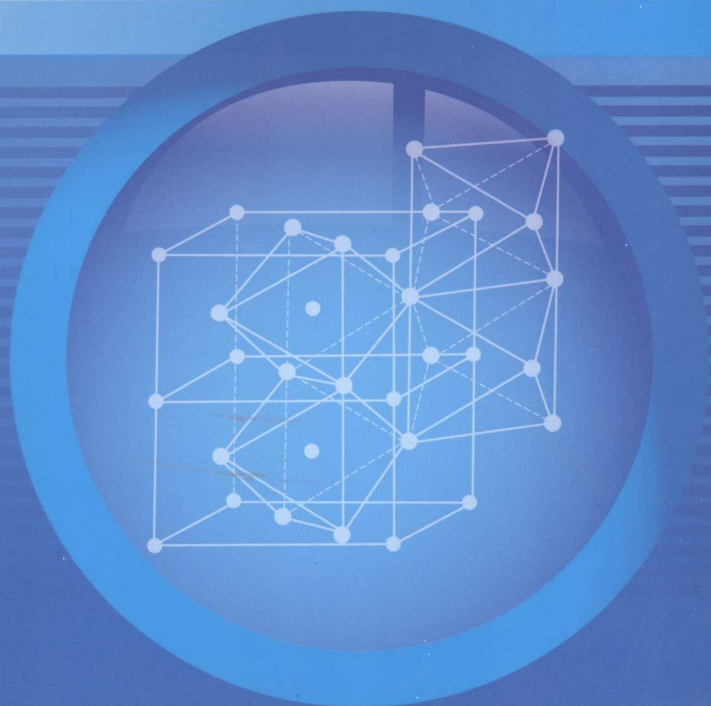
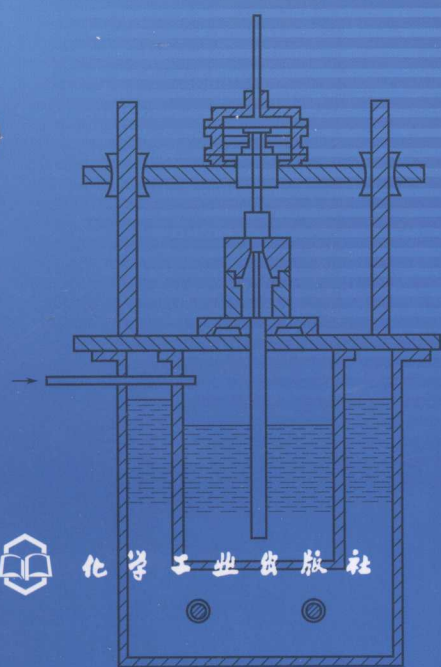


普通高等教育“十二五”规划教材

功能陶瓷材料 及制备工艺

吴玉胜 李明春 编著



化学工业出版社

014009231

TQ174.75-43
02

普通高等教育“十二五”规划教材

功能陶瓷材料及制备工艺

吴玉胜 李明春 编著



图例 (P1) 目录

功能陶瓷材料及制备工艺 (吴玉胜、李明春编著) 2013.9

ISBN 978-7-132-18101-5

1. ①地... ②吴... ③李... ④李明春... ⑤吴玉胜...

中国版本图书馆CIP数据核字 (2013) 第158652号

吴玉胜、李明春 编著
吴玉胜、李明春 设计

责任编辑：王...
封面设计：王...

北京市东城区... 100011

187mm×1092mm 1/16 印张15 字数380千字 2013年11月北京第1次印刷

02



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：39.00元



北航

C1695581

135200410

本书主要介绍了功能陶瓷的基本性质、组成结构、性能特点、制备工艺以及功能陶瓷在电、热、力、声、磁等方面的基础理论和应用知识，突出基础性和前瞻性。

全书共分为7章，分别为：功能陶瓷概述、电磁功能陶瓷的物理基础、功能陶瓷的生产工艺、电介质陶瓷、压电陶瓷、敏感陶瓷、超导陶瓷。并且结合几类典型功能陶瓷材料（包括介电、铁电、压电、导电、敏感、超导和磁性陶瓷）的功能效应、结构特征、制备原理和应用基础来阐述功能陶瓷的基本原理、组成-结构-性能关系和发展趋势，同时对各类功能陶瓷材料的生产工艺过程也作了简要介绍。

本书可作为高等学校有关先进性陶瓷材料的专业教学用书，也可供功能陶瓷材料研究应用及其元器件生产开发的科技人员参考。

功能陶瓷材料制备工艺

吴玉胜 李明春 编著

图书在版编目 (CIP) 数据

功能陶瓷材料及制备工艺/吴玉胜, 李明春编著. 北京: 化学工业出版社, 2013. 9

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-18101-5

I. ①功… II. ①吴…②李… III. ①功能材料-陶瓷-高等学校-教材 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 176865 号

责任编辑: 杨 菁 石 磊

文字编辑: 李 玥

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 289 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

功能陶瓷材料为新材料的重要组成部分，是高新技术产业发展的三大基础材料之一，被广泛应用于国民经济的各个领域。它与传统陶瓷材料最主要的区别是具有电、磁、声、光、热和力等直接效应及其耦合效应所提供的一种或多种特性和功能。功能陶瓷和传统陶瓷、结构陶瓷所发挥的作用完全不同，例如，航天技术中导航用的陀螺或加速度器是由压电陶瓷制成的；半导体功能陶瓷制成的自控温恒温发热体，可根据环境温度自动调节热量大小，实现“按需供热”，其他很多功能陶瓷材料也都在我们的生活中发挥着巨大的作用。当前，功能陶瓷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作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工等传统产业的制造和产品结构的调整。世界各国对功能陶瓷材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视，我国也将功能陶瓷材料列为科技开发和产业化计划支持的重要领域。

