

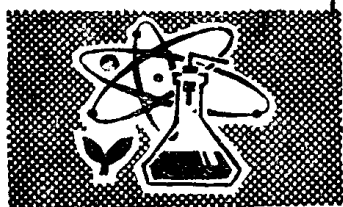
新技术普及丛书



现代陶瓷

上海科学技术出版社

新技术普及丛书\



现代陶瓷

符锡仁 郭景坤 陈辛尘 编写
孙荣明 王永令 郭演仪

上海科学技术出版社

新技术普及丛书

现 代 陶 瓷

符锡仁 郭景坤 陈辛尘 编写
孙荣明 王永令 郭演仪

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6 字数 133,000

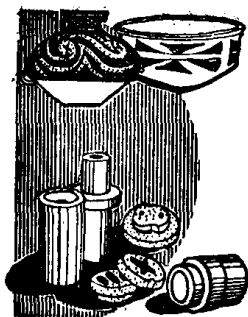
1980年4月第1版 1980年4月第1次印刷

印数 1—6,000

书号: 15119·2058 定价: 0.50 元

目 录

一、 陶瓷家族的现代子孙.....	1
二、 象玻璃一样透明的陶瓷.....	34
三、 陶瓷之王——氧化铝.....	55
四、 后起之秀——氮化硅.....	70
五、 高温强度最高的陶瓷——碳化硅.....	86
六、 打不碎的陶瓷——纤维补强陶瓷.....	99
七、 能导电的陶瓷.....	112
八、 对氧气“开绿灯”的陶瓷.....	128
九、 高能蓄电池的陶瓷“心脏”.....	145
十、 人造“电石”——压电陶瓷.....	157
十一、 奇妙的透明铁电陶瓷.....	172



一、陶瓷家族的现代子孙

人类怎样创造了陶瓷

很久很久以前，在我们居住的地球上，没有人类、没有城市、没有乡村、没有现代生活中熟悉的一切东西，只有许多原始的生物。例如，一些形状古怪的恐龙，扭动着它们巨大的身躯到处游逛。大约二、三百万年前，从古猿中分化出一支猿人，他们学会了制造工具，能够用自己的劳动改造自然界，这是人类最早的祖先。从此，地球的历史就揭开了新的一页。

当时猿人们用来制造工具的主要材料是石头。在几百万年漫长的岁月里，用石头制成的刀斧、枪镞，既是猿人劳动和狩猎的工具，又是抵御凶禽猛兽的武器。

考古学家把人类用石头作工具的整个历史时期称为石器时代。

随着劳动的逐渐发展，特别是在出现了原始的农业以后，人们开始过着比较定居的生活，从生产、狩猎和采集得来的食物不是一下子可以吃光，需要有合适的器皿来收藏食物。在人类学会用火以后，更需要能够烧煮食物的器具。可是，在当

时的条件下,要把石头做成一个石罐或者石锅,其困难之大是无法想象的。生产和生活的需要迫使人们去寻找新的材料。起初,人们把粘土涂在树枝条编织的篮子上,晒干后就成为一个容器,不过这种东西既不牢固又碰不得水,解决不了问题。在一些偶然的机会里,例如雷电引起的火灾等,这种涂有粘土的容器落到了火中,里面的木质烧掉后,留下了有一定形状的坚硬、耐火的陶器。后来,人们发现单用粘土搓成泥条堆起来再捏扁,烧制后也能做成陶器。陶器就这样被我们的祖先创造出来了。这是关于陶器是怎样诞生的种种说法之一,也有人认为有了火就有陶器,不一定要有树枝作为骨架。但不管怎样,根据我国考古学的发掘,最早的陶器出现在大约一万年以前的新石器时代。



原始人在制作陶器

陶器是人类在向自然界斗争中一项划时代的发明创造。过去,人们用石头、木头、动物的角、骨、毛皮制作的种种器物,都只是改变了自然界物质的形态,并没有改变它们的性质。现在,人们把粘土制成陶器,就不但改变了自然物的形态,而且更重要的是改变了它们的性质: 柔软的粘土做成各种形状的器皿后在火中烧制,发生了化学变化,转变成耐火的坚硬的陶

