

现代功能陶瓷

徐政 倪宏伟 编著

国防工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代功能陶瓷/徐政,倪宏伟编著. —北京:国防工业出版社,1998.9

ISBN 7-118-01960-7

I. 现… I. ①徐… ②倪… II. 陶瓷 IV. TQ174.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 19675 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15 363 千字

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1—3000 册 定价:22.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

99年7月14日

4-22-02

内 容 简 介

本书系统地介绍了当前在高新技术领域中一系列具有优异的热学、力学、声学、电学、光学、磁学、化学及生物等功能的新功能陶瓷材料,详细阐述了它们的重要性能与功能原理、功能的应用及其在高新技术领域中的地位,并展示了它们的发展前景。本书可作为无机非金属材料专业以及其他相近专业的大学本科生和研究生教材或参考书,也可供从事材料科学研究、生产、管理、开发及新技术推广等科技人员学习与参考。

前 言

人们通常把材料、信息、能源并列为现代文明的三大支柱,这三大支柱是现代社会的赖以生存和发展的基本条件之一。

现代科学技术发展的特点是学科之间相互渗透、综合交叉。科学和经济之间的相互作用,推动了当前最活跃的信息和材料等科学的发展,又导致了一系列高新技术的诞生。具有各种优异的热学、力学、声学、电学、光学、磁学、化学及生物等功能的新功能陶瓷材料,是当前高新技术领域中备受青睐的一类新型材料,现代功能陶瓷材料科学,是知识密集和技术密集的交叉性、边缘性学科,在电子信息、集成电路、计算机、能源工程、广播通信、人工智能、医疗技术、生物工程及生命科学等近代科技领域有十分广阔的应用前景。

本书比较系统、全面地介绍了现代功能陶瓷材料的重要性能与功能原理、应用及其在高新技术领域中的地位,并展示了它们的发展前景。同时又注重于对新材料、新特性、新概念、新技术的介绍。

1997年是同济大学90周年校庆,为向我校90华诞献礼,笔者在原内部教材基础上,经修改、充实而成本书。由于现代功能陶瓷涉及面广,学科交叉渗透,限于笔者水平,书中缺点、错误及疏漏不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

目 录

第一章 概述	1
1.1 陶瓷研究的发展历程	1
1.2 功能陶瓷的定义、范围和分类.....	2
1.3 功能陶瓷的性能与工艺特征	4
1.4 功能陶瓷的应用和展望	4
第二章 绝缘陶瓷	7
2.1 精密绝缘陶瓷在近代电子技术中的作用	7
2.2 绝缘陶瓷的性能与特征	7
2.3 常用绝缘陶瓷材料及其性能	9
2.4 绝缘陶瓷的应用.....	10
第三章 介电陶瓷	16
3.1 极化与介电常数.....	16
3.2 极化与介质损耗.....	17
3.3 介电陶瓷材料及其应用.....	18
第四章 铁电陶瓷	24
4.1 铁电体的自发极化.....	24
4.2 透明铁电陶瓷(电光陶瓷).....	26
4.3 弛豫铁电陶瓷与电致伸缩效应.....	32
4.4 反铁电陶瓷及应用.....	35
第五章 热释电陶瓷	37
5.1 陶瓷的热释电效应.....	37
5.2 热释电陶瓷材料.....	38
5.3 热释电陶瓷的应用.....	39
第六章 压电陶瓷	44
6.1 压电效应与晶体结构.....	44
6.2 压电陶瓷的性能参数.....	45
6.3 典型的压电陶瓷.....	49
6.4 压电陶瓷的应用.....	58
第七章 磁性陶瓷	63
7.1 磁性陶瓷的磁学性质.....	63
7.2 磁性陶瓷材料及应用.....	66
第八章 热敏半导体陶瓷	75
8.1 PTC 热敏电阻材料	75