本书是在国内现有相关著作内容体系的基础上，将陶瓷制备传统工艺和当代最新陶瓷材料制备工艺技术、方法及设备有机地结合起来进行阐述，更加具有基础性、系统性、前沿性和实用性。全书对功能陶瓷的基础理论，代表性功能陶瓷材料的化学组成、微观结构、制备工艺、性能特点、主要应用以及它们之间的相互关系，生产实际中必须掌握的重要关键技术、经常遇到的问题和解决方法进行了系统介绍。使读者能够充分掌握功能陶瓷的基本性质、应用和制备工艺原理，并对功能陶瓷材料及元器件的结构、设计原理和生产工艺等有较全面的了解。因此，可以作为材料科学与工程专业学生的基础课教材，使学生顺应我国特种陶瓷工业迅速发展的形势，满足先进陶瓷相关专业人才培养的需求，实践“厚基础、宽口径、重实践、强应用、善创新”的现代人才培养理念。也可供功能陶瓷材料研究应用及其元器件生产开发的科技人员参考。

本书参编人员主要有沈阳工业大学材料科学与工程学院吴玉胜、李明春，在编写过程中得到了沈阳工业大学无机非金属材料教研室的大力支持，在此谨向沈阳工业大学无机非金属材料教研室的各位老师表示感谢。

由于编者水平所限，书中存有不当之处在所难免，还望读者批评指正。

编著者

2013年6月

目 录

第1章 概述	1
1.1 功能陶瓷的地位及定义	1
1.2 功能陶瓷的种类及应用	2
1.2.1 电磁功能陶瓷	2
1.2.2 其他功能陶瓷	6
第2章 电磁功能陶瓷的物理基础	8
2.1 电学性能	8
2.1.1 电导的表征与微观机制	8
2.1.2 电极化的表征与微观机制	13
2.1.3 介质损耗	21
2.1.4 绝缘强度	26
2.2 磁学性能	29
2.2.1 磁矩和磁化强度	29
2.2.2 物质的磁性	31
2.2.3 磁畴的形成和磁滞回线	32
2.2.4 铁氧体结构及磁性	33
2.2.5 磁性材料的物理效应	34
2.2.6 磁性材料及应用	35
第3章 功能陶瓷的生产工艺	39
3.1 常用原料	39
3.1.1 原料种类	39
3.1.2 矿物原料	40
3.1.3 化工原料	42
3.2 配料计算	46
3.3 备料工艺	48
3.3.1 原料的粉碎、水洗、酸洗、磁选	48
3.3.2 原料的预烧	48
3.3.3 原料的合成与粉体制备方法	49
3.3.4 配料	55
3.3.5 混合	55
3.3.6 塑化	55
3.3.7 造粒	58

3.3.8	悬浮	58
3.4	成型	60
3.4.1	干压法	60
3.4.2	可塑法	65
3.4.3	注浆法	70
3.4.4	其他几种成型方法	73
3.5	电子陶瓷的烧结过程	74
3.5.1	固相烧结	75
3.5.2	有液相参加的烧结	76
3.5.3	影响烧结的因素	77
3.5.4	烧成制度的确定	79
3.5.5	烧成过程中出现的一些现象	79
3.5.6	压力烧结	81
3.6	陶瓷材料的表面金属化	83
3.6.1	烧渗法	83
3.6.2	化学镀镍法	85
第4章	电介质陶瓷	87
4.1	电介质陶瓷的分类	87
4.1.1	电绝缘陶瓷	87
4.1.2	电容器介质陶瓷	89
4.2	非铁电电容器介质陶瓷	90
4.2.1	温度补偿电容器陶瓷	91
4.2.2	热稳定型电容器陶瓷	91
4.2.3	微波电容器陶瓷	91
4.3	铁电电容器介质陶瓷	91
4.3.1	BaTiO_3 晶体的结构和性质	92
4.3.2	BaTiO_3 基铁电陶瓷的结构和性质	96
4.4	反铁电电容器介质陶瓷	104
4.4.1	反铁电体的基本特性	104
4.4.2	反铁电介质陶瓷的特性和用途	106
4.4.3	反铁电介质陶瓷电介质瓷料的发展趋势	108
4.5	半导体电容器介质陶瓷	109
4.5.1	BaTiO_3 陶瓷的半导化途径和机理	109
4.5.2	半导体陶瓷电容器	111
第5章	压电陶瓷	115
5.1	压电陶瓷的压电效应	115
5.2	压电陶瓷的主要参数	117
5.2.1	压电系数	117

