

新材料与应用技术丛书

NEW MATERIALS AND APPLIED TECHNOLOGY

# 功能陶瓷材料

曲远方 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

新材料与应用技术丛书

# 功能陶瓷材料

曲远方 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

# (京)新登字 039 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

功能陶瓷材料/曲远方主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 5

(新材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-4421-6

I. 功… II. 曲… III. 功能材料-陶瓷 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030854 号

---

新材料与应用技术丛书

功能陶瓷材料

曲远方 主编

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 林 媛

责任校对: 洪雅姝 王素芹

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 290 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4421-6/TQ·1712

定 价: 26.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 《功能陶瓷材料》编著者

曲远方 徐廷献 姜恩永 靳正国  
杨德安 孙清池 郭瑞松 马卫兵

## 出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导。现代高技术的发展，更是紧密依赖于材料的发展。一种新材料的突破，无不孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。

新材料是指那些新出现或已在发展中的、具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其范围主要是：电子信息、光电、超导材料；生物功能材料；能源材料和生态环境材料；高性能陶瓷材料及新型工程塑料；粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料；表面技术与涂层和薄膜材料；复合材料；智能材料；新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

新材料的应用范围非常广泛，发展前景十分广阔。当前，新材料产业已渗透到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域，对电子信息、生物技术、航空航天等一大批高新技术产业的发展起着支撑和先导的作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工、轻纺等传统产业的制造和产品结构的调整。因此，世界各国对新材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视。我国也将新材料列为各重大科技开发和产业化计划重点支持的技术领域，这些计划的实施，已有力地推动了中国新材料产业的发展。

由于新材料是近几十年才快速发展起来的领域，国内这方面的图书较少，为了配合新材料的发展，满足我国广大读者的需要，我社组织国内有关专家编写了《新材料与应用技术丛书》。这套丛书包括以下几个分册：《新型电子薄膜材料》、《环境材料》、《现代功能材料及其应用》、《功能陶瓷材料》、《新型碳材料》、《新型高分子材料》、《绿色建筑材料》、《功能复合材料》、《功能橡胶及橡胶制品》、《储氢材料》、《光电子材料》和《稀土功能材料》等。

丛书力求充分体现“新材料”的特点，选择了一些科技含量

高、未来发展空间大、实现产业化基础较好的且对我国国民经济有重要支撑作用的新材料。内容上以材料性能和应用技术作为重点，具有一定的先进性、技术性和实用性，适当体现前瞻性。我们希望这套丛书的出版对于我国新材料领域的科研生产、应用推广和技术进步起到一些推动作用，从而提高新材料行业的整体发展水平。

化学工业出版社

2002年4月

## 前 言

本书为化学工业出版社组织的“新材料与应用技术丛书”之一。材料是人类社会进步的里程碑。能源、信息、新材料在现代文明进步中的支柱地位已成为人们的共识，功能陶瓷材料作为新材料的重要组成部分，尤其是具有许多优异的特性越来越受到各国政府、科技界和企业界的高度重视。为了使读者对功能陶瓷的基本性质、应用和工艺原理，典型陶瓷材料的组成、结构、工艺与材料性能的关系，生产中必须掌握的重要关键技术、经常遇到的问题和解决方法，新材料和新应用，研究新材料的基础理论和方法，陶瓷材料和元件的结构、设计原理和生产工艺等有较全面的了解，本书从基础理论和生产实际等多方面进行了较详细的叙述。其中第1章介绍了国内外功能陶瓷材料目前的情况和发展前景；第2章介绍了功能陶瓷的基本性质、机理及影响因素；第3章较系统地讨论了功能陶瓷的生产工艺过程和原理；第4章介绍了高 $T_c$ 超导陶瓷材料的基础理论和材料的研究现状、制备工艺、应用及发展前景；第5章讨论了电容器陶瓷介质的基本性质，材料的组成、结构、工艺和性能的关系及生产要点；第6章和第7章分别介绍了压电陶瓷和敏感陶瓷的基本性质、理论和应用，重要陶瓷材料的组成、结构、工艺与材料性能的关系及生产中的关键和要点，几种新材料及其发展趋势；第8章对磁性陶瓷材料的结构、分类，常用的磁性陶瓷材料生产和应用，以及新的磁性陶瓷材料的发展进行了讨论；第9章和第10章分别对生物陶瓷材料和主要的结构陶瓷材料的基本性质、分类、应用和生产工艺，尤其对新材料的研究、制备、应用和发展进行了讨论；第11章对陶瓷基功能复合材料进行了简要介绍。通过这些内容的学习，可使读者对功能陶瓷的相关基础理论，代表性功能陶瓷材料的组成、微观结构、工艺、性能、应用和它们之间的相

