

# 浅谈先进陶瓷

须磊

中国陶瓷有着漫长的发展历史,中国最早的陶器可追溯到9000年前,而瓷器也早在4000年前就已出现。如今陶瓷制品广泛应用于社会生活、科学技术的方方面面。所谓陶瓷,从广义上讲,指除有机和金属材料之外的所有其他材料,即无机非金属材料;从狭义上讲,陶瓷材料主要指多晶的无机非金属材料,即经过高温热处理所合成的无机非金属材料。

## 陶瓷的发展历程

陶瓷是人类最早利用天然原料制造出的材料,它的发展经历了漫长的过程。早在新石器时代,人类就会利用火煅烧粘土而制成陶器。原始陶器经历了漫长的发展演变过程,原料的选择和处理成型技术,及烧制工艺的不断完善,使其质量有了很大提高。

随着金属冶炼技术的提高,人类掌握了通过鼓风提高燃烧温度的技术,并发现有些高温烧制的陶器,由于局部熔化而变得更加致密坚硬,完全改变了陶器多孔、透水的缺点。经过长期的摸索和经验积累,以粘土、石英、长石等矿物原料烧制而成的瓷器登上了历史舞台。从陶器发展到瓷器,是陶瓷发展过程中的一次重大飞跃。

20世纪二三十年代以来,科学技术的高速发展,对陶瓷提出了新的挑战。人们发现,尽管陶瓷中的玻璃相使其变得坚硬致密,然而也正是它妨碍了陶瓷强度的进一步提高。同时,玻璃相也是陶瓷绝缘性能,特别是高频绝缘性能差的根源。于是,在传统陶瓷基础上,一些强度高、性能好的材料不断涌现,它们的玻璃相含量都低于传统陶瓷。由于陶瓷制造工艺的不断进步,特别是对陶瓷烧结过程、显微结构的研究成果,人们认识到制造出玻璃相含量非常低甚至几乎不含玻璃相、由许多微小晶粒结合成的结晶态陶瓷是可能的。

氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )陶瓷的发展就是一个典型例子。氧化铝陶瓷是在传统陶瓷的基础上发展起来的。起初,人们为了增加传统陶瓷中对强度有很大贡献的莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )含量,调整了传统陶瓷的组成——降低长石的用量、添加了氧化铝。于是便发展成以莫来石为主要结晶相的陶瓷——莫来石陶瓷。



后来发现,氧化铝含量高(75%以上)或以一种结晶状态刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )为主晶体相的陶

瓷,在高频下的绝缘性能特别好,于是氧化铝陶瓷在电子技术和其他新技术中得到了广泛应用。

为了改进氧化铝陶瓷的强度、耐热性、导热性和绝缘性能,人们不断增加氧化铝的用量,陶瓷中氧化铝的含量从75%增加到84%、92%、95%、99%以至99.9%,制成完全由氧化铝的结晶体——刚玉构成的、几乎不含玻璃相的结晶态陶瓷,这种陶瓷习惯上称为纯刚玉陶瓷。刚玉是自然界中的一种极硬材料,莫氏硬度为9,仅次于金刚石。刚玉陶瓷的强度非常高,熔点为 $2050^\circ\text{C}$ ,并且这种高强度在 $1000^\circ\text{C}$ 以上的高温下仍能保持,还能够长期在高温富氧的条件下使用,远远优于普通的钢和合金钢。刚玉的导热性能非常好,室温下的导热率达 $29\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,只比钢铁等的热导率稍低,而且高频下的介质损耗低于 $10^{-4}$ ,是最好的高频绝缘材料之一。

现在,许多现代科学技术领域使用的高性能陶瓷(high performance ceramics),都是几乎不含玻璃相的结晶态陶瓷。为了区别于传统陶瓷,人们称之为先进陶瓷(advanced ceramics),有时也称为精细陶瓷(fine ceramics)、工程陶瓷(engineering ceramics)。从传统陶瓷到先进陶瓷,是陶瓷发展过程中的第二次重大飞跃。传统陶瓷与先进陶瓷比较如表1所示。

先进陶瓷材料是指选取精制的高纯、超细的无机化合物为原料,采用先进的工艺技术制造的性能优异的陶瓷材料。根据工程技术对其使用性能的要求,先进陶瓷材料分别具有压电、铁电、导电、半导体、磁性等,或高强、高韧、高硬、耐磨、耐腐蚀、耐高温、高热导、绝热或良好生物相容性等优异性能。因此,无论从材料本身性能或者材料所采用制备技术来看,先进陶瓷已成为陶瓷科学和材料与工程方面,非常活跃、极富挑战性的前沿研究领域。

