

搪瓷基础教程

(试用教材)

上册

苟文彬 编 著



轻工业部全国搪瓷技术进修班

一九八二年

目 录

前 言

绪 论..... (1)

第 1 节 定义..... (1)

第 2 节 发展简史..... (1)

第 3 节 主要特点..... (4)

第 4 节 主要性能..... (4)

第 5 节 主要用途..... (5)

第 6 节 展望..... (6)

第一篇 搪瓷用金属..... (7)

第一章 金属学理论与搪瓷生产的关系..... (7)

第一部份 金属的概念与搪瓷用钢..... (7)

第 1 节 金属的理论晶体结构..... (7)

第 2 节 实际金属的晶体结构..... (10)

第 3 节 适宜搪瓷用钢..... (13)

第二部份 金属的变形理论与搪瓷坯成型的关系..... (18)

第 1 节 碳钢的冷塑性变形..... (18)

第 2 节 金属的变形过程..... (19)

第 3 节 钢板的冷压力加工理论..... (22)

第 4 节 杂质对钢的组织 and 冷加工性能的影响..... (23)

第 5 节 金属的断裂..... (24)

第 6 节 从微观上减少金属断裂的措施..... (25)

第二章 铸铁的结构及其与搪瓷的关系..... (27)

第 1 节 铸铁的组织..... (27)

第 2 节 铁碳相图..... (31)

第 3 节 影响铸铁组织的因素..... (32)

第 4 节 搪瓷用铸铁..... (33)

第 5 节 铸铁中的主要元素对搪瓷质量的影响..... (35)

第三章 搪瓷用有色金属及其合金.....(37)

第 1 节	铝及铝合金.....	(37)
第 2 节	铜及铜合金.....	(39)
第 3 节	镍及镍合金.....	(40)
第 4 节	钛及钛合金.....	(41)
第 5 节	金、银及其合金.....	(42)

第四章 金属在搪瓷前预处理的物理化学.....(43)

第一部份 钢板的净化.....(44)

第 1 节	钢板坯的溶液脱脂.....	(44)
第 2 节	钢板坯的灼烧脱脂.....	(45)
第 3 节	钢板的酸洗净化.....	(47)
第 4 节	酸洗过程中的氢及其有害作用.....	(53)

第二部份 铸铁的表面净化.....(55)

第 1 节	热处理.....	(55)
第 2 节	物理处理.....	(55)
第 3 节	化学处理.....	(56)

第三部份 不锈钢与有色金属的表面净化.....(57)

第 1 节	铝及铝合金的表面处理.....	(57)
第 2 节	铜及铜合金的表面处理.....	(57)
第 3 节	不锈钢与贵金属的表面处理.....	(58)

第二篇 结晶学和硅酸盐相平衡有关理论与搪瓷生产的关系.....(59)

一、关于结晶学与搪瓷生产的关系部分.....(60)

第五章 结晶学的基本概念.....(60)

第 1 节	晶体构造概念.....	(60)
第 2 节	晶体的凝聚力及介理特征.....	(62)
第 3 节	晶体性质及瓷层中晶体对搪瓷性能的影响.....	(63)

第六章	晶体的形成过程与搪瓷乳浊和光泽的关系·····	(66)
第1节	形成晶体的方式及其在搪瓷上的表现·····	(66)
第2节	晶体的形成过程及其对搪瓷性能的影响·····	(68)
第3节	影响晶体生长的因素及其对搪瓷质量的关系·····	(69)
第七章	晶体化学理论对搪瓷生产的指导作用·····	(72)
第1节	晶体和搪瓷层中的化学键与性质·····	(72)
第2节	晶体和搪瓷用部分矿物晶体材料的累叠方式·····	(73)
第3节	配位数(坐标数)及其确定法·····	(75)
第4节	晶体的同质异象和类质同象与搪瓷生产的关系·····	(76)
第5节	晶体结构的不完整性对性质的影响·····	(77)
第6节	硅酸盐晶体结构的粗略概念·····	(79)
第7节	硅酸盐晶体结构的分类·····	(82)
二、	硅酸盐系统相平衡与搪瓷生产的关系·····	(86)
第八章	相图表示方法和相律及其在搪瓷中的应用·····	(87)
第1节	相图表示法·····	(87)
第2节	相律与搪瓷生产的关系·····	(88)
第九章	单元系统知识及其在搪瓷生产上的应用·····	(90)
第1节	熔点和多晶转变点与搪瓷质量的关系·····	(90)
第2节	SiO_2 系统的相平衡与搪瓷缺陷的关系·····	(92)
第十章	二元系统相平衡理论与低温搪瓷的关系·····	(95)
第1节	低共熔点相图对研究低温搪瓷的启示·····	(95)
第2节	简单二元异成分化合物的形成与熔融·····	(97)
第3节	固溶体的形成·····	(98)
第十一章	三元系统相平衡知识及其在搪瓷上的应用·····	(99)
第1节	用三组分的图上表示法表示瓷釉的组成·····	(100)
第2节	简单低共熔点的三元相图·····	(101)

第三篇 搪瓷釉与搪瓷层.....(102)

一、瓷釉与瓷层的结构和形成理论.....(102)

第十二章 玻璃和瓷釉的结构和形成概念.....(102)

第1节 玻璃的结构理论.....(102)

第2节 玻璃的形成理论.....(107)

第3节 瓷釉的结构理论.....(113)

第4节 瓷釉的形成理论.....(115)

第十三章 瓷层的结构与形成概念及表面吸附性质.....(119)

第1节 瓷层的结构理论.....(119)

第2节 瓷层的形成理论.....(121)

