

钙镁硅酸盐结晶釉的析晶研究

俞平利 著

中国地质大学出版社



责任编辑：段连秀
封面设计：梁书亭
定价：25.80元

ISBN 7-5625-1716-9



9 787562 517160 >



钙镁硅酸盐
结晶釉的析晶研究

俞平利 著

中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

钙镁硅酸盐结晶釉的析晶研究/俞平利著. —武汉:中国地质大学出版社, 2002. 10
ISBN 7-5625-1716-9

I. 钙…

II. 俞…

III. 钙镁硅酸盐-结晶釉-析晶研究

IV. P57

钙镁硅酸盐结晶釉的析晶研究

俞平利 著

责任编辑:段连秀

技术编辑:阮一飞

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路31号)

邮编:430074

电话:(027)87482760

传真:87481537

E-mail: cbo @ cug. edu. cn

开本:787 mm×1092 mm 1/16

字数:160千字 印张:5.5 图版:8

版次:2002年10月第1版

印次:2002年10月第1次印刷

印刷:湖北省地矿印业公司

ISBN 7-5625-1716-9/P·586

定价:25.80元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前言

1. 陶瓷釉的起源

中国陶瓷文化历史悠久,陶的出现是新旧石器时代划分的标志。“仰韶文化”时彩陶的陶衣是陶釉的雏形;大约在公元前 16 世纪的商代中期,出现釉陶制品,即青釉陶器;商代后期,出现带有半透明釉的原始瓷器;在距今 1800 多年的汉代,瓷器出现,瓷釉表面光泽强,釉层厚而透明,制釉工艺已趋成熟^[1]。

历史上最早的釉为石灰釉,釉烧温度高于 1250℃,属于高温釉范畴。石灰釉釉面透明度、光泽度高,弹性、强度好,膨胀系数低,由于釉熔体高温粘度低,因此烧成温度范围较窄。以石灰釉为基础釉,通过配方调整、烧成制度的控制,可以配制透明色釉、乳浊釉、无光釉、结晶釉、花釉等。

现代制釉技术已经得到高度发展,按主要助熔矿物可以把传统釉分为:长石釉、石灰釉、长石石灰釉、白云石釉、滑石釉、石灰碱釉等等。除了完全以长石为熔剂的长石釉外,其余釉组分均或多或少地含有 CaO 和 MgO。CaO 和 MgO 的主要作用是助熔,对于不透明釉而言,还利用了它们的析晶性能。

2. 结晶釉的发展历史和存在问题

古人利用无机化合物的析晶性能,创制出举世闻名的微晶铁系结晶釉——“天目釉”。在釉的发展史中,结晶釉是一枝放射异彩的奇葩。适当配方的陶瓷釉在烧制过程中,通过人为控制热动力学条件,使釉层内产生析晶并长大,从而形成由人工晶体装饰的釉层,即结晶釉。我国两宋时期的“茶叶末”、“铁锈花”、“油滴天目”等,直至今日的“硅酸锌结晶釉”、“硅酸钛结晶釉”、“金红石结晶釉”等,都是结晶釉的名贵品种。

结晶釉技术的完善经历了漫长的萌芽、发展和成熟的历史过程。

北宋时钧窑所在地禹县的出土文物中,既有钧瓷、汝瓷,又有天目釉瓷和白地黑花民间用瓷;据对宋代耀州窑遗址调查,发现北宋中期,已出现与建阳水吉宋代建窑出土的兔毫天目釉相似的制品。南宋时,福建建窑所出“黑建”,釉黑而润泽,黑釉半透出银白色波纹如兔毫状,故有兔毫花、兔毛花、黄兔斑之名;又有鹧鸪斑、油滴等名贵黑釉,及玳瑁斑等名贵颜色釉^[1]。日本乃至国际上将施黑釉的陶瓷器称为“天目”。我国宋代烧制的天目釉“星盏”、“茶叶末”、“铁锈花”等产品被认为是世界上最早的结晶釉产品,这些结晶釉晶体微小,都是以氧化铁为结晶剂的较稳定的结晶釉,俗称微晶釉。12~14 世纪,铁结晶釉产品传到日本;15 世纪,传到朝鲜。

以锌、钛等化合物为结晶剂的结晶釉的研究,19 世纪末在欧洲开始盛行,在巴黎布鲁塞尔博览会和 1897 年斯德哥尔摩博览会上,柏林国立制陶所向世界展示了优秀的结晶釉产品,此类产品结晶单体肉眼清晰可辨,故称巨晶釉。

20 世纪的头 10 年,对结晶釉的研究,在欧美特别盛行。之后,日本学者也进行了深入的研究。直到 20 世纪 50 年代,结晶釉的生产才进入商品化生产阶段。我国在 20 世纪 60 年代以来,巨晶结晶釉才有了长足的发展,各主要产瓷区都先后烧制出锌、钛、锰、铁等为结晶剂的结晶釉^[2]。70 年代,解决了硅锌矿结晶过程中的三大技术难关,80 年代建成国际上第一条硅锌矿结

晶釉工业生产线。至此,对硅锌矿结晶釉的研究已趋于成熟,与之相关的生产工艺、结晶核化作用、晶体形态与结构等理论研究全面展开^[3~14]。

由于历史原因,两宋时期的铁系微晶结晶釉配方、烧造工艺有的已经失传。建国以来,考古工作者和陶瓷界学者借助现代科技对陶瓷文物进行了较为深入的研究,探讨铁系结晶釉的组成及析晶机理并开始进行仿古研究^[15~27]。

