

玻璃工艺结石的岩相形态学鉴定

屈 慧 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉工业大学出版社

1989

内 容 简 介

本书以偏光显微镜为手段,以岩相分析为主要研究方法,较系统地介绍了玻璃工业生产和科研中常见的典型的玻璃结石,并进行形态学研究、分类,推断结石的起源和成因,从而提出相应的防止、改善措施,以达到控制生产和科研的目的。

本书可供从事玻璃工艺生产、教学、科研和岩相分析的人员阅读。

玻璃工艺结石的岩相形态学鉴定

屈 慧 编著

责任编辑 曹文聪 田道全

封面设计 孙显英

*

武汉工业大学出版社出版发行(武昌珞狮路14号)
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷 各地新华书店经销

*

开本: 787×1092mm1/16(照排胶印) 印张: 11 字数: 260,8千字

1989年11月第1版 1989年11月第1次印刷

印数: 1-500册 定价: 23.00元

ISBN 7-5629-0265-8/TQ·0011

前 言

“结石”被称为玻璃的主要缺陷，必须及时地给以准确的鉴定，进而追溯产生的根源，才能对其“辨证论治”。但是在偏光显微镜下观察，同一种类的结石，其形态随生长条件各异而千姿百态；不同种类的结石，会因外观酷似而莫衷一是，常常使得鉴定者倍感困惑。

我院开展岩相分析工作以来，由于许多科研项目不断送来各种条件下形成的晶体，全国各地的玻璃厂也经常把生产中出现结石寄来要求鉴定，再加上到工厂去敛采，日积月累，使我们能一窥玻璃结石之大观。在诸多结石的鉴定中，不乏极为罕见的疑难问题。在我院唐慧卿高级工程师和秦皇岛耀华玻璃厂侯宝珩工程师等几位老师的指导和帮助下，并借助 x 射线衍射分析，使许多难题得到了解决。大家觉得很有必要把多年蒐集的能反映生成机理，又比较系统，比较典型的结石汇集起来，进行形态学的研究和分类，整理成册，奉献给从事这项工作的同行，冀有助于鉴定工作中的释难。这是一件很有意义的事。

书中的理论阐述主要依据诸培南教授的论文“关于玻璃结石来源的形态学研究”，还参考了杉江重诚(日)的“玻璃结石的研究”一书，采用了书中的一些图片。秦皇岛耀华玻璃厂的同行们也提供了支持。

本书辑成后，经同济大学诸培南教授审定，在此谨致深切的谢意。

秦皇岛玻璃研究院 屈 慧

1987. 2.

绪 言

“玻璃工艺结石”是在玻璃生产过程中夹杂在玻璃体中的晶态物质，它不仅破坏了玻璃制品的外观和光学均一性，而且降低了制品的使用价值。结石与它周围玻璃的膨胀系数不同，产生应力，大大降低了玻璃制品的机械强度和热稳定性。特别是结石的热膨胀系数小于周围玻璃的热膨胀系数时，在与玻璃的交界面上形成张应力，常会出现放射状的裂纹。结石会给玻璃生产带来很大的损失，因此，控制结石的产生是玻璃工业生产中的一项重要任务。玻璃中的结石，其来源可以是多方面的，如原料、析晶、耐火材料及外来夹杂物等，在本书中玻璃工艺结石是按其来源分类的。

岩相分析是研究结石的最有效方法之一，用偏光显微镜可观察其形态，并可对结石进行晶体光学性质的测定，从而做出鉴定。这种方法迅速简便，可以准确地鉴定结石的矿物类型；根据结石的晶形，还能推断结石在玻璃生产中的起源，提出相应的防止和改善措施。

当玻璃结石鉴定后，还要判断结石的来源。根据晶体生长形态来研究它们的形成历史，对推论结石的成因无疑是一条重要的线索。

结石基本上是由晶体所组成。晶体有规则的几何外形是它内部结构的反映，这一规律在研究完整晶体时，比较容易体现。当生长条件变化很大时，同一晶体可以长成不同的外形，说明在实际晶体生长过程中，影响形态建立的因素是很复杂的。

