

精细陶瓷技术

徐维新

薛文龙

编译

上海交通大学出版社

精 细 陶 瓷 技 术

徐维新 薛文龙 编译

池文俊 校

上海交通大学出版社

内 容 提 要

精细陶瓷是 21 世纪高技术发展关键性材料之一。本书主要介绍精细陶瓷原料粉末制造技术、涂层、复合电镀、焊接技术、以及化学和物理沉积技术；介绍了精细陶瓷技术发展动向和专利信息，以及陶瓷热机及陶瓷零部件设计研究发展状况；介绍了美国、日本、英国、联邦德国、法国的精细陶瓷技术研究方向和研究课题，以及大学、政府和民间的研究机构。

本书适合于从事工业陶瓷科研、设计、生产的工程技术人员及有关大专院校师生参考使用。也可供大学、研究试验机构、政府经济计划决策部门、科研咨询机构，有关工业部门，诸如无机化工、生物医学工程、电子计算机、仪表电讯、能源工程、动力机械工程，制订科学技术规划、建立研究开发体制参考。

精 细 陶 瓷 技 术

出版：上海交通大学出版社

（淮海中路 1984 弄 19 号）

发行：新华书店上海发行所

印刷：常熟市印刷二厂

开本：787×1092(毫米)1/16

印张：23.5

字数：581000

版次：1989 年 9 月第 1 版

印次：1989 年 10 月第 1 次

印数：1—1950

科目：205—346

ISBN 7-313-00565-2/J · 527

定价：5.30 元

原 序

21 世纪的世界将为人类带来怎样的变化? 第一 人类的生活环境将移居广阔的海底和宇宙空间; 第二, 在地球上电子计算机水平的提高及其应用更为普及, 这不仅为人类提供了质优价廉的交通通信工具, 而且使人们的生活得到更大改善; 第三, 由于医疗技术的日益改善, 预防医学、免疫学的进步, 使人类对疾病可实行早期预防, 万一罹遭疾病和事故危害而需进行治疗时, 将可考虑使用性能更优良的人工脏器、人工骨骼、人工牙齿及人工肌体等。

高新技术的尖端产业技术群是这些技术发展的支柱, 它将对上述研究的飞速发展作出巨大贡献。以精细陶瓷为中心的新型材料的开发是今后掌握这一高技术发展的重要环节。

精细陶瓷将使火箭、航天飞机的重复使用成为现实; 它将在千比特 (k bit) 乃至兆比特 (M bit) 的高集成度超大规模集成电路芯片上得到应用; 使性能优良, 适合于人体使用的人工骨骼、人工牙齿亦得到应用; 那时人类梦寐以求采用精细陶瓷制成的燃气轮机将进入实用阶段。

可以说, 精细陶瓷将成为 21 世纪技术发展的关键材料。目前, 精细陶瓷已正在形成主要尖端产业之一, 日本精细陶瓷制品销售额已高达 1 兆日元。这些精细陶瓷制品的大部分是用于陶瓷电容器, 集成电路插件等电子元件。今后的研究课题是将精细陶瓷应用于热机作结构材料, 这意味着具有更大的发展的可能性。

预测到 21 世纪初时西方市场需求动态, 与精细陶瓷有关的销售额将达 40 兆日元。如果再包括新金属、新高分子材料约可达 110 兆日元。过去几年, 日本精细陶瓷产业规模虽然为 5 兆日元左右, 但从当今在世界市场 (日本) 精细陶瓷制品市场占有率约为 50~60% 这一事实出发, 如世界市场按上述这样扩大, 到 21 世纪日本精细陶瓷规模将可达 20 兆日元。当然, 这些预测还将根据新材料定义的内容变化而有较大变动。但可以预计, 由于今后的技术开发, 材料新的物理特性将被不断发现, 且新特性将在产品上得到应用, 通过新的生产技术的建立, 精细陶瓷与金属系、高分子系材料复合的新型复合材料用途的进一步开拓, 以上所预测的 21 世纪精细陶瓷需求规模尚潜在着增加的因素。

本书汇集今后开拓 21 世纪世界精细陶瓷产业界现状、精细陶瓷的制造技术和应用状况, 展望将来欧美各国研究开发动向, 以便能为有关专业人员提供方便, 并使它对今后技术和产品开发具有一定意义和较大参考价值。因此, 为了集精细陶瓷产业有关资料之大成, 使它更有效地为我们利用, 本研究室在收集综合资料基础上编写了本书。本书编写力求做到深入浅出, 使读者容易接受。

我们期望本书有助于今后精细陶瓷产业发展, 同时谨向为本书提供有关资料的大学、国立实验室、研究所、制造厂商的各位先生致以深切感谢!