8.2	NTC 热敏电阻陶瓷	86
8.3	CTR 热敏电阻陶瓷	90
第九章	气敏半导体陶瓷	92
9.1	气敏半导体陶瓷的性能	92
9.2	典型的气敏半导体陶瓷	96
9.3	气敏半导体陶瓷的敏感机理	99
第十章	湿敏半导体陶瓷	102
10.1	湿敏半导体陶瓷的技术参数及特性	102
10.2	几种典型的湿敏半导体陶瓷	103
10.3	湿敏陶瓷的感湿机理	107
10.4	湿敏半导体陶瓷的应用	109
第十一章	压敏半导体陶瓷	111
11.1	压敏陶瓷的性质	111
11.2	ZnO 系压敏电阻陶瓷	112
11.3	SiC 系和 BaTiO ₃ 系压敏电阻陶瓷	115
第十二章	光敏半导体陶瓷和二次电子放射陶瓷	116
12.1	光电效应与光敏材料	116
12.2	二次电子放射陶瓷	119
第十三章	透明陶瓷和光学陶瓷	121
13.1	透明陶瓷的性能	121
13.2	透明陶瓷材料及应用	122
13.3	光学陶瓷	123
第十四章	生物陶瓷	135
14.1	概述	135
14.2	惰性生物医学陶瓷	136
14.3	表面活性生物陶瓷	139
14.4	吸收性生物陶瓷	140
14.5	生物医学复合材料	141
14.6	生物活性陶瓷的活性机理探讨	141
第十五章	快离子导体	144
15.1	概述	144
15.2	快离子导体材料	145
15.3	快离子导体的应用	151
第十六章	陶瓷超导材料(高温超导体)	157
16.1	超导的基本概念	157
16.2	陶瓷超导材料——高温超导体	163
16.3	氧化物超导材料的电磁测量技术	175
16.4	高温超导电性机理方面的有关问题	181
16.5	超导电性的应用	184

16.6 高温超导电性的某些近期应用领域·····	190
第十七章 多孔陶瓷 ·····	192
17.1 概述·····	192
17.2 表征多孔陶瓷材料特性的参数·····	192
17.3 多孔陶瓷的制备·····	193
17.4 多孔陶瓷的形成机理·····	194
17.5 多孔陶瓷的应用·····	195
第十八章 能源技术陶瓷 ·····	198
18.1 概述·····	198
18.2 陶瓷热交换器·····	198
18.3 核能技术陶瓷·····	200
18.4 钠—硫电池中的陶瓷·····	202
18.5 高压钠灯用陶瓷材料·····	202
18.6 磁流体发电用陶瓷材料·····	204
18.7 太阳能电池用陶瓷材料·····	205
第十九章 机敏陶瓷和智能陶瓷 ·····	210
19.1 机敏陶瓷·····	210
19.2 智能陶瓷·····	213
第二十章 功能陶瓷薄膜 ·····	217
20.1 概述·····	217
20.2 陶瓷薄膜的制备工艺·····	218
20.3 金刚石薄膜及其应用·····	223
20.4 铁电薄膜·····	225
20.5 磁性薄膜·····	226
20.6 高温超导薄膜材料·····	229
第二十一章 纳米陶瓷 ·····	232
21.1 概述·····	232
21.2 纳米材料的特性·····	234
21.3 纳米材料的制备·····	235
21.4 纳米材料的应用·····	239
参考文献·····	242

第一章 概 述

1.1 陶瓷研究的发展历程

陶瓷在人类文明发展史上功不可没。人类最早使用的工具——石器，可以说就是一种最早的天然陶瓷材料。陶瓷既是我国最杰出的科学成就之一，又是中华文明的伟大象征之一。就陶瓷研究的历史进程来看，可简单概括为三个发展阶段，如图 1-1 所示。远在几千年前的新石器时代，我们的祖先就已经利用天然粘土作原料，塑造成各种形状的器皿，再在火堆中烧成坚硬的可重复使用的陶器。由于烧成温度较低，陶器仅是一种含有较多气孔、质地较松的未完全烧结制品。以后大约在 2000 多年前的东汉晚期，人们利用含铝量较高的天然瓷土为原料，加上釉的发明，以及高温烧结技术的不断改进，使陶器步入了瓷器阶段，这是陶瓷技术发展史上十分重要的里程碑。由于瓷器烧成温度高，质地致密坚硬，表面有光亮的釉彩，随着科学技术的进步与发展，由瓷器又衍生出了许多种类的陶瓷。在日用陶瓷的基础上，形成了工业陶瓷的生产，如电力工业用的高压电瓷、化学工业用耐腐蚀的化工陶瓷、建筑工业用的建筑陶瓷和卫生陶瓷等。诸如此类的日用陶瓷、工业陶瓷与水泥、玻璃、耐火材料、搪瓷、磨料制品等统称为硅酸盐制品，因为它们的主要成分是硅酸盐化合