但自两宋烧制出微晶铁结晶釉,上世纪末期塞格尔制陶所、哥本哈根制陶所烧制出锌结晶釉,柏林国立制陶所烧制出钛结晶釉后,至今,对结晶釉的研究没有出现实质性的突破。由于结晶釉的烧制条件严格,因而仅限于小批量生产;结晶釉可装饰在陶瓷器、陶砖、精陶、搪瓷等产品上,而目前结晶釉主要仍停留在陈设陶瓷上。从成分上看,为了降低烧成温度并有利于呈色,现有结晶釉大部分含有较多的铅、钡等化合物,尤其是低温结晶釉^[28~31],主要以铅氧化物为助熔剂,在生产和使用中存在环保和健康问题;作为结晶剂,工业产品如锌、钛、锰等化合物的引入,使生产成本居高不下。成本与环保问题同时存在,使陶瓷出口量和国际市场价格因此受挫。可以说,结晶釉技术的发展道路还没有完全拓开,在利用现代手段研究挖掘已被湮没的优良技艺与诀窍,恢复已经失传的名瓷产品的同时,新的结晶釉系统和工艺有待进一步探索和改进。

陶瓷工作者认为:今后必须注意不能把结晶釉作为孤立的对象进行研究,应结合成瓷机理、釉料配制、烧成方法及其控制等问题进行。结晶釉中晶体的析出与岩浆岩结晶有类似性,因而结晶岩石学理论研究是十分实际的工作,如结晶成长理论、结晶形态理论等;而研究特定结晶釉系统时,亟待解决的问题是选择、确定适宜的结晶温度范围、解决定位结晶及晶花颜色问题、扩大结晶釉的成熟温度范围等。

3. 陶瓷釉发展趋势以及析晶研究的现状

纵观釉的发展史,考虑结晶釉的研究、应用现状及目前资源的合理应用,陶瓷研究者已将目光投向一个原料储量大、来源广,结晶稳定、适用范围宽,且符合环保与健康的陶瓷釉系统——以钙镁矿产原料作为主要助熔剂也可兼作结晶剂的陶瓷釉系统。对该系统的析晶研究已应用了钙镁硅酸盐微晶体的乳白效应^[32,33],并开始用于结晶釉的研制^[31,34~38]。该系统主要组分为 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$,是最常见的陶瓷釉组分体系,应用历史几乎与中国的釉陶史一致,今后也将在陶瓷釉中占绝对优势,它包含了长石釉、石灰釉、长石-石灰混合釉及灰釉等主要中高温釉,从外观看,则涉及透明釉、乳浊釉、无光釉及结晶釉等所有传统釉范畴。除透明釉外,其它釉种均涉及钙镁硅酸盐在熔体中的析晶问题。

前人对硅酸盐釉熔体的析晶研究,可以归纳为三个方面:陶瓷失透釉和无光釉、微晶玻璃釉、陶瓷结晶釉(详见第三章)。

与 Ca、Mg 结晶釉相关的研究,从仿古釉和新釉种的角度均已有学者涉及^[20,21,26,29~33],但工作较为零星,尚处于探索阶段。零星 Ca、Mg 结晶釉的研究,着眼于获得一个较适用的釉配方,并了解晶相的矿物种属;关于 Ca-Mg 结晶釉中形成不同晶相的组分条件、晶体的生长习性,以及与热动力学条件之间的关系等问题,缺乏科学系统的研究,而这方面的研究是创制新釉种成功与否的关键,也是改进原有釉种、推陈出新的关键。环保问题似乎还不在于研究目的之内。与微晶结晶釉和锌、钛、锰等巨晶结晶釉相似,钙、镁结晶釉中铅、钡化合物仍被引用,以降低烧成温度并加强呈色效果。这与资源的合理利用以及“环保、绿色、健康”的趋势相背,也是进行陶瓷国际贸易的最大障碍。

4. 论文的研究目的、方法、理论依据和科学意义

本课题以 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统结晶釉为研究对象,系统研究了釉

的化学组成、釉烧成过程的热动力学条件与釉中析晶体的晶体结构、析晶习性之间的内在联系,进而探讨结晶过程中硅酸盐熔体的成分起伏、热动力学环境的不稳定性与析晶习性之间的规律性问题。旨在为 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统结晶釉的应用研究,提供根据物理化学条件和热动力学条件预测结晶釉晶相组成和晶相集合体形态特征的科学理论依据。

本课题在研究 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统釉熔体在常压冷却过程中的析晶条件和晶相、晶体生长习性、显微结构的关系时,采用了网格法进行釉料的配制,以达到釉组分的系统性变化;为达到不脱离实际、在适合生产的温度内烧制釉的目的,将部分原料先行熔制为熔块,以降低烧成温度,改善釉浆性能。