互关系有较深刻的了解，为从事功能陶瓷研究和生产奠定良好的基础。

参加本书编写工作的有（按章顺序）：徐廷献（第1章和第7章一部分），曲远方（第2章、第3章、第4章、第5章一部分），马卫兵（第5章一部分），孙清池（第6章），郭瑞松（第7章一部分），姜恩永（第8章），靳正国（第9章和第5章一部分），杨德安（第10章和第11章）。全书由曲远方统稿。

本书从选题到编写的全过程，都得到了化学工业出版社的大力支持和帮助，编者在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中难免存在错误和不当之处，敬请读者批评指正。

曲远方

2003.2



## 内 容 提 要

本书系统地阐述了功能陶瓷材料的基本性质和工艺原理。着重介绍了代表性功能陶瓷如超导陶瓷、电容器介质陶瓷、压电陶瓷、敏感陶瓷、磁性陶瓷、生物陶瓷、结构陶瓷、陶瓷基复合功能材料的组成、微观结构、生产工艺条件与材料性能的关系。对国内外功能陶瓷材料的现状和发展以及新材料、新工艺及其应用进行了相应的介绍。

本书内容丰富，取材新颖，既有理论深度，又有实用价值。可作为从事功能陶瓷材料、元器件的应用研究和生产的科技人员参考用书和高等学校有关功能陶瓷材料的专业教学用书。

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
<b>第 2 章 功能陶瓷的基本性质</b> .....	6
2.1 电学性质 .....	6
2.1.1 电导率 .....	6
2.1.2 介电常数 .....	9
2.1.3 介质损耗 .....	12
2.1.4 绝缘强度 .....	14
2.2 力学性质 .....	15
2.2.1 弹性模量 .....	16
2.2.2 机械强度 .....	16
2.2.3 断裂韧性 .....	18
2.3 热学性质 .....	19
2.3.1 热容 .....	19
2.3.2 热膨胀系数 .....	20
2.3.3 热导率 .....	21
2.3.4 抗热冲击性 .....	22
2.4 光学性质 .....	22
2.5 磁学性质 .....	25
2.6 耦合性质 .....	26
<b>第 3 章 功能陶瓷的生产工艺</b> .....	28
3.1 原料处理和加工 .....	28
3.1.1 矿物原料 .....	28
3.1.2 化工原料 .....	32
3.2 配料计算 .....	36
3.3 备料工艺 .....	38
3.3.1 原料的煅烧 .....	38
3.3.2 原料合成 .....	39

3.3.3	粉料的制备 .....	39
3.3.4	除铁、压滤、困料和练泥 .....	44
3.3.5	造粒 .....	45
3.4	成型 .....	46
3.4.1	干压成型 .....	46
3.4.2	挤压成型 .....	48
3.4.3	热压铸成型 .....	49
3.4.4	轧膜成型 .....	51
3.4.5	流延成型 .....	51
3.4.6	印刷成型 .....	52
3.4.7	等静压成型 .....	53
3.4.8	注浆成型 .....	54
3.5	排胶 .....	54
3.6	烧成 .....	56
3.7	陶瓷材料的冷加工 .....	61
3.8	陶瓷材料的热加工 .....	62
3.9	陶瓷材料的表面金属化 .....	64
	参考文献 .....	66
<b>第4章</b>	<b>超导陶瓷 .....</b>	<b>67</b>
4.1	超导电现象 .....	67
4.2	超导体的分类及其基本性质 .....	69
4.2.1	超导体的分类 .....	69
4.2.2	完全导电性与永久电流 .....	70
4.2.3	抗磁性电流 .....	71
4.2.4	迈斯纳效应 .....	71
4.2.5	约瑟夫逊效应 .....	72
4.3	超导陶瓷的研究情况 .....	73
4.4	高温超导陶瓷的制备 .....	74
4.5	提高超导陶瓷 $T_c$ 和 $J_c$ 的途径 .....	82
4.6	高温超导陶瓷的应用 .....	84
	参考文献 .....	88
<b>第5章</b>	<b>电介质陶瓷 .....</b>	<b>89</b>
5.1	铁电介质陶瓷 .....	89

