

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 ·

《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

(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 2004 年 4 月北京第 2 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

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongboo.com

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

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 功能陶瓷的基本性质	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
第 3 章 功能陶瓷的生产工艺	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
第4章	超导陶瓷	67
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
第5章	电介质陶瓷	89
5.1	铁电介质陶瓷	89

5.1.1	BaTiO ₃ 晶体的结构和性质	89
5.1.2	BaTiO ₃ 基陶瓷的组成结构和性质	93
5.1.3	BaTiO ₃ 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 ₃ 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	钛酸镁瓷和镁镧钛瓷	114
5.4.5	钛锆铋瓷	115
5.5	微波介质陶瓷	116
5.5.1	BaO-Ln ₂ O ₃ -TiO ₂ 钨青铜型陶瓷 (BLT 系)	116
5.5.2	A(B _{1/3} B _{2/3} ')O ₃ 钙钛矿型陶瓷	119
5.5.3	(Zr,Sn)TiO ₄ 陶瓷	121
5.5.4	BaO-TiO ₂ 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
第 6 章	压电陶瓷	146
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
第 7 章	敏感陶瓷	174
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 α_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 τ	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 α	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	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
第 8 章	磁性陶瓷材料	231
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
第 9 章	生物陶瓷及复合材料	266
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
第 10 章 结构陶瓷	290
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
第 11 章 陶瓷基功能复合材料	324
11.1 BaTiO ₃ -金属复合材料	324

11.2 BaTiO₃-BaPbO₃ 复合材料 328

11.3 BaTiO₃-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

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、镁钽钛瓷、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、锡酸盐和锆盐瓷等；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；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耦合等性能。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（transducer）、调节器（actuator）和超声波发生器等。

(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（sensor）和传感器（transducer），如热敏、电压敏、光敏、气敏、湿敏等。其主要组成有 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) 超导陶瓷 超导材料过去几十年都是金属材料，它们在超低温（几至十几 K）下才呈现超导特性，只是近年才有突破。Y-Ba-Cu-O 系统陶瓷和其他改进体系，把呈现超导特性的温度提高到 80K，甚至更高。超导陶瓷已用于液氮温度下的通讯放大器、滤波器、振荡器以及磁悬浮列车等多个领域，这预示可能引起重大的科技革命。

(10) 磁性瓷 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。

(11) 光电子材料 激光器、光电子器件用单晶、陶瓷及薄膜。

(12) 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。

(13) 环境保护用陶瓷 用于空气清洁、污水处理，如 TiO_2 及其掺杂系列材料。

(14) 环境协调型陶瓷材料和技术 用于制造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。

我国功能陶瓷工业的发展趋势如下所述。

(1) 原料生产的专业化 原料生产指原材料直至瓷坯体的生产。功能陶瓷基本上采用化工工业生产的原材料。为了便于实现质量控制，达到大批量稳定生产、降低成本等目的，国外在三十多年前就已实现了原料的专业化生产，并进一步发展为陶瓷粉料和坯片的专业化生产。我国在近十年也逐渐形成部分瓷料和坯片的专业化生产。制造元件所需的各种辅助性材料的生产，如胶黏剂、导电浆料、封装料等，也分别形成专业化生产厂。这样的专业化分工易形成规模经济。

(2) 广泛深入的技术协作 专业化生产必须与技术协作相结合才能发展，才能使原料、元器件、整机的生产协调。为了保证这种协作的正常进行，必须有相应的技术标准、规范和测量检验机构。

各专业厂也必须有质量控制和检测手段。如国家标准 (GB)、国际标准 (IS)、国际标准化组织 (ISO) 认证 (如 ISO 9000、ISO 14000 系列)。

(3) 全面质量管理 (total quality management, 即 TQM) 电子陶瓷的研究工作已经在高纯原料、超细粉体 (包括纳米尺度的无团聚粉体)、高密度、超精密加工等方面为生产开辟了道路。因此, 生产上必然要实行严格的工艺制度, 使用精密耐久的生产设备和建立清洁的生产环境。目前, 国内外已有不少工厂建立了无尘车间, 这是提高产品质量、生产高技术产品的保证。

(4) 新工艺、新设备的研究不断用于生产 我国已引进和自建了一批较先进的工艺和设备, 如喷雾干燥、流延成型、连续等静压、微机控制高温炉、片状化规格化元器件工艺等。这些新工艺和新设备的引进和研制大大缩短了与世界先进水平的差距, 使我国的电子陶瓷产品产量、质量、品种获得日新月异的提高。

上述工业生产的各大类陶瓷材料和制品中, 每一类都不断出现新材料和新应用。例如, 能代替氧化铍陶瓷 (一种有毒的非环境协调型的材料) 的绝缘性好、热导率大的 AlN 复合陶瓷基片和可低温烧结的可加工的陶瓷基片, 品种繁多的电容器瓷和半导体陶瓷敏感器件等。此外还有如下几类。

(1) 纳米陶瓷 功能纳米陶瓷由于其多样的结构特征和奇异的量子限域效应, 受到材料学家的普遍关注, 成为材料科学研究的热门课题。将光功能的纳米粒子引入到聚合物、玻璃或陶瓷等基体中, 发现有光放大、光吸收、荧光和非线性光学特性。它具有结构稳定性和可处理性, 利用半导体纳米粒子的光电特性, 可将复合物制成新型非线性光学材料、电致发光材料和激光放大材料, 可加工成光波导和光纤器件。

(2) 陶瓷薄膜 陶瓷薄膜的制备方法来源于硅技术, 也常采用真空蒸发、溅射、扩散、离子注入等方法。由于陶瓷薄膜多为多晶或多组分化合物, 因此, 还常采用气相反应法, 溶胶-凝胶法等生产大面积薄膜。陶瓷薄膜一般厚度为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围。陶瓷薄膜

主要与集成电路工艺结合制造新型传感器，如采用 ZnO 薄膜制造压力传感器和声表面波器件， PbTiO_3 薄膜制造超声传感器和红外传感器， SiC 、 CoO-MnO 等热敏陶瓷材料制造温度传感器， Fe_2O_3 制造气体传感器， Al_2O_3 制造湿度传感器等。陶瓷薄膜还可做光敏材料，也可用于光学器件。陶瓷薄膜有很好的导电性，如 SnO_2 膜可做透明电极，用于光电器件和显示器件。新近研制出的超导陶瓷薄膜和线材有着广泛的应用前景。

(3) 多功能材料 一种陶瓷材料具有两种以上的功能特性，因而可制成多种功能的传感器件，如 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 系统可做湿-气敏元件。 $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 固溶体可做温湿敏元件和温、湿、气敏元件等。这种多功能传感器具有体积小、响应迅速、灵敏度高等特点。

(4) 复合材料 用于结构（材料的强度和韧性）方面的复合材料研究较早，在电子工业中的应用是近年的事，并刚刚开始对复合电子陶瓷进行系统研究。如柔性压电陶瓷-树脂复合材料、微波电介质-磁性复合材料、声光耦合光电子复合材料等。