器。这是人类用自己的劳动和双手创造出的第一种人造材料。有了陶器,就可以吃烹煮过的食物,从而使人类体质的发展产生重大的影响。有了陶器,可以长时间地贮存食物甚至液体,使定居生活更加稳固。陶器的制成以及人们对粘土耐火特性的认识,也为以后铜、铁的冶炼提供了一定的物质条件。陶器对人类的进化立下了不朽的功勋。

我国是世界上最早创造出陶器、同时也是最先采用机械制造陶器的国家之一。

陶器的质地粗松、多孔,有一定的吸水性,敲击时发出低沉的噗噗声,强度较低。瓷器的质地细密、坚硬、完全不吸水,敲击时发出清脆的金属声,表面上还施有美丽光滑的釉彩,强度很高。瓷器和陶器在采用的原料、制造工艺和烧成温度上都有很大的不同,从陶器到瓷器的进化不仅是数量上的变化,而且是质量上的重大飞跃。我国的早期瓷器到三国时已经相当精致,经过唐、宋、元、明历代的发展,到清代达到了辉煌的境界。从公元十一世纪起,我国的造瓷技术开始外传,大约在十五世纪传到意大利,欧洲人才学会做瓷器。由于瓷器是从陶器发展来的,瓷器和陶器在性能和制造工艺上有许多相似的地方,所以人们把这一类物品统称为陶瓷。

人类就这样创造了陶瓷。

为什么用陶瓷做碗

每天,当你端起碗吃饭的时候,不知你有没有想过这样一个问题:饭碗为什么要用陶瓷来做?

虽然人们天天使用陶瓷饭碗,可是,如果出上这样一道题目让大家考试,未必个个都能做出满意的答案。

人们用陶瓷做饭具已经几千年了。在这样漫长的历史时



进入原子时代的人和古人用同一种器皿吃饭

期内，人类社会制度和生产力都发生了根本性的变化，许多古代的事物，象打仗用弓箭刀枪，写字用竹简布帛，男人梳辫子，女人缠小脚等等都已经绝迹。然而，用陶瓷饭碗吃饭这点却是老样子，进入原子时代的现代人和封建社会的曹操、诸葛亮使用同一种器皿吃饭，这不是很奇怪的事吗？而且，大家都知道陶瓷是一种脆性物质，一碰就坏，一摔就碎，使用起来总是要小心翼翼，轻拿轻放，

象对待初生的婴儿一样。尽管如此，还是难免失手打破，甚至可以这样说，大部分陶瓷器皿都不是用坏而是打坏的。既然如此，人们为什么始终舍不得丢掉陶瓷而用其他材料来代替它呢？

回答很简单：因为陶瓷不会生锈。

这样的答案也许不能使你满意，但这确实是陶瓷能生存到现代而不被淘汰的一个最重要的原因。

在发明陶器以后，人们又学会了铜和铁的冶炼。这些金属既可以熔化成液体后铸成器物，又能够直接锤打成各种形状。铜、铁制成的生产工具和武器，远比石头做的坚韧锐利，于是，金属逐渐取代了石器，使人类进入了青铜时代和铁器时代。

然而，铜、铁等金属有一个严重的缺点，它们都非常容易和空气中的氧气、二氧化碳和水起反应，生成由氧化物、氢氧化物和碳酸盐等组成的铜绿和铁锈，用铜、铁做成饭碗、茶缸

等盛放食物和饮料的器皿，固然有打不碎、砸不烂的好处，但更有把可怕的铜绿和铁锈随茶饭一起吞下肚子去的危险。和金属相反，陶瓷是一种根本不会生锈的材料。同时，陶瓷还有很强的抵抗酸、碱、盐侵蚀的能力。因此，把菜肴、油、盐、酱、醋、茶放在陶瓷器皿中，可以完全不用担心它们之间会相互作用，从而产生对人体有害的物质，而且陶瓷可以多次洗涤重复使用，这点尤其受到人们的喜爱。就这样，尽管陶瓷有一个经不起摔打的严重缺点，人们却还是离不了它。金属的发展并没有动摇陶瓷在人类生活中的特殊重要地位。

二十世纪中叶，又出现了塑料、合成纤维和合成橡胶等有机高分子材料，其中以塑料发展得最快。塑料不会生锈、耐化学腐蚀性优良，打不碎、砸不烂，重量轻，同时它成型方便，很多产品不用加工即可使用。因此，塑料已经在很多场合取代了其他材料，甚至很多本来以金属制造的生产工具和生活用品，也都用塑料来做了。然而，塑料可以代替陶瓷的地方却不多，这又是什么原因呢？