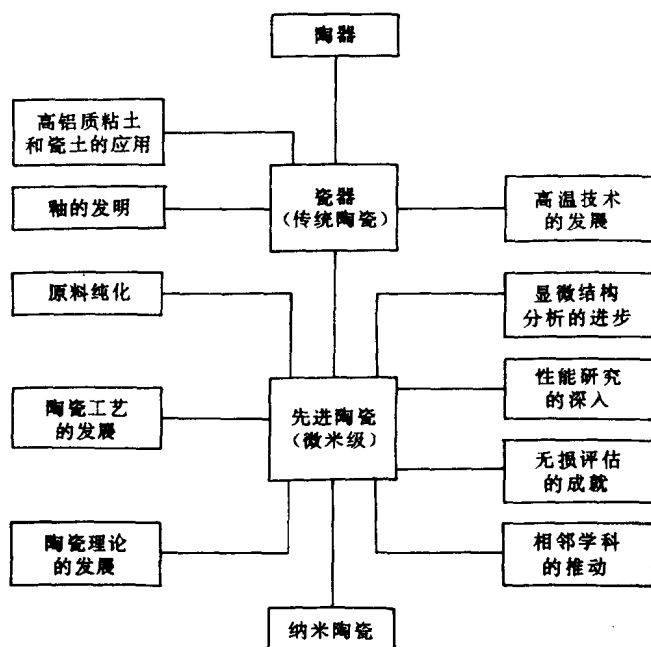


图 1-1 陶瓷研究发展的三个阶段

1107711

物。人们一般将这一类陶瓷制品称为传统陶瓷或普通陶瓷。从原始瓷器的出现到近代的传统陶瓷,这一阶段一直持续了 4000 余年。

20 世纪以来,特别是第二次世界大战之后,随着宇宙开发、原子能工业的兴起和电子工业的迅速发展,对陶瓷材料,无论从性能、质量、品种等方面,均提出了越来越高的要求,促使陶瓷材料发展为新的具有一系列特殊功能的无机非金属材料,陶瓷研究的发展则从传统陶瓷跃入第二个阶段——先进陶瓷阶段。先进陶瓷(Advanced Ceramics,又称现代陶瓷)是为了有别于传统陶瓷而言的。先进陶瓷有时也称为精细陶瓷(Fine Ceramics)、新型陶瓷(New Ceramics)、特种陶瓷(Special Ceramics)和高技术陶瓷(High-tech. Ceramics)等。

相邻学科、相关技术的相互渗透与交叉,是现代科学技术发展的一个重要特点。先进陶瓷(或现代陶瓷)是在传统硅酸盐陶瓷的基础上,吸收了相邻学科的先进技术而发展起来的一门综合而又相对独立的学科体系,许多学科和技术因素促成了这种发展,例如:

①在原料上,从传统陶瓷以天然矿物原料为主体发展到用高纯的合成化合物,材料的组成已远远超出硅酸盐的范围。

②制备工艺的进步,在传统陶瓷工艺基础上发展和创造出一系列新的工艺技术。如成型技术上的等静压成型、热压注成型、注射成型、离心注浆成型、压力注浆成型和流延成膜等成型方法;烧成上则有热压烧结、热等静压烧结、反应烧结、快速烧结、微波烧结、等离子体烧结、自蔓延燃烧烧结等。

③陶瓷科学理论的发展,为陶瓷工艺的发展提供了科学依据,使陶瓷工艺从经验操作发展到科学控制,并发展到在一定程度上可根据实用要求进行特定的材料设计。

④显微结构分析上的进步,使人们可更精确地了解陶瓷材料的结构及其组成,从而可人为控制工艺——显微结构——性能关系的统一,对陶瓷技术起到了指导作用。

⑤陶瓷材料性能的研究使新的性能不断出现,大大开拓了陶瓷材料的应用范围。

⑥陶瓷材料无损评估技术的发展,加强了陶瓷材料使用上的可靠性。

⑦相邻学科的发展对陶瓷科学的进步起到了推动作用。

但是应该指出,这一阶段的先进陶瓷,无论从原料、显微结构中所体现的晶粒、晶界、气孔、缺陷等在尺度上还只是处在微米级的水平,故又可称之为微米级先进陶瓷。

到本世纪 90 年代,陶瓷研究进入了第三个阶段——纳米陶瓷阶段。所谓纳米陶瓷,是指显微结构中的物相具有纳米(nm)级尺度的陶瓷材料,它包括晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸、缺陷尺寸等均在纳米量级的尺度上。纳米陶瓷是当前陶瓷材料研究中一个十分重要的发展趋向,它将促使陶瓷材料研究从工艺到理论,从性能到应用都提高到一个崭新阶段。

1.2 功能陶瓷的定义、范围和分类

先进陶瓷从性能上可分为结构陶瓷和功能陶瓷两大类。结构陶瓷(Structural Ceramics)是指具有力学和机械性能及部分热学和化学功能的先进陶瓷(现代陶瓷),特别适于高温下应用的则称为高温结构陶瓷。功能陶瓷(Functional Ceramics)是指那些利用电、磁、声、光、热、力等直接效应及其耦合效应所提供的一种或多种性质来实现某种使用功能