在确定的系统中，组成与析出晶相的次序，各晶相的成分，结构，结晶能力和结晶习性，温度、浓度、对流、扩散的变化，自由空间占有情况等等，都对晶体生长形态有一定的影响，于是便出现了与理想生长差别很大的晶形，然而，形态尽管多变，规律性还是可找的。

结石晶体中经常发现与生长条件有关的结晶形态，首先从结晶的完整程度划分，一般可分为以下几种类型：

- ①自形生长
- ②半自形生长
- ③它形生长

其次，晶体还有特殊的生长形态如：

- ①包裹嵌入生长
- ②阶梯生长
- ③针状生长
- ④放射性和球状生长
- ⑤骨架状和树枝状生长
- ⑥连生生长
- ⑦双晶生长
- ⑧溶蚀生长

⑨次生交代生长和重结晶生长

⑩交叉生长

例如，霞石的阶梯生长可能就是在次生交代过程中形成的。另外有些晶体，如刚玉原来可以长成自形，在外界因素干扰下却长成半自形；还有霞石一般易长成它形，但在扩散稳定的条件下，即可长成半自形。

晶体在溶液或熔体中生长，常常易得到与习性有关的晶形。但是在玻璃结石中，由于粘度较高，对流扩散较慢，环境的稳定性变化范围较宽，晶体生长形态会受到严重的影响。因此，了解它们之间的关系，对分析结石的来源有重要的意义。

晶体生长条件可简单划分为四种类型。

①稳定条件下的生长

如果玻璃液基本上静止不动，或对流扩散很稳定，在析晶温度范围内，玻璃中一旦有晶核形成，晶体便容易长大。因为晶核周围有足够的自由空间，生长主要通过扩散进行，结果就可以发育成自形晶。例如，假硅灰石 ($\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅灰石 ($\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、透辉石 ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、失透石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) 等，一般能看到它们规则的柱状外形；另外，霞石亦可长成板状或短柱状晶形，鳞石英可长成双晶、片状晶等形态。晶体的结晶能力越大，也就较容易长成自形晶。

②不稳定条件下的生长

如果设想玻璃能够作滞缓的定向流动，速度有时发生变化，这样就构成了一种不太稳定的生长条件。同时，若系统组成正好处在析晶温度范围内，在这样的条件下，玻璃中便可能出现形态不很典型的晶体。一般在晶面或棱和角上或多或少地会存在一些缺陷。如霞石常出现阶梯形生长，鳞石英长成管柱状，方石英可长成黍粒状连生，锆石亦有连生并会出现溶蚀现象等。尚须指出，鳞石英不仅因为在这样的条件下可长成管柱状，另一个重要因素是碱性离子对它矿化作用；在缺少碱性离子时，硅氧即容易析出方石英。

③浓度梯度较大和扩散速度较慢条件下的生长

当玻璃结石部分所属系统的组成与周围玻璃存在较大的浓度差时，该部分的析晶倾向必然很大。如果温度下降，熔体粘度迅速增长，在扩散点效应的影响下，晶体仍然可以快速生长，成为骨架状和树枝状。因为在生长端点处杂质离子阻碍作用较小，晶体得以通过扩散而较易延伸长出。由此可发现，这些晶体的形态和原来的生长习性不同。其原因是和杂质离子不易扩散移走而在晶体生长周围形成了阻挡层有关。若系统内对流扩散条件与上述相近，而粘度较小时，即使是立方、六方晶体也可能出现针状晶。这表明生长轴形成时，并不产生分枝，斜方晶体更是如此。又若针状晶沿各方向发育，每个针状晶近旁即产生了杂质形成的阻挡层。它可以把各个晶体分隔开，但又使许多针状晶集合在一起，形成了扇状或球状。这种生长形态以失透石最易出现。

在铝硅质耐火材料侵蚀带中莫来石针状晶的生长，虽然和它本身的习性有关，但该处玻璃具有较高的粘度对生长亦有一定的影响。

④次生交代和重结晶条件下的生长

这种情况多数出现在玻璃与耐火材料的侵蚀带中，由于碱性氧化物很容易通过晶界毛细管扩散进入砖体内部，经过交代反应，便形成了各种新矿物。今举出铝硅质砖中最常见的反应，以方程式表示如下：



(莫来石)

(α -刚玉)



(β 铝氧)



(霞石)