## 先进陶瓷的分类、性能及用途

先进陶瓷作为一种新型陶瓷材料,在上世纪

表 1 传统陶瓷与先进陶瓷比较

	传统陶瓷	先进陶瓷
原材料	天然矿物,如粘土、石英、长石	人工合成的高质量粒体
结构	化学和相组成复杂多样,杂质成分和杂质相众多而不易控制,显微结构粗、多气孔	化学和相组成简单明晰,纯度高,显微结构比较均匀而细密
制备工艺	矿物经混合后可直接用于湿法成型,材料烧结温度较低,烧结后一般不需加工,对材料显微结构要求并不十分严格	所用高纯度粉体必需有机添加剂才能适合于干法或湿法成型,材料烧结温度较高,烧成后一般仍需加工,对材料显微结构控制非常重视
性能与用途	一般限于日常和建筑使用,如日用器皿、卫生洁具等	优异的力学性质,特别是高温力学性质和各种光、电、声、磁的功能;应用于各个工业领域,如石油、化工、钢铁、电子、纺织和汽车等行业;在很多尖端技术领域,如航天、核工业和军事工业中广泛应用。

70~80 年代获得了长足的发展。进入 90 年代后,科学技术,特别是材料科学的进步和现代高新技术的不断涌现,大大促进了先进陶瓷材料的发展,人们对它的认识也更充分,开发了许多具有优异性能的陶瓷材料,而且开始向其他工业技术领域扩散。

先进陶瓷按其使用性能来看,大体上可分为先进结构陶瓷和先进功能陶瓷两大类。前者主要利用材料本身的力学和热学性能,又称之为高温结构陶瓷。而后者主要是指利用材料的电、磁、光、铁电、压电、热释电等性能及其耦合的效应,以实现某种使用功能的陶瓷(又称之为电子陶瓷)。

先进陶瓷,无论从材料性能还是从材料制备工艺技术来看,常常和人们对陶瓷的印象迥然不同。以前印象中的陶瓷坚硬而易碎,缺乏韧性、塑性。然而,现在的许多先进陶瓷质地坚韧。例如 60 年代后期发展起来的增韧氧化锆陶瓷,其实心瓷球不仅摔在地上不会碎裂,甚至在铁砧上用铁锤都难以敲碎。

先进结构陶瓷,主要利用材料本身所具有的优异力学性质,制造各种机械零部件及切削工具等。就其化学键的本质看,是借离子键或共价键结合而成的固体,因此材料固有的力学强度、硬度和耐磨、耐热能力都非常高,并且在高温和恶劣环境下性能仍非常稳定。

结构陶瓷主要用于切削工具、模具、耐磨零件、泵和阀部件、发动机部件、热交换器、生物部件和装

甲等,主要材料有氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、碳化硅( $\text{SiC}$ )、二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )、二硼化钛( $\text{TiB}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和赛隆(Sialon)等,其典型特性为:高硬度、低密度、耐高温、抗蠕变、耐磨损、耐腐蚀和化学稳定性高。

先进功能陶瓷区别于我们熟知的日用瓷、艺术瓷、建筑瓷、电工瓷以及单纯考虑力学性质的结构陶瓷,它是指在微电子、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品领域所用的陶瓷材料。

功能陶瓷主要用作芯片、电容、集成电路封装、传感器、绝缘体、铁磁体、压电陶瓷、半导体、超导等,主要材料有钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、锆酸铅( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_x)\text{O}_3$ )、铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ )、氮化铝( $\text{AlN}$ )、二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )和氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等。

先进功能陶瓷的特点是品种繁多,如磁性陶瓷、压电陶瓷、热释电陶瓷、导电陶瓷、电光陶瓷、生物陶瓷、敏感陶瓷等等,从导电性能看,它可以绝缘、半导、导电以至超导。因此,一般功能陶瓷的大致分类如表 2 所示。

表 2 功能陶瓷材料分类

绝缘体	$10^{12}$	绝缘陶瓷
	$10^8$	介电陶瓷 铁电陶瓷 压电陶瓷 热释电陶瓷
	$10^6$ $10^5$	半导体陶瓷
$10^4$	湿敏陶瓷 压敏陶瓷 湿敏陶瓷 气敏陶瓷 光敏陶瓷 发热体陶瓷 电容器陶瓷	
$10^3$		
导体	$10^{-8}$	
	$10^{10}$	超导陶瓷

### 压电陶瓷的研究情况及应用

随着现代科学技术特别是微电子技术的快速发展,先进功能陶瓷,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着关键作用。大部分功能陶瓷在电子工业中应用十分广泛,通常也称为电子陶瓷材料,如用于制造芯片的陶瓷绝缘材料、陶瓷基板材料以及电子器件的电容器陶瓷、铁氧体磁性材料等。