釉熔体析晶,从地质学角度看,类似于干性岩浆在常压下的结晶,二者同为硅酸盐熔融体,同样具有结晶分异作用,晶体的矿物种属、形态由熔融体成分及熔体经历的热历史(温度变化的过程)等决定。所以釉熔体的析晶研究,可以用矿物成因理论来理解。与岩浆析晶不同的是:釉熔体呈薄层状铺展于陶瓷坯体之上,使晶体的生长受到空间的严格限制,促使晶体沿一定的晶轴具有生长优势,这使晶体生长除受到成分、热历史等影响外,还受釉层厚度的影响;同时由于釉层很薄,界面成核效应使析晶受到界面的影响很大。

从硅酸盐物理化学角度看,陶瓷釉属于玻璃体,釉和玻璃的析晶原理相仿;而陶瓷釉的研究内容和分析过程属于结晶矿物学及晶体化学的研究范畴。

因此,对釉的析晶研究,必须结合硅酸盐物理化学理论、矿物学、晶体化学等理论,才能很好地进行,体现了多学科交叉渗透。相应地,对釉的研究可以采用矿物学、材料学的研究手段,如化学成分定量分析、电子探针微区成分分析、光学显微镜及扫描电子显微镜形貌观察、X-RAY 粉晶衍射分析、差热分析等等。

研究 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统釉熔体在常压冷却过程中的析晶条件和晶相、晶体生长习性、显微结构的关系,可以为制定由 $Ca-Mg$ 化合物析晶引起的乳浊釉、无光釉、微晶玻璃釉及结晶釉的适宜烧成制度提供理论参考,是实际应用的基础研究。微晶玻璃釉是微晶玻璃和陶瓷釉相结合的研究课题,目前处于科研前沿,由此可以看到 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统釉熔体的析晶研究较具科学前沿性。

5. 致谢

本专著的出版,获得了华侨大学学术专著出版基金的部分资助。在本项研究进行过程中,得到了薛君治教授(中国地质大学)和吴季怀教授(华侨大学)的悉心指导,在此深表谢意。华侨大学材料学院物理化学研究所的张樵英教授、李伟东副教授为研究工作提供了各种有利条件;分析测试过程中,得到了中国地质大学(武汉)测试中心扫描电镜实验室张素新老师、电子探针实验室郑曙老师、粉晶 X 射线实验室于吉顺老师、矿物教研室各位老师帮助,以及陆琦教授的指点;厦门大学薛茹老师、华侨大学石材研究室也为本项研究工作提供了许多方便,在此表示衷心感谢! 特别感谢刘培德工程师在整个工作过程中给予的全面支持和各项帮助! 最后感谢华侨大学侨办科研基金给予研究工作的经济资助。

笔者

2002 年 7 月

目 录

第一章 钙镁矿物材料	(1)
§ 1.1 矿物材料综述	(1)
§ 1.2 常见 Ca-Mg 矿物材料	(2)
第二章 钙镁系陶瓷釉中可能出现的矿物	(5)
§ 2.1 钙镁原料在陶瓷釉中的作用	(5)
§ 2.2 钙镁系陶瓷釉中可能出现的矿物	(6)
第三章 熔体结构、析晶理论以及钙镁系陶瓷釉的析晶研究	(10)
§ 3.1 硅酸盐熔体结构	(10)
§ 3.2 成核与析晶理论	(13)
§ 3.3 关于晶体形貌的观点	(15)
§ 3.4 陶瓷釉的化学组成	(16)
§ 3.5 含钙镁硅酸盐晶体的陶瓷釉	(18)
§ 3.6 钙镁系结晶釉	(19)
第四章 KNCMAS 系统结晶釉的配制	(22)
§ 4.1 原料	(22)
§ 4.2 釉料配制	(23)
第五章 KNCMAS 系统结晶釉宏观分析	(27)
§ 5.1 热动力学条件对析晶的影响	(27)
§ 5.2 氧化铝、氧化硅含量对析晶的影响	(31)
§ 5.3 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对析晶的影响	(33)
§ 5.4 钙镁含量对析晶的影响	(34)
§ 5.5 釉熔体中的晶体生长机制	(36)
第六章 析晶体 XRD 结构分析	(37)
§ 6.1 几种钙镁矿物的 XRD 粉晶谱线	(37)
§ 6.2 7-系列釉晶体 XRD 粉晶谱线分析	(37)
§ 6.3 8-系列釉晶体 XRD 粉晶谱线分析	(43)
§ 6.4 6-系列釉晶体 XRD 粉晶谱线分析	(51)
§ 6.5 釉晶体 XRD 粉晶谱线综合分析	(55)

第七章 析晶体形貌分析	(58)
§ 7.1 环硅灰石、硅灰石形貌	(58)
§ 7.2 辉石形貌	(59)
§ 7.3 黄长石形貌	(60)
§ 7.4 熔体中晶体生长现象分析	(60)
第八章 微观成分分析与差热分析	(63)
§ 8.1 析晶体微观成分分析	(63)
§ 8.2 差热分析	(67)
第九章 总结与探讨	(68)
§ 9.1 釉的组成和晶相矿物种属、析晶状态等的关系	(68)
§ 9.2 热动力学条件与结晶釉晶核形成以及晶体长大的关系	(69)
§ 9.3 晶体结构和晶体集合体宏观形貌的关系	(69)
§ 9.4 结晶釉晶体形态变化的影响因素	(69)
§ 9.5 今后研究方向	(70)
参考文献	(71)
Abstract	(74)
图版说明及图版	(77)