(钠长石)



(石榴石)

(β 铝氧)

当有较多MgO引入时, 反应可能按下式进行:



(尖晶石)

(进入玻璃相)

随着交代反应的进行, 砖体呈碎屑剥落即造成结石。在形成过程中, 上述反应产物在不同情况下, 都可能分别被发现。

在硅砖中Na₂O对石英的转化有明显的促进作用, 从而使鳞石英易于重结晶长大。

交代反应可以形成新的玻璃相, 另外, 砖体中的组分亦可溶解到里面去。例如, 比较难溶的组分ZrO₂溶解入玻璃后, 还可以形成单斜锆石($\beta\text{-ZrO}_2$), 呈骨架状或树枝状晶体从玻璃中重新析出。这种情况在锆质耐火材料与玻璃交代中常可见到。

不同的结石, 它们的化学组成和矿物组成也不同, 这主要取决于它们的来源。因此我们根据其来源, 将玻璃工艺结石分为以下几类:

一、原料结石

1. 硅质原料结石
2. 含鳞结石
3. 芒硝结石

二、外来夹杂物

三、析晶结石

1. 硅氧析晶结石
2. 钙镁质析晶结石
3. 钠钙质析晶结石

四、耐火材料结石

1. 硅质耐火材料结石
2. 铝硅质耐火材料结石
3. 含锆的铝硅质耐火材料结石

目 次

绪 言

第一章 原料结石	(1)
1. 硅质料粉结石及其成因	(1)
(1) 石英颗粒	(1)
(2) 方石英	(14)
a. 假立方晶系方石英——枪形结晶	(14)
b. 假六方晶系方石英——树枝状结晶	(41)
c. 假六方晶系方石英——三角形结晶	(63)
(3) 鳞石英——星形结晶	(69)
2. 钠钙磷酸盐结石	(78)
3. 芒硝结石	(87)
第二章 外来夹杂物	(89)
第三章 析晶结石	(92)
1. 硅氧析晶结石	(93)
2. 硅酸钙析晶结石	(94)
(1) 硅灰石 (β -硅灰石)	(94)
(2) 假硅灰石 (α -硅灰石)	(102)
3. 钙镁硅酸盐析晶结石——透辉石	(113)
4. 钠钙硅酸盐析晶结石——失透石	(121)
第四章 耐火材料结石	(124)
1. 硅质耐火材料结石	(124)
2. 铝硅质耐火材料结石	(142)
3. 电熔莫来石砖的蚀变	(153)
4. 电熔锆刚玉砖的蚀变	(156)
结束语	(162)
参考文献	(162)
附表: 各种结石晶体的光性、来源和鉴别依据	(163)

第一章 原料 结 石

1. 硅质料粉结石及其成因

人们所说的硅质结石主要是指由硅氧变体所组成的结石。它们可以来源于料粉，也可是因玻璃成分中 SiO_2 组分偏高而产生的析晶，还可产生于硅质耐火材料，三者极易混淆。

为了解决这个问题，可以从显微结构和晶体生长形态来了解石英颗粒的溶解反应、硅砖的侵蚀和玻璃析晶的机理，以阐明它们的形成历史，达到区别不同结石不同来源的目的。这一节主要介绍由料粉引入的硅质结石。

配合料中某些没有熔化好的石英颗粒残留在玻璃中成为结石，称硅质料粉结石。有时未熔石英颗粒形成核心，其周围生长出其它的晶体或者呈细粒单独嵌在玻璃制品中，较为常见的有石英颗粒，它们周围常析出鳞石英和方石英。有时还伴有硫酸盐结晶。

(1) 石英颗粒

在硅质料粉结石中，没有熔化好的石英（残余石英）可以作为突出的代表。石英以分散的颗粒或集结成团出现于玻璃中成为结石，往往是由很多原因造成的。例如配合料中混入粗砂、混料不均、配合料输送过程中的分层、熔化操作不当而发生“跑料”、加料温度过高或加料过于集中而出现熔化分层以及炉温过低等等，都是促使石英成为浮渣，陆续变为结石的原因。