下面就先进功能陶瓷中的一种——压电陶瓷的情况做简单介绍。

具有压电效应的陶瓷就是压电陶瓷。所谓压电

现代物理知识

效应,是结构上不具有对称中心的极性晶体所具有的一种机电耦合效应。例如石英晶体( $\text{SiO}_2$ ),在应力的作用下,能够在晶体中诱发电极化。如果加上电极,并用导线联结起来可以观察到由外界应力诱发的电流流动;反之,如果对这种晶体施加外电场,可以观察到这种晶体的形状发生微小的变化。前者称为正压电效应,后者称为逆压电效应。压电效应是一种线性效应,即由应力诱发的电极化或由电场产生的应变均与相应变量成正比。

即使是由压电材料制成的陶瓷,从结构上看也没有压电效应。这是因为陶瓷中的晶粒排列混乱,从结构上看存在着对称中心,即使单个晶粒具有压电效应,相互间也抵消了。所以我们利用铁电陶瓷的自发极化方向可被外电场所改变的特点,对铁电陶瓷施以很强的外电场,即极化处理,便使其具有了极性,同时也因对称中心的消失而表现出压电效应。

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )是最早用来制造压电陶瓷的。其压电效应比天然压电晶体强得多。于是便很快用来制造拾音器、超声探索器、超声清洗器等压电器件。60年代初,锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷的发现,为压电陶瓷未来的发展打下了坚实的基础。锆钛酸铅为超声技术提供了性能优良的传感器和换能器,大大促进了超声技术在许多领域的发展。性能优异的锆钛酸铅陶瓷还用于制造过去只能用晶体制造的滤波器、谐振器等。

压电陶瓷的应用相当广泛,涉及到很多先进技术,与人类的生活密切相关。大体来说压电陶瓷主要用来进行换能、传感、驱动和频率控制。

压电换能器可以把大功率电能高效地转换为很强的超声振动,因此可用于探寻鱼群、金属的无损探伤、超声清洗、超声乳化、超声切割加工等。把压电换能器排成阵列,可形成功率很强、发散角度很小的超声束,用于水下声纳系统探测和定位。压电换能器也可以把机械能转换为电能。压电点火器与压电打火机可能是大家比较熟悉的。采用大约黄豆大小的2粒锆钛酸铅压电陶瓷,依靠人手指按压的力量,便可产生大约千伏以上的高电压,并使相距几毫米的电极之间的空气放电击穿,从而达到燃烧的目的。利用相同的原理,只需要几十立方厘米的压电陶瓷,便可产生数十万伏的高电压,这种电压高、电流小的电源,可以用于移动X光机,以及炮弹的引爆。

压电传感器则用来检拾微弱的机械振动,并将

其转换为电讯号。在大部分情况下,压电传感器所检拾的信号是电压由换能器发出的反射信号。现代压电陶瓷的灵敏度已经相当高,甚至可检拾到10多米远处昆虫拍打翅膀引起的空气振动。水下应用的压电传感器称为水听器,是声纳系统的重要部件。

压电驱动器利用压电陶瓷的逆压电效应产生形变,可以获得亚微米量级的、非常精确的位移控制。原来的微位移控制是靠机械传动装置实现的,反应速度很慢,而且有着明显的回差。而压电驱动器则可获得响应速度快、回差很小的位移控制。压电陶瓷的纵向或横向压电效应产生的应变一般低于 $10^{-3}$ 量级,这意味着要在1厘米厚的压电陶瓷上生成足够高的电场,需要施加很高的电压,这对于器件的设计和使用是不方便的。利用压电体的横向压电效应或采用叠层结构可以降低驱动电压。此类压电驱动器广泛用于各种微动台、微探针,也可以用作针式打印机或喷墨打印机中的打印头和喷墨头驱动。

压电频率控制器件是压电陶瓷的另一大应用领域。作用在压电体上的交变电压将在压电体中产生频率相同的弹性波;在一般情况下,这种弹性波的振幅很小。但是,如果外加电压的频率与压电体的固有机械振动频率相同,外场所激发的弹性波振幅就会大大增加。这时,外加电场通过逆压电效应产生应变,而应变又通过正压电效应产生电流。这时,电场能和弹性能相互转换,形成振荡,就像在电容和电感组成的谐振回路中电场能和磁场能相互转换形成振荡一样。压电体的谐振也表现在它的阻抗—频率特性上;在谐振频率下,流过压电体的电流最大,其阻抗最小。利用压电体的这一特点,可以制造从音频一直到超高频( $10^2 \sim 10^8 \text{ Hz}$ )广阔频段中使用的各种滤波器、谐振器,其体积要比同等性能的电感—电容滤波器小得多,频率稳定性也更高。因此,先进压电陶瓷滤波器与谐振器已经取代了很大一部分电感、电容滤波器。

