

精密(细)陶瓷导论

原著: N. 伊卡诺斯

译者: 陈皇钧 刘坤灵

75
曉園出版社
世界图书出版公司

精密(细)陶瓷导论

N. 伊卡诺斯 著

陈皇钧 刘坤美 译

★
晓园出版社出版

北京世界图书出版公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

新燕印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

★
1992 年 10 月第一版 开本: 850×1168 1/32

1992 年 10 月第一次印刷 印张: 6

印数: 0001—1200

ISBN: 7-5062-1334-6/TQ·7

定价: 4.20(W₈₉201/33)

世界图书出版公司通过中华版权代理公司向晓园出版社购得重印权
限国内发行

譯 序

精密陶瓷日益受到重視與垂青，有愈來愈多的人投入到研究精密陶瓷的行列裏，一切相關現象似乎均顯示着，「精密陶瓷時代」即將來臨。

精密陶瓷之所以蓬勃發展，其原因有下列數端：(1)非常堅硬、耐磨、耐腐蝕、耐高溫，此外，在光、電、熱、磁及適用於生物體，皆具有十分優異之特性。(2)其原料取於礦土或經由合成而得，蘊藏量十分豐富。(3)其附加價值相當高，而未來的市場仍將持續擴展。

精密陶瓷涵蓋的範圍十分廣，依其應用可區分為：(1)電子陶瓷，包括磁性、光學及感測陶瓷，(2)結構陶瓷，(3)生醫陶瓷。本書大致也以此方式編排。只是將原書所使用的對答方式改成介紹方式，希望藉由這本書介紹，讓讀者對精密陶瓷的應用及發展，有一個概括性的認識。

敝人才疏學淺，內容有欠周延之處，尚祈學者先進不吝賜教，是幸。

譯者

78.2.11

原 序

近來，「新陶瓷」（或稱「精密陶瓷」）成爲一個議論的話題。此乃由於（日本）國際工商部在1981年決定全力推展精密陶瓷，並將之列入「下一世工業技術發展計劃」中，在未來10年內共準備投資140億日圓（合美金5千8百30萬元）。此外，精密陶瓷製造商及用戶，也於1981年6月共同成立「精密陶瓷協會」。此協會的宗旨，主要是增進製造、使用、市場考察、技術發展、國際交流及精密陶瓷基礎改進等方面的研究與資訊交流。如此一來，精密陶瓷將更爲人所了解，且其定義也將更明確。目前並沒有什麼樣明確的定義，從使用者而言，「精密」似乎就是精細、美妙、愈來愈高級。

接着我嘗試下一個較狹窄的定義。陶瓷有許多功能，可以這麼想，凡具有特殊實用的特性，及特殊但不常用的特性的，就是精密陶瓷。所以有些人乾脆叫它「功能陶瓷」。

所以儘管最近有很多書討論精密陶瓷，但精密陶瓷並不容易了解。這學科中，並沒有淺顯易懂的書籍。這本書試著以一種較為簡單的方式，讓讀者了解精密陶瓷。本書內容大致如下：第1章，基礎觀念；第2章，結構陶瓷；第3章，電子陶瓷；第4章，玻璃與光纖；第5章，陶瓷新技術。本書以此方式給讀者一個基本概念，包括精密陶瓷的基本原理以及最近的一些相關研究。

在可預見的未來，陶瓷將持續發展。本書若能讓工程及材料研究人員對精密陶瓷有更深一層的了解，或能對新工程或新材料發展的鋪路工作有助益，那怕只是一點點，作者都感到欣慰。

最後，特別感謝出版商，Ohmsha及John Wiley & Sons公司。由於他們的辛苦工作，使本書得以順利付梓。最後，記下我個人的一點心願，願將此書獻給我鍾愛的女兒，在我編譯初稿時，她不幸去世，值年13歲。