第3节 瓷层的某些表面性质与吸附的关系.....(125)

二、组成瓷釉各剂的性质与作用.....(134)

第十四章 基体剂.....(135)

第1节 基体剂概念.....(135)

第2节 基体剂 SiO_2 及其引入原料的性质.....(136)

第3节 基体剂 B_2O_3 及其引入原料的性质.....(142)

第4节 基体剂 P_2O_5 及其引入原料的性质.....(144)

第十五章 助熔剂.....(145)

第1节 助熔剂概念.....(145)

第2节 助熔剂 Na_2O 及其引入原料的性质.....(148)

第3节 助熔剂 B_2O_3 及其引入原料的性质.....(149)

第4节 助熔剂 K_2O 及其引入原料的性质.....(150)

第5节 助熔剂 PbO 和 SrO 及其引入原料的性质.....(151)

第6节 助熔剂 Li_2O 及其引入原料的性质.....(152)

第7节 混合助熔剂及其配合料的作用.....(153)

第十六章 乳浊剂.....(154)

第1节 乳浊剂概念.....(154)

第2节 乳浊剂 TiO_2 及其引入原料的性质.....(156)

第3节	乳浊剂 Sb_2O_3 及其引入原料的性质	(160)
第4节	乳浊剂 ZrO_2 及其引入原料的性质	(162)
第5节	乳浊剂F和氟化物及其引入原料的性质	(163)
第6节	乳浊剂 SnO_2 及其引入原料的性质	(167)
第7节	乳浊剂 CeO_2 及其引入原料的性质	(168)
第8节	乳浊剂气泡及其引入原料的性质	(168)
第9节	乳浊剂P、磷酸盐及其引入原料的性质	(169)

第十七章 密着剂.....(170)

第1节	密着的初步概念	(170)
第2节	密着剂 CoO 及其引入原料的性质	(172)
第3节	密着剂 NiO 及其引入原料的性质	(173)
第4节	密着剂 MoO_3 及其引入原料的性质	(173)
第5节	密着剂硫化物和锑化物及其引入原料的性质	(174)
第6节	密着剂 MnO 及其引入原料的性质	(175)
第7节	密着剂 FeO 及其引入原料的性质	(175)

第十八章 氧化剂.....(176)

第1节	氧化剂概念	(176)
第2节	供氧原料硝酸盐及其性质	(179)
第3节	供氧原料锰酸盐及其性质	(179)
第4节	供氧原料重铬酸盐及其性质	(180)
第5节	供氧原料氯酸盐及其性质	(181)

第十九章 着色剂.....(181)

第1节	着色的初步概念	(181)
第2节	离子着色剂及其引入原料的性质	(183)
第3节	胶体着色剂及其引入原料的性质	(185)
第4节	色素及其制造色素的原料性质	(186)

第二十章 辅助剂.....(191)

第1节	辅助剂概念	(191)
第2节	熔加调整物 MgO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 及其引入原料的性质	(194)
第3节	熔加调整物 Al_2O_3 、 BeO 、 ZrO_2 、 SrO 及其引入原料的性质	(195)
第4节	熔加调整物 BaO 及其引入原料的性质	(196)
第5节	后加调整物粘土与膨润土及其性质	(197)

第6节	后加调整物铝酸钠、亚硝酸钠、尿素及其性质	(199)
第7节	后加调整物电解质	(200)
三、瓷釉与瓷层的物理化学性质及算法		(201)
第二十一章 搪瓷性质算法的由来		(201)
第1节	简介玻璃性质的近似算法	(201)
第2节	用计算玻璃性质的数据计算瓷釉性质	(202)
第3节	简介搪瓷性质近似算法的确立过程	(203)
第二十二章 机械性质		(208)
第1节	密度	(208)
第2节	抗压强度	(211)
第3节	抗张强度	(213)
第4节	弹性	(217)
第5节	抗弯强度	(222)
第6节	抗扭强度	(224)
第7节	硬度	(226)
第8节	耐冲击强度	(229)
第9节	密着强度	(231)
第10节	瓷层应力	(233)
第二十三章 热性质		(238)
第1节	比热	(239)
第2节	导热性	(242)
第3节	热膨胀	(244)
第4节	熔值	(250)
第5节	表面张力	(252)
第6节	熔度	(256)
第7节	粘度	(258)
第8节	热稳定性	(262)
第9节	对冷冻和解冻的稳定性	(265)
第二十四章 光学性质		(265)
第1节	折射率	(266)
第2节	瓷釉的乳浊	(272)
第3节	瓷面的光泽	(276)

第二十五章 化学性质.....(278)

- 第1节 瓷层表面腐蚀机理.....(279)
- 第2节 瓷釉耐有机酸的性能.....(283)
- 第3节 瓷釉耐无机酸的性能.....(285)
- 第4节 瓷釉对硷的稳定性.....(288)
- 第5节 对大气作用的稳定性.....(288)
- 第6节 瓷釉的毒性.....(289)

第二十六章 瓷釉的特殊质.....(291)

- 第1节 电性质.....(291)
- 第2节 吸收与发射红外线性质.....(294)
- 第3节 防护与发光性.....(297)
- 第4节 高温抗氧化性.....(298)
- 第5节 向晶态转化性.....(299)

附一 上册各章重点、例题和习题.....(301)

附二 上册参考文献.....(321)

绪 论

第1节 定义

搪瓷的定义,各国学者都有不同的解释,而且差别很大,但都强调搪瓷是由“某种玻璃烧附于金属表面而成的”^[1]。A·贝油尔特(Petzold)^[2]认为“搪瓷是金属与凝固的玻璃态无机物(主要是靠一定的添加物产生乳浊或着色的硅酸盐)的牢固结合体”。

