

[日]坂野久夫 著

厉仁玉 译

最新精密陶瓷

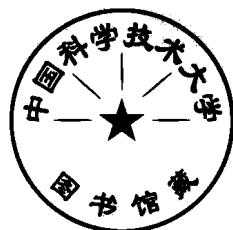
——从材料.制法到应用

同济大学出版社

最新精密陶瓷

——从材料、制法到应用

〔日〕 坂野久夫 著
厉仁玉 译



同济大学出版社

内 容 提 要

本书就精密陶瓷的概念、如何制作和应用,并对各高科技领域中的应用和开发作了详尽的阐述。本书在每章前均有提要,每章中附有大量的插图和照片,还适当穿插了有关陶瓷科学研究者的轶事和格言。本书取材新,内容简要,是全面了解当今日本精密陶瓷研究发展情况的最新资料。本书对大专院校材料和生物工程等专业师生、精密陶瓷科研和生产的工程技术人员均有很大的参考价值。

责任编辑 曹炽康

封面设计 王肖生

最新精密陶瓷

——从材料、制法到应用

[日]坂野久夫 著

厉仁玉 译

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

浙江上虞科技外文印刷厂排版

常熟文化印刷厂印刷

开本: 850×1156 1/32 印张: 6.25 字数: 181 千字

1990 年 11 月第一版 1990 年 11 月第一次印刷

印数: 1—1900 定价: 7.00 元

ISBN 7-5608-0659-7/TB·18

中文版前言

与以往的传统陶瓷不同的陶瓷——称为“新陶瓷”或“精密陶瓷”——在日本是从 1980 年初开始，成为仅次于金属、塑料的第三大工业材料，从而日益受到重视。

从 1983 年开始，每年 3 月上旬，在名古屋市举行“精密陶瓷博览会”，我想这是世界上最早举行的有关陶瓷的展览吧！不仅是陶瓷方面的专家，而且各方面的人也大批涌来参观，从海外来的展品和参观者也逐年增加。

在这种形势下，本书于 1984 年由动力社（日本·东京）出版。本书与其说是面向专业工作者的书，还不如说是为陶瓷的初学者、非专业人员写的关于精密陶瓷知识的入门书。

作者于 1961 年进入日本特殊陶业株式会社（总社：名古屋市），从事新陶瓷的研究。原先在大学里学的是电气专业，进入该社后才开始研究陶瓷，所以具有一切初学者的经历。这本书是作者站在初学者的立场，为自己学习而写的，所以本书中所用的素材、资料和数据具有以日本为中心的倾向。

1984 年本书出版，到现在已有数年。其间，精密陶瓷的飞速发展以及新技术的不断涌现，特别是超导陶瓷（本书没有写入）的发展，更是一个极好的例证。

作者在 1987 年 11 月上旬，承蒙中国科学院上海硅酸盐研究所的邀请，参加了在上海市同济大学举行的“第四届全国电介质物理学术会议”。在那时，认识了许多科学工作者和技术人员，并向他们赠送了拙著《最新精密陶瓷》。

本书现由同济大学厉仁玉先生翻译，把它介绍给中国的有关

科技人员。在陶瓷之国的中国(英文“China”也有“陶瓷”之意),能够介绍由日本人写的新陶瓷的书,这使作者感到异常的荣幸。如果本书能对中国精密陶瓷的科学技术发展稍微起一点作用的话,那将使我感到莫大的喜悦。

最后,仅向允许本书译成中文出版的动力社(株)社长原田 守先生以及不辞辛劳的译校者表示深深的谢意。

坂野久夫

于 1988 年 3 月 20 日(春分)

写于名古屋市郊外家中

序

所谓陶瓷是一种优良的材料。传统陶瓷既典雅又美丽，就像山崎丰子的名著《不毛地带》中的女性烧陶者秋津千里那样。“精密陶瓷”更是优秀。坂野久夫和我，虽然就读的大学不同，大学和工作单位的各自处境不同，相互间也没有什么利害关系，却不可思议地结下了深厚的友谊。这次当坂野久夫的《最新精密陶瓷》一书由动力社出版时，他希望我写一篇序，我二话不说，立刻允诺了下来。