Noboru Ichinose

目 錄

第一章 基礎觀念 1

- 1.1 陶瓷和金屬、有機材料的差別 1
- 1.2 精密陶瓷的範圍 3
- 1.3 陶瓷的晶體結構 8
- 1.4 陶瓷的顯微組織 9
- 1.5 晶界的特性 12
- 1.6 多晶質陶瓷的製造方法 14
- 1.7 陶瓷粉體的合成 17
- 1.8 陶瓷的成型法 20
- 1.9 陶瓷的燒結法 23
- 1.10 燒結原理 25
- 1.11 熱壓燒結法 28
- 1.12 HIP 法 31
- 1.13 CVD 法 33
- 1.14 特殊功能陶瓷的種類及其應用領域 35
- 1.15 電子陶瓷種類及其應用 39
- 1.16 耐熱材料的種類 42
- 1.17 陶瓷的透光性 43

第二章 結構陶瓷 47

- 2.1 氧化物系結構陶瓷及其特性 47
- 2.2 非氧化物系結構陶瓷及其特性 50
- 2.3 氮化物陶瓷的種類 52
- 2.4 碳化物陶瓷的種類 54
- 2.5 氧化鋁 (Al_2O_3) 的性質 55
- 2.6 氧化鋇的性質 59

- 2.7 氮化矽陶瓷的性質與應用 62
- 2.8 碳化矽的應用 65
- 2.9 SIALON的性質與應用 66
- 2.10 氮化鋁的性質與應用 68
- 2.11 氮化硼的性質與應用 71
- 2.12 碳化鈦與碳化鎢的性質及應用 73
- 2.13 核燃料系陶瓷材料的性質 74

第三章 電子陶瓷 81

- 3.1 能吸收閃電能量的陶瓷 81
- 3.2 吸收無線電波的陶瓷 83
- 3.3 同步加速器中鐵氧磁體元件 85
- 3.4 可作為鍍的主彈簧的鐵氧磁體 87
- 3.5 壓電點火器 89
- 3.6 陶瓷變壓器 91
- 3.7 壓電共振器 94
- 3.8 超音波偵測器所使用的陶瓷 96
- 3.9 陶瓷熱阻器 98
- 3.10 紅外線偵測器 101
- 3.11 陶瓷加熱器 103
- 3.12 陶瓷電容器 105
- 3.13 電子光學陶瓷 107
- 3.14 氣體偵測器 109
- 3.15 水氣感測器 111
- 3.16 壓力偵測陶瓷 114
- 3.17 透明氧化鋁的用途 116

第四章 玻璃與光纖 119

- 4.1 晶體與玻璃的差異 119
- 4.2 乳白玻璃 122
- 4.3 矽石玻璃與Vycor 玻璃的差異 124
- 4.4 光色玻璃 127

- 4.5 玻璃輻射劑量計 130
- 4.6 防輻射玻璃 131
- 4.7 用於處理放射性廢料的玻璃 135
- 4.8 雷射玻璃 137
- 4.9 有色玻璃(濾光版) 140
- 4.10 複合材料用的玻璃纖維 142
- 4.11 光電通訊用玻璃纖維 145
- 4.12 光電通訊採用紅外光的原因 147
- 4.13 結晶玻璃 151

第五章 陶瓷的新技術 155

- 5.1 生醫陶瓷 155
- 5.2 高強度高韌性陶瓷的應用 157
- 5.3 非晶質陶瓷 159
- 5.4 陶瓷超導體 162
- 5.5 導熱性良好的陶瓷及其應用 164
- 5.6 生醫玻璃的種類及應用 166
- 5.7 陶瓷超微粒 168
- 5.8 積層與多層陶瓷 170

索引 175

T0174.75
92723

— 650248

TG174 75
f 27

精密(细)陶瓷导论

原著: N. 伊卡诺斯

译者: 陈皇钧 刘坤灵

曉園出版社
世界图书出版公司

北京·广州·上海·西安

1992

2 第一章 基礎觀念

的名稱之一。在過去，陶瓷一度被當成「製磚」(brickmaking)、「陶器」(pottery)及「製玻璃」(glassmaking)三者的統稱。

三大類材料的主要特徵為何？陶瓷與其他兩類材料差別何在？大致而言，它們的差別主要在化學鍵結(chemical bonding)。化學鍵結的不同，使它們的物理與化學性質有著明顯的差異，甚至連製造方法都因而大不相同。讓我們再詳細比較這三大類材料。