什都柯尔特(Stuckert)^[3]提出搪瓷的定义为:“在相当低的温度下所凝固的熔融硅酸盐、硼酸盐和氟化物的玻璃体,主要是钠、钾、铝、铅的混合物,这些混合物使玻璃体析出固体和气体而乳浊失透,这种混合物称为搪瓷釉”。维尔哈别尔(Vierhaber)^[4]说:熔结在金属上的玻璃就称“搪瓷釉”。阿尔丁格尔(Aldinger)^[5]说“搪瓷釉就是一种玻璃。而金属上的玻璃状涂层则叫搪瓷釉”。

A·贝油尔特(Petzold)^[2]认为,到五十年代为止,所有定义中最精确的要算迪采尔(Dietzel)所下的定义^[6]:“搪瓷是一种通过熔融或半熔融制得的凝固无机物。它以一层或多层(有时另加添加物)熔合在金属制品的表面上。”

美国学者^[7]对搪瓷的定义是:“一种瓷化或玻璃化的无机薄膜,以加热熔化的方法附属于金属表面,”就叫搪瓷。

综合上述,A·贝油尔特(Petzold)^[2]本人对搪瓷下了一个定义:“金属上所涂复的一层或多层无机物(多半是硅酸盐),经烧成熔融后牢固地附着于金属基体上”。这种制品就叫“搪瓷”。

以上学者们在不同时期对搪瓷的定义作了解释,在一定范围内反映了搪瓷的一些特征。编者认为:搪瓷不是一个简单的制品,而是一种优良而复杂的复合材。实际上,它是在金属表面上,通过特殊工艺,所涂烧的一层或多层不透明或透明的非金属无机物,而这两者又是在高温下发生物理化学反应,以化学键方式牢固地结合成一整体的,原有两种材料(金属和非金属无机材料,即瓷釉)的优缺点也因此互为补偿,充分发挥其所长,从而成为抗冲击、耐腐蚀、光滑美观、绝缘、耐热等可贵性能的新型复合材料(及其由它制成的产品)就叫做搪瓷。这样理解的定义有四大特点:一是指明由“金属和非金属无机材料”组成;二是在“高温下”(通过烧成温度为400~900℃)发生物理化学反应;三是“以化学键方式”使两种材料相互密着牢固结合;四是成为光滑美观、耐化学腐蚀和抗冲击的“新型复合材料”及其由它所制成的产品,从而清楚地区别了搪瓷和其他涂层。

第2节 发展简史

搪瓷具有悠久的历史,几乎和玻璃同时期出现。据已发掘出土的文物考证,古埃及被认为是最早的搪瓷生产国,但准确时期仍无法证实。其次是希腊,它的博物馆中至今还存有公元前四世纪的搪瓷产品^[8],可见搪瓷工艺已有两千多年的历史。

除埃及和希腊外,我国是较早的搪瓷生产国。约在公元八世纪(唐初),我们祖先就掌握了铜上搪瓷的技术。明朝时代(约1450~1458年)著名的“景太兰”,实际上就是一种优秀的搪瓷。

从现有文献中分析研究后看出,自从搪瓷工艺诞生以来的漫长岁月里,发展是非常缓慢

的。大约经过了一千四百年，世界才以两个中心向各地推广：一个以埃及、希腊为中心，向德国和欧洲推广；一个以我国为中心，向我国周围的国家和地区，尤其是东南亚一带推广搪瓷工艺。除上述两个推广中心外，还有一些自发地创造搪瓷工艺国家和地区，如不列颠、爱尔兰和西亚等。

最初的搪瓷，主要是将一种易熔的透明和着色的含铅釉，涂烧于金、银、铜等有色贵金属上，成为光亮透明并隐现金属光泽的搪瓷制品，主要作首饰与陈列用，如花瓶、碗、钵、头冠、耳环等。这些搪瓷制品，工艺精湛，富丽堂皇，实为希罕名贵，主要供上层统治人物、巨商、贵族欣赏使用，也是作为奉送国外元首或要人的珍贵礼品，而搪瓷釉本身则不具备耐腐蚀、抗冲击等理化性能。因此，自搪瓷工艺诞生以来的一千多年间进展缓慢。

1782年，瑞典冶金学家宁曼（Linmann），在研究了金属的一系列性能和优点后，提出了在黑色金属表面上涂烧一层不受大气腐蚀（氧化生锈）、最大限度的克服黑色金属缺点（如不耐腐蚀、不光亮美观等）的非金属层，由此可能延长其使用寿命的设想。他根据这一设想做过不少涂层实验，而且也获得了不小成效，但是，他没有能真正解决涂层的抗化学腐蚀性和金属与非金属涂层之间的密着问题。因此，这一设想不能立即推广开来。然而宁氏的设想和实验，却指出了一条搪瓷发展的新途径：即有可能用较便宜的黑色金属代替贵重的有色金属，而大大降低制品成本，从而也因此可能把搪瓷制品从只限于作装饰的狭小范围中解脱出来，推广到能制造出人民生活中必需品和工业设备的广阔领域。

1799年英格兰科学家赫克里格（Heicknig）在宁氏研究的基础上，开展了一系列的试验。他首先发现在粗糙的金属表面上涂烧釉层，能获得比在光亮表面涂烧有较好的密着力（金属和非金属的结合力）的现象，于是，他选用表面极为粗糙的铸铁进行涂烧试验，果然，获得了好的密着效果。同时赫氏还在瓷釉上做了大量的研究工作。他努力学习和继承前人的科学知识，创造性地把一种含铅的高氧化硅（制造化学分析仪器的）玻璃移入搪瓷，尽管仍有不少斑点，但却使搪瓷涂层具备了一定的耐化学腐蚀性，从而结束了搪瓷涂层不耐腐蚀的历史，为近代搪瓷工业打下了理论和实践的基础。