381	5.2.2	压电陶瓷振子与振动模式	120
381	5.2.3	机械品质因素 Q_m	121
381	5.2.4	频率常数 N	122
381	5.2.5	机电耦合系数 K	123
381	5.3	压电陶瓷材料和工艺	123
381	5.3.1	钛酸铅 $PbTiO_3$ 压电陶瓷材料	124
381	5.3.2	PZT 二元系压电陶瓷	125
381	5.3.3	复合钙钛矿氧化物与多元系压电陶瓷	131
381	5.3.4	压电陶瓷材料的发展方向	133
381	5.4	压电陶瓷的应用	133
381		第6章 敏感陶瓷	135
131	6.1	敏感陶瓷概述	135
	6.1.1	敏感陶瓷分类及应用	135
	6.1.2	敏感陶瓷的结构与性能	135
	6.1.3	敏感陶瓷的半导化过程	136
	6.2	热敏陶瓷	136
	6.2.1	热敏电阻的基本参数	137
	6.2.2	PTC 热敏陶瓷材料	138
	6.2.3	NTC 热敏陶瓷材料	143
	6.2.4	CRT 材料	144
	6.3	压敏陶瓷	144
	6.3.1	压敏陶瓷的基本特性	145
	6.3.2	ZnO 压敏半导瓷	146
	6.3.3	压敏陶瓷的应用	148
	6.4	气敏陶瓷	148
	6.4.1	气敏传感器分类	149
	6.4.2	金属氧化物半导体气敏传感器的敏感机理	150
	6.4.3	半导体气体传感器的主要技术指标	151
	6.4.4	SnO_2 系气敏元件	152
	6.4.5	掺杂对金属氧化物半导体气敏性能的影响	153
	6.4.6	气敏传感器的现状及发展趋势	155
		第7章 超导陶瓷	157
	7.1	超导电现象	157
	7.1.1	超导现象和超导体	157
	7.1.2	高温超导体	158
	7.1.3	超导技术的应用	159
	7.2	超导体的基本性质	160
	7.2.1	超导体的基本特性	160

151	7.2.2 超导体临界参数	162
151	7.2.3 超导体分类	163
151	7.2.4 约瑟夫森效应	165
151	7.2.5 BCS 理论与应用	166
151	7.3 高温超导陶瓷及其制备工艺	167
151	7.3.1 高温超导材料概述	167
151	7.3.2 高温超导体的制备工艺	167
151	7.3.3 Y-Ba-Cu-O 系高温超导陶瓷的制备工艺	173
151	7.4 超导陶瓷 T_c 、 J_c 的提高方法	177
151	7.4.1 提高临界转变温度 T_c 的制备方法	177
	7.4.2 提高临界电流密度 J_c 的制备方法	178
151	7.4.3 高温超导体的应用展望	180
151	参考文献	181

151	6.1.1 用热导率法测定热导率	6.1.1
151	6.1.2 用热导率法测定热导率	6.1.2
151	6.1.3 用热导率法测定热导率	6.1.3
151	6.2 热导率	6.2
151	6.2.1 热导率的基本概念	6.2.1
151	6.2.2 PTC 热敏材料	6.2.2
151	6.2.3 NTC 热敏材料	6.2.3
151	6.2.4 CRI 材料	6.2.4
151	6.3 压敏电阻	6.3
151	6.3.1 压敏电阻的基本特性	6.3.1
151	6.3.2 ZnO 压敏电阻	6.3.2
151	6.3.3 压敏电阻的应用	6.3.3
151	6.4 热敏电阻	6.4
151	6.4.1 热敏电阻的基本概念	6.4.1
151	6.4.2 热敏电阻的测温特性	6.4.2
151	6.4.3 热敏电阻的测温特性	6.4.3
151	6.4.4 SnO_2 气敏元件	6.4.4
151	6.4.5 热敏电阻的测温特性	6.4.5
151	6.4.6 热敏电阻的测温特性	6.4.6

151	第7章 半导体器件	7
151	7.1 半导体	7.1
151	7.1.1 半导体的基本概念	7.1.1
151	7.1.2 半导体的物理性质	7.1.2
151	7.1.3 半导体的应用	7.1.3
151	7.2 二极管	7.2
151	7.2.1 二极管的基本概念	7.2.1

第 1 章 概 述

功能陶瓷具有独特的电、光、热、声、磁、生物、力学、化学和物理等特性，是新材料的重要组成部分。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的材料。其主要范围是：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、智能材料等。人们把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志，作为新材料重要组成的功能陶瓷材料在人类社会进步和发展过程中有着非常重要的地位和作用。对它的研究在无机材料研究领域非常活跃并具有十分诱人的前景。可以说，研究功能陶瓷材料的合成与制备、组成与结构、性能与使用效能之间的关系和规律，已经成为一门新的学科。

1.1 功能陶瓷的地位及定义

现在将陶瓷一般分为两大类：传统陶瓷和先进陶瓷（advanced ceramics）。传统陶瓷以天然的硅酸盐矿物烧制而成，人们一般将它称为传统陶瓷或普通陶瓷，也叫硅酸盐陶瓷，诸如日用陶瓷、艺术陶瓷和工业陶瓷（电力工业用的高压电瓷、化学工业用耐腐蚀的化工陶瓷、建筑工业用的建筑陶瓷和卫生陶瓷等）。与之相区别，人们将近代发展起来的各种陶瓷总称为先进陶瓷，先进陶瓷又称现代陶瓷、精细陶瓷（fine ceramics）、特种陶瓷（special ceramics）和高技术陶瓷（high technology ceramics）、高性能陶瓷（high performance ceramics）等。它是为了与传统陶瓷相区别而命名的。