第一章 钙镁矿物材料

传统陶瓷以及陶瓷釉是以天然矿产资源为主要原料,经烧结过程制成的无机硅酸盐材料。坯体和釉中包含了多种晶相、玻璃相和气泡等,晶相组成仍为无机硅酸盐晶体。从广义上讲,矿物是陶瓷的主要原料,又是陶瓷制品的主要组成部分,陶瓷制品充分利用了矿物的物理、化学性质,如强度、硬度、耐火、耐化学腐蚀等性能,或利用结晶学、光学特征形成无光釉、结晶釉、乳浊釉等;同时,陶瓷也继承了无机非金属矿物的脆性,因而陶瓷及釉属于典型的矿物材料。本章综述了与 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相关的钙镁矿物及矿物材料的应用情况。

§ 1.1 矿物材料综述

1.1.1 概念及分类^[39]

随着现代无机非金属材料科学的发展,矿物的概念已包含了人工合成材料中的晶体,尽管许多合成晶体在自然界并不存在。

从广义上讲,矿物材料等同于无机非金属材料,矿物是构成许多无机非金属材料的基本单元,因此矿物材料学是一门“研究利用各种天然物质或合成物质,通过一定的加工工艺而制作出能为工农业生产、国防建设和人民生活所必需的无机非金属材料”的科学。矿物材料不是提取矿石中的有用元素,而是利用矿物的物理和化学性质。

矿物材料的生产过程可概括为三种方式,即熔融固化过程、高温固相反应过程和凝结硬化过程。这三种过程与地质学的岩浆作用、变质作用、沉积作用相类似。因此中国硅酸盐学会工艺岩石学会提出,可从地质作用的观点出发,用矿物岩石学理论及研究方法研究矿物材料,将大部分无机非金属材料归为三大类,即熔浆型材料、烧结型材料和胶凝型材料;不归入此三大类的矿物材料有复合材料及经过简单物理加工和化学处理的天然岩石矿物材料(如石材、粉体材料等)。

以工艺岩石学会的分类方法为主线,兼顾行业分类和成分分类,矿物材料可分为:

(1) 熔浆型材料:① 熔注结晶材料:普通熔浆材料——铸石、仿微晶炉渣铸石、矿珠;高温电熔材料——电熔刚玉、莫来石、尖晶石、镁石、碳化钙等;② 玻璃材料:元素玻璃,氧化物玻璃,硅、硼、磷酸盐玻璃等;③ 釉料:按制备方法分类有熔块釉、生料釉、熔盐釉、土釉等;按照成分分类有碱釉、长石釉、石灰釉等;④ 纤维材料:矿渣棉、岩棉、玻璃棉。

(2) 烧结型材料:耐火材料、陶瓷(普通陶瓷、精细陶瓷)。

(3) 保温材料:多孔质、纤维质材料,水化硅酸钙材料,膨胀材料,复合结构材料。

(4) 胶凝型材料:① 硅酸盐水泥——普通硅酸盐水泥,矿渣、粉煤灰等硅酸盐水泥;② 其它——铝硅酸盐水泥、镁水泥、石膏、水玻璃、磷酸盐等。

(5) 其它材料:① 建筑石材——碳酸盐类、花岗岩类、变质岩类;② 粉体材料——填料、颜料、功能粉体材料、复合材料。

可以发现,我们所要制备的钙镁矿物材料——钙镁系陶瓷釉的形成,具有一个熔融固化的过程,与岩浆作用相类似,应该归属于熔浆型矿物材料。

1.1.2 矿物材料的应用范围

矿物材料的初级产品主要应用于以下各个领域(陈丰,1990):

建筑材料:常见的如装饰石材、水泥、石膏制品,以及具有节能、隔热或隔音的轻型建材如蛭石、珍珠岩等。

化工材料:矿物材料作为阻燃剂、无机染料和填料用于塑料、橡胶和涂料工业。阻燃材料如氢氧化铝、锑白粉、硼化物、溴化物和有机磷等。无机颜料主要有钛白粉、赤铁矿、镉红、铬黄等。可用作塑料填料的矿物有石棉、硅灰石、云母、石膏、滑石、重晶石、长石、灰石、高岭土、霞石正长岩等。某些矿物材料作为功能填料可使塑料具有导电、减震、隔音、润滑和反光等特殊功能。在精细化工方面,膨润土和滑石等可用来生产化妆品。

冶金工业:传统的辅助原料有粘土、萤石、菱镁矿、硅石、灰石、白云石和锰矿等。

机械工业:主要用于研磨、润滑、密封、铸造和焊接等方面。研磨材料如工业金刚石、刚玉和石榴石等。铝土矿用于生产合成磨料,如刚玉、刚玉粉、熔融氧化铝和锆刚玉等。

造纸工业:高岭土大量应用,但滑石和轻质超细碳酸钙已成为代用品走进造纸工业。

陶瓷业和玻璃工业:高岭土的应用已从传统陶瓷扩展到耐火材料和功能陶瓷材料。95%的长石用于陶瓷业和玻璃工业。霞石正长岩已代替日益减少的长石用于陶瓷和玻璃工业。滑石产量的1/3用于陶瓷生产。硅灰石、透辉石、透闪石和斜长石等,由于能加快烧制速度、节约能源而大量应用于陶瓷生产中。电子陶瓷和工程陶瓷生产发展迅速,矿物材料的应用进一步深化。