的先进陶瓷(现代陶瓷)。功能陶瓷的特点是品种多、产量大、价格低、应用广、功能全、技术高、更新快。通过对复杂多元氧化物系统的化学、物理及组成、结构、性能和效能间相互关系的研究,已陆续发现了一大批具有优异性能或特殊功能的功能陶瓷,并可借助于离子置换、掺杂等方法调节、优化其性能,功能陶瓷材料研究已开始从经验式的探索逐步走向按所需性能来进行材料设计。

由于迄今尚无一个统一的生产管理系统,因此目前对功能陶瓷的从属范围与分类也就缺乏严格、确切的标准。功能陶瓷既可按组成分类,也可按性能或用途分类,还可按使用目的来划分。表 1-1 按功能陶瓷所具有的功能及主要用途分类,在以后各章中我们将按此分类逐一叙述每种功能陶瓷的材料组成、结构、性能及其应用等。

表 1-1 功能陶瓷的分类

分类	功能陶瓷	典型材料	主要用途
电 功 能 陶 瓷	绝缘陶瓷	Al_2O_3 、 BeO 、 MgO 、 AlN 、 SiC	集成电路基片、封装陶瓷、高频绝缘陶瓷
	介电陶瓷	TiO_2 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	陶瓷电容器、微波陶瓷
	铁电陶瓷	BaTiO_3 、 SrTiO_3	陶瓷电容器
	压电陶瓷	PZT、PT、LNN (PbBa) $\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	超声换能器、谐振器、滤波器、压电点火、 压电电动机、表面波延迟元件
	半导体陶瓷	PTC($\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Pb}$) TiO_3	温度补偿和自控加热元件等
		NTC(Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 LaCrO_3)	温度传感器、温度补偿器等
		CTR(V_2O_5)	热传感元件、防火灾传感器等
		ZnO 压敏电阻	浪涌电流吸收器、噪声消除、避雷器
磁 功 能 陶 瓷		SiC 发热体	电炉、小型电热器等
	快离子导体陶瓷	$\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2	钠-硫电池固体电介质、氧传感器陶瓷
	高温超导陶瓷	$\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 、 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$	超导材料
		$\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 、 $\text{Tl}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$	
	软磁铁氧体	$\text{Mn}-\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Mg}$	电视机、收录机的磁芯,记录磁头、温度传 感器,计算机电源磁芯、电波吸收体
	硬磁铁氧体	Ba 、 Sr 铁氧化	铁氧体磁石
	记忆用铁氧体	Li 、 Mn 、 Ni 、 Mg 、 Zn 与铁形成的尖晶石型	计算机磁芯
	透明 Al_2O_3 陶瓷	Al_2O_3	高压钠灯
光 功 能 陶 瓷	透明 MgO 陶瓷	MgO	照明或特殊灯管,红外输出窗材料
	透明 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ThO}_2$ 陶瓷	$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ThO}_2$	激光元件
	透明铁电陶瓷	PLZT	光存储元件、视频显示和存储系统,光开 关、光阀等
	湿敏陶瓷	$\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 等	工业湿度检测、烹饪控制元件
生 物 及 化 学 功 能 陶 瓷	气敏陶瓷	SnO_2 、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 等	汽车传感器、气体泄漏报警、各类气体检 测
	载体用陶瓷	堇青石瓷、 Al_2O_3 瓷、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 瓷等	汽车尾气催化载体、化工用催化载体、酵 素固定载体
	催化用陶瓷	沸石、过渡金属氧化物	接触分解反应催化、排气净化催化
	生物陶瓷	Al_2O_3 、 $\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	人造牙齿、关节骨等

1.3 功能陶瓷的性能与工艺特征

陶瓷功能的实现,主要取决于它所具有的各种性能,而在某一类性能范围中,又必须针对具体应用,去改善、提高某种有效的性能,以获得有某种功能的陶瓷材料。例如,就陶瓷的电学功能而言,要改善压电陶瓷在大功率使用下的功能,就必须首先改进陶瓷材料的机电损耗特性;为改善滤波器陶瓷性能,则要从提高材料的频率变化时间和温度的稳定性入手;对于集成电路基片陶瓷,需改善其绝缘电阻和导热性能;为改善作避雷器使用的压敏陶瓷的功能,则需提高其通流容量和非线性系数。一般来说,要从性能的改进来改善陶瓷材料的功能,需从两方面入手:①从材料的组成上直接调节,优化其内在的品质,包括采用非化学式计量、离子置换、添加不同类型杂质,使不同相在微观级复合,形成不同性质的晶界层等。②通过改变外界条件,即改变工艺条件以改善和提高陶瓷材料的性能,达到获得优质材料的目的。一般工艺条件是指原料粉料的物理化学性质和状态、加工成型方法和条件、烧成制度和烧结状态,以及成品的加工方法和条件等。无论是改变组成还是改变工艺,最终都是通过材料微观结构的变化,才能体现出宏观的功能变化。因此,要想达到自控设计材料,或者进行局部的性能改善,必须综合考虑组成、工艺、微观结构等诸多因素,这是个系统工程。图 1-2 表示了陶瓷功能与组成、工艺、性能和结构的关系。功能陶瓷的工艺技术和性能检测关系如表 1-2 所示。

