

全国“星火计划”丛书

精细化学品系列丛书

精细陶瓷材料

江东亮 主编

中国物资出版社

精细化学品系列丛书

精细陶瓷材料

主 编 江 东 亮
副主编 谭寿洪 赵梅瑜 黄莉萍
田顺宝 潘振魁

中 国 物 资 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

精细陶瓷材料/江东亮主编. - 北京: 中国物资出版社,
2000.12

ISBN 7 - 5047 - 1535 - 2

I. 精… II. 江… III. 工业 - 陶瓷 - 基本知识
IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 77432 号

2008/01

中国物资出版社出版发行

全国新华书店经销

北京通州梨园彩印厂印刷

开本: 850 × 1168 毫米 1/32 印张: 9.5 字数: 300 千字

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

ISBN 7 - 5047 - 1535 - 2/TQ·0056

印数: 0001—3000 册

定价: 19.50 元

《全国“星火计划”丛书》编委员

顾 问： 杨 浚

主 任： 韩德乾

第一副主任： 谢绍明

副 主 任： 王恒璧 周 谊

常务副主任： 罗见龙

委 员： (以姓氏笔划为序)：

向华明 米景九 达 杰(执行)

刘新明 应日珽(执行) 陈春福

张志强(执行) 张崇高 金 涛

金耀明(执行) 赵汝霖 俞福良

柴淑敏 徐 骏 高承增 蔡盛林

《精细化学品系列丛书》编辑委员会

主任编委:	姚锡福	张立中	俞志明	
副主任编委:	汪幼芝	任渝眉	居滋善	钮竹安
编委:	王法曾	王润俦	王曾辉	王凤岐
	王德中	尤新	牛亚斌	方锬声
	叶菁萱	江东亮	石碧	刘继德
	刘霭馨	任渝眉	朱光伟	李祖德
	吴季洪	汪幼芝	汪曾祁	纪锡平
	张一宾	张立中	居滋善	武兆圆
	杨文琪	杨新玮	杨国华	陈宗蓓
	陆仁杰	罗钰言	周国光	周华龙
	竺玉书	钮竹安	姚锡福	姚锡禄
	姚焕章	施召新	俞志明	俞鸿安
	袁亦丞	高晋生	凌关庭	徐玉佩
	夏铮南	夏鹏	孙丕基	黄洪周
	郭保忠	曾人泉	温铁民	童琍琍
	萧安民	赵士刚	赵世忠	谭寿洪

序

经党中央、国务院批准实施的“星火计划”，其目的是把科学技术引向农村，以振兴农村经济，促进农村经济结构的改革，意义深远。

实施“星火计划”的目标之一是，在农村知识青年中培训一批技术骨干和乡镇企业骨干，使之掌握一、二门先进的适用技术或基本的乡镇企业管理知识。为此，亟需出版《“星火计划”丛书》，以保证教学质量。

中国出版工作者协会科技出版工作委员会主动提出愿意组织全国各科技出版社共同协作出版《“星火计划”丛书》，为“星火计划”服务。据此，国家科委决定委托中国出版工作者协会科技出版工作委员会组织出版《全国“星火计划”丛书》，并要求出版物科学性、针对性强，覆盖面广，理论联系实际，文字通俗易懂。

愿《全国“星火计划”丛书》的出版能促进科技的“星火”在广大农村逐渐形成“燎原”之势。同时，我们也希望广大读者对《全国“星火计划”丛书》的不足之处乃至缺点、错误提出批评和建议，以便不断改进提高。

《全国“星火计划”丛书》编委员

1987年4月28日

《精细化学品系列丛书》序言

精细化学品的开发是当今世界化学工业激烈竞争的焦点,也是 21 世纪国家综合实力的重要标志之一。我国已把发展精细化工列为第九个五年计划的战略重点之一,通过优先发展精细化工实现中国化学工业精细化工率从现在的 35% 增长到 50%。为了配合精细化学品的市场开拓,从做好宣传介绍、推广应用和技术服务出发,我们邀请国内百余名专家学者编写一套含 40 分册的《精细化学品系列丛书》,计划在“九五”中期陆续出齐。

《精细化学品系列丛书》是一套具有普及和提高并重,集国内和国外以技术经济为主、技术工艺为辅的信息性知识读物,提供给精细化学品的生产者、经营者、应用者的各级成员以及学校师生阅读,其目的是有助于引导精细化学品的生产、应用和市场开拓;反映国内外精细化学品开发的历史演变,了解过去、反映当前、展望未来、便于借鉴;从技术经济的角度介绍、对比和分析近期重点发展的品类品种,为适应市场供需和应用要求提供依据。