下面通过显微结构图片阐明料粉中的石英颗粒反应、转化和形态生长的过程：

图 1~12 是配合料中没有熔化好的石英颗粒，残留在玻璃中聚集成团，颗粒四周的棱角大多已被熔蚀。图中的残余石英颗粒与邻近其它组分作用较浅，在窑内停留时间不长，而冷却较快，所以在高粘度玻璃相中尚未转化成其它新的晶体。

硅砂在熔化时，熔化的速率与颗粒的比表面积有关。颗粒越小，表面活性越大，颗粒也就容易和近旁的碱性物质起作用；与此相反，较大的颗粒则不易起作用。因此在料粉熔化过程中，经过同样的时间，粗颗粒的石英必然会比细颗粒石英熔化慢而残留下来。

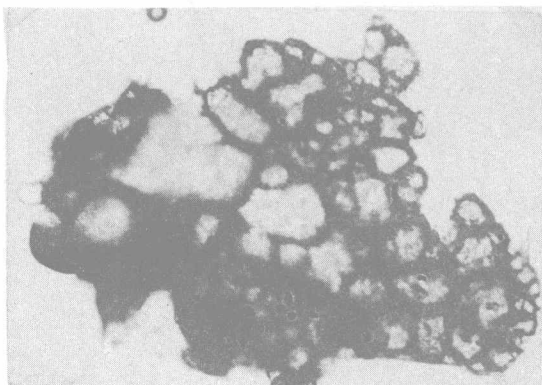


图 1 未熔石英颗粒
($\times 250$)

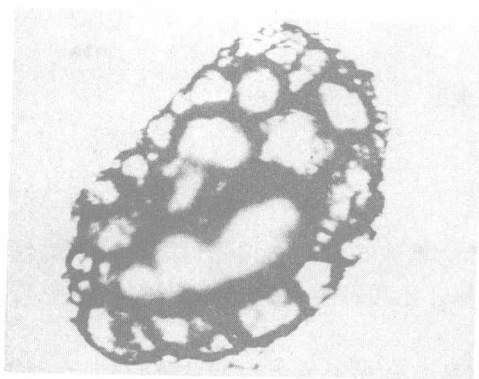


图 2 未熔石英颗粒
($\times 250$)

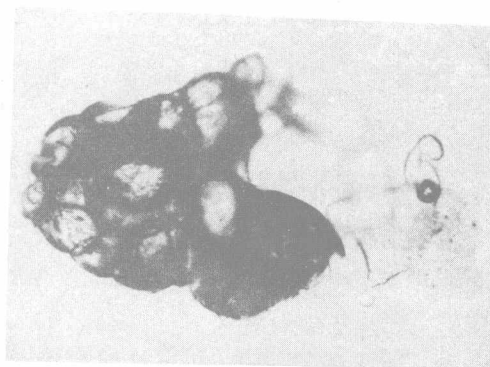


图 3 未熔石英颗粒
($\times 250$)

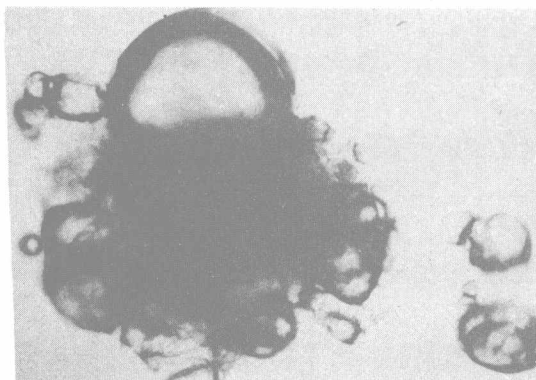


图 4 未熔石英颗粒
($\times 250$)

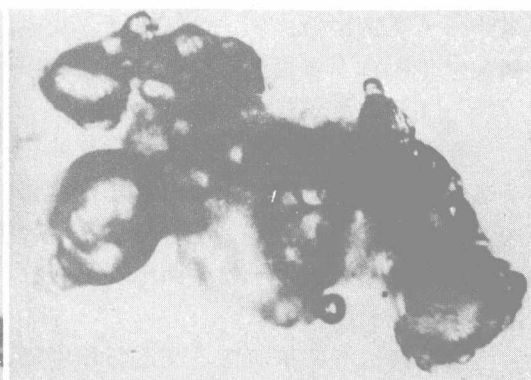


图 5 未熔石英颗粒
($\times 250$)