精细陶瓷研究室室长

足立芳宽

1986 年 4 月

译 者 的 话

精细陶瓷为世界先进国家 21 世纪技术发展战略中的关键材料。本书汇集了当代精细陶瓷最新的工艺技术和各国的研究动向。在日本,本书被称为技术战略时代的必备工具书之一,我们把它翻译出来,献给尊敬的同行与亲爱的读者们,希望能对我国工业陶瓷的发展起到推波助澜的作用。

本书由徐维新、薛文龙主译,池文俊校核。翻译具体分工如下:上海交通大学徐维新译序言,第 2、3、5、7、8、12、13 章;上海硅酸盐研究所钱立人,薛文龙译第 1、9、10、11 章,张秀春、薛文龙译第 4、6、14、15 章。本书翻译过程中,我们力求正确反映原著内容,对其中的专业术语、计量单位及工厂、公司、协会机构译名均反复推敲务求统一。

本书的翻译出版得到上海内燃机协会副理事长,上海交通大学教授张连方和原中国科学院上海硅酸盐研究所副所长,上海硅酸盐学会常务理事陈人鹏高级工程师的热情支持和悉心指导。张连方教授还为译本写了精辟的序言。在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,译文中一定存在不少问题,恳请读者不吝赐教,以便再版时订正。

1989 年 3 月

序

由徐维新、薛文龙同志主译的日本《精细陶瓷技术》一书现已正式出版奉献给尊敬的读者们,为广大工业陶瓷科技人员提供颇有价值的工具,为推动我国工业陶瓷的发展将会起到有益的作用。

工业陶瓷,日本称为精细陶瓷,自从被工业界发掘以来越来越得到各行各业的重视,特别在许多尖端技术领域占据了极为重要的地位。工业陶瓷产业的形成将会促进国民经济。据美国权威研究机构对美国国民生产总值预测,仅在陶瓷发动机零件范围内,到2000年美国的生产厂家如能处于领先地位,则美国国民生产总值可能增长110亿美元。反之将减少260亿美元。如果把能利用工业陶瓷的范围全统计在内,工业陶瓷产品带来的经济效益将相当可观。

我国有发展工业陶瓷的充足原料,具有陶瓷工业悠久的历史传统。更可贵的是已形成一支技术水平较高的工业陶瓷研究技术队伍。吸取国外先进经验、跻身世界先进行列也是广大科技工作者的一致愿望。本书从21世纪高技术发展战略的高度,较系统、较全面地介绍工业陶瓷从原料粉末制备、涂层、镀膜表面技术、化学及物理气相沉积技术、直至陶瓷发动机陶瓷零部件设计制造技术。科学地预测了今后国际市场需求动向,并对美国、日本、英国、联邦德国、法国等工业陶瓷技术研究方向和专利提供了丰富的信息。因此本书被当今日本称为“技术战略时代一本必备书籍”。

我们深信,本书的翻译出版,将会受到广大科技、教育、工程技术界,和致力于工业陶瓷生产、设计、研究人员的欢迎。它对加速我国工业陶瓷产业发展、增强其在国际市场上竞争活力,将会发挥出积极的作用。

祝《精细陶瓷手册》在我国首先翻译出版成功,祝我国精陶工业日新月异!

上海内燃机协会副理事长

上海交通大学教授

张连方

1989年3月

目 录

第一编 需求动向

第1章 精细陶瓷原料需求动向	3
1.1 原料生产状况	3
1.2 原料使用状况	6
1.3 精细陶瓷原料粉末的生产及流通动向	9
第2章 精细陶瓷制品的生产和需求动向	17
2.1 制品生产状况	17
2.2 制品使用状况	23
第3章 精细陶瓷制品的市场预测	34
3.1 概况	34
3.2 今后使用范围	35