回答仍然很简单：因为陶瓷能耐高温。

塑料最大的缺点是耐热性差。很多种塑料只能在 100°C 以下使用，只有少数能在 150°C 左右长期使用。塑料受热后容易发生老化、分解、变质，而且它的热膨胀系数较大，比钢约大十倍，受热后尺寸变化很大。同时，塑料的刚性一般比较差，有的在常温就能弯曲变形，受热后更是软绵绵的。

至于陶瓷，它本身就是在一个几百度以上的高温窑炉中烧制出来的，能够耐受很高的温度而不氧化、不分解、不变形、不熔融。人类最初冶炼铜和铁就是在陶器和耐火粘土制成的容器中进行。

陶瓷怎么会有这样的特殊本领呢？因为它是完全不同于

金属和塑料的另一类材料：硅酸盐。

一个古怪的名称——硅酸盐

硅酸盐，这是一个多么古怪而陌生的名称。每当人们在报刊上和广播里看到、听到这三个字时，心里往往会升起一个疑团：它到底是什么玩意儿？

其实，这个名词所代表的恰恰是我们日常生活中最熟悉的、每天都要接触的东西，象陶瓷、玻璃、搪瓷、水泥、砖瓦等。这些材料的化学成分中都含有一种叫二氧化硅的酸性氧化物，它和各种金属氧化物反应而生成的盐类物质，就叫做硅酸盐。例如陶瓷的基本成分是二氧化硅和氧化铝结合而成的铝硅酸盐，普通玻璃是二氧化硅和氧化钠、氧化钙结合而成的硅酸钠和硅酸钙的混合物。

如果我们能象孙悟空那样，变成跟原子一般大，钻进陶瓷里去看一看，就会弄清它为什么既不会生锈又能耐受高温的道理。

陶瓷的基本成分铝硅酸盐是由氧、硅、铝三种原子所构成的，正象房屋是由砖头、瓦片和木板等建筑起来的一样，不过，硅酸盐“大厦”的造法很特别，它是以氧原子做基本骨架的，球形的氧原子一个挨着一个紧密地排列在一个平面上，每个氧原子旁边围绕着六个相同的氧原子球。第二层圆球放在第一层三个圆球的空隙上，氧原子就这样叠罗汉似的一层层堆上去。尺寸远比氧原子小得多的硅原子和铝原子，填在大圆球之间的空隙里，每个硅原子旁边有四个氧原子围绕，铝原子则被上下左右前后六个氧原子团团围住。硅原子和铝原子“住”在氧原子围成的“洞房”里，十分稳妥安逸。空气和水里的氧想和硅酸盐里的铝、硅等金属或半金属原子起作用，根本就钻

不进去。不但是铝和硅，陶瓷中一切其他金属原子，基本上都是以氧化物的形式存在，周围都被氧原子紧紧包围着。所以，陶瓷不会再与氧作用而生锈。

构成硅酸盐的原子不是象乒乓球那样堆起来就完了，它们之间有一种很强的吸引力，把各个原子牢牢地结合在一起，并且严格地固定在一定的空间位置上。大家知道，原子是由原子核和电子所组成，电子一层一层有规律地分布在原子核周围，每一层该有多少电子最稳定，都有一定的数目。对于多数原子来说，最外面一层有8个电子时结构最稳定。如果刚好是这个数目，它就要从别处去找电子，或把电子送出去以达到最稳定的结构。这好比食堂里摆着许多八仙桌，规定要坐满八个人才能开饭，那些坐着六、七个人的桌上要求再来一、二个人就可凑满八个，而那些只坐着一、二个人的就会走到六、七个人的桌上去，因为对他们来说，要拉人过来凑满六、七个人更困难些。硅原子最外层有四个电子，氧原子最外层是六个电子，因此，当硅原子和氧原子化合时，硅原子把四个电子分别给了二个氧原子，它里面一层是八个电子，变成了稳定结构。而每个硅原子总是和两个氧原子结合，氧得到两个电子而形成稳定的结构。这样，氧原子变成带负电的阴离子，而硅原子则失去四个电子而变成带正电的阳离子。同样，当铝原子和氧原子化合时，铝原子因失去最外层的三个电子而变成阳离子，氧原子则变成阴离子。根据“同性相斥、异性相吸”的原理，阴阳离子间以很强的静电引力相互结合在一起，在化学上把这种阴阳离子的结合力叫离子键。因为硅、铝、氧三种原子最外层都形成了最稳定的结构，所以空气和水中的氧气再想和它作用就办不到了。