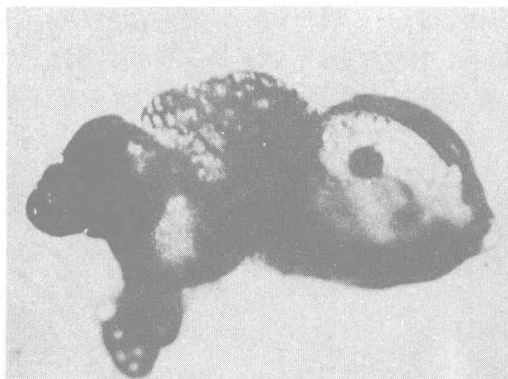


图 6 未熔石英颗粒
($\times 250$)



图 7 未熔石英颗粒
($\times 250$)



图 8 未熔石英颗粒
($\times 250$)

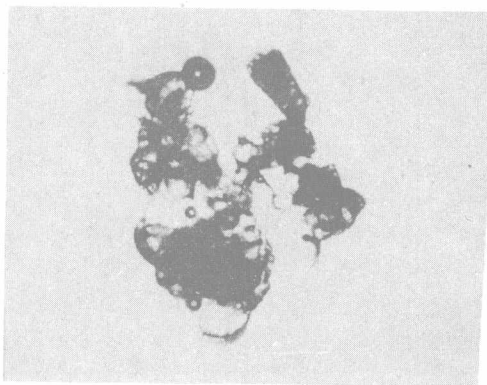


图 9 未熔石英颗粒
($\times 250$)

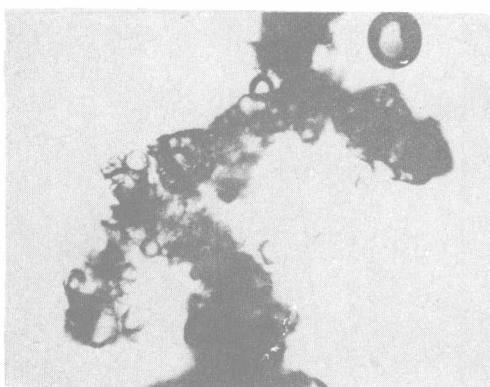


图 10 未熔石英颗粒
($\times 250$)

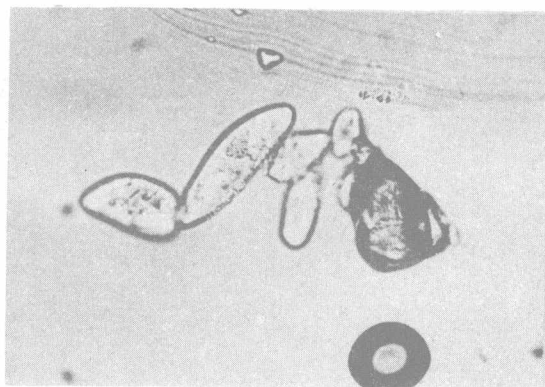


图 11 未熔石英颗粒
($\times 250$)

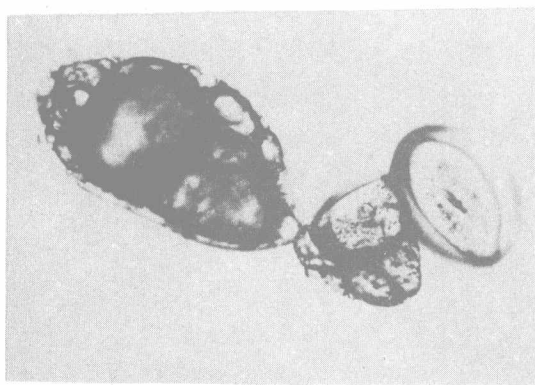


图 12 未熔石英颗粒
($\times 250$)

