

# 结晶釉的硅灰石研究

陈代璋 陈彤彤

(中国地质大学, 北京 100083)

**关键词** 硅灰石 硅灰石结晶釉

**提要** 本文报导利用天然矿物岩石为原料配制结晶釉釉料的实验, 并对形成硅灰石结晶釉的条件及釉析晶的晶体化学、形态学特征进行了讨论。

## 1. 前言

硅灰石是近期兴起的一种新型工业矿物材料。天然的或人工合成的硅灰石已广泛地应用于陶瓷、涂料、造纸、橡胶、塑料等工业部门。在陶瓷业方面, 已用硅灰石作陶瓷坯料, 它能降低烧成温度, 缩短烧成周期, 提高坯体强度, 降低烧成收缩率、变形性和玻璃相的粘度等。近期以来, 硅灰石已成为人们关注和感兴趣的研究课题。

本文是在烧成辉石结晶釉的基础上, 进一步开展用天然矿物岩石为原料配制结晶釉釉料, 烧成硅灰石结晶釉。目的是想充分利用天然资源, 降低烧成结晶釉的能耗, 增加结晶釉的品种数量, 扩大结晶釉的应用领域。

我国对硅灰石结晶釉的研究比较深入<sup>[1]</sup>, 在硅灰石结晶釉研究方面, 尚未见到报导。

## 2 实验

### 2.1 釉料配制

选择脉石英、钾长石、石灰岩、高岭土、平板玻璃粉为主要原料, 另加少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  为釉的原料。破碎后, 取小于 0.45mm 的粒度, 按设计的比例混合, 装入球磨罐, 加一定量水, 球磨 48 小时, 制成釉浆。釉浆比重 1.45—1.50。上述釉原料的化学组成列于表 1。釉料配方列于表 2。

### 2.2 实验方法

用 SRJX-8-31 型箱式高温炉、WRL13-100 型热电偶、EFT-100 型调节式测温毫伏计。

先将釉料涂在北京陶瓷厂生产的锦砖上作试验, 最后涂在设计好的坯体上, 坯料是根据釉料配方与烧成温度设计的。与釉料相匹配的坯料组成为: 脉石英 32%、苏州土 40%、钾长石 20%、硅灰石 8%。分别将上述原料细碎到 200 目, 按比例混合, 在  $50-60\text{kg}/\text{cm}^2$  条件下压成  $6\text{cm} \times 9.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$  的坯块, 素烧后施釉、烘干、入炉烧至  $1290^\circ\text{C}$ , 保温 30 分钟后切断电源, 降温至结晶温度 ( $1100-1150^\circ\text{C}$ ), 保温 120 分钟, 然后断电自然冷却至室温。

表1 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of raw materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	灼减
脉石英	99.74	0.10	0.006	0.07	0.02	0.06		0.22	
钾长石	65.41	18.38	0.23		0.03	0.44	13.60	2.53	
高岭土	43.39	40.48	0.47	0.07		0.05	0.03	0.22	15.00
石灰岩	1.28	0.62	0.08		55.28	0.10			43.30
平板玻璃粉	72.10	2.30		0.02	6.50	3.70	1.30	13.00	

表2 结晶釉配方表 (wt%)

Table 2 Formula of the crystalline glaze (wt%)

	平板玻璃粉	石英	钾长石	高岭土	石灰岩	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
MB-1	55	15		4	26		
MB-2	54	9	9		26		2
MB-4	48	15	9		25	1	2

### 3 结果与讨论

#### 3.1 釉析晶的晶体化学特征

釉析晶能谱分析结果列于表3。与硅灰石理论成分 (SiO<sub>2</sub> 51.7%, CaO 48.3%) 比较, SiO<sub>2</sub>含量比较高, CaO含量较低。晶体化学式计算表明其硅离子数>1, 超过成分式单位的10%—20%; 钙离子数<0.6, 与成分式单位相比不足40%。除硅离子外的全部阳离子数总和也不足1, 这种Si剩余而Ca不足的现象, 普遍存在于合成硅灰石成品中<sup>[13]</sup> (表4)。前人研究认为, 这种现象与合成过程以石英为核生长有关, 并通过计算余硅指数来揭示合成硅灰石的成分特征<sup>[2]</sup>。作者对釉析晶进行光学显微镜和透射电镜观察发现, 以石英为核生长的现象不多, 而在晶粒内部或晶粒之间有大量微玻璃相的存在, 这可能是造成硅分析值增高的主要原因之一。

表5列出了釉析晶的晶胞参数值, 并与CaSiO<sub>3</sub>变体晶胞参数值进行比较。不难看出, 从釉体中析出的晶体属三斜硅灰石, 即Tc硅灰石。它与吉林梨树产出的三斜硅灰石的晶胞参数相似。硅灰石是钙的偏硅酸盐, 有三种变体, 其中三斜硅灰石、副硅灰石属低温硅灰石; 环硅灰石或假硅灰石属高温硅灰石, 约在1126℃以上的条件下形成。在三斜硅灰石晶体结构里, 具有硅氧四面体链与钙氧八面体链以共棱形式组成平行b轴延伸的直线形链, 这就决定了硅灰石晶体具有沿b轴发育的晶体形态。

