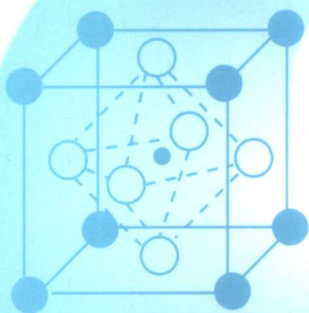


功能陶瓷 及应用

曲远方 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

功能陶瓷及应用

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

功能陶瓷及应用/曲远方主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 1

ISBN 7-5025-4001-6

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 086576 号

功能陶瓷及应用

曲远方 主编

责任编辑: 顾南君

责任校对: 顾淑云

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
三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 21½ 字数 585 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4001-6/TB·14

定 价: 50.00 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

前 言

本书较全面地对功能陶瓷的基本性质、应用和工艺原理，重点陶瓷材料的组成、结构、工艺与材料性能的关系，生产中必须掌握的关键和经常遇到的问题，新材料和新应用，研究新材料的基础理论和方法，陶瓷电容器的结构、设计原理和生产工艺等进行了较详细的介绍。全书主要介绍了国内外功能陶瓷材料目前的情况和发展前景；功能陶瓷的基本性质、机理及影响因素；功能陶瓷的生产工艺过程和原理；重要的结构陶瓷和电容器陶瓷介质的组成、结构、工艺和性能的关系及生产要点；压电陶瓷和敏感陶瓷的基本性质和理论、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、几种新材料和发展趋势；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；生物陶瓷材料和超导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；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，可使读者对代表性的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。

参加本书编写工作有（按章顺序）：徐廷献（第一章和第七章一部分）；曲远方（第二章、第三章、第五章一部分和第十章）；杨德安（第四章和第十一章）；马卫兵（第五章一部分）；孙清池（第六章）；郭瑞松（第七章一部分）；姜恩永（第八章）；靳正国（第九章和第五章一部分）。全书由曲远方统稿。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社领导和责任编辑顾南

君、马强的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中存在的错误和问题，敬请读者批评指正。

曲远方

2002.10

《功能陶瓷及应用》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

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 功能陶瓷工业概况	1
1.1.1 我国功能陶瓷工业的发展现状	3
1.1.2 介质陶瓷材料及陶瓷电容器	4
1.1.3 热敏陶瓷材料及热敏电阻器	5
1.1.4 压敏陶瓷材料及压敏电阻器	5
1.1.5 压电陶瓷材料及压电陶瓷频率器件	6
1.1.6 微波介质陶瓷材料及微波陶瓷器件	6
1.1.7 我国功能陶瓷工业的发展趋势	6
1.2 功能陶瓷新材料和新应用	7
主要参考文献	10
第 2 章 功能陶瓷的基本性能	11
2.1 电学性能	11
2.1.1 电导率	12
2.1.2 介电常数	16
2.1.3 介质损耗	20
2.1.4 绝缘强度	22
2.2 力学性能	25
2.2.1 弹性模量	25
2.2.2 机械强度	26
2.2.3 断裂韧性	28
2.3 热学性能	29
2.3.1 比热容	29
2.3.2 膨胀系数	30
2.3.3 热导率	31
2.3.4 抗热冲击性	33
2.4 光学性能	33

2.5	磁学性能	35
2.6	耦合性能	36
	主要参考文献	36
第3章	功能陶瓷的生产工艺过程	37
3.1	原料及其加工工艺	37
3.2	配料计算	49
3.2.1	按化学计算式计算配料比	49
3.2.2	按瓷料的预期化学组成计算配料比	51
3.3	备料工艺	52
3.3.1	原料的煅烧	52
3.3.2	熔块合成	52
3.3.3	粉料的制备	53
3.3.4	除铁、压滤、困料和练泥	61
3.3.5	干燥、加黏合剂和造粒	62
3.4	成型	63
3.4.1	挤制成型	63
3.4.2	干压成型	66
3.4.3	热压铸成型	68
3.4.4	轧膜成型	71
3.4.5	流延法成型	73
3.4.6	印刷成型	75
3.4.7	等静压成型	76
3.4.8	注浆成型	78
3.4.9	车坯成型	78
3.5	排胶	79
3.5.1	热压铸坯体的排胶工艺	79
3.5.2	流延、轧膜和挤制坯件的排胶工艺	80
3.6	烧成	81
3.6.1	升温阶段	81
3.6.2	保温阶段	82
3.6.3	冷却阶段	82
3.7	陶瓷材料的热加工	89
3.7.1	热锻	89