图13~18 石英颗粒的周围有一层含 SiO_2 较高的无色圈。这一层无色圈的产生是由于周围玻璃液的粘度较高，来不及扩散均化，会使玻璃产生条纹。

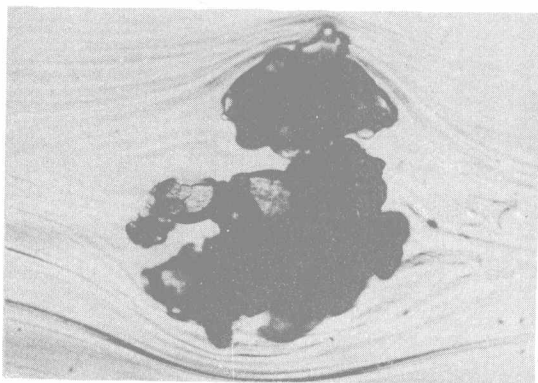


图 13 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

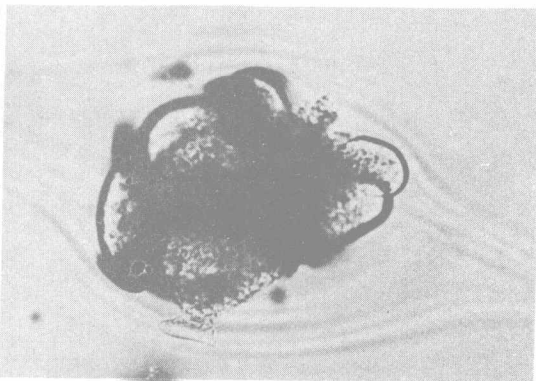


图 14 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

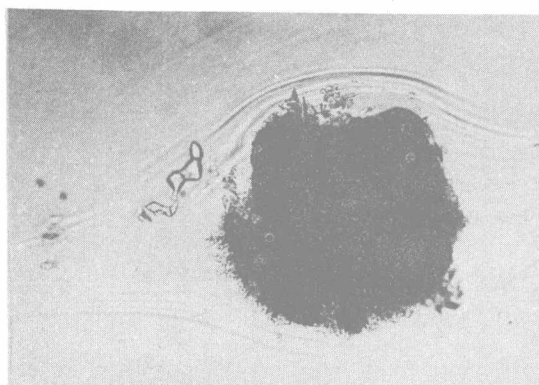


图 15 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

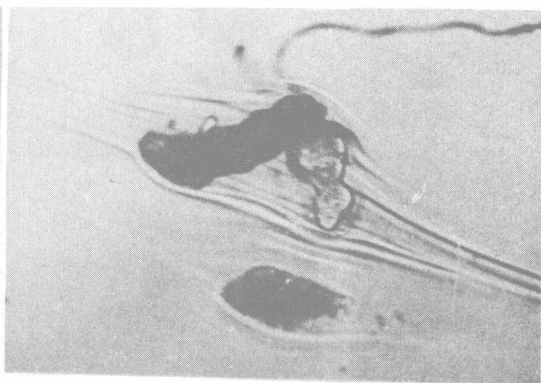


图 16 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

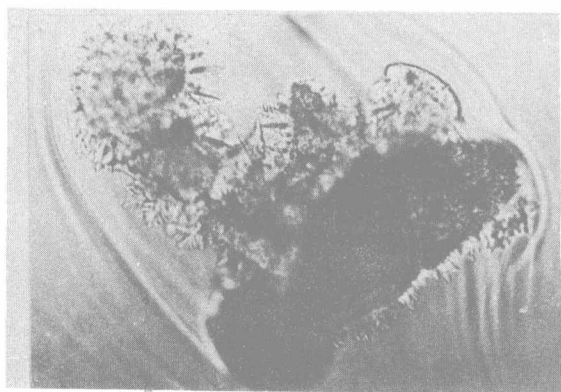


图 17 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

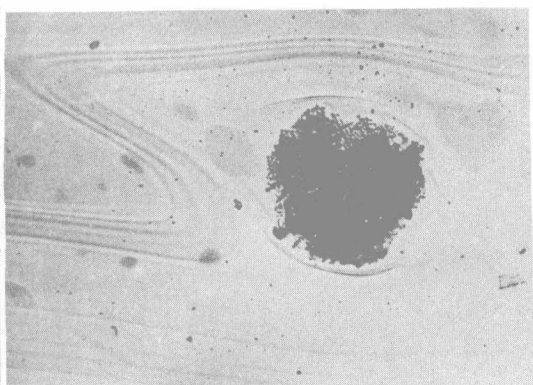


图 18 石英颗粒周围带有条纹
($\times 250$)