农业:泥炭、蓝铁矿、海绿石、含钾岩石可用作廉价的化肥;石灰用于改造酸性土壤,而沸石、膨润土和蛭石等可以改善土壤的性能。硅藻土、坡缕石用作农药载体。膨润土、沸石、坡缕石具有除臭和净化环境的作用,可作为畜圈的铺垫物;也可用来调节湿度、改善蔬菜和谷物的保存条件。

其它工业:硅藻土和活性白土作为过滤剂用于食品工业;白土、活性白土、膨润土和沸石用于污水处理和核废料处理。另有矿物材料用作保护导弹的发汗剂和烧蚀材料,及枪、炮的润滑材料等。

许多无机功能材料来自矿物物理学研究,通过合成法或晶体生长法来生产。矿物材料的进一步研究使之成为矿物功能材料。如:压电晶体(水晶)、声电晶体(电气石)、介电晶体(金红石)、荧光晶体(闪锌矿、硅锌矿、磷灰石等)。矿物激光材料如:红宝石、萤石、白钨矿、彩钼铅矿、磷灰石和金绿宝石等十多种晶体激光发射材料;红锌矿和闪锌矿等半导体激光发射材料;萤石和钾盐等色心激光发射材料;淡红银矿、浓红银矿和辰砂等激光调制材料;萤石和方钠石等激光存贮材料;方解石和金红石等激光偏转材料。

§ 1.2 常见 Ca-Mg 矿物材料

钙镁矿物材料具有矿物晶体的各种性能,如良好的化学稳定性、高机械强度及热稳定性、高熔点、很低的热膨胀系数等。钙镁材料的性能常由主晶相的矿物种类和含量来决定。

下面介绍铸石、熔融结晶材料、堇青石精细陶瓷、微晶玻璃等钙镁矿物材料,钙镁系陶瓷釉

将在第二章中详细介绍。

1.2.1 铸石

铸石的高度化学稳定性、耐磨强度、机械强度及热稳定性是由其晶相矿物种类和主晶相含量决定的。铸石的主晶相——辉石，由硅氧四面体链构成，因而对化学腐蚀具有良好抵抗能力，这也是制品中辉石比例越高越不易受侵蚀的原因。铸石中晶相含量最多、残余玻璃相最少并具有细致、均一的结构时，其耐磨强度最大。晶相的晶格类型影响机械强度，如链状结构的辉石与具有粗大的孤立硅氧四面体结构的橄榄石相比，机械强度要高得多。热膨胀系数、机械强度和弹性模数对铸石的热稳定性起着重要作用，对多矿相的铸石而言，由于各矿相热膨胀系数不同，在温度剧变时产生内应力，因而热稳定性不高^[40]。铸石中经熔融而结晶的普通辉石，吸收了斜长石、橄榄石的成分，以富铝、富碱、贫钙为特点，呈羽毛状、球粒状雏晶出现。普通辉石热膨胀系数比透辉石、磁铁矿低得多，提高其含量对铸石的热稳定性有利。当铸石的主晶相为普通辉石时，化学稳定性最好^[41]。

1.2.2 熔融结晶材料^[39]

电熔镁石、电熔橄榄石、电熔尖晶石等是采用电熔法制备的，与镁组分有关的、在工业上得到应用的镁矿物材料。

电熔镁石：是以方镁石为主晶相的熔融结晶材料，广泛用于制作各种镁质耐火制品。方镁石熔点极高(2650℃)，以电熔方法制得。电熔的最终制品——耐火材料，其热稳定性比烧成材料大得多。

电熔橄榄石：镁橄榄石熔点 1897℃，具有很强的抵抗熔渣侵蚀的能力，因此寻求以镁橄榄石为主晶相、低气孔率的熔融结晶制品对于冶金工业及其它工业中耐火材料的发展具有重要意义。

电熔尖晶石：目前以镁铝尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)制品为主。镁铝尖晶石是 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中唯一稳定的化合物，熔点 2135℃，具有很好的化学稳定性和很高的硬度，常用于高级耐火材料和磨料。镁铬尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)具有更高的熔点(2350℃)和化学稳定性，并具更低的热膨胀系数(25℃~900℃, $5.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)，因此具有更优良的抗热震性。但由于熔点更高，因此在熔融和结晶过程中所遇到的困难也更大。

1.2.3 堇青石精细陶瓷^[39]

堇青石具有异常的热膨胀性。当晶体受热时，沿 c 轴产生收缩，沿 a 轴产生膨胀； c 轴收缩与 a 轴膨胀在 800℃ 以下近于相等，800℃ 以上膨胀略大于收缩。这使得在多晶堇青石材料中，众多微晶在不同方向上膨胀和收缩相抵，表现为材料总的热膨胀系数很低，甚至接近于零，因此使堇青石陶瓷具有非常优良的抗热震性。堇青石陶瓷材料的抗热震性在目前常见精细陶瓷材料中是最好的。

据资料，堇青石陶瓷的最高抗折强度可达 245MPa，断裂韧性为 $2.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，维氏硬度 8.2GPa，杨氏模量 193GPa。堇青石陶瓷具有很低的介电常数($\epsilon=4.5\sim 5.5$)和很高的电阻率 [$(3\pm 1) \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$]，但导热率($1.9 \pm 0.4 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)较低。