### 先进陶瓷的研究趋向——纳米陶瓷

上世纪60年代以来,先进陶瓷在材料和制备技术方面的研究都取得了很大的进展,特别是把陶瓷的制备、组成、结构和性能联系起来进行综合研究的结果,使得陶瓷学家认识到陶瓷的显微结构有着举足轻重的作用。陶瓷显微结构的控制及其性能的关系,长期以来一直是先进陶瓷最重要的研究课题。

目前的先进陶瓷,无论是选用的原料及成材后

# 浅议 CDMA 扩频通信技术

刘 磊 严春满

CDMA 是英文 Code Division Multiple Access 的缩写,直译为码分多址,是一种以扩频通信为基础的载波调制和多址接入技术。CDMA 最早的标准是由美国高通公司提出来的,并于 1990 年 7 月 31 号公布发表,现在主要使用地区及国家有韩国、日本、美国等,我国也开始使用这一移动通信技术标准。CDMA 是为现代移动通信网大容量、高质量、综合业务、软切换及国际漫游等要求而设计的一种移动通信技术。

## 一、CDMA 扩频通信的工作原理

CDMA 采用扩频技术,扩频是指发送信号所在点频谱远大于信息本身所需的最小带宽,是将窄带的信息信号调制到很宽的频带上。其理论依据是香农定理,根据香农信道容量公式  $C = W \log_2(1 + S/N)$ ,在速率  $C$  不变的条件下,频带宽度  $W$  与信噪比  $S/N$  的关系是相反的,即在频带宽度  $W$  增加的情况下,可在较低的信噪比下,以不变的传输速率传递信息。甚至频宽足够大时,在信号几乎被噪声淹没的情况下,也能可靠地通信。这是扩频与常规通信(如调幅与调频)的主要区别。扩频通信具有与噪声类似的特性,故可与常规设备同用一个频段,而且干扰极小。通常采用的扩频方式有跳频(FH)、跳时



(TH)和直扩(DS)三种。

直接序列扩频,就是直接用具有高码元速率的扩频序列在发射端扩展信号的频谱,而在接收端用相同的扩频码序列进行解扩,把展开的扩频信号还原成原来的信号,故而多个扩频设备可共享同一频带,每个系统使用各自独特的扩展码,这就产生了码

分多址。扩频通信的原理如图 1 所示。在发射端,数据信号先通过载波信号进行数据调制,变成窄带的较大功率数字信号到达 A 点,再经扩频序列进行扩频调制,调制成宽带的低功率扩频信号到达 B 点进行发射,信号扩频前后频谱的变化如图 2 所示;接收端在码元同步电路的作用下,用与发射端相同的扩频序列先解扩,再用与发射端相同的载波信号进行数据解调,最后可得到有用的信息数据。CDMA 的每个用户分配一个独特的扩频序列对信息序列进行调制,在接收端,尽管所有的用户信号在同一频段上重叠,但不同用户扩频序列之间的相关性很小。

对上述的 CDMA 扩频通信可以做如下比喻,我们将带宽想象成一间大房子。所有的人都将进入这里,如果他们使用完全不同的语言,他们就可以清楚地听到同伴的声音,而只受到一些来自别人谈话的干扰。在这里,屋里的空气可以被想象成宽带的载

的晶粒尺寸均属于微米尺度,大约  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ,因此称为微米陶瓷。当所选用的原料以及成材后的晶粒达到纳米尺度时,将为陶瓷材料的制备科学、陶瓷学、陶瓷工艺以及最终的材料性能带来突变,如果晶粒的线度能够降到  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  ( $10 \sim 100 \text{nm}$ ),就是纳米陶瓷。所谓纳米陶瓷,是指陶瓷原料及其显微结构中所体现的晶粒、晶界、气孔和缺陷分布等的尺度,都在纳米级以内。这将使陶瓷的性能得到极大改善,以致发生突变而出现新的性能。研究结果表明,晶粒非常细小的氧化锆陶瓷,其强度和韧性都大幅度提高,硬度和塑性也有所改善,亚微米晶粒的钛酸钡陶瓷介电常数比普通材料提高 1 倍以上,抗

电强度也有大幅度提高。但这些材料还不是真正的纳米陶瓷。我们期待着纳米陶瓷能为陶瓷材料开拓更广泛的用途。

从先进陶瓷到纳米陶瓷,将是陶瓷发展进程中的第三次飞跃。近 30 年来陶瓷科学的飞速发展这一突破打下了良好基础,而现代表征技术的发展则为这次突破提供了强有力支持。电子显微镜,包括扫描电子显微镜和投射电子显微镜的推广应用,特别是高分辨率电镜和分析电镜技术的发展,将为纳米陶瓷的研究、制备、成型、烧结等,提供强有力的支持和保证。我们期待着实现陶瓷发展中的新飞跃。

(江苏省南京师范大学强化培养部 210046)

现代物理知识