“传统陶瓷”与“精密陶瓷”有什么不同呢？在本书第2页的精密陶瓷问答中已经给出了答案。我想是否可以这样说，相对而言，前者尊重秋津千里的高超手艺，后者却排除匠人的手艺，必须依靠科学的方法去探索。如果被称为“精密陶瓷”的领域，可以在传统陶瓷的发展过程中自然产生的话，那么作为日本传统陶瓷生产地的爱知县濑户一带，就应变成精密陶瓷的中心。然而，这样的事实却是无法看到的，也就是说，所谓“精密陶瓷”是原来烧窑行业以外的人们共同费尽心血的领域。本书前言中作者写过，作者（坂野）原来是陶瓷领域的门外汉，这一点具有重大的意义。我本人虽然在电子陶瓷领域内已经从事了三十七年的工作，但是从来也没有受过烧窑行业的传统教育。也许还没有抓住已有的概念，再加上我的自由设想，我这样认为，在这个精密陶瓷领域内是由很多方面的人员共同协作，通过自己的手艺去完成各项跨学科的领域。

要用简单几句话来表达清楚精密陶瓷，那实在是太困难了。有从材料方面的分类，有按性能区别的分类，也有从宏观及微观结构

方面的探索，还有对制造程序的见解，无论哪一种分类都要全面地表达清楚都是有一定困难的。然而，我读了本书的校样以后，尽管觉得这种写法以前也有过，但是这本书的确给人们很深的感触。

就像本书后记中叙述的那样，坂野久夫于 1980 年秋季在加利福尼亚大学伯克莱分校被授予富尔拉斯奖，设立这个奖是为了纪念已故的、与我和坂野都有深交的理查德·M·富尔拉斯教授。由于 1984 年秋季将进行第七次授奖仪式，因此日本方面的获奖者前后将有 21 名，美国方面共有 6 名。虽然这只是小小的尝试，但对日、美陶瓷技术交流却起着非常不寻常的作用。

1983 年 6 月，美国标准局(华盛顿)召开了 ISAF (有关强电介质材料应用的国际讨论会)，我作为代表亚洲地区的组织委员参加了这个会议。在这个讨论会上，坂野久夫就压电复合物发表了演讲，我听了很受感动。因为具备演讲的三个必要条件(内容、庄严、带有诙谐的英语表达能力)的日本人并不太多。但是，坂野久夫却有这样的资质，与其说是天赋的，还不如说是通过努力刻苦磨炼出来的。论文的原稿是在日本完成的，听说在飞机上他不断反复练习，在从洛杉矶到华盛顿的飞机上还和当地人士就英语的表达问题琢磨推敲，直到最后讲演，真不简单。作为富尔拉斯奖的获得者确实当之无愧矣，第一流的国际学者大概就是这样培育出来的吧！

我在十年前说过，21 世纪的经团连会长将一定由精密陶瓷公司的负责人担任。当时相信此言的非常少，但时代正向着这个方向前进。本书的出版将加速向这个方向发展。因此，我祝贺坂野久夫的《最新精密陶瓷》问世，并期待着精密陶瓷发展成为 21 世纪的基干生产事业。

岡崎 清

1984 年 7 月 20 日

前 言

精密陶瓷已被认为是仅次于金属和塑料、位列第三的工业材料,不用说是专家,就是一般的人也对它非常重视。从以下事实就足以说明:1983年3月,在名古屋召开了世界上最早的“1983年精密陶瓷展览会”,它引起了极大的反响,5天会期内到会场来的人超过17万,第二次的“1984年精密陶瓷展览会”,更多达27万人。

精密陶瓷并不是原来传统陶瓷的简单延伸,它建立在科学技术基础之上,与金属、塑料相比,其材料范围更为广泛,应用更为多样,所以使专业外的人难以充分了解。

动力社请我执笔写《最新精密陶瓷》时,由于笔者写了面向非本专业技术人员的《精密陶瓷入门讲座》(工业调查会《自动化技术》杂志1983年4月号到1984年8月号共12次),所以在征得《自动化技术》杂志的允许后,就将其加以修订写成本书。

