

来自西方的知识

〔美〕

田增英 主编

精密陶瓷
及应用

科学普及出版社

〔美〕 田增英 主编

〔中〕 苗赫濯 李龙土 黄 勇

崔国文 冯春祥 合著

来自西方的知识

精密陶瓷及应用

科学普及出版社



9410126

81.539
169

内 容 提 要

本书重点介绍了新型陶瓷的特殊性能及其在高、新技术领域的地位和发展前景。目前,新型陶瓷已成为工业技术中不可缺少的关键材料,它在能源、生物工程、机械动力、切削工具、超导、电子元器件、传感器中得到广泛的应用。

本书可供科研人员、高校师生及科技管理和决策人员学习参考。

(京)新登字 026 号

* * *

来自西方的知识

——精密陶瓷及其应用

[美] 田增英 主编

责任编辑:赵兰慧

封面设计:范惠民

技术设计:郑爱生

*

科学普及出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京昌平长城印刷厂印刷

*

开本:850×1168毫米 1/32 印张:12.875 字数:288千字

1993年7月第1版 1993年7月第1次印刷

印数:1—3000册 定价:12.50元

ISBN 7-110-02785-6/TU·27

作者介绍

田增英 (T. Y. Tien) 陶瓷科学博士, 美国密执安大学材料系教授, 德国 Max-Planck 材料科学研究所和中国清华大学客座教授。长期从事结构陶瓷、电子陶瓷、玻璃等方面的研究, 发表论文 100 多篇、专利 20 多项。在 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 和 $\text{Me}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 多元系相图研究中有突出贡献。曾兼任美国福特汽车公司高级研究员和美国汽车技术中心联合公司顾问。在陶瓷材料科学方面是国际上知名教授。

黄勇 清华大学材料系主任, 教授。长期从事结构陶瓷与功能陶瓷的教学和科研工作。1986—1987 年在美国密执安大学作访问学者。在 ZrO_2 相变增韧陶瓷与增韧机理, 高性能陶瓷基复合材料设计、制造与应用方面有深入研究并取得突出成果。

苗赫濯 清华大学材料系教授, 长期从事高温结构陶瓷的教学与科研工作。1981—1983 年在美国密执安大学作访问学者。曾主持研究成功透明氧化铝陶瓷和高压钠灯、氮化硅陶瓷刀具和新型复合氮化硅陶瓷刀具。在国际上有一定的知名度。

李龙士 清华大学材料系教授, “新型陶瓷与精细工艺”国家重点实验室主任。长期从事功能陶瓷材料的教学与科研工作。1987 年在美国里海大学作访问学者。在铁电压电介电和半导体陶瓷领

域有深入研究并取得突出成果。在国际上有一定的知名度。

崔国文 现为清华大学陶瓷学副教授，清华大学对外学术文化交流中心主任，长期从事结构陶瓷的教学与科研工作。曾在美国麻省理工学院(1979-1981)和伯克利加州大学(1986-1987)作访问学者。在透明氧化铝陶瓷和高热导、高电阻碳化硅陶瓷的研制与应用方面有深入研究并获突出成果。

冯春祥 国防科技大学教授。从事高分子及有机硅聚合物方面的教学与科研工作。在用有机金属聚合物为先驱体制备 SiC 系列纤维高性能增强剂，及用化学转化法制备陶瓷基复合材料等研究中取得富有创新的成绩。

序

陶瓷与人类文明发展史有着十分密切的联系。人类最早使用的工具——石器,可以说是一种天然陶瓷材料。但自从人类社会发明金属冶炼技术以来,在形成材料的三大门类:金属、陶瓷、高分子中,金属材料一直是主体。随着现代科学技术的发展,非金属材料(包括高分子、陶瓷及以此为基的复合材料)在材料总量中的比重正在逐步增加。

与传统陶瓷不一样,精细陶瓷是近代发展起来的在高新技术领域中受到愈来愈广泛应用的一种新型材料。在主要发达国家中几乎无一例外,都把精细陶瓷作为发展本国高技术的重点基础领域之一。现在陶瓷的概念已经远远超出了以往人们所认识的陶瓷材料及其制品,它的应用范围也日趋扩大。它实际上已是无机非金属材料的总称。精细陶瓷大都是以精制高纯的化工产品为原料,并严格控制各个工艺过程,其中包括采用各种成型、烧结或其他先进工艺所制备的具有各种性能的陶瓷制品。从应用性能来分类,它主要包括高温结构陶瓷及功能陶瓷两大类。

陶瓷材料除了有高强、高硬、轻质和抗腐蚀等优点外,它所具有的一些物理性能的跨度是其他材料体系所不能比拟的。例如,在不同材料中相对介电常数可以很低,仅 $2\sim 3$,也可以很高,达