硅、铝和氧都是好朋友，它们一见面就立即紧紧地结合在

• 7 •

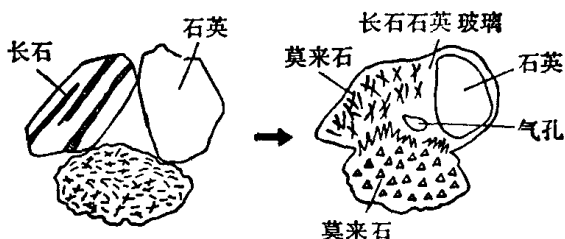
一起，难解难分。硅-氧、铝-氧之间的结合力(叫做键强)很大，要把它们拆开必须花费很大的能量，即使把它们加热到很高的温度也不会散架。由硅、铝、氧离子建成的铝硅酸盐“大厦”比一座全钢骨水泥的大楼要牢固得多，它可以烧到一千几百度以上的高温而巍然不动。一方面，即使在这样高的温度下，空气中的氧还是钻不进去和硅酸盐里的铝和硅起反应，即使进去了，生成的还是同样的氧化铝和氧化硅，真是“换汤不换药”，所以它非常稳定。另一方面，在那样高的温度下，虽然离子在晶格的格点上振动得很厉害，但是，各个离子间的结合力仍足以把它们在空间的相对位置保持着，所以由这些离子构成的硅酸盐材料的形状也没有什么变化。就这样，陶瓷既耐氧化、又耐高温，这种特有的本领是它特有的原子结构决定的。

不姓硅的现代陶瓷

无论是原始人用毛茸茸的双手捏制的粗糙陶器，或者是江西景德镇驰名全球的精美瓷器，都是用天然的硅酸盐岩石和矿物原料制成的，它们的基本化学成分是硅酸盐，叫做硅酸盐陶瓷，又叫做传统陶瓷。

常用的制造硅酸盐陶瓷的原料有粘土、瓷土、长石、瓷石和石英等，把这些原料磨细后按一定比例混合，加水拌匀做成各种所需要的形状，干燥后放到高温窑炉中烧成。这时，各种原料本身以及它们相互之间产生一系列复杂的变化，最后形成质地坚硬的陶瓷。把陶瓷切成薄片放到显微镜下去观察，可以看到它主要由闪闪发光的细小晶体、玻璃和气孔所构成。晶体是陶瓷的基本组成部分，一般可以有几种晶体同时存在于一个陶瓷坯体中，如莫来石等铝硅酸盐晶体、石英等。玻璃

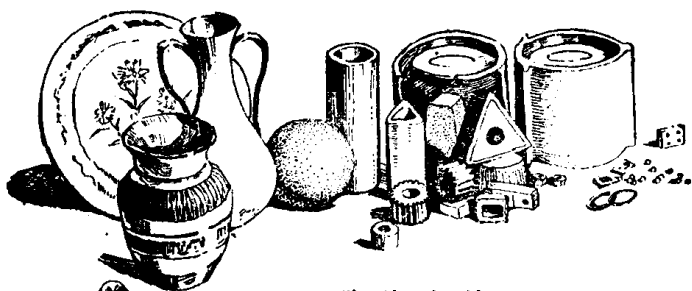
是长石或瓷石在高温熔融而生成的铝硅酸盐玻璃，它们充填了坯体中的空隙，把无数颗小晶体粘合成一个整体，就象水泥把石子和黄砂结合成牢固的混凝土一样。一切硅酸盐陶瓷都具有这样一种结构，差别只在于晶体和玻璃的成分、含量不同。瓷器里的玻璃含量较多，最高可以到一半左右。陶器中的玻璃少些，而气孔则多些。