(1) 金屬

金屬中的化學鍵結〔簡稱金屬鍵(metallic bonding)〕是由自由電子(free electrons)在原子間所產生之鍵結。金屬的特性，如導電性和導熱性佳，不透光但能使光反射、韌性良好等，均可利用它們擁有易移動電子來解釋。

(2) 有機材料

有機材料是由碳、氫、氧等組成的化合物，它們通常是巨大的分子。有機材料是構成生物體的主要物質。有機分子是以一條碳鏈為中心(碳鏈的長短、形狀因材料種類而異)，氫、氧和其他原子則連接在鏈上。這些非金屬元素間的化學鍵結，就是所謂的共價鍵(covalent bonding)；而使這些分子聚在一起的力量，稱為凡德瓦爾力(van der waals force)，則相當微弱。所以有機材料的熔點相當低，並且容易加工、成型。

(3) 陶瓷

幾乎所有陶瓷都是週期表上正電性元素和負電性元素的化合物。因此，陶瓷中的化學鍵結絕大多數是離子鍵(ionic bonding)，只有極少數是共價鍵或金屬鍵。由於各種元素化合的方式非常多，故能產生各種功能不同的材料。陶瓷材料的共同特徵如下：

- (a) 耐熱性佳。
- (b) 電的絕緣體或半導體，且具備各式各樣磁性質與介電性質(dielectric properties)。
- (c) 抗變形能力佳，但以脆性方式破壞。

(d) 韌性差。

這些性質有時是有利的，有時則不利，而技術上的發展已使我們能取其優點而避其缺點。目前已有許多新的陶瓷材料被開發出來，且繼續被研究，成為科學界最受注目的新材料。這些新材料正是我們所稱的「新陶瓷」(new ceramics)或「精密陶瓷」(fine ceramics)。

表 1.1 是根據應用場合所做的陶瓷分類。雖然嚴格來講，玻璃應該和陶瓷分開，另成一類，但依照前述定義，我們還是將它列入表中。根據陶瓷發展的經過，我們可進一步將它們細分為「傳統陶瓷」(traditional ceramics)——已為人使用數世紀者，以及「精密陶瓷」——具目前為人所重視的功能且為機械材料者。

表 1.1 陶瓷材料的分類

1. 玻璃，琺瑯	1. 化粧品原料
2. 瓷器	2. 螢光及磷光物質
3. 耐火材料，絕緣體	3. 人造材料
4. 研磨料，研削料	4. 陶金，陶瓷工具
5. 水泥，石膏，石灰	5. 核反應器燃料
6. 碳製品	6. 觸媒載體
7. 電子陶瓷	7. 鑄造用的砂
8. 其他	8. 非金屬發熱器

1.2 精密陶瓷的範圍

陶瓷通常是氧化物，或由金屬元素與非金屬元素（不包括碳）組成的非氧化物（non-oxides）。因此，陶瓷的種類甚多，各有各的特殊功能，適用於各式各樣的場合。圖 1.2 和表 1.2 分別說明了精密陶瓷的一般概念以及氧化物和非氧化物的功能 - 材料 - 應用製品關係，讀者只須研究一下這兩個圖表，就能對陶瓷的各種功能有一番認識。