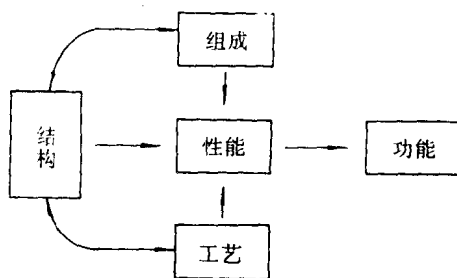
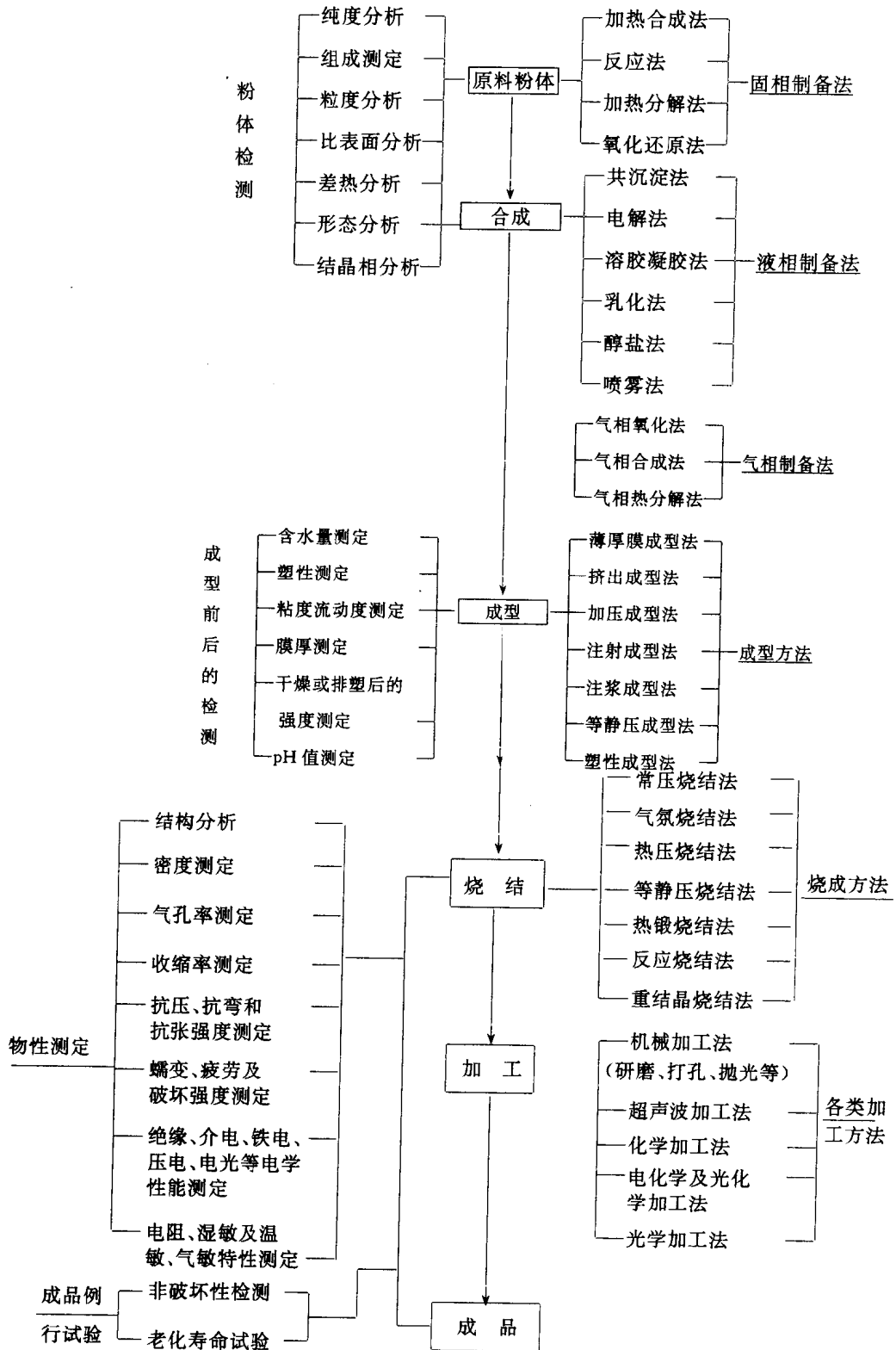