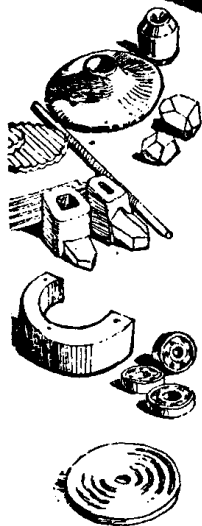
硅酸盐陶瓷烧结前后

硅酸盐陶瓷质地坚硬、不会生锈、不怕腐蚀、不导电，能耐受一定的高温，从远古时代起，它一直作为生活必需用品和工艺美术品，忠实地为人类服务着。到十九世纪以后，硅酸盐陶瓷才作为一种工业材料，应用到生产上去。

公元1782年，英国人瓦特改进蒸汽机成功。此后，生产力的发展促使世界上几个主要资本主义国家先后实现了工业革命。现代工业生产要求各方面提供性能优越的材料。硅酸盐陶瓷很快被工程师们看中，用到电力工业上做绝缘器材，用到化学工业上做耐酸器皿，用到建筑工业上做卫生器具、面砖等等。在扩大用途的过程中，人们发现这种含有大量玻璃的陶瓷有许多缺点，由于玻璃的结构比晶体疏松，因而成为陶瓷中的薄弱环节，所以硅酸盐陶瓷的强度一般不很高。同时，由于玻璃在一定温度下要软化，使这种陶瓷不能耐受很高的温度。另外，由于玻璃中含有很多碱金属氧化物和其他从



陶瓷家族



天然原料中带来的杂质，使陶瓷的许多性能受到损害。人们进行了大量的试验来改进硅酸盐陶瓷，不断地提高配方中氧化铝的含量，加入许多纯度较高的人工合成化合物去代替天然原料，来提高陶瓷的强度、耐高温性和其他性能。后来发现，完全不用天然原料、完全不含硅酸盐，也可以做成陶瓷，而且性能更为优越。于是，历来完全由硅酸盐统治着的陶瓷家族，发生了一场革命性的变化，出现了完全崭新的一代——不姓硅的现代陶瓷。

陶瓷家族的现代子孙是二十世纪发展起来的，在现代化生产和科学技术的推动和培育下，它们“繁殖”得非常快，尤其是近二、三十年，新品种层出不穷，令人眼花缭乱。为了便于掌握和使用，人们常常把它们分成很多类别。下面，首先介绍根据化学组成划分的现代陶瓷和它们的主要成员。

氧化物陶瓷：氧化铝、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化铍、氧化锌、氧化钇、氧化钛、氧化钽、氧化铈等。

氮化物陶瓷：氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化铈等。

碳化物陶瓷：碳化硅、碳化硼、碳化铈等。

硼化物陶瓷: 硼化锆、硼化镧等。

硅化物陶瓷: 硅化钼等。

氟化物陶瓷: 氟化镁、氟化钙、氟化镧等。

硫化物陶瓷: 硫化锌、硫化铈等。

还有磷化物陶瓷、砷化物陶瓷、硒化物陶瓷、碲化物陶瓷等。

除了主要由一种化合物构成的单相陶瓷外, 还有由两种或两种以上的化合物构成的复合陶瓷。例如, 由氧化铝和氧化镁结合而成的镁铝尖晶石陶瓷, 由氮化硅和氧化铝结合而成的氧氮化硅铝陶瓷, 由氧化铬、氧化镧和氧化钙结合而成的铬酸镧钙陶瓷, 由氧化锆、氧化钛、氧化铅、氧化镧结合而成的锆钛酸铅镧(P L Z T)陶瓷等等。此外, 有一大类在陶瓷中添加了金属而生成的金属陶瓷, 例如氧化物基金属陶瓷、碳化物基金属陶瓷、硼化物基金属陶瓷等, 也是陶瓷家族新一代的重要成员。近年来, 为了改善陶瓷的脆性, 在陶瓷基体中添加了金属纤维和无机纤维, 这样构成的纤维补强陶瓷复合材料, 是陶瓷家族中最年青但却是最有发展前途的一个分支。

人们为了生产、研究和学习上的方便, 有时不按化学组成, 而根据陶瓷的性能, 把它们分为高强度陶瓷、高温陶瓷、高韧性陶瓷、铁电陶瓷、压电陶瓷、电解质陶瓷、半导体陶瓷、电介质陶瓷、光学陶瓷(即透明陶瓷)、磁性陶瓷、耐酸陶瓷和生物陶瓷等等。