近來人們所稱的「精密陶瓷」，通常是指具有高附加價值的陶瓷。不過，究竟什麼才算是「精密陶瓷」？仍需要加以定義。表 1.2 中所列具有

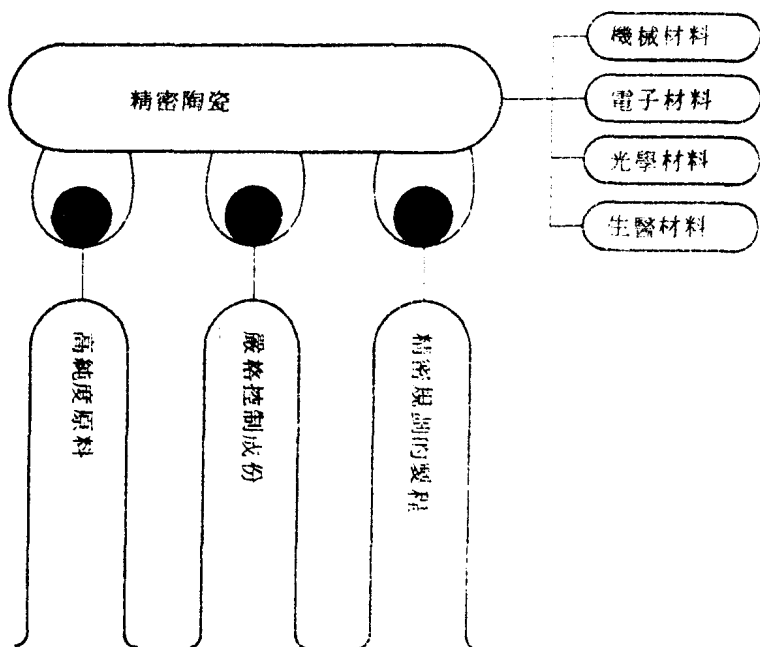


圖 1.2 精密陶瓷的一般觀念

特殊功能的材料，並非僅以未精製的原料經簡單的壓製（pressing）及燒結（sintering）就能夠得到的，必須採用高純度原料，嚴格地控制成份，精密地成型（forming）及燒結，方能得到。運用這種製程所製成的陶瓷，才叫做「精密陶瓷」。不過，若以此來定義，在意義上尚未十分完全。廣義來說，表 1.2 中所有材料都算是精密陶瓷，但狹義地說，精密陶瓷僅限於被當做機械材料之用者。即使在今日，精密陶瓷包括那些東西，仍是大家爭議的問題。

以上的定義僅限於燒結的陶瓷，但表 1.2 中也包括了單晶（single crystal）、薄膜（thin film）及玻璃（glass）。雖然將它們包括在內似乎有點矛盾，但因為它們的功能應用皆在精密陶瓷範圍內，基本上並無不妥之處。在名稱上，除「精密陶瓷」外，人們也曾以很多不同的字眼稱呼它們，諸如「新陶瓷」、「特殊陶瓷」（special ceramics）、「現代陶瓷」（modern ceramics）、「工程陶瓷」（engineering ceramics）

表 1.2 陶瓷的功能和應用

功能區分	氧化物陶瓷			非氧化物陶瓷		
	功能	材料	應用	功能	材料	應用
電氣，電子功能	絕緣性	Al_2O_3 , BeO	基板	絕緣性	C , SiC	基板
	介電	BaTiO_3	電容器	導電性	SiC , MoSi_2	發熱器
	壓電性	$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2$	振盪器，點火接合	半導體性	SiC	變阻器，閃電分流器
		O_3 , ZnO , SiO_2	，表面彈性波延遲接合			
磁能	磁性	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x$	記憶體，運算接合	電子放射	LaB_6	電子槍熱陽極
	半導體性	Fe_3O_4	磁心			
		SnO_2	氣體感測器			
		$\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$	變阻器			
離子導電性		BaTiO_3	電阻接合			
		$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	NaS 電池			
		安定化 ZrO_2	氧化物感測器			

表 1.2 (續)

氧化陶瓷			非氧化陶瓷		
功能區分	功 能	材 料	功 能	材 料	應 用
機械功能	耐磨耗性	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	拋光材料	B, C, 鑽石	耐磨耗材料, 磨石
	機械切削性		磨石		
			切削工具	C-BN, TiC, 切削工具	
光學功能				WC, TiN	
				Si ₃ N ₄ , SiC	引擎, 熱阻器
				Sialon	抗蝕劑, 工具用固體潤滑劑
				C, MoS ₂ , h-BN	滑劑, 磨模劑
光學功能	螢光性	Y ₂ O ₃ :S:Eu	螢光材料	AlON, 窗	
	透明性	Al ₂ O ₃	鈉燈	氮玻璃	
	光學偏極	PLZT	光罩幕	TiN	集光器
	光導電性	SiO ₂ , 多成分型玻璃	光學偏極接合		
			光纖		

表 1.2 (續)