#### 3.2 釉析晶的形态学特征

釉析晶多呈纤维状 (照片1)、板柱状 (照片2)、珊瑚状 (照片3) 集合体形态。晶花呈乳白色或白色。单晶长度达2—7mm; 板状晶体宽度一般是长度的1/3, 有趣的是, 纤维状晶体在生长过程中常以小角度分叉、弯曲而形成花瓣状形态 (照片1), 或向四周辐射、弯

曲而形成圆形花片状。在同一釉面上, 上述形态的晶体共存、相互穿插, 形成多晶态的结晶釉。

有些晶花在光学显微镜下表现出“水波纹”状环带构造特征, 这可能是晶花从釉体析出过程中, 由于釉面热传导与结晶放热效应导致成分波动的结果。“水波纹”状环带构造, 在

表 3 釉析晶硅灰石的化学成分(wt%)

Table 3 Chemical composition of wollastonite in crystall glaze (wt%)

	B1-1	B1-2	WB-1	WB-2
SiO <sub>2</sub>	59.817	61.525	63.104	60.913
TiO <sub>2</sub>	0.163	0.131	0.006	0.102
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.059	3.435	3.340	3.112
FeO	0.297	0.141	0.061	0.101
MnO	0.148	0.093	0.014	0.097
CaO	29.812	28.133	27.812	29.015
MgO	2.035	2.143	1.907	2.121
K <sub>2</sub> O	1.791	1.997	1.023	1.543
NaO	2.868	3.777	2.651	2.796
总计	99.990	101.375	99.918	99.800
Si	1.121	1.118	1.188	1.207
Ti	0.002	0.002	—	0.001
Al	0.068	0.074	0.074	0.073
Fe	0.005	0.002	—	0.002
Mn	0.002	0.001	—	0.001
Ca	0.599	0.559	0.561	0.616
Mg	0.057	0.059	0.054	0.063
K	0.043	0.047	0.025	0.039
Na	0.104	0.013	0.097	0.107

仪器及测试条件: 岛津EPM810Q; 15kV; 5μm

测试者: 北京大学电子探针室

表 4 合成硅灰石的化学成分(wt%)

Table 4 Chemical composition of synthetic wollastonite(wt%)

	J-1	J-2	J-3	J-4
SiO <sub>2</sub>	57.48	64.00	52.30	60.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.80	3.31	2.21	2.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.20	0.60	0.22
FeO	0.75	0.78	0.59	1.08
CaO	28.86	28.01	38.15	30.43
MgO	8.92	3.10	1.55	1.45
烧失量	0.12	0.44	2.47	2.46
总计	99.14	99.84	97.87	99.45

引自参考文献[2]

表 5  $\text{CaSiO}_3$  同质多象变体的晶胞参数值Table 5 Unit cell parameters of a  $\text{CaSiO}_3$  polymorphic variant

	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	来源
WB-1	7.926	7.129	7.051	90°30′	95°12′	103°45′	本文*
梨树硅灰石	7.927	7.160	7.04	90°37′	94°52′	103°16′	本文*
三斜硅灰石	7.94	7.32	7.07	90°02′	95°22′	103°26′	[4]
副硅灰石	15.36	7.29	7.08	90°	95°24′	90°	[4]
环硅灰石	6.90	11.78	19.65	90°	95°48′	90°	[4]

测试所用仪器型号: 日本理学Dmax-RC转靶X射线粉晶衍射仪; 测试条件: Cu靶, 50kV, 9214程序计算;

测试单位: 中国地质大学(北京)X光实验室

笔者烧成的辉石结晶釉里也常见到<sup>①</sup>。

硅灰石晶体裂开清晰, 造成裂开的原因可能与硅灰石的热膨胀性能有关。硅灰石[010]方向热膨胀系数小, 随着温度升高呈线性增加; 而 $\perp$ [010]热膨胀系数较大, 随温度增加呈非线性增加。这种热膨胀的异向性, 导致硅灰石在 $\perp$ [010]方向上裂开的形成, 若裂开发育, 就会导致严重的釉裂。造成釉裂的原因, 还与坯釉的膨胀系数有关。实验表明, 采用向釉料中添加1%—3%的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、增加坯料中的CaO含量及当温度降低到573℃( $\beta$ -石英与 $\alpha$ -石英转变温度)时适当保温的措施, 则能减少裂纹的形成, 使析出的晶花更完整。

