呈一平滑曲线（图1-9）。

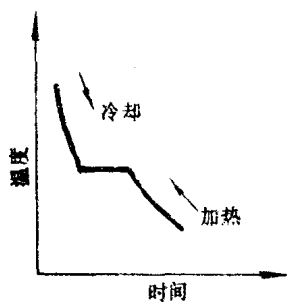


图1-8 结晶物质的冷却曲线

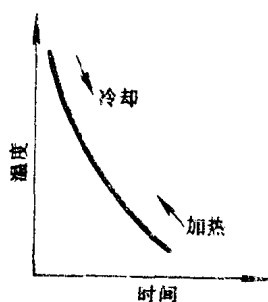


图1-9 玻璃体冷却曲线

晶体的另一特性是具有同质异晶性和类质同晶性。同质异晶性是指同一组成的物质由于条件不同而具有不同的结晶状态。如滑石瓷的主晶相偏硅酸镁，在不同温度下有原顽辉石、顽火辉石和斜顽辉石三种结晶变体。二氧化钛有三种结晶变态：四方晶系金红石、斜方晶系板钛矿和四方晶系锐钛矿。氧化铝在不同温度时可分别为立方晶系 γ - Al_2O_3 、六方晶系 β - Al_2O_3 和三方晶系 α - Al_2O_3 ，这些现象就是同质异晶现象。类质同晶性是指不同组成的物质在一定的条件下形成相同的晶体结构。如钛酸钙(CaTiO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、钛酸铅(PbTiO_3)等化合物都同属钙钛矿型等轴晶体。

第二节 陶瓷分散体系

分散体系是由物质三态（固、液、气）所组成的多相系统，由一个相（分散相）以一定细度分散于另一相（分散介质）中所形成的，在陶瓷制造中，要将原矿材料破碎至一定细度，堆积的材料属于固相（粉料）在气相（空气）中的分散体系；成型用的料浆属于固相在液相（水或粘合剂）中的分散体系，烧结的陶瓷其微观上则是固相（晶粒）在固相（玻璃相）中的分散。

分散体系按分散相粒子的大小又分为粗分散体系和胶体分散体系。前者分散粒子在10微米以上，后者分散粒子在1毫微米~10微米之间。分散粒子愈小，其分散程度愈大。随着分散程度的改变，同种物质的性质也将随之改变。如同一种陶瓷原料，用人工合成法生产和用化学方法制备，其分子式相同，但分散度不同，其电性能及工艺性能则差别很大。

在陶瓷生产中经常遇到泥浆的分散体系，其中原料颗粒一般在 0.1 微米~10 微米左右，属于胶体分散体系。由于泥浆中粘土有荷电性和水化等性质，泥浆在适量电解质作用下具有溶胶稳定的特性。但泥浆中的细分散粒子有聚结降低表面能的趋势和粗颗粒重力沉降，因此聚结不稳定性又是泥浆的必然结果。这些性质是陶瓷成型工艺的重要理论基础。与粘土的水化性质相似，当坯料颗粒中加入粘合剂溶液时，颗粒周围也会形成溶剂化膜，从而使坯料具有需要的可塑性。

分散程度对陶瓷烧结过程中的物理化学变化有很大的影响。增加粉料颗粒分散度可提高熔融和反应速度，但当分散度超过某一最高值后，反应速度不再随之增加，而保持不变或降低。这是由于固体质点吸附了气体，影响了表面质点的扩散和迁移，从而降低了表面活性。

因此，材料的分散体系及其性质与陶瓷工艺过程有很大的关系。确定陶瓷坯料中原料的分散程度应以得到最佳的工艺性和机电性能为原则。

第三节 烧结基本原理

烧结是在高温下进行的物理化学过程。坯料的固体颗粒质点随着温度的升高，开始扩散、迁移，伴随着化合物的分解与合成、熔融与溶解、晶相的产生与晶粒的长大等一系列物理化学变化而烧结。烧结过程是陶瓷生产的关键，坯体只有经过烧结，才具有陶瓷的特性及要求的形状。按照坯料组成的不同，烧结过程分为固相烧结和液相参与烧结。

一、固相烧结

固相烧结指参与烧结的物质及烧后生成物均为固相的烧结过程。高纯氧化铝、氮化铝和 $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系统的坯体烧结是在固相反应下进行的。

坯料颗粒的表面能是固相反应过程的推动力，在能量释放过程中引起了质点的迁移。烧结初期，颗粒质点相互接触，随着温度的升高，通过质点表面的扩散迁移，使颗粒中心接近，颗粒间接触面扩大，坯料内气孔形状改变，体积缩小，继续扩散，晶粒逐渐长大，气孔开始从晶界面排出。烧结中期是晶粒长大的过程。烧结末期继续从晶界面排除大量的气孔，坯体收缩至烧结。

二、液相参与烧结

烧结过程除固相外有液相参与，生成物是固相的烧结叫作液相参与烧结。 $75\text{-Al}_2\text{O}_3$ 瓷、滑石瓷、低碱瓷和以钛酸钡为基的铁电陶瓷的烧结过程都是有一定液相参与的烧结。

液相参与烧结陶瓷中，晶体的生长和主要组分的烧结取决于液相的数量和性质，吸液相的表面张力。

坯体烧结过程中，颗粒质点表面吸附一层液相玻璃膜，使颗粒颈部产生凹面，在表面张力的作用下，液相填充其空隙，将晶粒紧密地结合成一个整体，坯体产生收缩。烧结过程与液相粘度、液相与固相接触面的大小以及液相对固相的浸润状况有关，这些因素由原料纯度，烧结温度和保温时间决定。为了促进烧结，添加物必须能使液相粘度降低，以改善颗粒的浸润状态。随着温度的增加，液相中小颗粒逐步