图 1-2 陶瓷功能与组成、工艺、性能、结构的关系

1.4 功能陶瓷的应用和展望

功能陶瓷的不断开发,对科学技术的发展起了巨大促进作用,功能陶瓷的应用领域也随之更为广泛,目前主要用于电、磁、光、声、热和化学等信息的检测、转换、传输、处理和存储等,并已在电子信息、集成电路、计算机、能源工程、超声换能、人工智能、生物工程等众多近代科技领域显示出广阔的应用前景。根据功能陶瓷组成结构的易调性和可控性,可以制备超高绝缘性、绝缘性、半导性、导电性和超导电性陶瓷;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,则可制备热敏、气敏、湿敏、压敏、磁敏和光敏等敏感陶瓷。高温超导氧化物陶瓷的发现,使功能陶瓷的研究形成了全球性的热点,高温超导陶瓷的研究开发,为未来的技术革命带来新的曙光。本世纪 90 年代开始的纳米功能陶瓷的研究,表明人们已开始深入到介于宏观与原子

表 1-2 功能陶瓷的工艺技术和性能检测



尺度的纳米层次来研究功能陶瓷的性能与结构,以期进一步开拓功能陶瓷新的应用领域。

无论从应用的广度,还是市场占有率来看,在当前及以后相当一段时间内,功能陶瓷在现代陶瓷中仍将占据主导地位。因此,功能陶瓷今后在性能方面应向着高效能、高可靠性、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应包括智能化敏感陶瓷及其传感器;具有高转换率、高可靠性、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板材料;量大面广、低烧、高比容、高稳定性的多层陶瓷电容器材料等。

第二章 绝缘陶瓷

2.1 精密绝缘陶瓷在近代电子技术中的作用

绝缘材料在电气电路或电子电路中所起的作用主要是根据电路设计要求将导体物理隔离,以防电流在它们之间流动而破坏电路的正常运行。此外,绝缘材料还起着导体的机械支持、散热及电路环境保护等作用。一般将能起上述作用的陶瓷称为绝缘陶瓷。

电子技术中首先要求绝缘材料不导电,即要求电阻率尽量高,绝缘强度也尽量高。目前,绝缘陶瓷可分为氧化物绝缘陶瓷和非氧化物绝缘陶瓷两大系列,无论是哪种系列的绝缘陶瓷,要成为一种优异的绝缘陶瓷,它必须具备如下性能:

体积电阻率(ρ) $\geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

相对介电常数(ϵ_r) ≤ 30

损耗因子($\text{tg}\delta$) ≤ 0.001

介电强度(DS) $\geq 5.0 \text{ kV/mm}$

除上述性能外,绝缘陶瓷还应具有良好的导热性、与导体材料尽可能一致的热膨胀性、耐热性、高强性及化学稳定性等。高压陶瓷绝缘子作为一种传统的绝缘陶瓷已有 100 多年的历史,与传统绝缘陶瓷相比,精密绝缘陶瓷则是后起之秀,它在近代电子技术中所起的作用是前者无法比拟的。比如,在众多的家用电器,如收录机、彩色电视机和录像机中,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,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,精密绝缘陶瓷已被大量使用。在当今世界上,每年要制造数百亿件质量相当高的集成电路,其中约 20% 要采用精密绝缘陶瓷基片。在计算机集成电路中采用多层绝缘陶瓷基片与封装材料可以使高速计算机的工作效率翻番,其价值超过了陶瓷自身所具价值的成千上万倍。正因为精密绝缘陶瓷对各种电子装置运行性能的改善有如此巨大的功效,所以对它们的研究开发尤为必要。

2.2 绝缘陶瓷的性能与特征

2.2.1 离子导电和绝缘性

应用固体能带理论,可以成功地解释固体的绝缘性、半导体性和导电性。固体能带中那些被电子完全占满的叫满带,未被电子占据的叫导带,满带和导带之间称之为禁带。如果禁带宽度足够大(在几个电子伏特以上),满带的电子就难以被激发而超越禁带进入导带,也即认为电子几乎无法迁移,那么固体便成为典型的绝缘体。实际上,这种理想的绝缘体只有在绝对零度时才能获得,如果外界条件有所变化,例如温度升高或者受到光照时,由于热激发,满带中的部分电子就可能被激发而跃迁到导带,从而使导电成为可能。这与高