3.7.2	热拉和热轧	90
3.7.3	急冷和缓冷	90
3.8	陶瓷材料的冷加工	91
3.9	陶瓷材料的表面金属化	94
3.9.1	银电极浆料的制备	94
3.9.2	被银工艺	99
3.9.3	烧渗银工艺	99
3.9.4	中高温电极的形成	100
3.9.5	钼锰浆	101
3.9.6	化学镀镍	102
3.9.7	真空蒸镀	104
	主要参考文献	105
第4章	结构陶瓷	106
4.1	滑石瓷	106
4.1.1	滑石瓷的组成	106
4.1.2	滑石瓷的工艺要点	110
4.1.3	滑石瓷的性能	114
4.2	氧化铝陶瓷	118
4.2.1	Al_2O_3 瓷的类型和性能	118
4.2.2	高铝瓷的组成和性能	121
4.2.3	着色氧化铝瓷	132
4.2.4	氧化铝陶瓷的烧结	138
4.3	高热导率瓷	145
4.3.1	高热导率材料的结构特点	145
4.3.2	BeO 瓷	148
4.3.3	BN 瓷	151
4.3.4	AlN 瓷	154
	主要参考文献	159
第5章	电容器介质陶瓷	160
5.1	铁电介质陶瓷	161
5.1.1	$BaTiO_3$ 晶体的结构和性质	161
5.1.2	$BaTiO_3$ 基陶瓷的组成结构和性质	170
5.1.3	铁电陶瓷电容器的应用	197

5.1.4	BaTiO ₃ 基介质瓷的配方	198
5.1.5	铁电电容器陶瓷的生产工艺	208
5.1.6	铁电陶瓷电容器的包封	225
5.2	半导体电介质陶瓷	229
5.2.1	BaTiO ₃ 陶瓷的半导化	230
5.2.2	半导体陶瓷电容器	245
5.3	反铁电介质陶瓷	262
5.3.1	反铁电介质陶瓷的特性和用途	263
5.3.2	反铁电体的微观结构	265
5.3.3	反铁电陶瓷的组成、性质和生产工艺	267
5.4	高频介质陶瓷	275
5.4.1	高频电容器陶瓷的性能特点和分类	275
5.4.2	金红石瓷	278
5.4.3	钛酸钙瓷和钙钛硅瓷	286
5.4.4	钛酸镁瓷和镁镧钛瓷	292
5.4.5	钛锶铋瓷	298
5.5	微波介质陶瓷	300
5.5.1	介质谐振器	300
5.5.2	微波介质陶瓷材料	303
5.5.3	介质谐振器的测量	318
5.5.4	介质谐振器的应用	321
	主要参考文献	326
第 6 章	压电陶瓷材料	327
6.1	压电陶瓷的压电性	327
6.1.1	压电陶瓷的压电效应	327
6.1.2	压电系数	327
6.2	压电陶瓷的压电方程	330
6.3	压电陶瓷振子与振动模式	333
6.3.1	压电陶瓷振子	333
6.3.2	压电陶瓷的重要参数	335
6.3.3	压电振子的振动模式	338
6.4	压电陶瓷材料和工艺	340
6.4.1	钙钛矿型压电陶瓷材料	341