先进陶瓷在原料和制备工艺上都在传统硅酸盐陶瓷的基础上，进行了很大的改进。①在原料上，传统陶瓷以天然矿物原料为主体，先进陶瓷是以精制、高纯的化工产品为原料，且材料的组成已远远超出硅酸盐的范围。②制备工艺上，无论是在成型方法或是在烧成工艺方面，它都在传统陶瓷工艺基础上发展和创造出一系列新的工艺技术。所以先进陶瓷在化学组成、内部结构、性能和使用效能等各方面都不同于传统陶瓷。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、旋光性等各种特性和功能。先进陶瓷广泛应用于工业机械设备、燃气具行业、汽车（摩托车）行业、纺织工业、机电行业、医疗器械等领域。随着经济的发展，高科技陶瓷的应用范围也不断扩大，其应用范围从电容器、滤波器、点火器、保温材料、医疗器械和通信元件等方向已扩展到航天、卫星及半导体芯片等高新技术领域。先进陶瓷可以“上天入地”，“上天”指特种陶瓷应用于航天科技行业，“入地”指特种陶瓷可以应用于汽车等行业。目前，特种陶瓷涵盖了可用于电子行业的纳米陶瓷、用于航天器的烧蚀材料、用于气体泄漏检测的气敏陶瓷、与肌体相容的生物陶瓷、用于光学材料的透明陶瓷等。据统计，进入 21 世纪以来，世界特种陶瓷制作品每年以 15%~20% 的速度增长。

我国特种陶瓷的研究和生产在过去二十几年中得到很大发展，但在实际应用、生产水平和工业化程度上仍然与发达国家相差甚远。2010 年我国特种陶瓷产值已达到 300 亿元，预计到 2015 年我国特种陶瓷产值可达到 450 亿元，市场需求巨大。我国特种陶瓷资源十分丰

富,科研力量较强,我国从事特种陶瓷开发研制的高校、科研院所和生产企业已超过 500 余家,其中研发生产功能陶瓷的单位占 65%,研发生产结构陶瓷的单位占 35%。其中,中国科学院、上海硅酸盐研究所、清华大学等对我国特种材料研究起到了重要的推动作用。

先进陶瓷按照其在使用中的作用,可分为结构陶瓷(structural ceramics)和功能陶瓷(functional ceramics)两大类。

结构陶瓷是指在应用时主要利用其力学机械、热及部分化学功能的先进陶瓷,如果能在高温下应用的则称为高温结构陶瓷。

功能陶瓷是指应用时主要利用其非力学性能的先进陶瓷材料,这类材料通常具有一种或多种功能,如电学、磁学、光学、热学、化学、生物等;有的有耦合功能,如压电、压磁、热电、电光、声光、磁光等。

先进陶瓷中功能陶瓷占较大部分(60%~70%),目前功能陶瓷和结构陶瓷的产值比为 3:1。世界功能陶瓷年产值约 70 亿美元以上。按品种其产值百分比为:电容器 21%,磁性瓷 18%,集成封装 15%~16%,压电瓷 11%,热敏电阻 5.6%,传感元件 5.1%,基片 2.4%,变阻器 1.9%。可见,在功能陶瓷中电磁功能陶瓷所占的比例可达 80%左右,这些元件主要用于计算机、通信、电视、广播、家用电器、空间技术、自动化、汽车及医疗等领域。我国已有近百个功能陶瓷生产厂、研究所和设计院。主要生产和研究的是在微电子、光电子信息和自动化技术中应用的电子陶瓷制品。

1.2 功能陶瓷的种类及应用

1.2.1 电磁功能陶瓷

电磁功能陶瓷是指主要利用其电学和磁学性能的功能陶瓷。电磁陶瓷包括电介质陶瓷、敏感陶瓷、磁性陶瓷和超导陶瓷等。

(1) 电介质陶瓷

电介质陶瓷是指电阻率大于 $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 的陶瓷材料,它能承受较强的电场而不被击穿。按电介质陶瓷在电场中的极化特性,可分为电绝缘陶瓷和电容器陶瓷。电介质陶瓷在静电场或交变电场中使用,衡量其特性的主要参数是体积电阻率、介电常数和介电损耗。随着材料科学的发展,在这类材料中又相继发现了压电、铁电和热释电等性能,因此电介质陶瓷作为功能陶瓷又在传感、电声和电光技术等领域中得到广泛应用。

① 电绝缘陶瓷 在电子陶瓷中,占有最重要位置的是绝缘体。特别是高级集成电路用的绝缘基片或封装材料,在电器设备中应用极为广泛。电绝缘陶瓷又称为装置瓷,有人也称它为电子工业用的结构陶瓷,具有优良的电绝缘性能,用作电子设备和器件中安装、固定、支撑、保护、绝缘、隔离及连接作用的结构件、集成电路的绝缘基片和外壳等的电子陶瓷。在电子及电器设备中,电绝缘瓷主要用于高频绝缘子、线圈骨架、电子管座、插座、磁轴、瓷条、瓷管、基板、波段开关片、磁环、电容器支柱支架、集成电路基片和封装外壳等。陶瓷基片为绝缘陶瓷材料的主要研究方向,市场占有率也比较高。

电绝缘陶瓷应具备以下基本性质:

a. 高的体积电阻率 ρ (室温下大于 $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$) 和高的介电强度 E_j (大于 10^4 kV/m),以减少漏导损耗和承受较高的电压。

b. 介电常数 ϵ 小(常小于9),可以减少不必要的电容分布值,避免在线路中产生恶劣的影响,从而保证整机的质量。此外,介电常数越小,在使用中所产生的介电损耗也越小,这对保证整机的正常运转也是有利的。

c. 高频电场下的介电损耗要小($\tan\delta$ 一般在 $2\times 10^{-4}\sim 9\times 10^{-3}$ 范围内)。介电损耗大,材料会消耗电能而发热,使整机温度升高,影响工作。另外,介电损耗大还可能造成一系列附加的衰减现象。

d. 机械强度要高,因为电绝缘陶瓷在使用时,一般都要承受较大的机械负荷。通常抗弯强度为 $40\sim 300\text{MPa}$,抗压强度为 $400\sim 2000\text{MPa}$ 。