堇青石陶瓷结构材料利用其优良的抗热震性能及较高的机械强度，应用于一些温度急剧变化的场合，如热交换器、汽车发动机的尾气过滤装置、催化剂载体等。目前堇青石玻璃陶瓷是

极好的集成电路基片材料,利用了堇青石介电常数低而电阻率很高的特点,使基片可以做得更薄,便于在一定的空间中容纳更多的记忆与逻辑电路。堇青石玻璃陶瓷在 900°C 时就能充分烧结,是与铜进行复合的理想材料,堇青石玻璃陶瓷-铜的复合体系与刚玉-钼复合体系相比较,电导率提高了 $1/3$,集成块中的单片层数由原来的 45 层增加到 63 层,单片热导率是刚玉集成块的两倍($17\text{W}/\text{cm}^2$),从而大大增加了整个机体的散热效率,提高了计算机的可靠性。另外,堇青石玻璃陶瓷还可用于火箭及航天飞机的雷达天线保护罩。

1.2.4 钙镁硅酸盐微晶玻璃

这里指的是以顽辉石(MgSiO_3)、透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)和硅灰石(CaSiO_3)为主晶相的钙镁硅酸盐微晶玻璃。这些材料充分利用了钙镁硅酸盐晶体耐磨、耐腐蚀以及微晶玻璃有利于缓解应力、防止裂隙进一步扩展的特性。

硅酸钙微晶玻璃:过去 20 年里,用鼓风炉渣为基质的廉价微晶玻璃在东欧已有生产。参考前苏联的 slag-sitall(矿渣微晶玻璃),这些微晶玻璃应用于绝大部分晶化玻璃应用的领域。最普遍的 slag-sitall 是 USSR 从低铁矿渣($<0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$)制造的白色产品(Berezhnoi, 1970),主晶相是硅灰石,以约 $1\mu\text{m}$ 的等轴晶粒存在;以硫化锌镁作为硅酸钙内部晶化的热晶核剂在 1000°C 温度下进行热处理。现在与硅灰石微晶玻璃有关的最吸引人的半透明玻璃板已由日本电气公司生产,并在日本、美国销售,名为“Neoparium”^[42]。

硅酸镁微晶玻璃:以顽辉石(MgSiO_3)为基质的微晶玻璃尚未商品化。此材料在冷却过程中有马氏体相变,能通过层状孪晶吸收断裂从而增韧,因此很有意义(Lee 和 Heaer, 1987; Beall, 1989),其断裂韧性值平均为 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (Beall, 1991);但顽辉石不能形成稳定的玻璃,其组成必须用其它能形成玻璃的组分稀释。难熔、坚韧且细晶粒的顽辉石微晶玻璃已在 $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 系统中制备出来,其中含有 $50\text{wt}\% \sim 80\text{wt}\%$ 的顽辉石,还有次晶相锆英石、 β -锂辉石以及少量四方氧化锆和玻璃^[42]。

第二章 钙镁系陶瓷釉中可能出现的矿物

钙镁系陶瓷釉中,钙镁组分主要来源于天然矿产资源,在陶瓷的烧成过程中,引入相同组分不同矿物原料,经受热历史时的作用(如助熔、对釉的物化性质和析晶的贡献等)是不同的。本章从钙镁矿物着手,简要介绍了引入钙镁组分的常见釉用矿物原料及其作用,着重分析钙镁系陶瓷釉中作为晶相出现的可能钙镁矿物及其矿物学特征。

§ 2.1 钙镁原料在陶瓷釉中的作用

釉中引入的助熔剂按助熔作用的强弱可分为软质熔剂和硬质熔剂。软质熔剂大部分属于 R_2O 族,包括 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 PbO ;硬质熔剂属于 RO 族,包括 CaO 、 MgO 、 ZnO 。软质熔剂所成的釉易受水和酸的侵蚀;硬质熔剂所成的釉硬度较大,对磨损具有良好的抵抗力^[43]。

釉的化学稳定性和玻璃一样,与其化学成分有密切关系。对于釉的化学稳定性, Ca 、 Mg 也有良好的表现。 MgO 能急剧提高玻璃的化学稳定性,用它代替碱金属,其量可以比 CaO 大得多。当用 MnO_2 代替小于3%~5%的 CaO 时,玻璃的化学稳定性降低了;而大量代替 CaO 时,玻璃的化学稳定性反而提高了。用 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 PbO 等置换碱,均可增加釉的抗酸性^[43]。

除了降低熔融温度,提高化学稳定性外, MgO 还可起到降低热膨胀系数,增加陶瓷釉光泽的作用;釉中含 CaO 的优越性在于,降低釉的熔融温度,使釉透明度大、高温粘度小,更易渗入坯体形成良好的结合层。 CaO 还能增强某些釉下彩的呈色效果^[43]。

具体到矿物原料,含镁矿物包括菱镁矿、水镁石、白云石、橄榄石、滑石、蛇纹石及通常产于天然卤水中的硫酸镁和氯化镁盐。其中菱镁矿、白云石、滑石、橄榄石、蛇纹石常用作陶瓷原料。含钙矿物包括石灰石、方解石、白云石、萤石等,均可用作釉用原料。考虑到资源的合理利用及能源的节约,硅灰石、透辉石、橄榄石已经引入陶瓷工业。不同的矿物原料其作用也不尽相同。