6.4.2	PZT 二元系压电陶瓷	343
6.4.3	三元系钙钛矿型压电陶瓷	353
6.4.4	主要三元系的特点介绍	356
	主要参考文献	358
第 7 章	敏感陶瓷	359
7.1	热敏陶瓷	359
7.1.1	热敏电阻的基本参数	359
7.1.2	热敏电阻器的主要特性分析	364
7.1.3	正温度系数热敏电阻	376
7.1.4	热敏材料的研究与进展	395
7.2	压敏陶瓷	400
7.2.1	概述	400
7.2.2	压敏半导体陶瓷的电参数	401
7.2.3	ZnO 压敏半导体瓷	406
7.2.4	压敏 ZnO 陶瓷的导电机理	416
7.2.5	新压敏陶瓷材料和新工艺	421
7.3	气敏陶瓷	436
7.3.1	概述	436
7.3.2	等温吸附方程	438
7.3.3	SnO ₂ 系气敏元件	440
7.3.4	氧化锌(ZnO)系气敏元件	450
7.3.5	氧化铁系气敏元件	450
7.3.6	气敏陶瓷元件的应用和发展	452
7.4	湿敏陶瓷	460
7.4.1	湿敏陶瓷的主要特性	460
7.4.2	湿敏机理	464
7.4.3	湿敏陶瓷材料	468
7.4.4	湿敏陶瓷的测量及应用	481
7.4.5	湿敏陶瓷进展	485
7.5	光敏陶瓷	485
7.5.1	半导体的光电导	485
7.5.2	光导电(或光敏)材料工艺	490
7.5.3	光敏电阻瓷	491

7.5.4 其他光敏材料	498
7.5.5 太阳能电池	505
7.6 多功能敏感陶瓷	512
7.6.1 $MgCr_2O_4$ - TiO_2 湿气敏材料	512
7.6.2 $MgCr_2O_4$ - MgO 温湿敏材料	515
7.6.3 $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ 系温湿敏材料	516
7.7 氧化锆半导体陶瓷	519
7.7.1 引言	519
7.7.2 固体氧化物燃料电池	519
主要参考文献	534
第8章 磁性陶瓷材料	535
8.1 铁氧体磁性材料概况	535
8.1.1 铁氧体的磁性来源	535
8.1.2 铁氧体磁性材料的分类和用途	536
8.2 铁氧体的晶体结构和化学组成	542
8.2.1 尖晶石型铁氧体	542
8.2.2 磁铅石型铁氧体	555
8.2.3 石榴石型铁氧体	560
8.3 铁氧体陶瓷材料的制备工艺	564
8.3.1 概述	564
8.3.2 铁氧体多晶材料的制备工艺	566
8.3.3 单晶铁氧体材料的制备	582
8.3.4 磁性薄膜的制备方法	586
8.4 铁氧体陶瓷材料的新发展	587
8.4.1 信息存储铁氧体磁性材料	587
8.4.2 铁氧体吸波材料	595
8.4.3 磁流体材料	596
8.4.4 庞磁电阻材料	599
主要参考文献	601
第9章 生物陶瓷	602
9.1 生物陶瓷的分类	602
9.2 生物功能性和生物相容性	603
9.3 惰性生物医学陶瓷	605

9.3.1	氧化铝陶瓷	607
9.3.2	氧化锆陶瓷	608
9.3.3	碳材料	609
9.4	表面活性生物陶瓷	611
9.4.1	生物活性玻璃和玻璃陶瓷	611
9.4.2	磷酸钙生物陶瓷	614
9.5	多孔质生物陶瓷	621
9.6	涂层和复合材料	622
9.6.1	涂层材料	622
9.6.2	复合材料	623
9.7	骨组织对生物材料的界面响应	625
9.7.1	惰性植入体的界面	626
9.7.2	多孔性材料界面	626
9.7.3	生物活性植入体的界面	627
	主要参考文献	630
第 10 章	超导陶瓷	631
10.1	超导电现象	631
10.2	超导体的基本性质	633
10.2.1	第一类和第二类超导体	633
10.2.2	完全导电性与永久电流	634
10.2.3	抗磁性电流	635
10.2.4	迈斯纳效应	635
10.2.5	约瑟夫逊效应	637
10.3	超导陶瓷的种类	638
10.4	高温超导陶瓷的制备	640
10.5	提高超导陶瓷 T_c 和 J_c 的途径	651
10.6	高温超导陶瓷的应用	655
第 11 章	陶瓷基功能复合材料	660
11.1	BaTiO ₃ /金属复合材料	660
11.1.1	BaTiO ₃ /金属复合工艺	661
11.1.2	BaTiO ₃ /金属复合材料的电性能	662
11.2	BaTiO ₃ /BaPbO ₃ 复合材料	666
11.3	BaTiO ₃ /聚合物复合材料	668
	主要参考文献	670