e. 良好的化学稳定性,能耐风化、耐水、耐化学腐蚀,保证使用过程中不致性能老化。

电绝缘陶瓷材料按瓷坯中主要矿物成分可分为钡长石瓷、高铝瓷、莫来石瓷、刚玉瓷、滑石瓷、镁橄榄石瓷、硅灰石瓷及锆英石瓷等。

② 电容器陶瓷 主要是用于制造电容器两极板间绝缘介质的陶瓷材料,称为电容器陶瓷。陶瓷电容器以其体积小、容量大、结构简单、高频特性优良、品种繁多、价格低廉、便于大批量生产而广泛应用于家用电器、通信设备、工业仪器仪表等领域。电子工业特别是计算机和通信(包括信息高速公路)行业,都需要用到很多要求尺寸小而薄,同时电容量大、工作电压低的电容器。固体电解电容器只能适用于直流场合,因此在交流的情况下,半导体陶瓷电容器则具有其特殊的重要性。所以这类陶瓷材料用量最大、规格品种也最多。

电容器陶瓷材料在性能方面要满足下列基本要求:

a. 陶瓷的介电常数应尽可能的高。介电常数越高,陶瓷电容器的体积可以做的越小。

b. 陶瓷材料在高频、高温、高压及其他恶劣环境下,应能可靠、稳定地工作。

c. 介电损耗角正切要小,这样可以在高频电路中充分发挥作用,对于高频率陶瓷电容器能提高无功功率。

d. 比体积电阻要求高于 $10^{10}\Omega\cdot\text{m}$,这样可保证在高温下工作不致失效。

e. 高的介电强度。陶瓷电容器在高压和高功率条件下,往往由于击穿而不能工作,所以提高其耐压性能,对充分发挥陶瓷的功能有重要作用。

若按制造陶瓷电容器的材料性质可将电容器陶瓷分为四大类。第一类为非铁电电容器陶瓷,其特点是高频介电损耗小,在使用的温度范围内介电常数随温度变化而呈线性变化,因此又称热补偿电容器陶瓷;第二类为铁电电容器陶瓷,其特点是介电常数呈非线性(随温度和电场)且值高,又称强介电常数电容器陶瓷;第三类为反铁电电容器陶瓷;第四类为半导体电容器陶瓷。

③ 压电陶瓷 压电陶瓷是一种经极化处理后的人工多晶铁电体,属于铁电体一类的物质,利用陶瓷的压电效应进行工作。所谓压电效应是指在无对称中心的晶体上施加一定压力时,晶体发生与压力成比例的极化,导致晶体两端表面出现符号相反的电荷,称为正压电效应。反之,当对这类晶体施加一定的电场时,晶体产生与电场成比例的应变,这种现象称为逆压电效应。石英晶体是最早发现的压电晶体,1880年法国人居里兄弟发现了石英晶体“压电效应”。石英目前仍是应用最好和最重要的压电晶体之一。最早使用的压电陶瓷材料是钛酸钡(BaTiO_3)。它的压电系数约为石英的50倍,但居里点温度只有 115°C ,使用温度不超过 70°C ,温度稳定性和机械强度都不如石英。目前使用较多的压电陶瓷材料是锆钛酸铅(PZT)系列,它是钛酸铅(PbTiO_3)和锆酸铅(PbZrO_3)组成的 $[\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3]$ 。居里点在 300°C 以上,性能稳定,有较高的介电常数和压电系数。

利用压电陶瓷的正压电效应或逆压电效应可以实现将变化的力转换为电或将电转换为机械振动。压电陶瓷的应用大致分为两大类：压电振子和压电换能器。利用压电效应实现机械能和电能相互转化的器件称为换能器；利用外电场使压电陶瓷产生机械谐振的器件称为压电振子。由压电陶瓷制成的产品已经遍布日常生活的各个角落，在化工、医疗、探测、计量、遥控等方面有重要作用。如煤气灶、热水器等的点火要用压电点火器；电子钟表、声控门、报警器、儿童玩具、电话等要用压电谐振器、蜂鸣器；银行、商店、超净厂房和安全保密场所的管理以及侦察、破案等场合都可能要用到能验证每个人笔迹和声音特征的压电传感器；常用电气产品如电视机等要用压电陶瓷滤波器、压电 SAW 滤波器、压电变压器，甚至压电风扇；收录机要用压电微音器、压电喇叭；照相机和录像机要用压电马达等。成熟的压电产品如滤波器、蜂鸣器、点火器、压电陀螺、换能器等的生产。

(2) 半导体陶瓷

半导体陶瓷是功能陶瓷研究的又一个热点。半导体陶瓷的基本特征是这种陶瓷具有半导体性质。通常认为只有复杂工艺得到的单晶才具有半导体性质，而简单工艺制得的陶瓷一般为绝缘体。但事实证明，正是用简单陶瓷工艺制得的某些陶瓷具有优良的半导体性质，且价格低廉，这类陶瓷已成为功能材料中的一个重要的、富有生命力的分支。半导体陶瓷的电阻率显著受外界环境的影响，例如受温度、光照、电场、磁场、气氛、湿度等变化的影响。半导体陶瓷制品能将外界这些物理量的变化转化为可供测量的电信号，从而可做成各种传感器来检测温度、光、电、气体、湿度、压力、速度、流量和离子浓度等。传感器在现代工业自动化进程中有着十分重要的地位，广泛用于工业检测、控制仪表、交通运输、汽车、机器人、防止公害、防灾、公安以及家用电器等各个领域。由于半导体陶瓷多用于制造敏感元件，所以常将半导体陶瓷称为敏感陶瓷。