还可以根据用途, 把陶瓷分为日用陶瓷、艺术陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、电器陶瓷、电子陶瓷、化工陶瓷、纺织陶瓷、透平(燃气轮机)陶瓷等等。

给陶瓷画个像

陶瓷真是一个古怪的家族。老祖宗是硅酸盐，而它的现代子孙却改了姓。既然不同姓，偏偏又要放在一个家族里。这实在叫人捉摸不透。

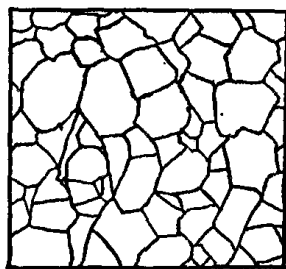
事情还不止于此。如果办个展览会，把陶瓷家族的全体成员，从最古老的到现代的，一个个摆起来检阅一番，那就使人更加糊涂了。你看，那些象玻璃一样晶莹闪亮的透明陶瓷，那些能发射和接收超声波的压电陶瓷，那些能传导电流的导电陶瓷，那些能吸引钢铁的磁性陶瓷，那些烧红了丢在水中巍然不动的高温陶瓷，那些能植入人体代替牙齿和骨骼的生物陶瓷，那些摔不破、打不烂的陶瓷复合材料，无论从外观上或性能上，和硅酸盐陶瓷有那一点相同之处呢？看来，必须弄清这样一个问题：到底什么叫陶瓷？究竟要具备那些条件才能加入陶瓷家族？

在没有发明照相术的古代，如果有人犯罪后逃跑了，就把这个人的外貌及主要特征写出来，并且根据这些特征画个象贴在城门口，以便缉拿归案。现在，我们也来给陶瓷画个像，便于大家从千变万化的材料世界中更好地识别它。

陶瓷和玻璃、人工晶体、水泥、涂层、砖瓦、耐火材料等，都属于无机非金属材料，它们和金属及有机高分子材料在化学成分上是根本不同的。陶瓷是金属元素和非金属元素结合而成的无机非金属化合物。构成陶瓷的金属元素可以是一种或多种，构成陶瓷的非金属元素多数是氧，也可以是氮、碳、硅、硼等其他非金属元素，并可以同时有几种非金属元素存在于一种陶瓷内。从前面一节列举的若干种陶瓷的成分对这点是不难理解的。

那么，是不是所有金属和非金属元素的化合物都是陶瓷呢？不是。譬如说食盐，它虽是金属钠和非金属元素氯化合而成的氯化钠，却不能算作一种陶瓷。陶瓷是用天然或人工合成的粉状化合物，做成一定形状的素坯，再在高温窑炉中烧制成的固体材料。单单一堆氧化铝或碳化硅粉末就不能说是陶瓷，必须把粉末经过成形和烧结，制成有一定强度的坚硬材料，才能称为陶瓷。

那么，是不是所有经过高温烧制的无机非金属化合物都可以称为陶瓷呢？还不是。玻璃和人工晶体都是用金属和非金属元素的粉状化合物，经过高温烧制得到的坚硬固体材料，但都没有资格参加陶瓷家族。这是因为它们的结构是完全不同的，玻璃是无定形体，人工晶体是单晶体，而陶瓷则是一种多晶体，它是由无数颗细小的单晶体集合起来构成的，晶体与晶体之间可以由大量玻璃粘合起来，象传统的硅酸盐陶瓷那样；也可以由各个晶体直接联系起来，晶体与晶体之间只有极少量的玻璃态物质，甚至完全没有，象纯氧化铝陶瓷那样。我们在显微镜下看到的陶瓷结构是一个平面图像，就好比把石榴切成两半后看到的剖面一样。大多数现代陶瓷都属于这种结构。



显微镜下的陶瓷结构

把上面所说的归纳一下，便可给陶瓷画像了。陶瓷是用天然或人工合成的粉状化合物，经过成形和高温烧结制成的，由金属和非金属元素的无机化合物构成的多晶固体材料。不论是传统的硅酸盐陶瓷，还是现代陶瓷，都可包括在这个定义里。

陶瓷的性能不但决定于化学组成，而且随其组织结构的