石灰石和方解石:是釉中 CaO 的主要来源。二者主要成分为 $CaCO_3$,能降低釉的熔融温度和高温粘度;促使坯釉中间层的生成;增加釉的弹性、光泽度和透明度;防止釉面龟裂;防止秃釉、堆釉。若用量过多,则引起釉面析晶而失透,烧成温度范围变窄。在煤窑中烧成,釉面容易引起吸烟而使色调阴黄^[2]。

萤石:主要成分为 CaF_2 ,高温烧成过程中,和 SiO_2 、 Al_2O_3 等发生化学反应,生成的 SiF_4 、 AlF_3 经挥发失去,釉中仅留下 CaO 。釉中引入少量萤石,可降低釉的熔融温度,增加釉的流动性;同时具有乳浊作用,提高釉面白度和光泽度。此外,由于萤石颗粒呈粒状,能提高釉浆的悬浮性。若用量过多,则使釉面发青,引起针孔及多气泡等缺陷。萤石也是结晶釉的良好促晶剂^[2]。

白云石:兼有钙镁成分,化学式为 $CaMg(CO_3)_2$,分解温度 $730^{\circ}C \sim 830^{\circ}C$ 。高温时和 SiO_2 、 Al_2O_3 反应生成硅酸钙和堇青石,可降低釉的熔融温度,起到助熔作用;并可提高釉面光泽度和透明度。以白云石代替方解石,可防止釉面吸烟现象的产生,且很少析晶^[2]。

硅灰石:主要成分是 $CaSiO_3$,它的优点在于:①改善陶瓷制品的机械性能,大大减少在快

速焙烧过程中产生翘曲和开裂现象;②在低温下易与氧化硅、氧化铝共熔,所以能减少热膨胀,使开裂最少;③硅灰石颗粒具有针状晶形,能使坯坯有较高的强度和较好的压型质量;且因硅灰石颗粒提供了水分通过坯体快速逸出的通道,故使干燥速度加快;④硅灰石不含化学结合水或碳酸盐,因此能减少陶瓷材料在焙烧过程中的排气现象,避免因气体逸出而造成的产品开裂和分层;⑤由硅灰石引入的二氧化硅代替游离二氧化硅原料(如砂、燧石、瓷土等)能减少陶瓷工人矽肺病的发生^[44]。

滑石:滑石的化学式为 $2\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在 900°C 左右晶格崩溃重排,分离出部分 SiO_2 变成极易熔的顽火辉石,因而用作助熔原料^[2]。可作为釉的配料,提供廉价的氧化镁来源^[44];滑石的引入,能降低釉料的熔融温度和膨胀系数,提高釉的弹性,促进坯釉中间层的生成,增强制品的热稳定性,同时可增加釉的乳浊度,提高釉的白度^[2]。

滑石能有效控制陶瓷坯体的热膨胀;可烧制用于电绝缘体的堇青石陶瓷坯体;可生产半透明或半玻璃相的白色陶瓷和餐具;陶瓷坯体使用滑石的优点在于:①由滑石生成的顽火辉石使坯体膨胀系数高,这导致了釉处于受压状态,可避免釉面出现裂纹;②滑石生成湿膨胀低的坯体,具有良好的抗后期龟裂的能力;③矿石具有质硬、构造均一的特点,既有助于干压加工又有助于脱模;④可降低烧成温度,可以快速烧成,烧成时间缩短至一小时以内;⑤在很大温度范围内,坯体具有相当稳定的收缩率和吸收率;⑥使烧成坯体具有很高的白度,光亮美丽的釉与高滑石的坯体容易匹配;⑦代替粘土,可以提高坯体的透明度,并可使产品更耐用^[44]。

菱镁矿:即 MgCO_3 , 640°C 开始分解, 800°C 时基本分解完全。作为熔剂,可扩大釉的熔融温度范围;在还原气氛中烧成,能增加釉的白度,防止釉面龟裂;若用量过多,则釉面光泽不良,甚至引起秃釉^[2]。

§ 2.2 钙镁系陶瓷釉中可能出现的矿物

含钙镁的陶瓷釉系统,主要成分体系为 $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, 高温下类似干性岩浆,因而从成分考虑,可能析出的钙镁硅酸盐矿物或钙镁铝硅酸盐矿物为:橄榄石族、辉石族、硅灰石族、长石族、黄长石、堇青石等。

2.2.1 橄榄石族

橄榄石族矿物化学式为 $\text{R}_2[\text{SiO}_4]$, R 主要为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} , 此外还可能有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等, 由于它们离子半径近似而形成了广泛的类质同象代替。当有 Ca^{2+} 作为主要成分时则形成复盐形式。 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] - \text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 是完全类质同象系列, 但端员成分较少见, 一般均介于两者之间, 即常见的普通橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 。 $\text{CaMg}[\text{SiO}_4] - \text{CaFe}[\text{SiO}_4]$ 系列的橄榄石相对较少发现。 $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ 与 $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 之间可形成不完全的类质同象, 与 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 之间的置换范围十分有限^[45]。