第 1 章 绪 论

功能陶瓷是指在微电子、光电子信息和自动化技术以及生物医学、能源和环保工程等基础产业领域中所用的陶瓷材料。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。功能陶瓷以其产品支撑着这些领域的发展。这种陶瓷材料从其形态上分类除块体外，还应包括粉体、纤维和薄膜。

近年来，纳米技术的发展已经使得陶瓷粉体、纤维、薄膜和块体进入了一个崭新的领域。许多功能陶瓷如电子结构陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷和生物陶瓷，在这个新领域开发其新特性，提高其原有的功能并全面完善其各种性能。功能陶瓷具有的这些特性使得它能处于科技前沿，得到迅速发展，并在工农业、医疗保健和环境工程等方面得到广泛应用。它的工业生产在我国和世界经济中都起着重要作用。

目前，工业生产规模最大的功能陶瓷当属在电子、微电子、光电子信息和自动化技术中的新型元器件用的陶瓷材料，即电子信息陶瓷或电子陶瓷。它主要包括：电子结构用陶瓷如集成电路管壳、基片、各种高频绝缘子陶瓷，电介质陶瓷如高频电容器瓷、铁电和半导体电容器瓷、微波陶瓷、磁性瓷、半导体陶瓷、导电陶瓷、超导陶瓷等。

1.1 功能陶瓷工业概况

我国已有功能陶瓷生产厂、研究所和设计院近百个，主要侧重于电子陶瓷。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。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 主要用作高频绝缘支柱、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 主要用作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、氧化铍瓷、氮化铝瓷等。

④ 电容器瓷 用于高频电路的温度稳定的电容器瓷，如四钛钡瓷、镁镧钛瓷、钙钛硅瓷等；用于高频电路起温度补偿作用电容器瓷，如金红石瓷、钛酸钙瓷、钛锶铋瓷、锡酸盐和铅盐瓷等；还有用于高频高功率电路、高压电路和高脉冲电路的多种陶瓷，这是电子陶瓷中产量最大、品种最多的一类陶瓷。另外还有具有高介电常数的铁电陶瓷，它可以制造体积小、电容量大的电容器，用于低频、高频、脉冲储能电路；还可以制造介电常数很高，且对温度相当稳定的半导体陶瓷电容器，亦称晶界层电容器，它具有高的可靠性，用于要求稳定性和可靠性高的电路。

在陶瓷电容器中还有一类结构上特殊的电容器，称独石电容器，也称多层电容器。它也可以用于上述各种电路，其特点是体积小容量大。其中无引线的多层电容器又称“片式”（chip）电容器，大量用于计算机表面组装技术（SMT）。

⑤ 铁电陶瓷 它是一种不含铁或极少含铁的功能陶瓷，其特点是在瓷体中存在自发的带电小区域，称为电畴，因而，它具有许多特殊的功能，除有极高的介电常数外，还有介电常数随温度、电场变化的非线性，对光的各向异性，双折射特性，电致应变以及相变引起的各种特性变化和偶合等性能。当前，它仍是固体物理研究的一个活跃领域。可制造多种敏感器件、光学器件。最早发现的铁电陶瓷有钛酸钡、钛酸铅以及相继发现的二元系钛锆酸铅（PZT）和三元系钛锆锡酸铅（PSZT）等多组分铁电和反铁电材料。

⑥ 压电陶瓷 经极化处理后的铁电陶瓷，它是一种将变化的力转换为电或将电转换为振动的功能陶瓷。用做换能器、调节器、

超声波发生器和微位移发生器等。

⑦ 半导体陶瓷 导电性介于金属和绝缘体之间的陶瓷，其电导率受控于外界条件。因此，它可用于制造敏感元件和传感器，如热敏、电压敏、光敏、气敏、湿敏等。其主要组成含有 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgTiO_3 、 SiC 、 ZnO 、 SnO_2 、 CdS 、 MgCr_2O_4 等一种或多种复合材料。