虽然笔者在精密陶瓷的公司(日本特殊陶瓷株式会社)从事开发研究已有20多年,但从笔者的简历可知,以前是这个专业的门外汉,本书就是从这样的立场来写的。笔者想乘此机会进一步学习精密陶瓷,并致力于这一事业。

精密陶瓷是什么呢?是如何制造的?为说明这些问题,在本书中选用了许多陶瓷材料的微观结构与产品的照片。因此,与其称为技术书,还不如说是产品目录更接近一些。另外,由于依靠了笔者事业上的许多朋友的协助,所以与其说自己是作者,还不如说是编者更为合适一些。

本书是以物质从原料变为材料,再应用它变成陶瓷产品的过

程为中心，回顾了陶瓷开发的历史，并把即将忘却的前人的努力作为插曲加入。虽然作了汇总归纳，但由于没有充分理解，未必能使读者得到最大的满足，甚为遗憾。今后若有机会，我想是要加以修改的。

精密陶瓷可以说是“跨学科”的，而且是“跨行业”的。本书对于陶瓷的初学者、非本专业人员及决定利用本书的人们，多少有点参考价值。若能对精密陶瓷研究中所关心的问题起一点作用的话，则笔者将感到万幸。

最后，谨向在《自动化技术》杂志上给予关照的工业调查会的细井邦彦、允许将为自动化技术人员撰写的精密陶瓷入门讲座在本书转载的(株)工业调查会、执笔时提供宝贵的照片和技术资料的日本特殊陶业(株)及有关者、笔者的朋友们(名字已经记载在本书中)、经常就精密陶瓷和电子陶瓷给以指导并写了序的防卫大学副校长岡崎 清教授，以及本书出版时给以种种方便的动力社平柳胜敏等，表示衷心的感谢。

作者 1984 年 8 月

目 录

第 1 章 新烧结物“精密陶瓷”

1.1 精密陶瓷问答	2
1.2 现在为什么要研究精密陶瓷	10

第 2 章 氧化铝陶瓷

2.1 氧化铝陶瓷的材料性能	13
2.2 氧化铝陶瓷的应用	19
2.2.1 从火花塞到切削工具	19
2.2.2 陶瓷表面的金属化	21
2.2.3 IC封装和衬底	23
2.2.4 透光性氧化铝	25
2.2.5 在耐腐蚀性、生物体适应性、耐热性方面的应用	26
2.2.6 适用于蓄电池的 β -氧化铝	26
2.2.7 静电性能的应用	28

第 3 章 二氧化锆陶瓷

3.1 二氧化锆陶瓷的材料性能	34
3.2 二氧化锆陶瓷的应用	40
3.2.1 电气和光学方面的应用	40
3.2.2 机械等方面的应用	44

第4章 二氧化钛陶瓷

4.1 二氧化钛陶瓷的材料性能	51
4.2 二氧化钛陶瓷的应用	53
4.2.1 氧传感器、湿度传感器等方面的应用	54
4.2.2 温度补偿用陶瓷电容器方面的应用	58

第5章 BaTiO_3 、 SrTiO_3 陶瓷

5.1 BaTiO_3 、 SrTiO_3 陶瓷的材料性能	66
5.1.1 BaTiO_3 、 SrTiO_3 的介电性和半导体性	67
5.1.2 BaTiO_3 的强介电性和压电性	71
5.2 BaTiO_3 、 SrTiO_3 陶瓷的应用	73
5.2.1 陶瓷电容器的应用	73
5.2.2 PTC 性能的应用	74
5.2.3 强介电性和压电性的应用	76

第6章 PZT 系 陶瓷

6.1 PZT 系陶瓷的材料性能	81
6.1.1 PZT 的压电性能	81
6.1.2 PZT 的热电性和透光性 PLZT	85
6.2 PZT 系陶瓷的应用	86
6.2.1 用作从机械能变为电能的转换元件	86
6.2.2 用作从电能变为机械能的转换元件	88
6.2.3 用作从电能经机械能再变为电能的转换元件	93
6.2.4 从热能变为电能的转换元件	95
6.2.5 电光学功能元件的应用	95