5.1.1	BaTiO <sub>3</sub> 晶体的结构和性质 .....	89
5.1.2	BaTiO <sub>3</sub> 基陶瓷的组成结构和性质 .....	93
5.1.3	BaTiO <sub>3</sub> 基介质陶瓷的配方 .....	98
5.1.4	铁电电容器陶瓷的生产工艺 .....	100
5.1.5	铁电陶瓷电容器的封装 .....	102
5.1.6	铁电陶瓷电容器的应用 .....	102
5.2	半导体电介质陶瓷 .....	103
5.2.1	BaTiO <sub>3</sub> 陶瓷的半导化 .....	103
5.2.2	半导体陶瓷介质及其电容器 .....	106
5.3	反铁电介质陶瓷 .....	110
5.4	高频介质陶瓷 .....	111
5.4.1	高频电容器陶瓷的主要性能特点 .....	112
5.4.2	金红石瓷 .....	112
5.4.3	钛酸钙瓷和钙钛硅瓷 .....	113
5.4.4	钛酸镁瓷和镁钽钛瓷 .....	114
5.4.5	钛锶铋瓷 .....	115
5.5	微波介质陶瓷 .....	116
5.5.1	BaO-Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 钨青铜型陶瓷 (BLT 系) .....	116
5.5.2	A(B <sub>1/3</sub> B <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> 钙钛矿型陶瓷 .....	119
5.5.3	(Zr,Sn)TiO <sub>4</sub> 陶瓷 .....	121
5.5.4	BaO-TiO <sub>2</sub> 系陶瓷 .....	123
5.6	独石结构介质陶瓷 .....	126
5.6.1	低温烧结独石电容器瓷料 .....	127
5.6.2	中温烧结独石电容器瓷料 .....	135
5.6.3	独石结构电容器用玻璃釉介质 .....	139
5.6.4	独石瓷介电容器生产工艺 .....	141
	参考文献 .....	144
<b>第 6 章</b>	<b>压电陶瓷</b> .....	<b>146</b>
6.1	钙钛矿型压电陶瓷的结构 .....	147
6.2	压电陶瓷的基本性质和重要参数 .....	149
6.2.1	铁电性 .....	149
6.2.2	压电性 .....	150
6.2.3	介电性 .....	153

6.2.4	弹性	154
6.2.5	重要参数	155
6.3	压电陶瓷振子	158
6.3.1	压电振子的谐振特性	158
6.3.2	压电振子的等效电路	158
6.3.3	压电振子的振动模式	158
6.4	压电陶瓷材料	161
6.4.1	PZT 二元系压电陶瓷	161
6.4.2	PZT 基多元系压电陶瓷	169
<b>第7章</b>	<b>敏感陶瓷</b>	<b>174</b>
7.1	热敏陶瓷	174
7.1.1	热敏电阻的阻值	174
7.1.2	热敏电阻的材料常数 $B$	175
7.1.3	热敏电阻的温度系数 $\alpha_T$	175
7.1.4	耗散系数 $H$	175
7.1.5	热容量 $C$	175
7.1.6	时间常数 $\tau$	176
7.1.7	功率	176
7.1.8	最高工作温度 $T_m$ 、最低工作温度 $T_{min}$ 和转变点温度 $T_c$	177
7.1.9	正温度系数热敏电阻	177
7.1.10	热敏电阻的研究与进展	182
7.2	压敏陶瓷	185
7.2.1	电流电压 ( $I-V$ ) 特性	186
7.2.2	非线性系数 $\alpha$	187
7.2.3	材料常数 $C$	188
7.2.4	漏电流	188
7.2.5	电压温度系数	189
7.2.6	压敏电阻器的蜕变和通流量	189
7.2.7	残压比	190
7.2.8	ZnO 压敏半导体瓷	190
7.2.9	新压敏陶瓷材料和新工艺	192
7.3	气敏陶瓷	197
7.3.1	$\text{SnO}_2$ 系气敏元件	199

7.3.2	气敏陶瓷元件的应用和发展 .....	202
7.4	光敏陶瓷 .....	207
7.4.1	半导体的光电导 .....	207
7.4.2	光电导(或光敏)材料工艺 .....	209
7.4.3	光敏电阻瓷 .....	210
7.4.4	太阳能电池 .....	216
7.5	氧化锆半导体陶瓷 .....	221
7.5.1	SOFC 的优点 .....	221
7.5.2	SOFC 的结构 .....	222
7.5.3	SOFC 工作原理 .....	224
7.5.4	电解质材料 .....	225
7.5.5	电极材料、连接体材料和密封材料 .....	227
7.5.6	SOFC 中的极化损失 .....	229
	参考文献 .....	230
<b>第 8 章</b>	<b>磁性陶瓷材料</b> .....	<b>231</b>
8.1	铁氧体磁性材料概述 .....	231
8.1.1	铁氧体材料发展简况和磁性来源 .....	231
8.1.2	铁氧体磁性材料的种类和应用 .....	233
8.2	铁氧体的晶体结构和化学组成 .....	238
8.3	铁氧体材料的制备工艺 .....	240
8.3.1	铁氧体多晶材料的制备工艺 .....	241
8.3.2	化学共沉淀法制备铁氧体粉料 .....	248
8.3.3	单晶铁氧体材料的制备 .....	248
8.3.4	铁氧体磁性薄膜的制备方法 .....	250
8.4	铁氧体陶瓷材料的新发展 .....	253
8.4.1	信息存储铁氧体材料 .....	253
8.4.2	铁氧体吸波材料 .....	257
8.4.3	磁性流体 .....	260
8.4.4	庞磁电阻材料 .....	263
	参考文献 .....	265
<b>第 9 章</b>	<b>生物陶瓷及复合材料</b> .....	<b>266</b>
9.1	生物陶瓷的分类 .....	266
9.2	生物功能性和生物相容性 .....	267