第二编 技术动向

第4章 精细陶瓷粉末原料的技术动向、评价技术	41
4.1 技术动向	41
4.2 制造技术现状	41
4.3 制造技术开发状况	55
4.4 评价技术	61
4.5 精细陶瓷初始原料评价技术的现状	61
4.6 精细陶瓷粉末原料评价技术的现状、主要问题及其开发状况	62
4.7 建议	73
第5章 精细陶瓷制造技术的动向	74
5.1 原料加工技术	74
5.2 成型、烧结技术	76
5.3 加工技术	88
第6章 精细陶瓷的涂覆技术	98
6.1 无机涂料的种类与技术开发状况	99
6.2 新的应用范围及其应用的可能性	118
6.3 无机涂料技术的开发课题	119
6.4 熔融型涂料	122
第7章 精细陶瓷的复合电镀技术	131

7.1	复合电镀的理论基础	132
7.2	电镀方法	135
7.3	质量评价	144
7.4	商业上使用情况与存在问题	145
第8章	精细陶瓷的喷镀技术	149
8.1	引言	149
8.2	喷镀技术发展史	149
8.3	喷镀法特点	150
8.4	喷镀法	151
8.5	喷镀工艺	165
8.6	喷镀材料	170
8.7	喷镀层性能及其测定方法	199
8.8	喷镀的应用	206
第9章	精细陶瓷的化学气相沉积(CVD)技术	220
9.1	用CVD法制作陶瓷涂层	221
9.2	涂膜特性的评价	245
9.3	陶瓷涂层的应用现状与问题	254
9.4	新技术和材料的开发	261
9.5	新的应用领域和可能性	265
9.6	今后的研究课题	267
9.7	结束语	268
第10章	精细陶瓷的物理气相沉积(PVD)技术	270
10.1	真空沉积法	270
10.2	溅射法	277
10.3	离子镀膜法	283
10.4	结束语	293
第11章	专利情报	294
11.1	喷涂技术	294
11.2	复合电镀	298

第三编 国际动向

第12章	美国精细陶瓷研究发展现状	303
12.1	科学技术政策	303
12.2	研究开发体制	309
12.3	主要研究开发计划	320
第13章	英国精细陶瓷研究开发现状	331
13.1	科学技术政策	331
13.2	研究开发体制	336

13.3 主要研究开发计划	340
第 14 章 西德精细陶瓷研究开发现状	343
14.1 科学技术政策	343
14.2 研究开发体制	346
14.3 主要研究开发计划	349
第 15 章 法国精细陶瓷研究开发现状	353
15.1 科学技术政策	353
15.2 研究开发体制	354
15.3 主要研究开发计划	357
参考文献	361

第一篇 需求动向

第1章 精细陶瓷原料的需求动向

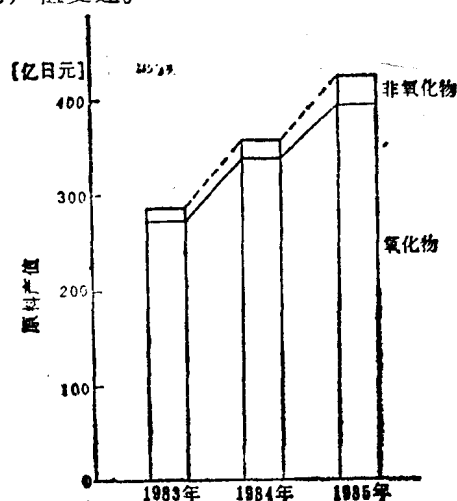
精细陶瓷具有一般金属材料不具备的高功能,所以它能成为今后尖端产业发展的基础,并期望对提高、搞活包括基础材料产业在内的现有产业以及在节约资源和节能方面能起大的作用。然而,精细陶瓷无论作为材料还是作为产业都还处于发展的初级阶段,同时,因为涉及领域很广,由于没有开展厂商之间、厂商与用户之间的情报交换等活动(此活动对顺利发展精细陶瓷材料及产业是必要的),到目前为止,基本上还没有了解清楚精细陶瓷产业及其有关产业的实际状况。

本章以精细陶瓷协会(会员有190个公司)于1985年3月实施的《精细陶瓷产业对策调查》报告为依据,概要地叙述了精细陶瓷原料的生产及使用状况。

1.1 原料生产状况

1.1.1 概 况

图1.1表示各种原料的产值变迁。



[单位: 亿日元.(%)]