第 7 章 SnO_2 、 ZnO 、 SiO_2 陶瓷

7.1 SnO_2 、 ZnO 在气体传感器方面的应用	101
7.2 ZnO 在变阻器方面的应用	102
7.3 ZnO 系陶瓷在湿度传感器方面的应用	104
7.4 ZnO 和 SiO_2 在压电方面的应用	105
7.5 SiO_2 玻璃在光纤方面的应用	108
7.6 航天飞机上的隔热瓦	109

第 8 章 铁氧体、氧化铁陶瓷

8.1 铁氧体陶瓷的性能和应用	113
8.1.1 铁氧体的历史	113
8.1.2 软磁铁氧体	117
8.1.3 硬磁铁氧体	120
8.1.4 铁氧体性能的有效应用	121
8.2 氧化铁陶瓷的材料性能和应用	123
8.2.1 气体传感器方面的应用	123
8.2.2 磁带方面的应用	124
8.2.3 纯机械方面的应用	126

第 9 章 堇青石、云母陶瓷

9.1 堇青石陶瓷的材料性能和应用	127
9.2 云母陶瓷的材料性能和应用	131

第 10 章 SiC 、 Si_3N_4 陶瓷

10.1 SiC 、 Si_3N_4 陶瓷的制造	137
---	-----

10.1.1 热压法(HP法).....	140
10.1.2 反应烧结法(RS法).....	140
10.1.3 常压烧结法(PLS法).....	141
10.1.4 热等静压法(HIP 法).....	142
10.1.5 气体加压烧结法(GPS 法).....	142
10.1.6 后烧结法(PS 法).....	143
10.2 SiC、Si ₃ N ₄ 陶瓷的材料性能.....	144
10.3 SiC、Si ₃ N ₄ 陶瓷的应用	147

第 11 章 精密陶瓷面面观

11.1 组成和结构(从微观到宏观).....	157
11.2 精密陶瓷的材料形态.....	159
11.3 作为复合结构体的精密陶瓷.....	164

第 12 章 精密陶瓷材料的制造方法

12.1 陶瓷的烧结.....	169
12.2 成型体的制造方法.....	173
12.3 精密陶瓷的原料调整.....	176

后记.....	182
译后记.....	184
附录.....	185

第1章 新烧结物“精密陶瓷”

精密陶瓷是仅次于金属、塑料的第三位工业材料,它非常引人注目,本章首先叙述其概要和特征等内容。

针对精密陶瓷的现状和将来,经常有人采用“新’石器时代”的说法。如图 1-1 所示,如果考虑从石器经由土器-陶瓷器等传统陶瓷,发展到精密陶瓷的过程,那么我想这种想法也是可取的。

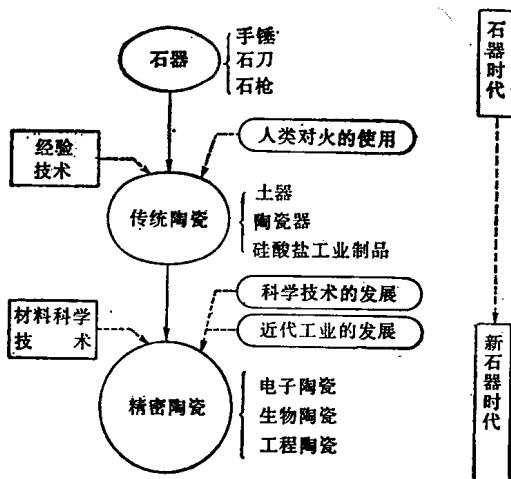


图 1-1 从石器到精密陶瓷

在这样的考虑方法中,石器也被认为是地球上制作的陶瓷(烧结物),石器和精密陶瓷的比较列于表 1-1。

土器-陶瓷器等传统陶瓷其原料是利用天然物质的烧结物,人类从开始使用火以来已有漫长的历史,火与生活紧密相关,现在还在使用着。也就是说,石器是指其原料和热处理都是天然的,如

果两者都是人工的，那就是精密陶瓷。

表 1-1 石器、传统陶瓷、精密陶瓷的比较*

制 品 程 序	石 器	传 统 陶 瓷	精 密 陶 瓷
原 料	天 然	天 然	人 工
热 处 理 (烧结)	天 然	人 工	人 工
加 工 (产品化)	人 工	人 工	人 工