功能區分	氧化物陶瓷			非氧化物陶瓷		
	功能	材料	料應	功能	材料	料應
熱功能	耐熱性	Al_2O_3	結構用耐高溫材料	耐熱性	SiC, Si_3N_4 , h-BN, C	各種耐高溫材料
	絕熱性	$K_2O \cdot nTiO_2$, $CaO \cdot nSiO_2$, ZrO_2	絕熱材料	絕熱性	C, SiC	各種絕熱材料
	導熱性	BeO	基板	導熱性	C, SiC	基板
	核能發電功能	核反應器材	核燃料	核反應器材	UC	核燃料
生醫功能	牙齒，骨材料	牙齒，骨材料	人工牙齒與骨骼	耐蝕性	C, SiC	有覆層核燃料
	荷載能力	SiO_2, Al_2O_3	觸媒載體	減速劑	C	減速劑
		$Al_2O_3, Ca_2(F, Cl)P_2O_{11}$	人工牙齒與骨骼	控制桿材料	B, C	控制桿材料

及「電陶瓷」(electroceramics)等。沒有公認的標準是造成精密陶瓷的分界錯綜複雜的原因。不過，精密陶瓷技術則被公認為「高附加價值的技術」，而在它們的製造過程中，如何控制粉體及顯微組織，是最重要的事。本書其餘的部分所要談的，就是製造高品質精密陶瓷的若干種重要方法。

1.3 陶瓷的晶體結構

陶瓷材料的結構全都屬無機系結構(inorganic structure)，少部分是像玻璃一樣的非晶質結構(amorphous structure)，但絕大部分都具有結晶結構。在此，我們將對陶瓷的晶體結構做重點式敘述。

物質能以三種形態存在自然界中，即固態、液態和氣態(圖 1.3)。這三種狀態的區別在於原(分)子間的距離。氣體中的原(分)子散佈在空間中，而隨著它們凝結為液體、固體，它們排列的規則性增高。在固態時，原(分)子間的吸引力克服了熱效應，因而原(分)子開始佔據了固定的位置。

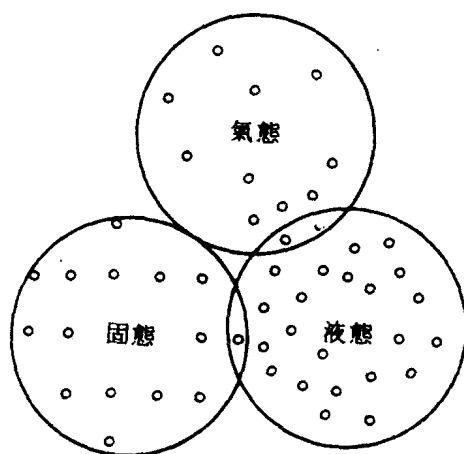


圖 1.3 物質三態中的原(分)子位置

欲瞭解晶體結構，須先知道原子結構，不過，本節中並不打算詳細探討原子結構，只有在談到陶瓷的鍵結強度時，才扼要說明之。原子間的鍵

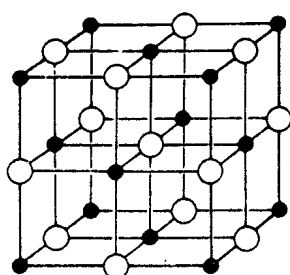
結大致可分為離子鍵、共價鍵、凡得瓦爾鍵、金屬鍵等四大類，氧化物陶瓷中的鍵結以離子鍵為主，而具有強方向性的共價鍵則見於非氧化物（如矽）中。氧化物的晶體結構係由作緊密堆積的 O^{2-} 離子所支配，陽離子填充在其中的空隙內，因而形成陽離子在內， O^{2-} 在外的多面體。陽離子周圍的陰離子數，稱為配位數（coordination number），該數係由陰陽離子半徑之比所決定。因此，用配位數所計算的結果跟實際的多面體，極為一致。陰離子的配列形式計有三角形、四面體形、斜方體形、八面體形、立方體形及緊密堆積形等，實際的晶體結構就是由它們在三度空間中擴張而成的。