数万；热膨胀系数可以在一个相当大的范围内变化，它可以与硅相匹配 ($3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)，也可以与铜相匹配 ($17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)，还可以制作零膨胀系数的材料；热导率的变化范围之广，不仅可用作优质的热绝缘材料，而且可以制备出与金属铝 ($230\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) 相当的导热材料；电导率可以从高绝缘 ($10^{+13} \sim 10^{+12} \Omega \cdot \text{cm}$) 到半导体，甚至超导。1986 年底在氧化物陶瓷系列中发现了高临界温度超导材料，使人们进一步认识到新型无机非金属材料的潜在应用开发前景是十分诱人的。

现代新型陶瓷是一门综合而又独立的学科体系。它需要有物质结构、凝聚态物理、物理化学原理、近代物理及化学的分析方法及计算工具等多学科的综合知识。对于不是从事这个专门领域工作的读者，很需要有一本比较通俗而又能深入浅出的书籍，阐述有关精细陶瓷一些基本知识，介绍它们的应用领域及在当代科学技术发展中的地位和作用。很高兴看到这样一本读物终于出版了。本书各篇作者都是长期在这个领域从事教学与研究工作的专家。田增英教授是美国密执安大学材料学的知名学者，在结构陶瓷与功能陶瓷方面都有深入的研究和造诣，特别在敏感陶瓷和高性能结构陶瓷方面的研究成果，有很大的实用价值，在国际上享有盛誉。其他几位作者都是曾较多时间在国外进修和进行科研合作研究，在国内也都有丰富的教学和科研经历，他们根据长期积累的知识和经验以及对国际发展动向、特别是发达国家在高技术陶瓷方面发展及应用情况的了解，以比较通俗易懂的叙述把有关精细陶瓷材料与制品的制备、性能、应用等各方面的知识介绍给读者，这不是一件很容易的事。是否成功最终当然要由广大读者来评价。但我个人对他们的努力是深为赞许的。衷心希望通过这本书的出版

能有更多读者增加对这一重要领域的熟悉和了解，推动精细陶瓷更广泛地应用及更快地发展。

张孝文教授
(清华大学校长)

前 言

新型陶瓷，亦称高性能陶瓷、先进陶瓷、高技术陶瓷或精细陶瓷，是近代发展起来的各种陶瓷的总称。现在，随着组成结构、制备技术和应用性能等不断发展，陶瓷已从传统的概念扩展到几乎整个无机非金属材料。新型陶瓷不仅可作为具有高强、高韧、高硬度、耐高温和耐腐蚀等特性的结构材料，而且可作为能量转换、信息传递和环境敏感等效应的功能材料，也可制成兼具结构与功能双重特性的材料，已成为许多高、新技术领域中不可缺少的关键材料，因此得到异常迅速的发展。

新型陶瓷市场非常广阔。据预测，全世界新型陶瓷销售额1985~2000年，约每5年翻一番。主要工业国家都非常重视这方面的研究、开发与投资。日本从1981年以来，10年投资约130亿日元；美国1986~1988年对新型陶瓷的研究开发投资近12亿美元。应用新型陶瓷的直接与间接经济效益也是非常显著的。使用新型陶瓷的发动机，耐温性能可从900℃提高到1200~1300℃，具有良好的耐磨损和耐腐蚀性能，热效率可提高到45%，节能约10~20%。美国阿贡国家实验室邀请世界各国著名陶瓷专家就发动机陶瓷零部件的前景提出评述，认为如果到2000年美国生产厂家处于领先地位，则生产总值可增长110亿美元，否则可能减少260亿

美元。采用陶瓷发动机技术，估计年度节能，到2000年为 633×10^{15} 焦耳，价值为67亿美元；到2010年为 401×10^{16} 焦耳，价值为410亿美元。中国新型陶瓷的应用如高压钠灯、 Si_3N_4 陶瓷刀具、 SiC 密封圈等都取得很好的经济效益，据1988年统计，仅高压钠灯一项年节电约2亿度，合人民币3000万元。

当前结构陶瓷的研究，主要侧重于热机、耐磨部件、热交换器、涂层和医疗等领域的应用。热机方面，陶瓷发动机的研究，美、日已进入开发研究阶段。日本通产省从1990年开始实施汽车陶瓷发动机的七年计划，开发研究经费达150亿日元。在陶瓷发动机研制的同时，各国十分重视陶瓷燃气轮机的研究。日本投入巨资，制订研究计划，1996年要研制出 1350°C 使用的高温燃气轮机。美国能源部、国防部和宇航局等部门在AGT100和AGT101计划之后，于1987年又投资7000万美元制订ATTAP计划进行燃气轮机陶瓷零部件的研制及可靠性评价技术的研究。陶瓷耐磨部件取代金属制品已取得显著效果，如陶瓷密封环、陶瓷刀具、陶瓷磨球、陶瓷轴承和陶瓷泵等。在热交换器和医用陶瓷方面也得到了迅速的发展。在结构陶瓷方面，为了研制 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 的超高温陶瓷材料，美国能源部在1988年成立了橡树岭高温材料研究所；日本通产省于1989年建立了超高温材料研究中心，制定了“极限环境材料研究计划”并着手实施“超耐高温功能材料创制系统”的八年计划。