	1983年(实况)	1984年(估计)	1985年(推测)
氧化物	272.2(95.4)	338.9(94.8)	395.6(92.7)
非氧化物	12.8(4.5)	18.1(5.1)	30.4(7.1)
其他	0.3(0.1)	0.5(0.1)	0.7(0.2)
合计	285.3(100.0)	357.5(100.0)	426.7(100.0)

图1.1 各种原料产值的变化

从图 1.1 可知,氧化物占 90% 以上,但其比例却逐年有所下降。非氧化物大部分是由氮化物和碳化物组成的,氮化物和碳化物在原料中所占的比例 1983 年分别为 2.2% 和 2.0%, 1985 年分别为 4.3% 和 2.5%。全部非氧化物增长中,氮化物生产的增长率是大的,即使在上次的调查中也可看出氮化物的生产急骤增加,这种趋势估计今后还会持续下去。

相对于上年度,整个氧化物的增长率约为 20%, 整个非氧化物为 50%, 非氧化物的增长是显著的(如图 1.2 和图 1.3 中虚线所示)。

1.1.2 氧化物原料

图 1.2 表示在氧化物原料总产值中各种氧化物原料的产值的比例和变化及以 1983 年的实际产值为 100 的各年度产值的增长率。

从图 1.2 可知 Al_2O_3 占 50% 以上,其次是铁氧体, 以下相继的是 Fe_2O_3 、PZT、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 BaTiO_3 。除了生产 Al_2O_3 原料的公司数目为 7 个以外,其他原料的公司只有 1~5 个。显然 Al_2O_3 的产值相对地正在逐年减少(其他的氧化物则相对地正在逐年增加)。

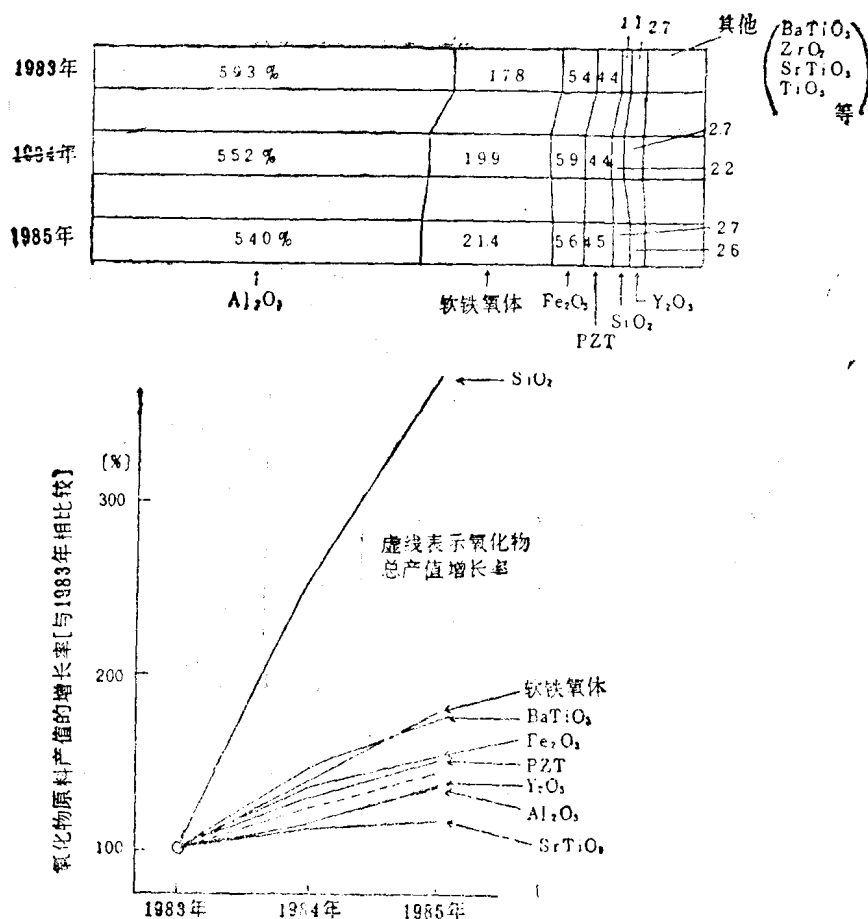


图 1.2 各种氧化物原料的产值及增长率

另外,除了 SiO_2 有较大的增长外,其他氧化物的年增长率均在 14~50% 之间,其中软铁氧体、 BaTiO_2 的增长较大,增长率近 40%。

1.1.3 非氧化物原料

非氧化物原料是以 c-BN 、 h-BN 、 Si_3N_4 、 AlN 等的氮化物和 WC 、 SiC 、 TiC 、 Cr_3C_2 等的碳化物为对象的。

图 1.3 表示在非氧化物原料总产值中的各种非氧化物原料的产值的比例和变化及以 1983 年实际产值为 100 的各年度生产量的增长率。

除了生产 Si_3N_4 原料的公司数目为 5 个以外,生产其他原料的只有公司 1~3 个。另外,因为产值比较小,所以要论述 1983~1985 年的趋向是困难的,但可以看出 WC 的增长率是非氧化