《精细化学品系列丛书》的每本分册均为精细化学品的一个门类,包括传统的精细化学品门类、新领域精细化学品门类和今后将进一步开发的精细化学品门类。每本分册的篇幅为 30~50 万字。每本分册的内容为概述历史发展沿革、门类的形成、分类的原则和变迁、在国民经济中的地位和作用、生产和应用现状;按品类品种阐述生产

技术、应用开发和技术经济概况；展望行业在生产、市场和应用技术等方面的开发前景。

精细化学品不同于通用的基本化工原料，也不同于高分子聚合物材料。品种多、批量小、知识密集度高，更新换代快、专用性和商品性强，而各国对精细化学品的释义和分类也不统一，因此，我们对精细化学品系列丛书的分册选题及其内容恐不能完全适应当前国内市场开拓的要求，而搜集的有关资料，特别是有关技术经济方面的数据资料，残缺不全的情况也是存在的。更由于我们初次尝试编纂出版这样一套分册较多的丛书缺乏经验，如出现缺点和错误，竭诚欢迎读者批评指正。

本系列丛书被选入“星火计划”是值得高兴的事情，愿它能为“星火计划”做出贡献。但是，丛书中的有的分册在农村开发会受到条件的限制，不能一视同仁。

《精细化学品系列丛书》编委会

前 言

精细陶瓷 (Fine Ceramics) 又称先进陶瓷 (Advanced Ceramics)、高性能陶瓷 (High-performance Ceramics)、高技术陶瓷 (High Technology Ceramics)。它与传统陶瓷最主要的区别是具有优良的力学、热学、电性、磁性、光性、声等各种特性和功能, 被广泛应用于国民经济的各个领域, 是高新技术产业发展的三大基础材料之一。

人类文明、社会进步的整个历史与材料发展史休戚相关。数千年来, 人类文明史往往以一种特定的材料发展来表征这一历史时期, 例如用新石器时代、青铜器时代、铁器时代、陶器时代等等, 来表征各个历史时期, 由于这些新材料的出现, 成功地推动了社会的进步, 提高了人类的物质文明。二十世纪以来, 科学技术的发展又反过来加速了新材料的不断涌现, 又促使高新技术产业像雨后春笋般地蓬勃发展起来。其典型代表是单晶硅的研制成功, 推动了微电子工业的发展; 光导纤维的出现, 带来了信息产业新时代; 高温超导材料的发现, 将对未来能源、交通等产业产生不可低估的影响。

精细陶瓷主要包括结构陶瓷和功能陶瓷两大类, 它的发展虽然还不到一个世纪, 但是作为结构和功能两大主要应用方面发展极其迅速, 1997 年国际精细陶瓷市场为 162 亿美元, 预计到 2000 年全球市场约在 250 亿美元左右, 即将以平均每年 7 ~ 10% 的速率增长。结构陶瓷相比功能陶瓷而言, 所占市场份额小约 30%。但从 20 世纪 70 年代能源危机以来, 它的增速较快。各国以热机为目标, 投入大量研究经费和人力, 以氧化物、氮化物、碳化物以及它们的复合材料为主, 开展了材料的组分与结构设计、制备科学研究和材料与部件的可靠性研究等。到 90 年代, 材料的强度和韧性均取得重大突破, 目前应用的主要障碍是在成本和可靠性上。但是作为耐磨、耐腐蚀、耐高温等方面应用已经取得了重大突破, 在国民经济各个领域和国防建设作出了重要贡献。随着低成本制备技术和均匀可靠性的提高, 预计作为热机应用有望在二十一世纪初取得突破。

目 录

前言	(1)
----	-----

I. 概 论

1. 精细陶瓷的定义	(1)
2. 精细陶瓷的发展历史	(1)
3. 精细陶瓷生产和应用现状	(4)
3.1. 国外精细陶瓷的生产规模与主要品种介绍	(4)
3.2. 国内精细陶瓷生产规模与主要品种介绍	(5)
3.3. 精细陶瓷的主要应用领域	(6)
3.4. 精细陶瓷的基础生产原理和工艺流程	(8)
3.4.1. 原料制备技术	(8)
3.4.2. 成型技术	(11)
3.4.2.1. 干压成型	(11)
3.4.2.2. 冷等静压	(13)
3.4.2.3. 泥浆浇注	(14)
3.4.2.4. 可溶模浇注	(16)
3.4.2.5. 塑性成型	(17)
3.4.2.6. 其它成型方法	(21)
3.4.3. 烧结技术	(23)
3.4.3.1. 烧结机理简介	(23)
3.4.3.2. 烧结技术分类	(25)
3.4.3.3. 主要烧结技术介绍	(26)