敏感陶瓷绝大部分是由各种氧化物组成的，由于这些氧化物多数具有比较宽的禁带（通常禁带宽度 E_g 不小于 3eV ），在常温下它们都是绝缘体。通过微量杂质的掺入，控制烧结气氛（化学计量比偏离）及陶瓷的微观结构，则可在导带与价带间创造出施主或受主能级，减小能级的间隙宽度，形成半导体陶瓷，使得陶瓷体可以导电。半导体陶瓷的电阻系数约为 $10^{-3} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ，电导系数则会受到物质的能带结构、晶格缺陷、杂质含量及种类的影响。由于半导体陶瓷的电阻率、电动势等物理量会受到外在环境温度、电压、气氛等条件的变化，故半导体陶瓷材料可用来侦测周围温度、电压、环境气体成分或其他因素的变化。如 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 为氧离子导电陶瓷体，由于晶体内的氧缺陷，使得其导电度随环境中氧浓度变化而改变，利用此原理即可侦测汽车排气内的氧气浓度。常用的敏感陶瓷材料如 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiC 及其他过渡金属的氧化物等为基体系列半导体陶瓷材料。

(3) 磁性陶瓷

在外加磁场中可以被磁化的陶瓷材料称为磁性陶瓷。目前被广泛使用的磁性陶瓷材料都是金属氧化物，因其化学组成通常是以三价铁为主，再搭配或掺入不同金属的氧化物，是氧和以铁为主的一种或多种金属元素组成的复合氧化物，所以这种陶瓷也称为铁氧磁体-铁氧体。铁氧体又名铁淦氧磁物，它是将铁的氧化物与其他某些金属氧化物用制造陶瓷的工艺方法制成的非金属磁性材料。因此铁氧体磁性来自两种不同的磁矩。一种磁矩在一个方向相互排列整齐；另一种磁矩在相反的方向排列。这两种磁矩方向相反，大小不等，两个磁矩之差，就产生了自发磁化现象。因此铁氧体磁性又称亚铁磁性。其特点为：全部为氧化物、以

Fe_2O_3 为主要成分, 以及具有自发性的磁化效应。不含铁却具有铁磁性的氧化物材料有 NiMnO_3 及 CoMnO_3 等, 其导电性与半导体相似, 因其制备工艺和外观类似陶瓷而得名。磁性陶瓷材料具有强大的磁偶极、高的电阻系数、极低损耗等特性, 铁氧磁体是主要的陶瓷磁性材料, 从晶体结构分, 目前已有尖晶石型、石榴石型、磁铅石型、钙钛矿型、钛铁矿型和钨青铜型等 6 种。

铁氧磁体可以加入不同过渡金属氧化物而形成具有高保磁力的硬磁铁氧体, 或低保磁力的软磁铁氧体。软磁铁氧体具有高频损耗小的特点, 广泛用于各种高频磁芯。硬磁铁氧体易于加工成各种形状, 已经在扬声器、电表和发电机等仪器设备中得到有效应用。立方晶系软磁性铁氧磁体的化学通式可表示为 MFe_2O_4 (或 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), 其中 M 代表二价的金属元素 (如镁、镍、锌、锰等)。硬磁性六方晶系铁氧磁体的化学通式是 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (或 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), 其中 MO 是离子半径较大的二价金属氧化物。

陶瓷磁性材料最常见的应用有录音带、录影带及电脑磁片上的磁粉镀层, 块状的磁性陶瓷材料则应用于电动机、发电机、录音机磁头、电感、变压器等电子装置。在现代无线电电子学、自动控制、微波技术、电子计算机、信息储存、激光调制等方面都有广泛的用途。

(4) 超导陶瓷 某些材料的温度降低到某一临界温度以下时, 其电阻突然消失, 这种现象叫做超导电现象。超导材料由于具有完全导电性和完全抗磁性, 获得了广泛的应用。但由于早期的超导体只能存在于液氮极低温度条件下, 而要获得液态氮非常困难, 导致超导技术在电力系统中的应用始终处于实验阶段, 这极大地限制了超导材料的应用。所以, 研究者们一直致力于寻找具有更高临界温度的超导材料。

1986 年 4 月, 美国国际商用机器 IBM 公司苏黎世实验室的马勒 (K. A. Muller) 和柏诺兹 (J. G. Bednorz) 发现了一种成分为钡、镧、铜、氧的陶瓷性金属氧化物 LaBaCuO_4 , 其临界温度约为 35K。由于陶瓷性金属氧化物通常是绝缘物质, 打破了传统“氧化物陶瓷是绝缘体”的观念, 引起世界科学界的轰动。1987 年 2 月, 美国华裔科学家朱经武和中国科学家赵忠贤相继在钇-钡-铜-氧 YBCO (钇钡铜氧) 系材料上把临界超导温度提高到 90K 以上, 至此, 液氮的禁区 (77K) 也奇迹般地被突破了。1988 年初, 日本研制成临界温度达 110K 的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体。至此, 人类终于实现了液氮温区超导体的梦想, 实现了科学史上的重大突破。这类超导体由于其临界温度在液氮温度 (77K) 以上, 因此被称为高温超导体。科学家还发现铊系化合物超导材料的临界温度可达 125K, 汞系化合物超导材料的临界温度则高达 135K (如 Tl-Ba-Cu-O 系超导陶瓷, 起始转变温度为 125K, Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超导陶瓷, 起始转变温度为 133K)。高温超导陶瓷材料的不断问世, 为超导材料从实验室走向应用铺平了道路。