为了促进新型陶瓷材料的发展和应用，需要确立统一的材料性能评价技术及标准，18个技术先进国家制定的“先进材料及标准的凡尔赛计划”正在逐步落实国际分工和合作。日本成立了新材料标准特别委员会，组织研究测试设备和评价方法。

结构陶瓷材料实用化的主要问题是陶瓷的脆性，而纤维（晶须）增韧是解决陶瓷脆性的主要途径之一，因此陶瓷基复合材料越来越受到人们的重视。专家们预测在高温直至 2200℃ 条件下使用的材料唯有陶瓷基复合材料是最有希望的。美国 BCC（商业信息联合公司）预测陶瓷基复合材料市场年增长率为 21%。由于航天飞机外壳表面要求耐高温、高强度、抗氧化和耐腐蚀，又要求有抗热震性和易加工性。过去采用在金属表面镀一层陶瓷膜的方法，由于热膨胀的差异，易导致镀膜剥离。80 年代末提出让两种材料成分在接合部位按梯度变化交叉，消除接合面，缓和热应力，因而开发了功能梯变复合材料，（Functionally Gradient Composite Materials），日本称“倾斜机能材料”。近年来又研制出碳化物、氮化物、硼化物和氧化物之间各种配合的复相陶瓷。研究表明当陶瓷的晶粒小到纳米级尺度时，其性能会发生重大变化，甚至质的变化。日本大阪大学新原教授用 Al_2O_3 和 SiC 超细粉合成高强度纳米复合陶瓷，1100℃ 下强度达 1,500 兆帕。

功能陶瓷的应用领域更为广泛，主要用于电、磁、光、声、热力和化学等信息的检测，转换、传输、处理和存储。在电子信息、集成电路、计算机、能源工程、超声换能、通讯广播、人工智能、医疗技术和生物工程等近代科技领域有十分广阔的应用前景。根据其组成结构的易调和可控性，可以制备超高绝缘性、绝缘性、半导性、导电性和超导性陶瓷；根据其能量转换和耦合特性，可以制备压电、光电、热电、磁电和铁电等陶瓷；根据其对外场条件的敏感效应；可以制备热敏、气敏、湿敏、嗅敏、磁敏和光敏等敏感陶瓷。1987 年初所出现的轰动全球的高温超导陶瓷在功能陶瓷大家族中有如异军突起，大放异彩，为未来的技术革命带来新

的曙光。美国宾州大学材料研究所的 R. E. Newnham 教授在 1987 年全美陶瓷年会上作的题为“电子陶瓷（功能陶瓷）的黄金年代”的特邀荣誉报告中，对这一令人鼓舞的发展趋势作了生动的描述。

从应用的广度和市场占有率看，在当前和相当一段时期内，功能陶瓷在精细陶瓷中居主要地位。功能陶瓷在性能方面向着高效能、高可靠，低损耗、多功能、超高功能以及智能化方向发展，在设备技术方面向着多层、多相乃至超微细结构的调控与复合，低温活化烧结，立体布线、超细超纯、薄膜技术等方向发展。在材料及应用的主要研究方向包括被誉为近代电子仪器中枢神经和感知五官的智能化敏感陶瓷及其传感器；具有高转换效率、高可靠、低损耗、大功率的压电陶瓷及其换能器；超高速大容量超导计算机用光纤陶瓷材料；多层封装立体布线用的高导热低介电常数陶瓷基片材料；量大面广、低烧、高比容、高稳定的多层陶瓷电容器材料等。

信息、能源技术和生物工程等近代迅速崛起的三大科学技术给材料科学的发展以强大的推动力。而作为材料科学的一个重要分支，精细陶瓷则是这些高、新技术不可缺少的关键新材料。

黄勇教授

目 录

序

前言

第一章 绝缘陶瓷	(1)
绝缘陶瓷的概述.....	(2)
集成电路基片.....	(7)
集成电路封装材料	(17)
多层陶瓷技术在集成电路中的应用	(21)
第二章 透明陶瓷	(28)
透明陶瓷概述	(29)
透明氧化物陶瓷	(34)
透明铁电陶瓷	(42)
第三章 能源技术陶瓷	(51)
陶瓷热交换器	(52)
核能技术陶瓷	(65)
钠硫电池中的陶瓷	(68)
第四章 生物医学陶瓷	(74)
生物医学陶瓷概述	(75)
惰性生物医学陶瓷	(78)
表面活性生物陶瓷	(88)
吸收性生物陶瓷	(91)