3.4.4. 加工与精加工技术	(35)
3.4.5. 评价、测试技术和材料设计	(37)
3.4.5.1. 陶瓷材料的评价	(37)
3.4.5.2. 测试技术	(37)
3.4.5.3. 材料设计和方法	(43)
3.4.6. 应用评价技术	(47)

II. 结构陶瓷

1. 结构陶瓷的定义及其在国民经济中的地位和作用	(48)
1.1. 定义及分类	(48)
1.2. 结构陶瓷在国民经济中的地位和作用	(49)
1.2.1. 对科学技术发展的作用	(49)
1.2.2. 对建立和发展高新技术产业的作用	(50)
1.2.3. 对发展基础工业和传统工业技术改造的作用	(51)
1.2.4. 在节约资源和节能方面的作用	(52)
1.2.5. 对巩固国防、发展军用技术的作用	(52)
1.2.6. 在生物医学方面的地位和作用	(53)
1.3. 结构陶瓷的发展趋势和市场预测	(53)
1.3.1. 发展趋势	(53)
1.3.2. 市场预测	(54)
2. 结构陶瓷的分类	(55)
2.1. 氧化物陶瓷及其复合材料	(55)
2.1.1. 氧化铝陶瓷	(55)
2.1.1.1. 氧化铝结晶构造	(55)
2.1.1.2. 氧化铝粉体的制造方法及分类	(58)
2.1.1.3. 氧化铝陶瓷的分类	(62)
2.1.1.4. 氧化铝陶瓷的制造工艺	(64)
2.1.2. 莫来石陶瓷	(71)
2.1.2.1. 基本性质	(71)
2.1.2.2. 高纯莫来石陶瓷的特性	(73)

2.1.2.3. 莫来石陶瓷的工业应用	(76)
2.1.3. 氧化铍陶瓷	(77)
2.1.3.1. 基本性质	(77)
2.1.3.2. 氧化铍陶瓷的烧结特性	(79)
2.1.4. 氧化锆陶瓷	(80)
2.1.4.1. $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 系统	(81)
2.1.4.2. $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ 系统	(82)
2.1.4.3. $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系统	(84)
2.1.4.4. $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 系统	(85)
2.2. 氮化物陶瓷及其复合材料	(87)
2.2.1. 氮化硅	(87)
2.2.1.1. 概况	(87)
2.2.1.2. 粉体制备工艺	(91)
2.2.1.3. 氮化硅陶瓷制造工艺	(95)
2.2.1.4. 氮化硅基复合材料	(105)
2.2.1.5. 氮化硅纤维与氮化硅晶须	(107)
2.2.1.6. 氮化硅陶瓷应用	(108)
2.2.2. 塞龙 (Sialon)	(109)
2.2.2.1. 概述	(109)
2.2.2.2. Sialon 分类及其特性	(110)
2.2.3. 氮化铝陶瓷	(118)
2.2.3.1. 概况	(118)
2.2.3.2. 氮化铝粉末制备	(120)
2.2.3.3. 氮化铝陶瓷制备技术	(122)
2.2.3.4. 氮化铝晶须	(124)
2.2.3.5. 透明氮化铝陶瓷	(125)
2.2.3.6. AlN 陶瓷的应用	(125)
2.2.4. 氮化硼陶瓷	(125)
2.2.4.1. 概况	(125)
2.2.4.2. 氮化硼粉末制备	(128)
2.2.4.3. 氮化硼陶瓷制造工艺	(130)
2.2.4.4. 立方氮化硼	(130)