图19~29 根据晶体形态判断, 石英在加热过程中, 由于多晶转变, 产生体积变化, 导致石英颗粒开裂, 开裂的碎粒已方石英化。

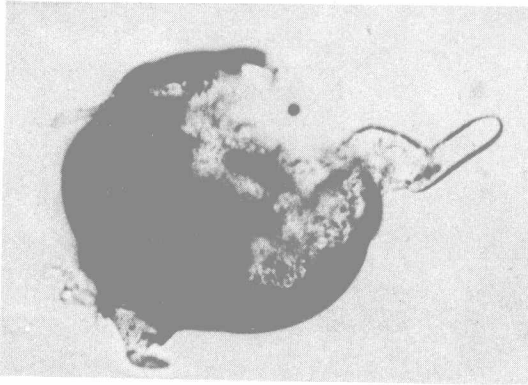


图 19 石英颗粒开裂处转化成粒状方石英
($\times 250$)

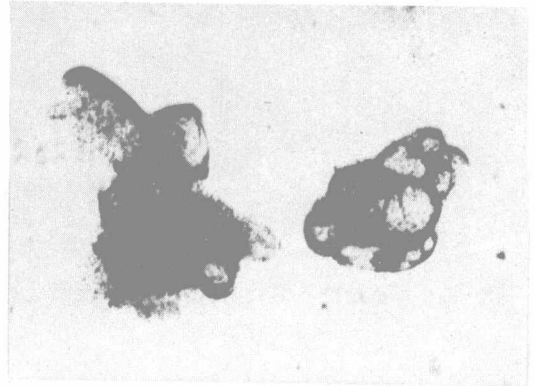


图 20 石英颗粒开裂处转化成粒状方石英
($\times 250$)

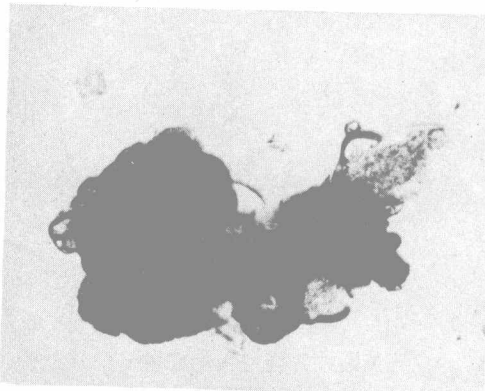


图 21 石英颗粒开裂处转化成粒状方石英
($\times 100$)

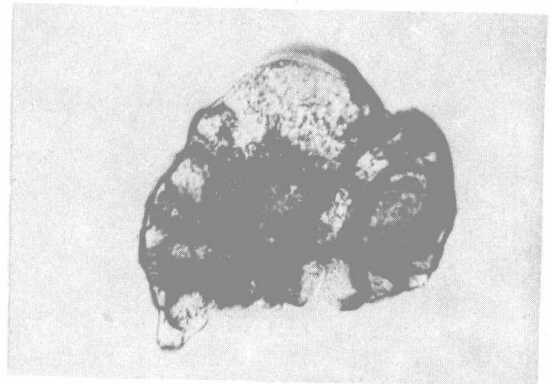


图 22 石英颗粒开裂处转化成粒状方石英
($\times 250$)

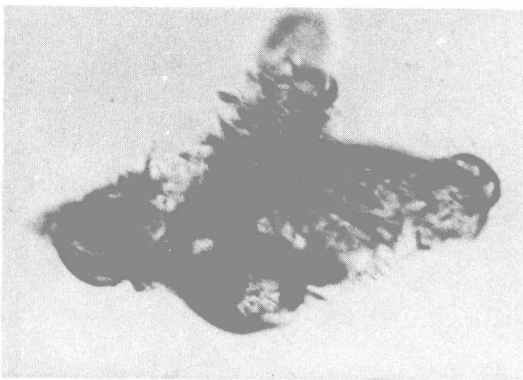


图 23 石英颗粒开裂处向
树枝状方石英转化
($\times 100$)