近年来，对精密陶瓷的关注程度正在不断高涨，作为证据，笔者也接受了宣传部门和经济调查单位的采访。在那样的时刻，稀奇古怪的问题和毫无意义的回答都会出现，简直是层出不穷。下面首先介绍有代表性的对话要点。

1.1 精密陶瓷问答

所谓精密陶瓷就是“新烧结物”，如上所述，它与以前陶瓷器的不同就在于使用人工的原料和精选的原料，精确地调整其化学组成，利用可以高度控制的成型法和烧结法来得到烧结物（陶瓷）。首先，按照教科书⁴⁾⁹⁾¹¹⁾加以说明。

〔问〕为什么要用那样的方法来制造陶瓷？

〔答〕这样做，与原来的烧结物（传统陶瓷）相比，可以进一步提高

* 从这个定义分类来观察我们的周围，就可以发现，石器制品不仅是石器时代的手锤、石刀、石枪²⁾，就是现在的采石业、石材业、墓石制造业、天然宝石制造业等的产品也是其延续。

性能，可以得到迄今为止所没有的新功能。由此可以开辟迄今为止没有的新的使用方法和用途。

〔问〕 烧结物，即陶瓷，究竟是什么？

如表 1-2 所示，说明陶瓷“既不是金属，也不是有机物的固体，说起来有点别扭：‘非金属无机固体材料’。这就是最近对陶瓷下的定义”。这样，更使人不明白了，请问：所称“非金属无机物”的是什么？

表 1-2 金属、塑料、陶瓷的比较

名 称	材 料	原 子 间 结 合
金 属	金 属	金 属 键
塑 料	非金属有机物	共 价 键 范 德 瓦 尔 斯 键
陶 瓷	非金属-无机物-固体	离 子 键 共 价 键

这样的质问，虽然以前从来没有正面听到过，也没有认真思考过，但在这时刻，必须予以回答。

〔答〕 元素有金属性质元素（Al、Zr、Ti、Pb 等）和非金属性元素（O、N、Si、C 等）。像钻石和石墨纤维，仅是非金属性元素 C 构成的物质及非金属性元素间的化合物（例如 Si 和 C 结合而成碳化硅 SiC），理所当然的是非金属无机物。金属性元素和非金属性元素结合而成的物质（例如 Al 和 O 结合成 Al_2O_3 ），也是非金属无机物*。

* 元素分为金属性元素、半金属性元素（B、C、Si 等）和非金属性元素（N、O、F、S、Cl 等）。在化合物中，金属性元素间的化合物是金属，非金属性的元素（半金属性元素 + 非金属性元素）间的化合物是非金属。后者，无机物的固体就是陶瓷。

把它们进行热处理(烧结),就成了陶瓷。如表 1-3 所示,与金属相比,表现出显著不同的性质。

表 1-3 金属和陶瓷的性质比较实例⁹⁾

材 料 \ 性质		熔点[°C]	电阻率[Ω-cm]	莫氏硬度
金 属	铝(Al)	660	2.8×10^{-8}	3 以下
陶 瓷	氧化铝 (Al_2O_3)	2,030	10^{14} 以上	9

[问] 那么,应该把金属与非金属的氧或氮作为原料来制造陶瓷吗?

从以上的说明中,也许是这样。现在,在称为氮化硅(Si_3N_4)的反应烧结的制造方法中,由于硅粉末和氮气是一面化合一面烧结的,所以就是上述的制造方法。但是,大部分陶瓷在目前状况下,还不是用这样的方法来制造的。

[答] 精密陶瓷的制造方法有各种各样。现用目前最常用的氧化铝(Al_2O_3)生产方法加以说明。从含铝成分较多的铝土矿(澳大利亚和日本南方有出产,参看照片 1-1(a))制造金属铝的过程中得到氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 把它进行热处理(焙烧)就成为氧化铝粉末*(照片 1-1(b))。氧化铝陶瓷就是在这种粉末里加上第二、第三种成分,按所要求的性能控制其组成,加以烧结得到的。照片 1-1(c)表示制造出的陶瓷内部的微观结构。通过这种方法,就可以得到火花塞的绝缘体,切削钢的陶瓷质切削工具,用于计算机的 IC 封装陶瓷。

* 细节请参看第 2 章中附录 2-1。