温时半导体的性质相似,只不过绝缘体的禁带宽度比半导体大(绝缘体的禁带宽度约 4~5eV,而半导体约为 1eV 左右)。因为绝缘体有很大的禁带宽度,激发电子需很大的能量,在室温附近,实际上可认为电子几乎不迁移。很多绝缘陶瓷是典型的离子晶体或共价晶体,在此情况下,对具有足够宽度禁带区的绝缘陶瓷而言,固体中的另一种导电机理,即离子导电就变得十分重要了,这是通过离子扩散而发生的电导行为。一般离子电导率 σ_i 可用下式表示:

$$\sigma_i = nq\mu_i \quad (2-1)$$

式中 n ——单位体积中可迁移的离子数;

q ——离子的电荷;

μ_i ——离子的迁移率。

下式给出了 μ_i 的具体表达式:

$$\mu_i = qD_i/kT \quad (2-2)$$

式中 D_i ——离子的扩散系数;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温度(K)。

而 D_i 可由下式给出:

$$D_i = A \exp(-E/kT) \quad (2-3)$$

式中 E ——激活能;

A ——频率系数。

由式(2-1)~式(2-3)及 $\lg T \ll E/kT$, 则可导出下式:

$$\lg \sigma_i \approx \text{常数} - E/kT \quad (2-4)$$

由式(2-4)可知,离子电导率随温度的升高呈指数增加。

离子电荷和扩散系数影响离子导电,扩散系数又与晶格缺陷及穿越缺陷的离子的电荷及其大小有关。一般讲,电荷及体积越小的离子越易扩散,其激活能的数值也越小。因此,在绝缘陶瓷中应尽可能避免碱金属离子的存在(尤其是钠离子),因这些离子可形成相当强烈的电导,使材料的绝缘性能劣化。

2.2.2 陶瓷的微观结构与绝缘性

一般而言,绝缘陶瓷是粉体原料经过成型和烧结而得的多相多晶材料。陶瓷的微观结构主要可分为基质、晶粒和气孔三部分。一般气孔和晶粒的绝缘性能好,而基质往往在高温下显示较大的导电性。由于基质部分杂质浓度较高,在组织上又是连续相,所以陶瓷的绝缘性容易受基质相的影响。设基质部分的电导率为 σ_m ,晶粒的电导率为 σ_c ,则总的电导率(σ)可用下式表示:

$$\sigma = \sigma_m \times \frac{\sigma_c + K_c \sigma_m + K_c \phi (\sigma_c - \sigma_m)}{\sigma_c + K_c \sigma_m - \phi (\sigma_c - \sigma_m)} \quad (2-5)$$

式中 ϕ ——晶粒的体积分数;

K_c ——晶粒的形状系数。

假设晶粒为球形时,则 K_c 为 2,与麦克斯韦公式一致。若在考虑基质和晶粒的电导率的两种极端情况下,则如下式所示:

$$\text{当 } \sigma_c \ll \sigma_m \text{ 时, 则 } \sigma = \sigma_m \times \frac{K_c(1-\phi)}{K_c + \phi} \quad (2-6)$$

$$\text{当 } \sigma_c \gg \sigma_m \text{ 时, 则 } \sigma = \sigma_m \times \frac{1 + K_c \phi}{1 - \phi} \quad (2-7)$$

上式表示基质的电导率支配着整个体系的电导率。

固体内部存在的气孔对绝缘性能的破坏不大,但当表面存在气孔时,因易吸水和被污染将使表面绝缘性显著劣化。因此,原则上绝缘陶瓷应选择气孔少、没有吸水性的致密材料,并根据使用情况的不同在其表面上釉以防止污染和吸潮。

通常材料的绝缘性与材料的纯度、材料中杂质含量的多少有关。材料纯度越高,杂质含量越少,则它们的绝缘性能就越好。这是因为绝缘陶瓷中若有杂质引入,则会像掺杂半导体那样,在禁带中产生杂质能级,从而使电荷载流子增加,电阻率下降,结果使绝缘强度下度。