利用超导陶瓷的完全导电性可以制备无损耗传输电缆, 这对节约能源意义显著。利用超导陶瓷的完全抗磁性可以制作高速超导磁悬浮列车, 现实中最成功应用的例子就是磁悬浮列车, 超导磁悬浮列车的工作原理是利用超导材料的抗磁性, 将超导材料置于永久磁体 (或磁场) 的上方, 由于超导的抗磁性, 磁体的磁力线不能穿过超导体, 磁体 (或磁场) 和超导体之间会产生排斥力, 使超导体悬浮在上方。列车与轨道之间完全没有摩擦, 所以列车高速且无噪声, 我国的第一列高速磁悬浮列车已经在上海运营。已运行的日本新干线列车、上海浦东国际机场的高速列车等时速可达 400km。超导材料在电力系统的应用如获成功将为能源

利用带来革命性的变化,因为超导材料电阻为零,完全没有能量损耗。另外,利用超导陶瓷的抗磁性,在环保方面可以进行废水净化。

1.2.2 其他功能陶瓷

(1) 化学功能陶瓷

所谓化学功能陶瓷主要是利用该类陶瓷材料对某些化学物质的敏感性、吸附性和催化性,加之陶瓷材料所特有的耐高温、耐腐蚀、高的化学稳定性和尺寸稳定性等,使得化工行业中越来越多的用陶瓷作为催化剂或催化剂载体材料。

催化剂的主要催化活性组分常常比较昂贵,一般含有 Pr、Rh 和 Pd 等在自然界中储量很少的贵金属。固体催化剂只在表面显示催化作用,要制备高效率的催化剂,降低成本,就要使昂贵的活性组分实现微粒化,使单位质量的表面积尽可能大。但是催化活性成分单独实现微粒化是很困难的,所得到的微粒子也不稳定,在反应过程中粒子会长大。所以常把催化剂的活性组分分散在固体表面上,这种固体就是载体。载体与催化活性组分及助催化剂共同构成现代多相反应工业催化剂的三个基本要素。

催化剂载体应具有比表面积大、热稳定性高、热膨胀系数小、较高的机械强度、热容量低和耐腐蚀性好的性能。多孔陶瓷具有很大的比表面积,而且其孔大小可以控制,又具有耐高温、强度较高的特点,所以可广泛用于催化剂的载体材料,根据不同的材质可适用于不同场合。例如,汽车尾气的净化就是通过催化剂表面发生多相催化反应而进行的,其所使用的固体催化剂载体为堇青石、莫来石、二氧化钛、富铝红柱石等材质的整体式蜂窝陶瓷载体以及活性氧化铝(可添加其他氧化物 ZrO_2) 陶瓷颗粒状载体;多孔陶瓷还可用作固定化酶和微生物的载体,这在食品与发酵工业、医药工业、化学工业、环境保护和能源开发等各个领域中都广泛应用。以前,这些酶都制成溶于水的液体,现在可以制成不溶于水的固定化酶。常用的固定化酶载体有多孔玻璃、多孔氧化铝、多孔二氧化硅以及硅藻土基多孔陶瓷等。另外,陶瓷填料、多孔陶瓷和泡沫陶瓷用作吸附剂、干燥剂、过滤渗透分离材料等在水净化处理、工业收尘、环境保护等方面也是常用材料。

(2) 生物功能陶瓷

生物功能陶瓷主要应用于生物硬组织医用材料,即将生物陶瓷用作医用复合材料,应用于人体生物体的修复,制作人工关节、人工骨、人工牙根、听觉小骨、中耳引流管等。生物陶瓷能模仿人体骨头的成分、强度,不仅具有不锈钢塑料所具有的特性,而且具有亲水性、能与细胞等生物组织表现出良好的亲和性。生物陶瓷作为硬组织的代用材料来说,主要分为生物惰性和生物活性两大类。

① 生物惰性陶瓷材料 它主要指化学性能稳定,生物相容性好的陶瓷材料。这类陶瓷结构稳定、分子键力较强,且具有较高的机械强度、耐磨性以及化学稳定性。植入骨组织后,能和骨组织产生直接的、持久性的骨性接触,界面外一般无纤维组织介入,形成骨融合。

由于陶瓷与人类的骨头组织具有一定的亲和性,因此,与金属人工关节相比,陶瓷人工关节具有非常大的市场前景。20 世纪 80 年代后期,人们以部分烧结稳定氧化锆用作骨头取代烧结氧化铝材料,结果发现氧化锆显示出更高的机械强度与抗破坏韧性。发展到 20 世纪 90 年代后,氧化锆陶瓷骨头已被用于临床治疗,成为新一代生物陶瓷材料。

② 生物活性陶瓷材料 它包括表面生物活性陶瓷和生物吸收性陶瓷,又叫生物降解陶

第2章 电磁功能陶瓷的物理基础

在电子工业中主要利用其电学和磁学性能的功能陶瓷称为电磁功能陶瓷或电子陶瓷或电子工业用陶瓷,在能源、家用电器、汽车、航天等许多领域被广泛应用。电子陶瓷通过对材料表面、晶界和尺寸结构的精密控制而最终获得具有新功能的陶瓷。电子陶瓷在化学成分、微观结构和机电性能上,均与一般的电力用陶瓷有着本质的区别。这些区别是电子工业对电子陶瓷所提出的一系列特殊技术要求而形成的,其中最重要的是电子陶瓷必须具有高机械强度,耐高温高湿,抗辐射,介电常数在很宽的范围内变化,介质损耗角正切值小,电容量温度系数可以调整(或电容量变化率可调整),抗电强度和绝缘电阻值高,以及老化性能优异等。在开发制备及使用过程中,电子陶瓷的电学、磁学性质是其研究和应用的关键和中心。本章重点论述电磁功能陶瓷电学性能和磁学性能相关的各种物理概念和基本理论基础。