随着化学工业的不断发展，到了1792年研制成功了“路布兰制碱法”，使搪瓷的重要化工原料 Na_2CO_3 的生产成本降低了若干倍，为搪瓷工业发展提供了条件。

1800~1835年期间，世界上第一批铸铁搪瓷工厂在欧洲诞生了。其中将近一半在德国，并且生产了许多较有色金属搪瓷远为便宜的制品，加快了搪瓷工业发展的步伐。学者们认为：从十八世纪的末期到十九世纪的中期，被认为是近代搪瓷工业发展的转折期。

不少研究搪瓷历史的专家指出，铸铁搪瓷工业的诞生，开辟了近代搪瓷工艺的新纪元。但是，由于当时铸造工艺技术的限制，使铸铁制品厚而重，这就无法在人民日常生活上发挥更大的作用。面对这种情况，有的学者主张弃铸件而改为钢板搪瓷，借以减轻重量。但这个时期的炼钢技术落后，钢板价格昂贵，所以搪瓷制品的销路仍然受限，从而成为近代搪瓷工业发展中的又一障碍。

1860年化学家们在天然含硼原料中成功地提炼出了对搪瓷理化性质影响很大的化工原料硼砂。英国搪瓷工作者在瓷釉中引入这种原料，并于1871年研究成功了性能较好的含硼搪瓷釉，从而把搪瓷釉的物理化学性质提高到了一个新阶段。但是，搪瓷釉同钢板的牢固结合还是没有满意的解决。

十九世纪七十年代末期，搪瓷工作者，在进行含砷玻璃涂搪试验时，无意中发现了氧化砷引入瓷釉能促进涂层与金属结合作用的启示，由此开展了广泛寻找密着剂的探讨。十九世

纪末期，科学家们终于发现了迄今为止被认为最优良的密着剂氧化钴、氧化镍、氧化钼等，从而大大促进了搪瓷工业的发展。可惜，缺乏这方面的历史资料，无法对这项极其重要的发现及其首创者进行考证。但是，有一点似乎是可以肯定的：从当时的历史条件来分析，从事这方面研究的科学家，大都来自德、英、瑞典等欧洲国家。

各国的科学家们，从十八世纪到十九世纪的整整一百多年间，不断解决了阻碍搪瓷工业发展的金属材料、化工原料、外观质量、理化性能、涂烧工艺和搪瓷的密着等问题，从而推动了搪瓷工业的不断发展。尤其值得提出的是搪瓷工作者将1893年温克尔曼（Winckermann）和肖特（Schott）提出的作为计算玻璃物理性质的系数和公式移用对搪瓷釉性质的计算，使瓷釉更好地与金属结合，克服了一直存在的爆瓷问题，推动搪瓷科学的现代化，起了重大作用。

到了二十世纪初叶，全世界绝大多数国家都建立了以钢板为主作坯件的搪瓷厂。

纵观从搪瓷工艺的诞生到现在两千多年中，不知克服了多少困难，才保证这一古老工艺得以保存下来，并发生了根本变化，由此构成人类文明与智慧在这段历史发展过程中的一个缩影。

现代搪瓷早已不只是作简单的装饰品了，搪瓷已经作为一种性能优良的材料而广泛用于人民生活、工业、农业、宇宙与能源开发和国防等各个领域。搪瓷的生产再也不是靠手工操作，而是用电子技术、超声技术、红外技术、激光技术、同位素技术等武装起来的现代化工业了。

我国的近代搪瓷工业，始于二十世纪初叶。分别由德、日等国引入，先后在上海、天津等沿海地区设厂，主要化工原料和全部薄钢板以及主要冲压机器、耐火材料等全靠进口，而且只生产一些简单的日用搪瓷器皿。二十世纪三十年代，重庆、东北等地区也先后建起了搪瓷厂，到了二十世纪四十年代初期，我国掌握了生产小型铸铁搪瓷技术，但是，由于“三座大山”的压迫，使我国搪瓷工业发展缓慢。近半个世纪之久，仍然不能改变设备、原料、钢板全靠国外进口的落后局面。1949年，中华人民共和国成立时，全国只有十多个小搪瓷厂，职工队伍不到一万人，生产方式极为落后，几乎全靠手工操作，品种少，质量不高，根本没有工业搪瓷，更不能生产特种搪瓷设备，全国没有一所研究机关，也没有培养搪瓷技术人才的高等院校，这就是旧中国的整个近代搪瓷工业的底子。

解放后我国的搪瓷工业进入了高速发展的新阶段。全国各省、市、自治区，都先后建立了搪瓷厂。据1980年的不完全统计，全国有大小搪瓷厂100多家，职工人数和生产能力比1949年增加了许多倍。尤其令人可喜的是，我国已造就了一支搪瓷科技队伍，并基本上掌握了现代化搪瓷科技知识。同时，还建立了从事搪瓷科学研究的机构。如轻工业部玻璃搪瓷研究所、广州玻璃搪瓷研究所、重庆硅酸盐研究所、兰州化工设计研究院等。并有一批大学和研究所设立了硅酸盐系或搪瓷大专班，培养搪瓷专业科技人材。如华东化工学院、华南工学院、西北轻工业学院、无锡轻工业学院、北京轻工业学院、齐齐哈尔轻工业学院、重庆硅酸盐研究所等。