有些礦物的成份相同，但晶體結構、化學性質、物理性質則相差很大，我們稱此為「二形性」（dimorphic）。同種物質而具有兩種以上晶體結構者，稱為「多形性」或「同素異形性」（polymorphism）。例如， SiO_2 有石英（quartz）、鱗石英（cristobalite）及白矽石（tridymite）三種同素異形體； TiO_2 有金紅石（rutile）、銳鈦礦（anatase）等同素異形體；碳（C）有石墨（graphite）和鑽石（diamond）兩種同素異形體。一種物質的同素異形晶體結構稱為變體（modification），而由一種晶體結構變成另一種晶體結構的反應稱為變態（transformation）。讀者必須熟悉這些術語，因為本書中常常用到它們。

常見的幾種氧化物結構，計有岩鹽型（ $NaCl$ ）結構，立方晶系；閃鋅礦型（ $\beta-ZnS$ ）結構，立方晶系；烏采型（ $\alpha-ZnS$ ）結構，六方晶系；螢石型（ CaF_2 ）結構，立方晶系；金紅石型（ TiO_2 ）結構，正方晶系；剛玉型（ $\alpha-Al_2O_3$ ）結構，六方晶系；鈣鈦礦型（ $CaTiO_3$ ）結構，立方晶系；尖晶石型（spinel）結構，如鎂鋁尖晶石（ $MgAl_2O_4$ ），複雜的立方結構等（見圖 1.4）。結構型式相同的物質均有類似的化學及物理性質，而凡具有這幾種結構的材料，都屬於陶瓷。

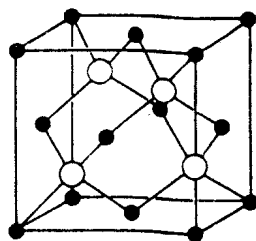
1.4 陶瓷的顯微組織

多晶質（polycrystalline）陶瓷的顯微組織通常非常複雜，如圖 1.5 所示。其中最特出之處乃是晶界（grain boundaries），此為單晶中所無。另外，還有孔隙、缺陷及多相成份等，使得顯微組織更錯綜複雜。時



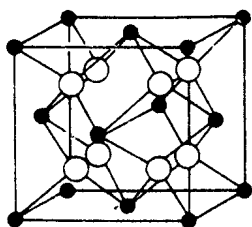
● : Cl ○ : Na

NaCl 型結構



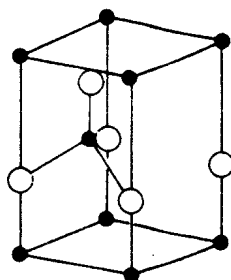
● : Zn ○ : S

閃鋅礦型結構



● : Ca ○ : F

CaF₂ 型結構



● : Zn ○ : S

烏采型結構

圖 1.4 代表性陶瓷晶體結構

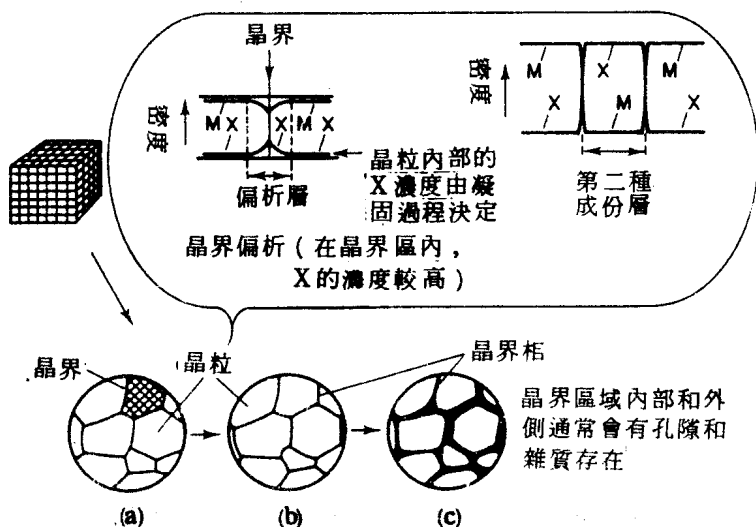


圖 1.5 顯微組織示意圖