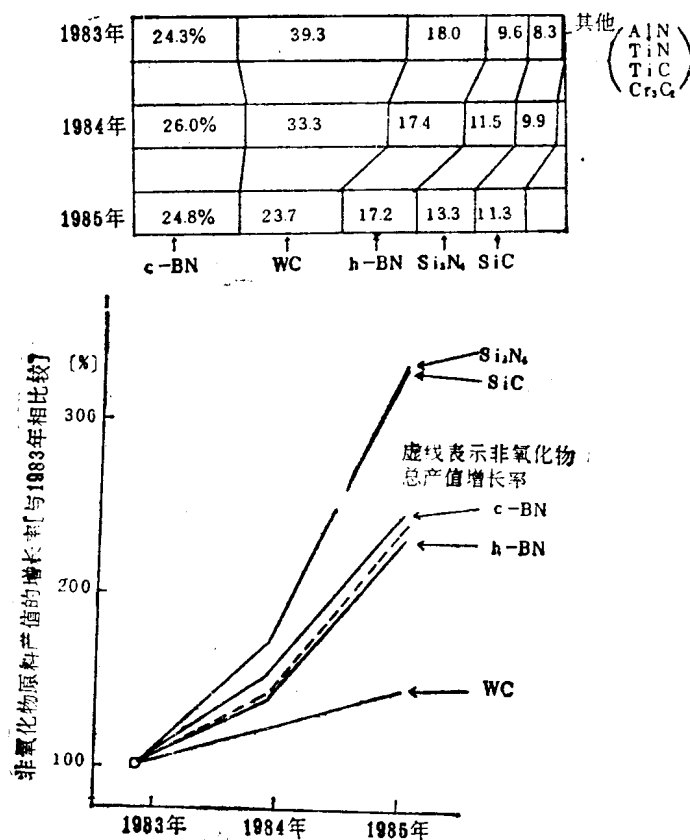


图 1.3 各种非氧化物原料的产值及增长率

物原料中最小的,而引人注目的是氮化物的增长率相当快。但是,在上次调查的氮化物中, TiN 的产值最多,这次调查中得到的结果几乎等于零,其原因不清楚。

在非氧化物中,氮化物所占的比例,1983 年为 52%,1985 年则为 63%,由此可见,氮化物比例的增长是显著的。

1.1.4 其他原料

其他原料有 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等,其产值 1983 年(3000 万日元)、1984 年(5000 万日元)

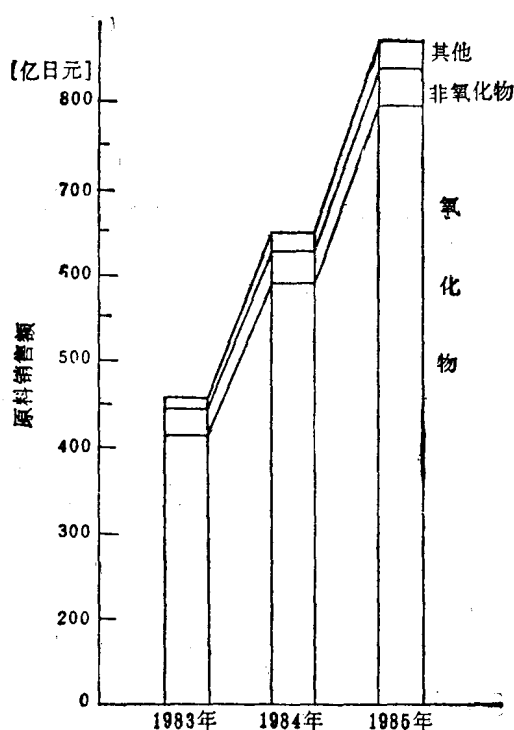
元)、1985年(7000万日元)都相当少,还很难判断这是否符合于精细陶瓷原料的实际状况,因为还有调查对象以外的厂商未列入,因此数据未必与实际状况一致。