到了七十年代末期，我国搪瓷工厂中的不少工序已经实现了机械化、自动化，品种繁多，质量不断提高，既有日用搪瓷，又有工业搪瓷，还有专为科学研究和国防建设服务的特种搪瓷。搪瓷工业生产的机器设备、各种化工原料、中厚钢板等早已自给。日用搪瓷用的薄钢板，在五十年代就能自己生产相当部分，七十年代初，国家正在一些地方专门建立薄钢板厂。我国日用搪瓷产品，早已远销国外，享有盛誉。工业搪瓷设备已能满足各行各业的需要，已经停止进口这类产品。搪瓷工业为祖国的四个现代化，将作出更多的贡献。

第3节 主要特点

搪瓷有两大主要特点:

1. 搪瓷是由(金属和非金属无机材料)两种性质截然不同的材料,通过涂烧而成的。

制造搪瓷坯的金属(包括有色金属和黑色金属)及涂烧在金属表面上的非金属无机涂层(即搪瓷层),在一系列物理化学性能上是相互矛盾的。如金属是导电体,而非金属无机材料是绝缘体;金属容易被酸所腐蚀,而非金属无机材料则抵抗酸的腐蚀;金属的热膨胀系数大,而非金属材料的热膨胀系数小;金属的延伸性能好,可以冷加工成各种形状,而非金属材料延伸性能差,不易加工成型等等。由此可见,金属和非金属材料的性能是不同的。然而,人们正是在这两种性质截然不同的材料间实现结合的。由此,不难理解搪瓷是十分复杂而又十分特殊的材料。

2. 搪瓷釉近似玻璃,而搪瓷层则存在大量晶体。

搪瓷工作者,把涂烧于金属表面上的涂层称“瓷层”或搪瓷,而涂烧前的釉料称“釉”或瓷釉,也有叫搪瓷釉的,这两者相似但不完全相同。

搪瓷釉既不是液体,又不属于晶体。从内部结构上讲,一般而言,它并不具备晶体的特征。如没有解理现象,没有方向性也没有固定的熔点等。搪瓷釉主要由玻璃相组成,但远没有达到玻璃那样的均化程度。如以硅酸盐瓷釉为例,其釉中的气孔、气泡比硅酸盐玻璃多得多,加之反应(即熔制)的温度和时间比玻璃熔制的温度低得多和时间短得多。因此,釉中还存在不少的来不及充分反应的原始石英晶体,如图1所示。虽然如此,搪瓷釉的主要成分,仍然是玻璃相。所以,从这个意义上说,搪瓷釉近似玻璃。

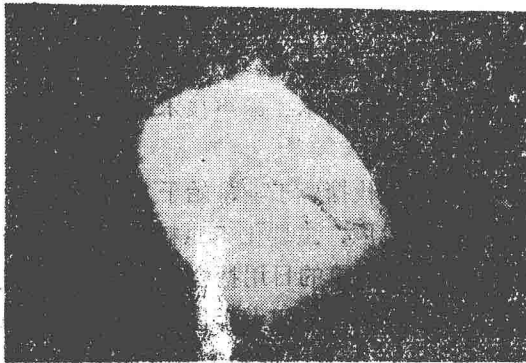


图1 搪瓷釉中的原始石英

搪瓷层和搪瓷釉不同,它经过涂搪和烧成。产生了强烈的遮盖力(即乳浊度),这个遮盖力,主要是靠溶解大量乳浊剂而达过饱和的玻璃液(瓷釉)在烧成温度下析出晶体实现的。也就是说通过对瓷釉的涂烧,使其分相,并在玻璃相中镶填大量的具有晶体结构的物质,使入射光发生散射衍射之故。如钛搪瓷(一种以 TiO_2 析晶的搪瓷)在瓷釉的熔制过程中, TiO_2 几乎全部溶于玻璃溶中,使玻璃溶体对 TiO_2 达到过饱和,但由于溶体出炉和冷淬的速度快,以致钛釉还来不及在短期内大量分相析晶,因此,搪瓷釉块同玻璃相似,呈透明状。但是由这种透明釉块研磨成釉浆,再经涂搪烘干并进行烧成时, TiO_2 则以锐钛矿或金红石晶型(在特殊条件下也可以板钛矿晶型)从过饱和的玻璃溶液中析出,从而导致乳浊。由此可见,乳浊是晶体产生和生长的结果,因而,从这个意义上讲,搪瓷层近似晶体。然而,必须着重指出,在烧成过程中,只是导致了大量晶体的析出和长大,并不等于所有玻璃相都变成了晶体物质。因此,瓷层只能理解为有大量晶体存在的玻璃质,还不是纯粹的晶体物质。

从上述讨论中不难理解,搪瓷釉和搪瓷层具有相似而又不相同的特点。两者并不完全相同。

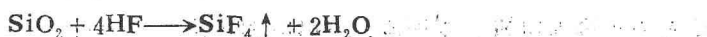
第4节 主要性能

根据定义可知,搪瓷是由非金属无机物涂烧于金属表面的复合材料,并成一体,且

而，它具有金属和非金属无机材料的优点，同时又克服了不少金属和非金属无机材料的原有缺点。例如，当其受到外界冲击力的时候，金属（坯胎）的强度予以抵消；当其受到化学作用的时候，非金属无机涂层（即搪瓷层）的性能予以防护。到目前为止，人们已能制造具有一系列可贵性能的搪瓷：