2.1 电学性能

功能陶瓷最基本的电学性能参数有电导率、介电常数、介质损耗角正切值和击穿电场强度等。其中电导率和介电常数是功能陶瓷材料电学性能的两个最基本参数,分别表述功能陶瓷在电场作用下的传导电流和被电场感应的能力。

2.1.1 电导的表征与微观机制

通常人们概念中的陶瓷材料为绝缘体,实际上没有任何一种材料是绝对不导电的,各种陶瓷材料中或多或少都会存在一定数量能够传递电荷的微观粒子,这些微观质点称为载流子。在电场作用下,载流子定向移动就会形成电流。

2.1.1.1 电导率定义

材料在电场作用下传导电流的性质可用下式来描述:

$$J = \sigma E \quad (2-1)$$

式中, J 为电流密度,是指单位面积通过的电流 dI/dS , A/m^2 ; σ 为电导率; E 为电场强度, N/C 或 V/m 。

欧姆定律($I = \frac{U}{R}$, I 为电流强度, U 为电压, R 为电阻)是大家都熟悉的。实验表明,

陶瓷材料在低压作用时,其电阻 R 和电流 I 与电压 U 之间的关系符合欧姆定律。但在高压作用时,三者之间的关系则不符合欧姆定律。因此国际有关标准和国家标准规定采用三电极系统测量陶瓷材料的体积电阻和表面电阻,再根据陶瓷试样的几何尺寸计算陶瓷材料的体积电阻率 ρ_v 和表面电阻率 ρ_s 。陶瓷材料的表面电阻不仅与材料的表面组成和结构有关,还与陶瓷材料表面的污染程度、开口气孔和开孔气孔率的大小、是否亲水,以及环境等因素有关,而陶瓷材料的体积电阻率只与材料的组成和结构有关系,是陶瓷材料导电能力大小的特征参数。若标准陶瓷试样的测量电极面积为 S ,厚度(测量电极与高压电极的间距)为 h ,则陶瓷试样的体积电阻为:

$$R=\rho_v\frac{h}{S} \tag{2-2}$$

式中， R 为试样的电阻，表征物体绝缘能力的大小， Ω 。 ρ_v 为体积电阻率， $\Omega \cdot \text{m}$ 。通常从宏观上，用电阻率的大小来区分导体、半导体和绝缘体。导体的电阻率小于 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，绝缘体的电阻率大于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ，电阻率处于这中间范围的为半导体。

在直流电路里，电阻值的倒数就是电导 G ，体积电阻率的倒数即为体积电导率 $\sigma=\frac{1}{\rho}$ 。

$$G=\frac{1}{R}=\sigma\frac{h}{S} \tag{2-3}$$

则体积电导率 σ 为

$$\sigma=\frac{Gh}{S} \tag{2-4}$$

由式 (2-4) 可知，试样的电导率为面积为 1cm^2 ，厚度为 1cm 的陶瓷试样所具有的电导。它是表征陶瓷材料导电能力大小的特征参数，又称为比电导或导电系数，单位为 S/m （西门子每米）。一般电导率大小的表示是以国际标准软铜的电导率为 100% ，其他材料的电导率再以相对标准软铜的百分数表示，这样 Cu 的电导率为 100% ，银的电导率为 106% ，显然银的导电性比铜好。

表 2-1 列出了一些常见陶瓷材料室温时的电导率值。由表 2-1 中数据发现，陶瓷材料的电导率的大小相差有 10^{20} 之多。同样是陶瓷材料为什么电导率会出现这样大的差别，这要从陶瓷材料的导电机理进行分析。

表 2-1 某些陶瓷材料室温时的电导率

材 料	电导率/(S/m)	材 料	电导率/(S/m)
ReO_3	10^8	NiO	10^{-6}
$\text{SnO}_2, \text{CuO}, \text{Sb}_2\text{O}_3$	10^5	BaTiO_3	10^{-8}
SiC	10	TiO_2 (金红石瓷)	10^{-9}
LaCrO_3	10	Al_2O_3 (刚玉瓷)	10^{-12}

2.1.1.2 陶瓷材料的导电机理

简单地说，材料能导电是由于在电场作用下材料中产生了电荷的定向运动，而电荷的运动是通过一定的微观粒子来实现的。通常将带电荷的微观粒子统称为载流子（电流的载体），载流子可以是自由电子或空穴；也可以是正、负离子或空位。以前者为载流子的称为电子电导，以后者为载流子的称为离子电导。特别要说明的是空穴和空位是不同的概念。空穴是指在电子平衡分布状态下有的地方缺了电子；空位是指原子或分子平衡状态下的规则排列中出现的空缺。金属材料中的载流子是自由电子，而陶瓷材料中的载流子可能是离子、电子、空穴中的一种或几种载流子同时存在。无论是哪种类型的陶瓷材料，都或多或少地存在着传递电荷的质点。

(1) 电导机制

根据物质内部传递电荷质点种类的不同，可以把导电机制分为以下两类。

① 离子电导 离子作为载流子的电导机制称为离子电导，一般来说，电介质陶瓷主要是离子电导。

② 电子电导 电子或空穴作为载流子的电导机制称为电子电导。半导体陶瓷、导电陶