2.2.4.5. 氮化硼纤维	(131)
2.2.4.6. 氮化硼的应用	(132)
2.3. 碳化物陶瓷及其复合材料	(133)
2.3.1. 碳化硅陶瓷及其复合材料	(133)
2.3.1.1. 碳化硅的结晶形态和晶体结构	(134)
2.3.1.2. 碳化硅的基本特性	(137)
2.3.1.3. 碳化硅粉体的制备	(139)
2.3.1.4. 几种碳化硅陶瓷的致密化工艺	(145)
2.3.1.5. 反应烧结碳化硅陶瓷	(145)
2.3.1.6. 无压烧结碳化硅陶瓷	(147)
2.3.1.7. 热压烧结碳化硅陶瓷	(150)
2.3.1.8. 高温热等静压烧结碳化硅陶瓷	(151)
2.3.1.9. 碳化硅基复合材料	(151)
2.3.1.10. 碳化硅陶瓷及其复合材料的应用	(157)
2.3.2. 碳化硼陶瓷及其复合材料	(158)
2.3.2.1. 碳化硼的晶体结构	(158)
2.3.2.2. 碳化硼的基本特性	(160)
2.3.2.3. 碳化硼粉体的合成	(163)
2.3.2.4. 碳化硼陶瓷的烧结	(165)
2.3.2.5. 碳化硼陶瓷的无压烧结	(165)
2.3.2.6. 碳化硼陶瓷的热压烧结	(166)
2.3.2.7. 碳化硼陶瓷的高温热等静压烧结	(167)
2.3.2.8. 碳化硼陶瓷的应用	(168)
2.3.3. 碳化钛陶瓷	(169)
2.3.3.1. 碳化钛的晶体结构	(169)
2.3.3.2. 碳化钛的基本特性	(170)
2.3.3.3. 碳化钛的合成	(171)
2.3.3.4. 碳化钛陶瓷的致密化	(172)
2.3.3.5. 碳化钛陶瓷的应用	(174)

Ⅲ. 功能陶瓷

1. 功能陶瓷的定义及其在国民经济中的作用	(176)
2. 功能陶瓷的分类	(177)
2.1. 绝缘装置瓷	(177)
2.1.1. 滑石瓷	(179)
2.1.2. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系陶瓷	(179)
2.2. 电容器陶瓷	(181)
2.2.1. 高频电容器瓷	(182)
2.2.1.1. 高频热补偿电容器瓷	(182)
2.2.1.2. 高频热稳定电容器瓷及 α 值可调的高频瓷	(184)
2.2.2. 低频电容器瓷	(184)
2.2.3. 中高压陶瓷电容器瓷	(190)
2.2.3.1. 改性 BaTiO_3 陶瓷	(191)
2.2.3.2. SrTiO_3 基固溶体陶瓷	(191)
2.2.3.3. 反铁电陶瓷	(191)
2.2.4. 多层电容器陶瓷	(192)
2.2.4.1. 掺加玻璃溶剂的 $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{TiO}_2 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷	(192)
2.2.4.2. 铌铋镁系陶瓷 $\text{MgO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	(192)
2.2.4.3. 铌铋锌系陶瓷 $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (简称 BZN)	(192)
2.2.4.4. BaTiO_3 基瓷料	(194)
2.2.4.5. 复合钙钛矿型弛豫铁电陶瓷	(194)
2.3. 微波介质陶瓷	(199)
2.3.1. $\text{BaO} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系材料	(201)
2.3.2. 含 (Pb, Ca) 的复合钙钛矿化合物	(204)
2.3.3. $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ 系材料	(206)
2.3.4. (Zr, Sn) TiO_3 基材料 (简写成 ZST)	(206)
2.3.5. Ba 系复合钙钛矿型化合物	(207)
2.3.6. 低烧结温度微波介质材料	(208)