1. 耐酸、耐碱

除氟化物以外，能耐硫酸、盐酸、硝酸盐和有机酸的腐蚀。但硅酸盐搪瓷不耐氟氢酸的腐蚀，因为两者要发生如下反应：



近年来人们已能制造出抵抗任何无机酸和碱腐蚀的搪瓷，包括对氟氢酸和苛性碱的防护。

2. 耐热

可以制造在1000℃下工作的耐热搪瓷，也可以制造出比这温度更高的涂于合金钢上的超高温搪瓷。

3. 耐磨

可以制造出高硬度的耐磨搪瓷涂层。

4. 耐压

可以经受中高压力的冲击。

5. 耐寒

可以在零下100℃左右保持稳定。

6. 绝缘

可以作高压绝缘涂层。

7. 放射

吸收或放射近、中、远红外线及发荧光的搪瓷。

8. 医疗

制造人体骨骼和发射电磁波以治疗人体疾病。

9. 光滑

表面光滑美观，作为艺术和物理反应用搪瓷。

第5节 主要用途

由于搪瓷具备了一系列物理化学性能，因此它的用途很广，而且越来越广。到目前为止，人们已将搪瓷推广到如下方面：

1. 日用搪瓷 主要是制造人民日常生活的必需品。如面盆、口杯、洗衣机、电冰箱、烧锅等。

2. 医疗搪瓷 主要是用于发射电磁波直接治疗疾病的治疗仪和用于制造医疗用具，如手术盘、大小便器、消毒箱、手术台、手术室墙板等。

3. 建筑搪瓷 主要是制造搪瓷瓦、搪瓷墙、天花板、粮仓、搪瓷钢屋架、桥梁钢筋、洗澡盆、家具等。

4. 耐蚀搪瓷 主要是制造化学反应锅、反应管、反应塔和防蚀罩等。

5. 耐热搪瓷 主要是用作汽车、拖拉机、火车的排气管、工业烟囱、反应炉，以及用于飞机、火箭高温部分的保护涂层等。

6. 耐磨搪瓷 主要是用于机器活塞、轴承套、轮船推进器、防水冲刷和抗气蚀及耐磨

的水轮机、气轮机叶片等。

7. 发光搪瓷 主要用于电影院、铁路等作指示或危险标记元件及利用太阳作激发源而用于野外照明、庄稼防虫等。

8. 红外搪瓷 主要用于制造太阳能的阳光红外吸收罩、远红外烘干和加热的发射元件等。

9. 艺术搪瓷 主要是用于制造纪念碑和高级建筑物内的风景艺术板及客厅的装饰板等。

10. 绝缘搪瓷 主要是用于高温电机、变压器、电感应加热器、电子元件等作绝缘涂层用。

除上述外，搪瓷还用于原子能、科研及某些特殊领域。

第6节 展望

科学家们早就预言二十世纪七十年代将是生物学和生物工程学的年代，一切为了人类的生存、健康和长寿。只要直接甚至间接为此目的服务的都有前途，并不断发展。但是，越是相关直接越有前途，发展也越快。

传统的搪瓷制品，主要是为人民生活需要和工业服务的，即间接为人类生存、健康服务的。但是，具有优良物理化学性质的搪瓷材料，必将不断出现直接对人体健康有利的产品。举例如下：

1. 人造器官 主要是在合金钢的表面涂烧多孔型的生物搪瓷釉，此釉具有良好的生物相容性和牢固性，这种材料叫做“人造骨”。它既有金属人造骨的良好机械强度，又有陶瓷材料的优良生物相容性，却无前者的生物排它性和后者的脆性。此骨的主要制法是，先将钢材按人体器官规格成形，然后用常规方法进行表面处理和涂烧。

2. 建筑搪瓷 主要指有利于人体健康的建筑搪瓷。这种搪瓷不仅具有清洁美观牢固的特点，而且还具有在阳光和灯光作用下发射有宜于人体健康的电磁辐射，预计此种建筑墙板和天花板等将越来越多的被建筑师所采用。同时随着农村经济政策的落实，农民越来越富，要求建房的也越来越多，因此，可以设想对建筑搪瓷和搪瓷家俱的需要量是相当大的。

3. 辐射烧器 主要是指涂有富含多种微量元素瓷釉的烧锅，它在受激状态下产生晶格振荡和电子跃迁而发射不同波长与频率的综合电磁波，这种波作用于所炖煮的食品和中药，可使食物达到砂锅熬稀饭（稠度大、味甜）、炖肉（味香等）的效果，而且容易被人体吸收。

4. 辐射种植室 主要是指利用搪瓷发射电磁辐射育秧、种菜等的种植室。即由搪瓷板发射的电磁波（宏观表现为光和热）携带各种必需的生物信息，从而促进生物生长和提高抗病虫害的能力。编者与有关农业科技人员一起作过三年育秧试验，证明此种植室确有不受气候影响，苗生长快，有增产趋势，成本低等特点，而且米质优良。预计搪瓷种植室将会越来越多地为农业服务。

5. 节能搪瓷 主要指低温钢板搪瓷和铝搪瓷。因这些搪瓷制品在生产时能节约能源，并可用来制造利用太阳能的装置。随着能源需求量的增大，传统能源储量的减少，利用太阳能的问题必将引起越来越多的人的兴趣；而搪瓷材料也相应的被用于对此能源的开发。

6. 医疗搪瓷 这是指用于对人体保健和对某些疾病进行治疗的搪瓷。重庆硅酸盐研究所和重庆医学院等单位的有关科技人员研制出了特定电磁波搪瓷辐射器（简称TDP），经过对人体、家畜疾病的治疗，证明疗效较好。