生物医学复合材料	(93)
第五章 陶瓷与燃气轮机	(96)
燃气轮机节油的新出路	(96)
燃气轮机对陶瓷材料的要求	(102)
陶瓷燃气轮机的候选材料	(105)
SiC 涡轮转子的制造	(112)
Si ₃ N ₄ 涡轮转子的制造	(114)
第六章 绝热柴油发动机	(117)
西方发达国家的尝试	(117)
部分稳定 ZrO ₂ (PSZ)	(126)
Sialon 陶瓷	(131)
氮化硅陶瓷电热塞	(138)
第七章 陶瓷切削刀具	(141)
刀具材料的发展史	(141)
氧化铝陶瓷刀具走出缓慢发展的“低谷”	(149)
新一代陶瓷刀具——Si ₃ N ₄ 陶瓷刀具	(166)
第八章 敏感陶瓷材料	(175)
陶瓷材料的电导	(176)
敏感元件应用	(180)
第九章 压电陶瓷换能器与近代新技术	(199)
压电陶瓷材料基本特性	(200)
压电陶瓷在超声换能及医疗技术上的应用	(207)
压电陶瓷在水声换能技术方面的应用	(219)
压电陶瓷声马达及其应用	(227)
压电蠕动马达	(228)

超声行波直线马达.....	(231)
超声行波旋转马达.....	(232)
第十章 半导体陶瓷与敏感技术.....	(237)
热敏陶瓷材料及其应用.....	(239)
气敏陶瓷及其应用.....	(255)
湿敏陶瓷及其应用.....	(258)
压敏陶瓷及其应用.....	(262)
多功能敏感陶瓷.....	(268)
第十一章 迅速发展的多层陶瓷元器件.....	(273)
高比容高可靠多层陶瓷电容器.....	(273)
低介多层陶瓷基片及高密度陶瓷封装的发展.....	(290)
高效能多层压电陶瓷器件.....	(299)
第十二章 高温超导陶瓷与新技术革命.....	(307)
概述.....	(307)
高温超导陶瓷的结构特征.....	(310)
高温超导陶瓷的应用研究及前景.....	(313)
第十三章 引人注目的功能陶瓷研究中的某些新进展.....	(324)
机敏陶瓷.....	(325)
智能陶瓷.....	(329)
功能陶瓷薄膜.....	(336)
功能陶瓷缺陷化学应用研究的进展.....	(340)
复合钙钛矿弛豫铁电体有序—无序转变机制及其应用研究.....	(343)
高性能功能陶瓷的低烧技术.....	(348)

第十四章 陶瓷纤维	(352)
概述.....	(352)
碳纤维.....	(354)
硼纤维.....	(359)
氮化硼纤维.....	(362)
氧化铝纤维.....	(364)
碳化硅纤维.....	(367)
碳化硅晶须.....	(374)
氮化硅纤维.....	(376)
第十五章 复合材料及其应用	(379)
概述.....	(379)
复合材料的兴起对军事和民用工程技术的	
巨大作用.....	(381)
金属基复合材料.....	(384)
晶须(纤维)补强陶瓷基复合材料.....	(386)

第一章 绝缘陶瓷

当汽车在郊外行驶时，公路两侧的高压输电线路常常会跃入人们的眼帘。或许人们会从心底里赞美那高大挺拔的高压铁塔和精巧多姿的陶瓷绝缘子，但恐怕不多的人会联想到汽车发动机火花塞中的陶瓷绝缘体。至于在汽车音响系统中所采用的各种电子元件中含有许多精密绝缘陶瓷，便更少会有人去联想了。

事实上，在许多家用电器，如收录机、彩色电视机和录相机中，在一般的集成电路（IC）、大规模集成电路（LSI）和超大规模集成电路（VLSI）中，以及在大型电子计算机等高技术产品中，甚至在航空、航天等尖端科技领域中，精密绝缘陶瓷被大量使用。在当今的世界上，每年要制造数百亿件质量相当高的集成电路，其中的 20% 要采用精密绝缘陶瓷基片。

高压陶瓷绝缘子作为一种传统的绝缘陶瓷工业产品，已有一百多年的历史了，人们对此已较为熟悉。这类传统陶瓷工业至今仍然保持着巨大的生产规模，这是因为用于制造这些产品的原材料分布广泛、价格低廉，而且在某些工业部门必不可少。与传统绝缘陶瓷相比，精密绝缘陶瓷不易直观见到；然而，它们却往往是精密装置或组件中十分重要的部件。计算机集成电路所采用的