2.4. 压电陶瓷	(209)
2.4.1. 压电效应和压电材料的主要特性参数	(209)
2.4.2. 压电陶瓷材料	(211)
2.4.3.1. BaTiO ₃ 基压电陶瓷	(214)
2.4.3.2. PbTiO ₃ 基压电陶瓷	(214)
2.4.3.3. 锆钛酸铅 Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃ (PZT) 基压电陶瓷	(215)
2.4.3.4. 锆钛酸铅的相图	(215)
2.4.3.5. Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃ 系压电陶瓷的改性	(216)
2.4.3.6. 三元系及多元系 PZT 基压电陶瓷	(218)
2.4.3.7. 低烧结温度的 PZT 基二元系及三元系压电陶瓷	(219)
2.4.4. 压电复合材料	(220)
2.4.5. 铅系弛豫型铁电体的压电性	(222)
2.5. 热释电陶瓷	(224)
2.5.1. 热释电效应及相应的电物理参数	(224)
2.5.2. 热释电材料	(225)
2.5.3. 热释电材料的应用	(226)
2.6. 半导性陶瓷	(226)
2.6.1. 半导性 BaTiO ₃ 系正温度系数热敏电阻 (PTCR) 材料	(227)
2.6.1.1. BaTiO ₃ 陶瓷的半导化	(228)
2.6.1.2. PTC 效应的物理模型	(229)
2.6.1.3. PTC 材料的主要性能参数	(232)
2.6.1.4. PTC 材料与元件的制造工艺	(233)
2.6.1.5. PTC 热敏电阻器的主要特性及应用	(241)
2.6.2. ZnO 压敏半导体陶瓷及其应用	(246)
2.6.2.1. ZnO 半导性压敏陶瓷的 U-I 特性及电性能参数	(247)
2.6.2.2. ZnO 半导性压敏陶瓷的导电机理	(248)
2.6.2.3. ZnO 压敏电阻器的应用	(250)
2.6.3. 晶界层电容器及其中的半导性陶瓷	(250)
2.6.3.1. 晶界层电容器的特点	(251)
2.6.3.2. 晶界层电容器的制造工艺	(252)
2.6.3.3. 晶界层电容器陶瓷介质的组成及性能	(252)

2.7. 敏感陶瓷	(253)
2.7.1. 气敏陶瓷及元件	(253)
2.7.2. 湿敏陶瓷及元件	(255)
2.8. 智能材料	(258)
2.9. 离子导电陶瓷	(260)
2.9.1. 概论	(260)
2.9.1.1. 发展沿革	(260)
2.9.1.2. 离子导电机理	(261)
2.9.1.3. 在国民经济中的地位、作用及应用现状	(262)
2.9.2. 氧离子导体	(264)
2.9.2.1. 萤石型结构的氧离子导体	(264)
2.9.2.2. 钙钛矿型结构的氧离子导体	(269)
2.9.3. 钠离子导体	(269)
2.9.3.1. β - Al_2O_3 和 β' - Al_2O_3	(269)
2.9.3.2. NASICON 系统	(270)
2.9.3.3. $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Sm}$) 系	(271)
2.9.4. 锂离子导体	(271)
2.9.5. 银、铜离子导体	(272)
2.9.6. 氢离子导体	(273)
2.9.7. 氟离子导体	(274)
2.9.8. 混合导体	(276)
2.9.9. 玻璃态快离子导体	(277)
2.9.10. 聚合物离子导体	(278)
2.9.11. 电致变色材料	(279)
2.9.12. 发展前景	(280)
2.9.12.1. 电动车辆	(280)
2.9.12.2. 高温传感器	(281)
2.9.12.3. 高温燃料电池	(281)
2.9.12.4. 全固态锂电池	(282)
2.9.12.5. 电色灵巧窗	(283)
2.9.12.6. 钠热机	(284)

I . 概 论

1. 精细陶瓷的定义

陶瓷按传统意义上来说，它可以定义为由粘土或硅酸盐矿物与水混合研磨成可塑性浆料，然后经成型、干燥，最后在 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 范围内烧成，获得具有一定形状、化学稳定性和适当机械强度的制品。这种制品可用来贮存水和食品，也可用作炉子内衬或熔炼金属的容器。人们把这类制品通称为陶瓷。随着 20 世纪中叶以来，高新技术的突飞猛进，传统意义上的陶瓷已远远不能满足交通运输、化工冶金、能源、通信、电子学和航天发展所需新材料。为了区别于传统概念上的陶瓷，人们把具有各种功能——机械、热、声、电、磁、光、超导等的陶瓷统称之为精细陶瓷（或称之为高性能陶瓷、先进陶瓷）。它是由人工合成原料（超纯）经过特殊工艺成型、和在适当温度下烧结的一类具有特定组分和显微结构的材料。从其应用领域及其主要性能来区分，精细陶瓷又可细分为结构陶瓷和功能陶瓷两大类。前者以力学、热学、化学性能为主，后者则以电、磁、光等功能性为主。

2. 精细陶瓷的发展历史

精细陶瓷的发展与近代工业的需求二者是相辅相成的，人类文明发展史的本身就是依赖于材料发展的一部历史。每当一种新材料的出现，就推动了社会生产力的发展，人类进步也就大踏步向前。例如：原始人类开始采用石头作为工具，来捕猎和营造洞穴，说明人类文明有了较大飞跃，此即所谓石器时代。同样随着青铜器出现，它不仅标志着人类在采矿、冶炼