以上仅是对未来展望的举例，但不等于传统搪瓷制品不需要了，相反，应不断增大需要量。

第一篇 搪瓷用金属

第一章 金属学理论与搪瓷生产的关系

搪瓷用金属，分为搪瓷坯用金属和搪瓷工具（如冲模、烧架）用金属。对这两种材料的要求是各不相同的，前者要求具有良好的塑性、韧性和利于瓷层的涂搪性；而后者则要求具有高的机械强度和良好的高温抗氧化性。搪瓷用金属又分有色金属和黑色金属两大类。

从搪瓷的定义知道，金属坯是搪瓷的重要组成部份，因此，金属质量的优劣对搪瓷制品质量的影响极大，加之，在进行金属成型时，要求有良好硬度和耐磨性强的模具，而搪瓷在烧成时，要求烧架有良好的抗氧化性，否则于生产不利。所以搪瓷工作者应了解与搪瓷生产直接有关的金属学基本知识就显得十分必要。

第一部分 金属的概念与搪瓷用钢

第1节 金属的理论晶体结构

金属与瓷釉不同，它是一种固态晶体材料，也就是说，金属中的（晶体）内部具有格子构造。金属的不同晶体大小和不同晶体形状，将决定金属的机械性能和化学性能。

科学家们早就弄清了金属的一般结构，并指出纯金属的显微组织是由无数的小晶粒所组成的。这些小晶粒在产生和长大的过程中，由于要受到结晶时的温度、压力、成分等等的强烈影响而外形不同。但是，对同一种金属而言，各晶粒内的原子排列情况却基本上是相同的。如 α -Fe的晶体内部的铁原子的堆砌就是如此。如图2所示。

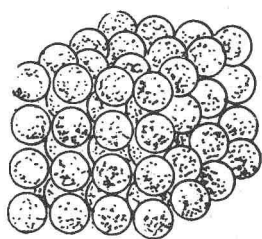


图2 α -Fe晶体中铁原子排列示意图

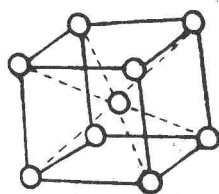
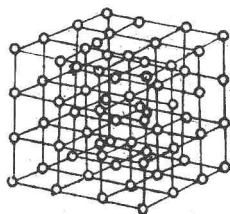


图3-1 体心立方晶胞

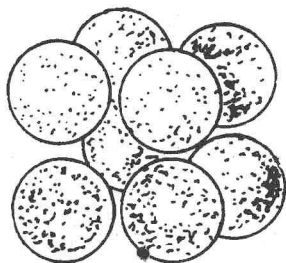


图3-2 体心立方晶胞球体的堆砌

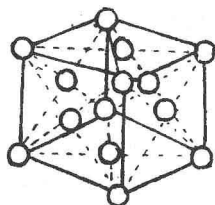
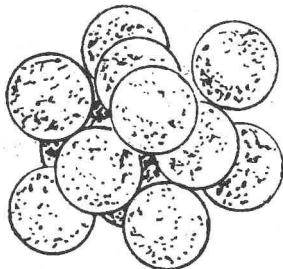


图4 面心立方晶胞

我们知道固态金属虽然都是晶体，但各种金属的晶体结构很不相同。最常见的金属晶体结构有三种类型：一是体心立方结构（如图3所示）；二是面心立方结构（如图4所示）；三是密排六方结构（如图5所示）。

为了弄清金属结构的一些基本常识，我们必须懂得如下概念：

1. 金属结合的方式与特性

各种元素的原子都是由带正电荷的原子核和围绕原子核旋转的带负电荷的电子所构成的。但有的原子的电子受核的控制力强，不易脱离核；而有的则受核的控制力弱，容易脱离核的束缚而变成“自由电子”。金属原子就属于后一种情况，因而，由无数金属原子聚合在一起所结成的金属晶体中的大量金属原子，都会失去价电子而变成正离子。由此产生的正离子将按一定的几何规律进行排列，并在各自的固定位置上作微弱的“热振动”，这时，所有的价电子都以自由电子的形式在各正离子之间不受束缚地作往复穿梭运动，从而使这些所谓“自由电子”成为金属中的全部原子的“共有电子”。这种现象，科学技术上叫做“电子气”现象。金属晶体就是靠各正离子与“公有化”的自由电子之间的吸引与排斥作用而结合起来的。结晶学把金属原子的这种结合方式叫做“金属键”的连接方式。

上述讨论中有一个问题须加以强调：金属的所有原子并不绝对都是成离子状态。因为其中的某些自由电子有可能在瞬间与某些金属正离子重新结合成为中性的金属原子。所以在固态金属中，只是绝大部份的金属原子是正离子状态，而少部份仍处于中性原子状态，如图6所示。

我们可以从金属原子结合模型中，对下列金属特性作出一些微观解释：

(1) 金属的导电性。这是由于在微小的外电场作用下，金属晶体中的自由电子沿着电场方向作加速运动而形成电流所致。如果处于加速运动状态的自由电子受到偏离平衡位置的金属正离子和中性原子的阻碍时，其速度就逐渐降低，这种现象在宏观上就表现为电阻。

如果把金属的温度升高，则金属原子和金属离子的热振动加剧，这时自由电子在离子间的所谓“穿梭运动”更加困难，从而使电阻增大。即金属的电阻随着金属的温度升高而增大。

(2) 金属的导热性。这是由于金属不只是依靠正离子和中性原子的振动，而且它还依靠自由电子的运动来传递热能。因此金属具有良好的导热性。而硅酸盐矿物、玻璃、搪瓷釉，主要是靠分子的微振动，它们却几乎没有离子振动，更没有自由电子的运动，因而它们是热的不良导体。但搪瓷层由于得到金属坯体的结合，其导热性比玻璃和瓷釉为大。