⑧ 导电陶瓷 有 SiC 、石墨陶瓷、 BaPbO_3 、 ZrO_2 、 LaSrCrO_3 等，可做高温发热体、微波吸收材料、大功率电阻器等， SnO_2 系统薄膜可做透明电极，用于各种显示器件。

⑨ 磁性陶瓷 又称铁氧体或铁淦氧，这是另一大类广泛应用的陶瓷和薄膜。

⑩ 光电子材料 激光器、光电子器件用单晶、陶瓷及薄膜。

⑪ 生物陶瓷 用做人造骨骼和牙齿等，与人体和生物组织有较好的相容性。

⑫ 环境保护用陶瓷 用于清洁空气、处理污水，如 TiO_2 及其掺杂系列材料。

⑬ 环境协调型陶瓷材料和技术 对环境无污染或污染很小的材料和制造技术。如无铅的铁电和压电陶瓷。

1.1.1 我国功能陶瓷工业的发展现状

1999 年或 2000 年全国电子陶瓷材料及元器件（陶瓷电容器、热敏电阻器、压敏电阻器、压电陶瓷频率元件及其材料）的生产量和 2005 年的产量预测如表 1-1 所示（其中主要为电子陶瓷材料与元器件）。

表 1-1 我国电子元件、材料产品

产 品 名 称	1999 年或 2000 年产量	2005 年产量(预测)
各种陶瓷基体的电阻器/亿支	567.54(1999 年)	2086.19
各种陶瓷基体的电位器/亿支	7.35(1999 年)	12.94
陶瓷电容器/亿支	390(2000 年)	530
陶瓷电介质材料/(t/a)	600(2000 年)	1000
表面波器件/亿支	1.4(2000 年)	5.5
磁性材料/(kt/a)	237(2000 年)	314
压电晶体材料/(t/a)	1700(2000 年)	2000

续表

产 品 名 称	1999 年或 2000 年产量	2005 年产量(预测)
压电晶体器件/亿支	13.5(2000 年)	20
敏感元件与传感器/亿支	7(2000 年)	13.5~16.4
光纤/万公里	566(2000 年)	2300
电声器件/亿支	25(2000 年)	36

1.1.2 介质陶瓷材料及陶瓷电容器

我国圆片陶瓷电容器生产厂家遍及全国，形成规模生产的有宏明电子实业总公司（成都、东莞）、高要陶瓷公司、南京陶瓷公司、鲁颖陶瓷公司、昆山万丰陶瓷公司、台湾汇桥公司、台湾嘉耐公司、日本 TDK 公司等，品种为一类（高频介质瓷）、二类（铁电瓷）、三类（半导体瓷）、低压（第三类瓷片全部由日本和中国台湾省供给）及一类、二类中高压、交流高压陶瓷电容器。所需介质陶瓷材料（一类、二类）逐步国产化，经“八五”技改已形成宏明电子瓷料中心（生产规模为 600t）等生产基地，国内从事介质陶瓷开发的院校和研究单位有 10 余家。东莞宏明南方电子陶瓷公司生产的交流、高压陶瓷电容器已取得 UL、CSA、VDE、长城的安全认定，不久将取得覆盖欧洲的 10 个国家的安全认定。鲁颖陶瓷公司交流、高压陶瓷电容器也已取得 4 个国家的安全认定。

在多层陶瓷电容器（MLC）方面，国内已先后从国外引进 18 条生产线，年设计生产能力为 46.85 亿支。“八五”以来，日本村田、京都陶瓷、TDK、松下、韩国三星等纷纷来华投资办厂，同时国内风华电子公司加快技改步伐，形成年产 100 亿支生产能力，使我国 MLC 产量迅速增长，1997 年产量为 112 亿支，1998 年近 200 亿支，而国内总需求量为 250 亿支。为了降低成本，国外 MLC 电极大量采用 Ni/Cu 贱金属（其价格为钌银的 1/3）。据统计和预测，1997~2002 年贱金属 MLC 平均年增长率高至 48%（1997 年 420 亿支、1999 年 1350 亿支，2002 年为 2970 亿支），而钌银 MLC 平均增长率降为 5%。国内 MLC 全部采用钌银电极，贱金属 MLC 没有一家开始生产，抗还原的介质陶瓷材料正着手研制。