1.2 原料使用状况

1.2.1 概 况

图 1.4 表示各种原料销售额的变迁。原料销售额的调查是从这次开始的,得到 50 个公司(氧化物有 44 个公司,非氧化物有 30 个公司,其他有 9 个公司)答复。

根据图 1.4 氧化物原料约占全部原料的 90%, 增长率约是上年度的 50%, 可见, 比产值的增长率高(约 25%)。



[单位: 亿日元, (%)]

	1983年(实际状况)	1984年(估计)	1985年(推测)
氧化物	313.9(88.2)	490.2(89.3)	696.5(90.1)
非氧化物	31.1(8.7)	37.8(6.9)	44.5(5.8)
其他	11.0(3.1)	21.0(3.8)	32.0(4.1)
合计	356.0(100.0)	549.0(100.0)	773.0(100.0)

图 1.4 各种原料销售额的变化

1.2.2 氧化物原料

图 1.5 表示各种氧化物原料销售额在氧化物原料总销售额中所占比例和变化及以 1983 年的实际销售额为 100 的各年度销售额的增长率。

Al_2O_3 在 1983 年(174 亿日元, 占氧化物的 55%)、1984 年(230 亿日元, 占氧化物的 47%)、1985 年(290 亿日元, 占氧化物的 42%), 其绝对量的增长和在氧化物原料中所占的比例相对减少, 这一点和其产值同样是引人注目的。

取而代之的是 BaTiO_3 的销售额则显著增长, 在氧化物原料中, 1983 年其市场占有率为 8%, 而预计 1985 年的市场占有率为 30%。此外, PZT 原料的销售额在市场占有率中则相对地降低, 尽管如此, 年增长率还在 20% 左右。至于其他的原料, 在整体上看估计也有大的增长率。