(3) 金属的塑性。这是由于在外力作用下，金属的晶体中各层原子、离子发生相对位移时，它们依靠金属键的作用而保持金属的宏观完整性。因此，在一定范围内，即使金属发生了变形，但并不导致金属的断裂。硅酸盐物质，包括玻璃和瓷釉一般都不存在金属键，因此塑性差、脆性大。但处于金属与瓷层界面间的底瓷层是存在金属键的，因而塑性比瓷釉大，脆性比玻璃小。

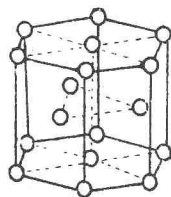
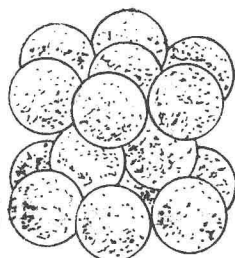


图5 密排六方晶胞

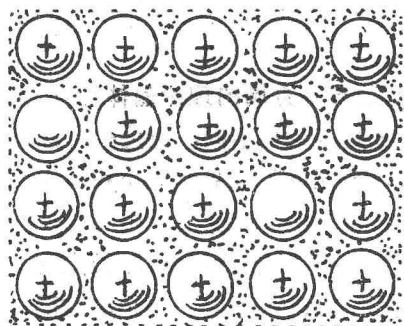


图6 金属键的模型

(4)金属的光泽。这是由于金属中的自由电子容易被可见光所激发,而跳到较高的能级,当它们重新跳回原来的低能级时,自由电子就把它们所吸收的可见光的能量以电磁波的形式辐射出来,这在宏观上表现为金属光泽。

2. 金属中的固溶体及其结构

所谓“固溶体”,就是指溶质原子溶入溶剂的晶格后而仍然保持溶剂晶格类型的一种金属晶体。

固态合金中的重要合金相,实际上就是上述的固液体。搪瓷生产中使用的黑色金属冲压钢模,多属单相固液体合金或以固溶体为基础的多相合金材料。这种材料硬度大,耐磨性好,很适宜作金属板材的冲模。

碳钢中的铁素体,就是碳溶解于 α -Fe中所形成的固溶体。经X射线进行结构分析证明,它们保持着 α -Fe(溶剂)的晶格类型,即具有体心立方结构。但是,由于碳原子比 α -Fe原子小得多(α -Fe原子半径为 $1.241\text{ \AA}$,而碳原子半径仅为 $0.77\text{ \AA}$),因此,碳原子是挤在 α -Fe晶格的最大空隙处。通常把溶质原子分布于溶剂晶格的间隙中所形成的固溶体叫做“间隙固溶体”,如图7a所示。但是溶剂晶格的空隙有限,所以当溶质原子较大时,它就不可能处于溶剂晶格的空隙中,而只能占据溶剂晶格的一结点,好象在这些结点上的溶剂原子被溶质原子所“置换”一样,故称为“置换固溶体”,如图7b所示。

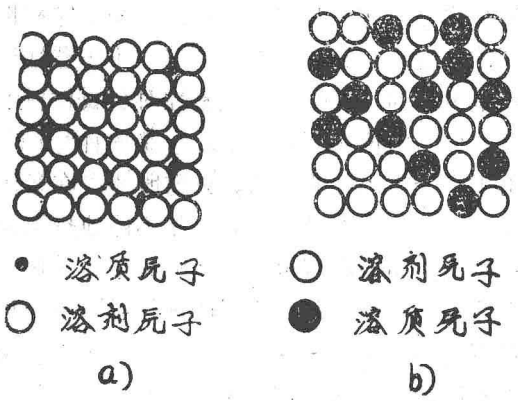
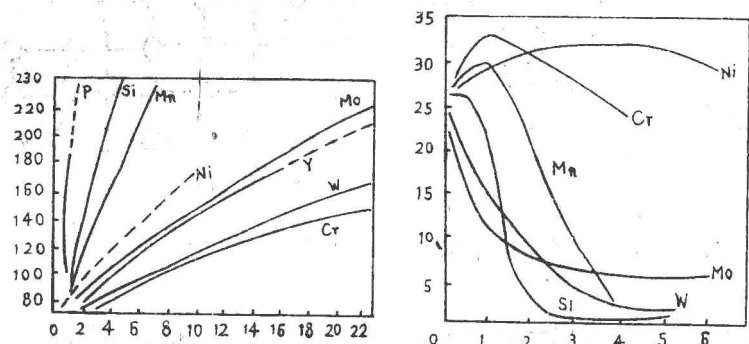


图7 固溶体结构示意图

凡溶于 α -Fe的合金元素,都使铁素体的强度、硬度提高,而塑性、韧性则有所下降,如图8所示。合金元素的晶体结构、原子半径与铁相差越大,则该元素对铁素体的强度效果也越显著。由图8a可知,硅(钻石立方结构)、锰(复杂立方结构)、镍(面心立方结构)的理化作用比钼、钒、钨、铬(都是体心立方结构)为大。



a) 合金元素对铁素体的固溶强化作用。
b) 合金元素对铁素体冲击韧性的影响。

图8 合金元素对铁素体机械性能的影响

叫做“固溶强化”现象。用于搪瓷坯的冷冲压模的钢材内最好有这种现象存在。

3. 合金化合物

如果在合金中溶质含量超过溶剂的溶解度后,将出现新相。这个新相可能是另一种固溶体,也可能是某种金属化合物。例如碳钢中的 Fe_3C , 黄铜中的 β 相(CuZn)等都是金属化合物。

人们把溶质原素溶入铁素体,使基体金属强度、硬度升高的现象,