橄榄石的硅氧骨干为孤立的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$, 氧离子平行 (100) 面呈近似的六方最紧密堆积, 硅离子充填 $1/8$ 的四面体空隙, R^{2+} 充填 $1/2$ 的八面体空隙。 $[\text{R}^{2+}\text{O}_6]$ 八面体平行 c 轴连接成锯齿状链, 平行 (100) 的每一层配位八面体中, 实心八面体 (被 R^{2+} 充填) 与空心八面体 (没被 R^{2+} 充填) 各占一半, 均呈锯齿状的链, 而在位置上相差 $b/2$ 。层与层之间实心八面体与空心八面体相对, 它们的邻近层以共用八面体的角顶来连接; 而交替层以共用硅氧四面体的角顶和棱来连接 (图 2-1)。则晶体呈柱状或厚板状; 颜色随铁含量的变化而变化^[45]。

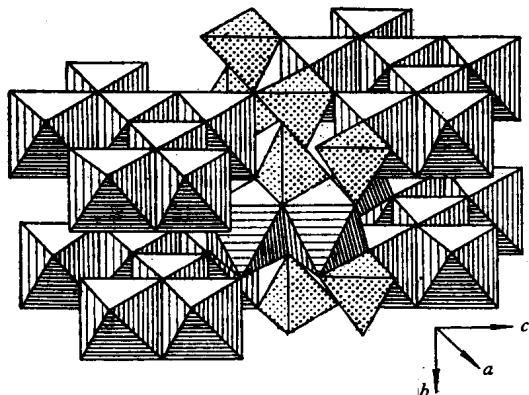
图 2-1 橄榄石晶体结构^[46]

Fig. 2-1 Crystal structure of olivine

2.2.2 辉石族

辉石族矿物,属单链硅酸盐矿物,化学通式: $XY[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。其中, $X(M_2 \text{ 位})$: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ ; $Y(M_1 \text{ 位})$: Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ^[45]。在自然界的辉石类矿物中, Al^{3+} 可以代替少量硅氧四面体中的 Si^{4+} ;合成矿物中, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 可达 50%左右。根据 M_2 位置上主要阳离子种类,辉石族矿物可分为斜方和单斜两个亚族。

(1) 斜方辉石: M_2 主要为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等小半径阳离子,不含大半径阳离子 Ca^{2+} 、 Na^+ ,常见矿物为顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、紫苏辉石 $\text{MgFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ —斜方铁辉石 $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 系列。

(2) 单斜辉石: M_2 以含 Ca^{2+} 、 Na^+ 为特点,常见单斜辉石有透辉石—钙铁辉石,即 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ — $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、锰钙辉石 $\text{MnCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、普通辉石 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ 、绿辉石 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等等^[45]。

辉石族晶体结构(图 2-2):沿(100)方向阳离子和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链呈似层状排列, $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连呈单链,平行 c 轴延伸。 M_1 位空隙较小,位于四面体角顶相对的位置,为较小的阳离子 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 所占据,为六次配位的八面体; M_2 位空隙较大,在斜方辉石中为畸变的八面体配位,在单斜辉石中为大阳离子 Ca^{2+} 、 Na^+ 等占据,为八次配位^[45]。与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链相适应,辉石晶体呈平行于链方向的柱状,横断面呈假正方形或八边形。辉石解理平行于链的延长方向。颜色随成分而变化,含铁者颜色较深^[45]。

钙铁辉石在一个大气压 695°C 以下,是稳定的,高于此温度转变为硅灰石结构^[45],因而钙铁辉石在结晶釉结晶温度区(1080°C~1180°C)内无法出现。

在成分合理、热动力学条件适当时,大多数辉石族矿物都有可能出现。斜方辉石由具有简单化学成分 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 的系列矿物组成,对 K_2O 、 Na_2O 含量较低、含大量镁化合物而钙含量极低的 $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系统,使原料混合物达到均匀熔融的状态,所需温度从传统陶瓷釉的实用性考虑,可能过高;含钙较多或钙镁近于等量的 $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} -$

在高温条件、氧化气氛下,釉中铁离子可呈 Fe^{2+} 形式存在, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 类质同象代替仍可出现,因而 Fe^{2+} 能进入晶体结构中;而 Fe^{3+} 可以使釉着色。 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等与 Mg^{2+} 有限置换,可使晶体着色。陶瓷釉烧成氛围与自然界可能相似,但成分可以人为调节,因而釉中可能形成的橄榄石族矿物为:镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ —普通橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ —铁橄榄石 $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 系列、镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ —钙镁橄榄石 $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ —钙橄榄石 $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ 系列以及锰橄榄石 $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ 。

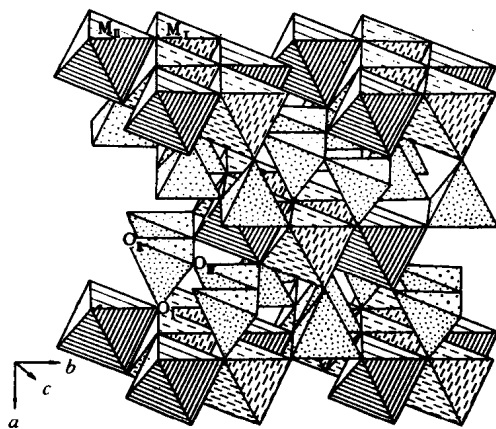
图 2-2 辉石晶体结构^[46]

Fig. 2-2 Crystal structure of pyroxene