溶解，沉积于大颗粒表面，通过小颗粒质点的溶解、大颗粒长大而导致坯体的致密烧结。

三、影响烧结的因素

坯体在高温下的物理化学变化是一个极其复杂的过程，影响烧结的因素也是多方面的。概括起来有如下几个方面：

1. 粉末粒度及表面状态 粉料经过粗碎、中碎和微细粉碎过程，粒度变小，表面积增大，微细的颗粒表面形成凹凸畸形，甚至破坏了原有的晶格结构，使粉料具有很高的表面能。粉料的表面积愈大，缺陷愈多，晶体破坏愈严重，愈有利于烧结。同时由于粒度小，缩短了原子扩散距离和提高了微细颗粒在液相中的溶解度，从而加速了烧结过程。

坯料组分中的金属氧化物如采用其草酸盐或碳酸盐的形式加入，由于在烧结过程中分解出高活性的氧化物，从而可加速烧结过程。

2. 添加物 一些坯料组分中的添加剂可使晶体变形呈不规则的状态，将有利于烧结。如高纯度氧化铝瓷加入1% Y_2O_3 或1~2% TiO_2 ，均可形成晶格缺陷，促进氧化铝瓷的烧结。

有些添加物的离子进入晶格形成缺位固溶体，同时抑制多晶转化，使烧结易于进行。如氧化锆陶瓷中加入5% CaO ， Ca^{2+} 进入晶格置换 Zr^{4+} ，形成阴离子缺位固溶体，阻止了多晶转变。

99.9% Al_2O_3 瓷添加 $\leq 0.5\%$ MgO ，在氧化铝晶界上形成镁铝尖晶石微晶，可抑制晶粒长大，阻止二次重结晶，对促进烧结致密化有显著作用。

此外，在有液相参与的烧结中，添加物还可改变液相性质，从而降低烧成温度、扩大烧结范围。

3. 其他因素 烧成温度、保温时间、烧成气氛、原料或坯料的预烧温度、高分散度粉体吸附作用，PZT陶瓷含过量PbO等因素，对陶瓷的烧成过程都有较大的影响，在本书另有详述。

第四节 陶瓷微观结构基本概念

一、晶相

（晶相可以是单一晶相或多晶相，它是陶瓷微观结构最重要的组成，它决定陶瓷材料的物理化学性能和电性能）但是由于主晶相种类不同、生成环境的差异，晶体有自形、半自形、它形三种外形。自形晶是在较好的环境下生成的，具有完好的自身晶形。半自形晶是在晶体生长过程中条件不好受到抑制，有部分晶形符合自身形状，另一部分与自身晶形差异较大。它形晶是不具有自身的晶体特征和外形，由一些大小不等的晶体组成的，这种情况在陶瓷中是大量存在的。

陶瓷中主晶相的性能就是陶瓷材料的性能。如T-80料主要原料是 TiO_2 ，其主晶相为金红石。金红石具有较高的电容率，低的介质损耗，固有的晶体结构，T-80料也具有上述性能特点。 Al_2O_3 的离子键强度大，结构致密，离子无松弛极化，绝缘电阻高，介质损耗小，是99.9% Al_2O_3 瓷的主要原料。 $BaTiO_3$ 是铁电陶瓷的主要成份，晶型为钙钛矿型，晶粒具有自发极化性质，并有自身的温度特性，高的电容率，因此它是制造低频电容器用陶瓷的主要原料。因此在研制一种

新材料时，要根据性能要求选择主晶相，并考虑晶粒大小、均匀程度、晶粒取向、晶界形成以及杂质分布等情况。必须指出的是，电子陶瓷在实际生产中形成的晶体都是畸形的不完整的，这些因素都会对晶体的性质产生影响。

二、晶界

晶界是晶粒之间的边界或界面。晶粒内部的排列是有序的，但每个微小晶粒间的排列则显得分散零乱，因此晶界内存在大量的缺陷。微量的杂质聚集在晶界内，固溶体内的溶质也分凝于晶界上形成晶格缺陷，这些都影响晶粒成长。

(铁电陶瓷材料的晶界都是由第二相组成的。)第二相可以是玻璃相，也可以是与主晶相不同的其它晶相，它对铁电陶瓷的性能特别是高压铁电陶瓷的抗电强度有着重要的影响。如Dy-BaTiO₃陶瓷由于在BaTiO₃陶瓷中添加了微量的Dy₂O₃，使之在烧结过程中沉积于BaTiO₃晶界上，改善了晶界状态，使瓷质达到均匀致密，抗电强度可达10千伏/毫米。

陶瓷晶界面的形成过程是相当复杂的，影响晶界状态的因素是多方面的。不论是单晶相或多晶相陶瓷，其晶界都是不规则的，经常出现错合的现象；晶界的组成、形状及性质对陶瓷的理化及电气性能都有强烈的影响。

三、玻璃相

陶瓷中的玻璃相是一种低温熔融的化合物，其作用是填充晶粒间空隙，将晶粒紧密连接成一整体，它还可以降低坯体烧结温度，阻止晶型转变，抑制晶粒生长，促使晶粒微细化。

玻璃相一般是由组分互溶的产物、添加物或添加物与组