因而, 估计整个氧化物原料增长相当快, 如图 1.5 所示。

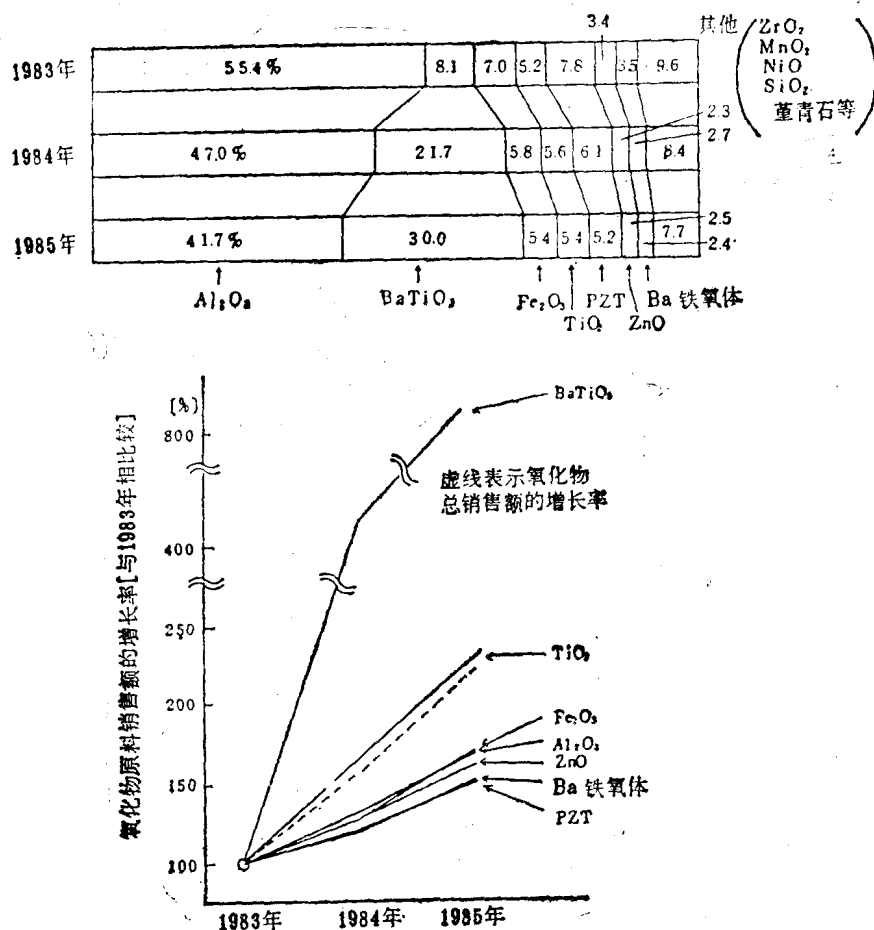


图 1.5 各种氧化物原料销售额和增长率

同时, 相对于上年度显示了约 50% 的高增长率, 其中非氧化物的增长率也是高的, 约

20% (可参照图 1.6)。预计在产值方面氧化物原料和非氧化物原料的增长率相对于上年度各约为 20% 和 50%，关于原料产值和销售额，在增长率上，氧化物和非氧化物数值的差异将引起人们的注意。

1.2.3 非氧化物原料

图 1.6 表示各种非氧化物原料销售额在非氧化物原料总销售额中所占比率的变化及以 1983 年的实际销售额为 100 的各年度销售额的增长率。

在非氧化物原料中，WC 的比例最大，占 41~46%，其次相继是石墨、 Si_3N_4 、TaC、SiC

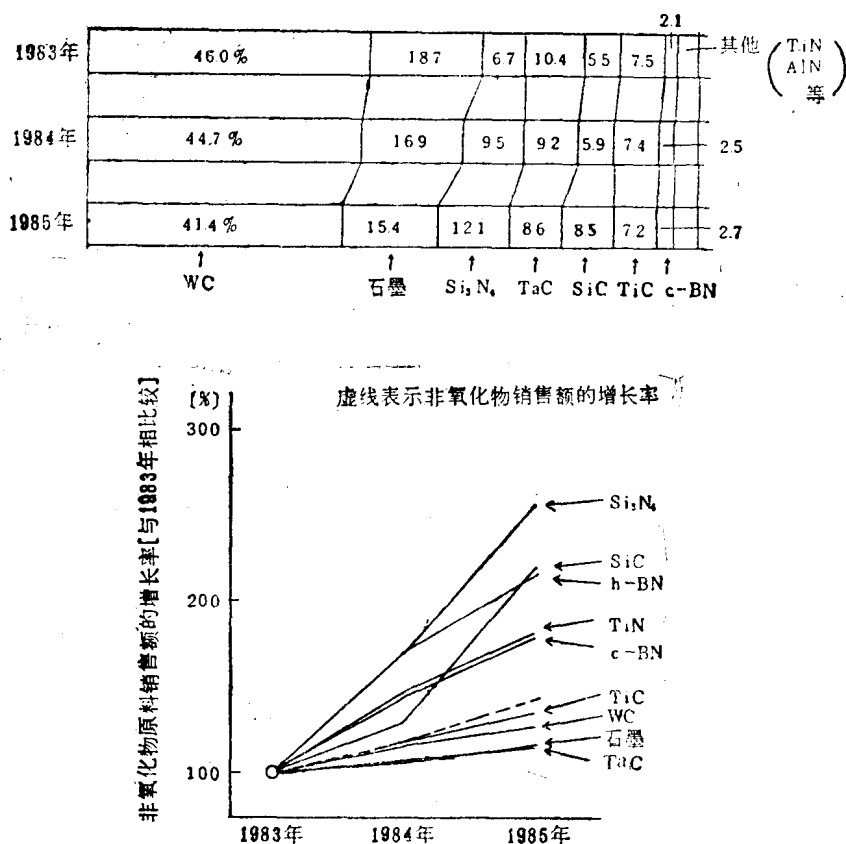


图 1.6 各种非氧化物原料销售额和增长率

(1985 年)，从 1983 年到 1985 年虽然 WC、石墨、TaC 等的销售额大，但在非氧化物原料中所占的比例却在相对地减少，而销售额少的 Si_3N_4 、SiC 因大量增长而引人注目，有关 Si_3N_4 、SiC 动态情况得到答复的公司数目各为 18 个和 19 个，而其他原料动态情况得到答复的公司数目都在 4 个以下，这样对于 Si_3N_4 、SiC 的增长率大是可以理解的。

另外，非氧化物原料的全部销售额的年增长率近 20% (参照图 1.6 中的虚线)。

1.2.4 其他原料

其他原料大部分指 BaCO_3 ，得到 6 个公司的答复。