2.3 常用绝缘陶瓷材料及其性能

绝缘陶瓷材料的分类方法很多,若按化学组成分类,则可分为氧化物系和非氧化物系两大类。氧化物系绝缘陶瓷已得到广泛应用,而非氧化物系绝缘陶瓷是70年代才发展起来的,目前应用的主要有氮化物陶瓷,如 Si_3N_4 、BN、AlN等。除多晶陶瓷外,近年来又发展了单晶绝缘陶瓷,如人工合成云母、人造蓝宝石、尖晶石、氧化铍及石英等。绝缘陶瓷若按前面(2.1节)所提主要介电性能要求,则某些重要的物理性能应满足下列关系式:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \omega \epsilon_0 \cdot \epsilon' \text{tg} \delta \quad (2-8)$$

式中 σ ——总电导率($1/\Omega \cdot \text{cm}$);

ρ ——体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$);

ω ——角频率,其值为 $2\pi f$, f 为频率;

ϵ_0 ——真空中的介电常数,其值为 $8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$;

ϵ' ——相对介电常数;

$\text{tg} \delta$ ——损耗因子。

某些重要的绝缘陶瓷材料的介电性能列于表2-1,热学和力学性能列于表2-2。

表 2-1 绝缘陶瓷的介电性能

材 料	$\text{tg} \delta / 1\text{MHz}$, 室温	$\epsilon' / 1\text{MHz}$, 室温	$DS / \text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	$\rho / \Omega \cdot \text{cm}$, 25°C
滑石瓷	0.0008~0.0035	5.9~6.1	7.9~13.8	10^{17}
镁橄榄石瓷	0.0004~0.001	5.8~6.7	7.9~11.9	10^{17}
堇青石瓷	0.003~0.007	4.1~5.4	5.5~9.1	10^{16}
Al_2O_3 瓷	0.0003~0.002	8.2~10.2	9.9~15.8	10^{16}
尖晶石瓷	0.0004	7.5	11.9	10^{14}
莫来石瓷	0.004~0.005	6.2~6.8	7.8	10^{14}

(续)

材 料	$\text{tg}\delta/1\text{MHz, 室温}$	$\epsilon'/1\text{MHz, 室温}$	$DS/\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	$\rho/\Omega \cdot \text{cm}, 25^\circ\text{C}$
MgO 瓷	0.001	8.2	8.5~11.0	$>10^{14}$
BeO 瓷	0.001	5.8	9.5~13.8	$>10^{16}$
ZrO ₂ 瓷	0.01	12.0	~5.0	10^9
ThO ₂ 瓷	0.0003	13.5	~5.3	10^{10}
CeO ₂ 瓷	0.0007	15	—	10^9
热导 SiC 瓷	<0.05	40	0.07	$>10^{13}$
热导 AlN 瓷	<0.001	8.8	14~17	$>10^{14}$
BN 瓷	0.001	4.2	35.6~55.4	10^{14}
Si ₃ N ₄ 瓷	0.0001	6.1	15.8~19.8	10^{14}
石英玻璃	0.0003	3.8~5.4	15~25	$10^{14} \sim 10^{18}$

表 2-2 绝缘陶瓷的热学与力学性能

材 料	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	热导/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{k})^{-1}$	热胀/ $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	抗弯/MPa	抗热冲击性
滑石瓷	2.8	3.3	7.8~10.4	145	中等
镁橄榄石瓷	2.8	1.7~4.2	10.6	145	差
堇青石瓷	2.0~2.9	3.3	2.3	117	极好
92%Al ₂ O ₃ 瓷	3.6	17	7.5~8.0	321	好
尖晶石瓷	2.8	7.5	6.6	103	中上
MgO 瓷	2.5~3.3	40	12.8	138	中上
BeO 瓷	1.8~3.0	125~250	4.2~9.4	248	好
ZrO ₂ 瓷	5.6	25	3.0~8.3	186	差
ThO ₂ 瓷	9.7	14	5.3~9.0	131	差
CeO ₂ 瓷	7.0	12	10.0	110	差
热导 SiC 瓷	3.2	267	3.7	450	好
热导 AlN 瓷	3.3	170~200	4.5	450	好
BN 瓷	2.1	29	4.3	52	好
α -Si ₃ N ₄ 瓷	3.2	12~29	3.1	697	极好
石英玻璃	2.2	1.2	0.3		极好

2.4 绝缘陶瓷的应用

2.4.1 概述

绝缘陶瓷,不论是具有几千年历史的以粘土为代表的古老陶瓷材料,还是最近几年才达到实用化的各种精细陶瓷材料,均共存于当今的人类生活中。绝缘陶瓷的工业应用历史较早,在1850年左右,陶瓷绝缘子作为电绝缘器材,使用于铁路通信线路。1880年美国在电力输电线路中开始使用陶瓷绝缘子,100年后的今天已能制造出耐压500kV以上的超