9.3 惰性生物医用陶瓷 .....	269
9.3.1 氧化铝陶瓷 .....	271
9.3.2 氧化锆陶瓷 .....	272
9.3.3 碳材料 .....	273
9.4 表面活性生物陶瓷 .....	275
9.4.1 生物活性玻璃和玻璃陶瓷 .....	275
9.4.2 磷酸钙生物陶瓷 .....	279
9.5 多孔质生物陶瓷 .....	285
9.6 涂层和复合材料 .....	286
9.6.1 涂层材料 .....	286
9.6.2 复合材料 .....	287
参考文献 .....	289
<b>第 10 章 结构陶瓷</b> .....	<b>290</b>
10.1 滑石瓷 .....	290
10.1.1 原料与组成 .....	290
10.1.2 滑石瓷的制备工艺 .....	292
10.1.3 滑石瓷的性能 .....	294
10.2 氧化铝陶瓷 .....	296
10.2.1 $Al_2O_3$ 陶瓷的类型和性能 .....	297
10.2.2 高铝瓷 .....	298
10.2.3 着色氧化铝瓷 .....	304
10.2.4 氧化铝陶瓷的烧结 .....	306
10.3 高热导率瓷 .....	309
10.3.1 高热导率材料的结构特点 .....	310
10.3.2 BeO 瓷 .....	311
10.3.3 BN 瓷 .....	313
10.3.4 AlN 瓷 .....	316
10.4 长石瓷、低碱瓷 .....	317
10.4.1 长石瓷 .....	318
10.4.2 低碱瓷 .....	321
参考文献 .....	322
<b>第 11 章 陶瓷基功能复合材料</b> .....	<b>324</b>
11.1 $BaTiO_3$ -金属复合材料 .....	324

11.2 BaTiO <sub>3</sub> -BaPbO <sub>3</sub> 复合材料 .....	328
11.3 BaTiO <sub>3</sub> -聚合物复合材料 .....	330
参考文献 .....	332



# 第 1 章 绪 论

随着信息、能源、环保和生物科学与技术的迅速发展，陶瓷这一有着悠久历史的材料又获得了新的长足的进展。所谓功能陶瓷是区别于我们大家熟知的日用瓷、艺术瓷、建筑瓷、电工瓷以及单纯考虑力学性质的结构瓷，它是指在微电子、光电子信息 and 自动化技术以及生物医学、能源和环保工程等基础产品领域中所用的陶瓷材料。如制造电子线路中的电容器用的电介质瓷，制造集成电路基片和管壳用的高频绝缘瓷等。功能陶瓷以其独特的声、光、热、电、磁等物理特性和生物、化学以及适当的力学等特性，在相应的工程和技术中起关键作用。

我国有功能陶瓷生产厂、研究所和设计院近百个，其中主要是在微电子、光电子信息 and 自动化技术中应用的电子陶瓷。功能陶瓷工业在我国已经形成了独立完整的工业生产体系。它在电子工业中的重要地位还源于其在整机中的关键性作用。例如，一块集成电路的稳定性和使用寿命，在很大程度上取决于它的基片或管壳的性能；一个自动控制系统的调节范围、精度和灵敏度等主要指标，往往取决于传感器的性能，而制造这种传感器的主要材料是功能陶瓷；一台大型计算机的运算速度主要取决于磁性瓷或铁电瓷薄膜记忆元件。已经形成大量产品的功能陶瓷有以下几类。

(1) 高频绝缘零件瓷 主要用做高频绝缘支柱、板、管等各种绝缘子及紧固件。它们有滑石瓷、低碱莫来石瓷、刚玉-莫来石瓷、各种氧化铝瓷等。

(2) 电阻基体和电感基体瓷 主要用做电阻器和电感器的基体。有低碱莫来石瓷、刚玉-莫来石瓷和氧化铝瓷等。

(3) 电真空瓷 主要用于真空电子器件中的绝缘、耐热、支承件、密封件、集成电路管壳和基片等，有镁橄榄石瓷、刚玉瓷、氧