### 3.3 釉析晶的核化与生长

试验采用均匀成核方式烧成结晶釉, 硅灰石析晶布满整个陶瓷表面。据文献报导<sup>[5]</sup>, 在硅锌矿结晶釉结晶过程中, 釉熔体的成核速率在某一温度时突然增大。釉中ZnO含量越高, 单位体积中成晶物质浓度越大。这一结论对硅灰石结晶釉也适用, 当釉熔体温度降至1170℃以下时, CaO浓度决定晶核数量。晶核数量又决定了釉析晶在陶瓷品表面的分布状态。

析晶生长方向是由釉表面向釉体内部生长(照片4)。多数晶体与釉表面呈30—45°夹角生长, 少数晶体与釉表面近平行或近垂直生长; 极少数晶体以坯体里的石英为核向釉体生长, 这种晶体不发育, 是一种非均态核化生长现象。所以, 从釉体中晶出的硅灰石, 核化方式不是单一的, 在成核生长过程中, 除按设计的均匀核化方式生长外, 在合适条件下, 仍会有非均态核化生长的晶体。实验表明, 在釉中引入硅灰石, 不起晶核作用。

## 4 结论

(1) 利用天然石英、长石、高岭土、方解石和玻璃粉配制结晶釉釉料, 通过均匀核化方式, 能烧出硅灰石结晶釉。经光学显微镜、X射线分析和电子探针分析, 确定釉析晶属低温型三斜硅灰石。

(2) 硅灰石结晶釉烧成温度低, 析晶形态多种多样, 丰富多彩。这对充分利用天然资源、开发结晶釉新品种、研究结晶釉晶体形态、晶体生长机理提供了新的途径。

① 陈代璋、刘光辉, 结晶釉的绿辉石研究, 《地质论评》, 待发表。

(3) 硅灰石晶体热膨胀系数的异向性, 是导致晶体 $\perp$ 〔010〕裂开和出现釉裂的原因之一。可通过添加少量 $H_3BO_3$ 、增加坯料中CaO组份、在 $\beta$ -石英与 $\alpha$ -石英相转变温度处适当保温的方法给予改善和控制。

本文在实验过程中得到袁家铮、张建洪同志的帮助, 在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 赵效忠. 我国硅锌矿结晶釉研究进展. 硅酸盐学报, 1994, 22 (3): 270—275.
- 2 戴长禄、肖泽贵、昂志、俞永刚等编. 硅灰石. 中国建筑工业出版社, 1986年6月第1版.
- 3 Andrews R W. BSc, MSc. Wollastonite. London Her Majesty's Stationery Office, 1970.
- 4 王 濮、潘兆椿、翁玲宝等编著, 系统矿物学. 中册, 1984年8月第1版, 第148页、318页.
- 5 焦新建、苏良赫. 硅锌矿结晶釉的结晶研究——釉熔体中球形体结晶动力学探讨. 硅酸盐学报, 1988, 16 (1): 19—26.

## The Study of Wollastonite in Crystalline Glaze

Chen Daizhang, Chen Tongtong

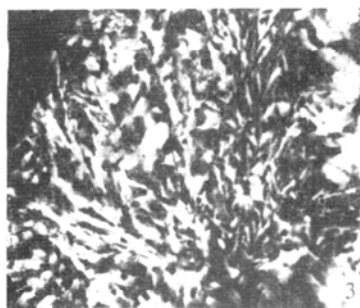
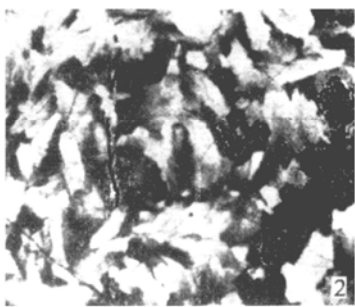
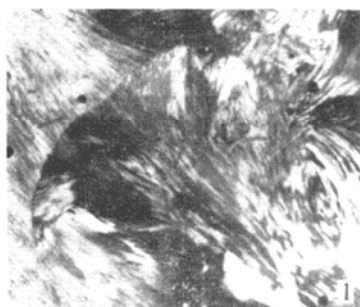
(National Lab. of Applied Mineral & Rock Materials, China  
University of Geosciences, Beijing, 100083)

**Key words:** wollastonite; crystalline glaze

### Abstract

The wollastonite crystalline glaze is produced by heating a mixture of glass powder, natural quartz, orthoclase, kaoline and calcite.

Crystal phase of glaze, belonging to low-temperature triclinic wollastonite, was determined by such means as X-ray powder diffraction, polarized microscope and electron microprobe analysis. The unit cell parameters are  $a_0 = 7.926 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.129 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7.051 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ 3'$ ,  $\beta = 95^\circ 12'$ ,  $\gamma = 103^\circ 45'$ .



图版说明

- 照片1 硅灰石纤维状集合体  $\times 250$   
照片2 硅灰石板状集合体  $\times 250$   
照片3 硅灰石珊瑚状集合体  $\times 250$   
照片4 轴中硅灰石晶体的生长方向  $\times 350$

www.yyskw.ac.cn