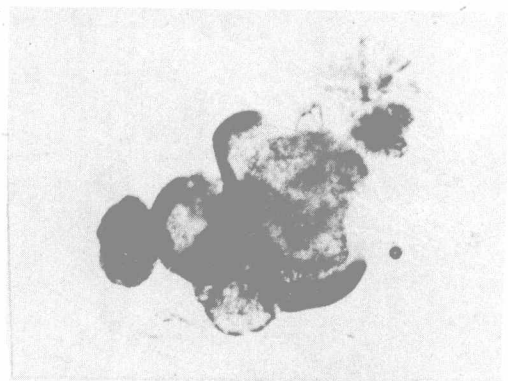


图 24 石英颗粒开裂处向树枝状方石英转化
($\times 100$)

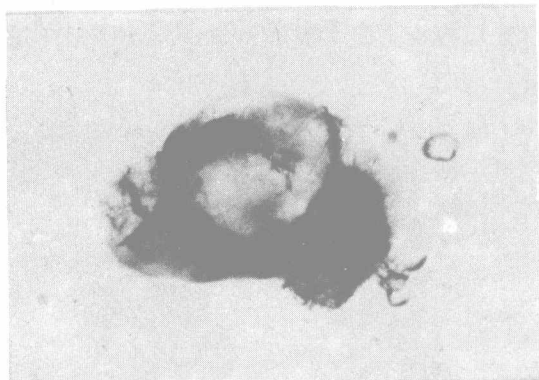


图 25 石英颗粒开裂处向树枝状方石英转化
($\times 100$)

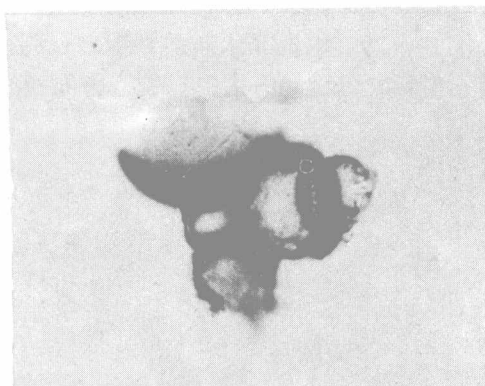


图 26 石英颗粒开裂处向树枝状方石英转化
($\times 100$)

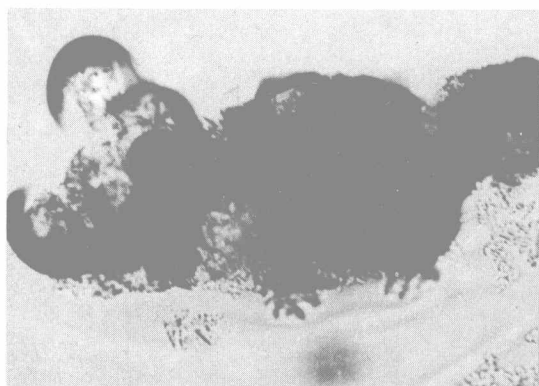


图 27 石英颗粒开裂处向树枝状方石英转化
($\times 100$)



图 28 石英颗粒开裂处转化成树枝状方石英
($\times 100$)

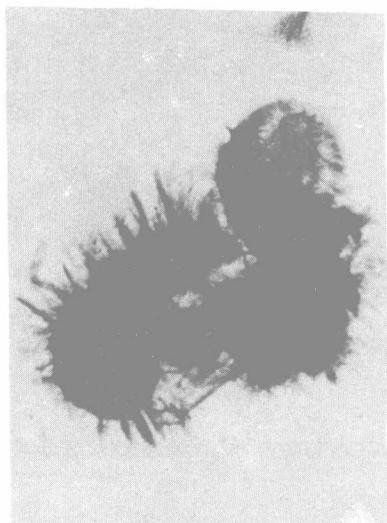


图 29 石英颗粒开裂处转化成树枝状方石英
($\times 100$)

图30~33 当未熔石英颗粒在窑内停留了较长时间，熔化时间稍长，有足够的机会进行扩散反应，颗粒周围可形成富含硅氧的玻璃相，遇到适当生长条件，针状和树枝状的鳞石英即围绕残余石英颗粒而析出。图30~32 石英颗粒周围析出针状的鳞石英。图33 右上角石英颗粒边缘析出树枝状的鳞石英晶体。

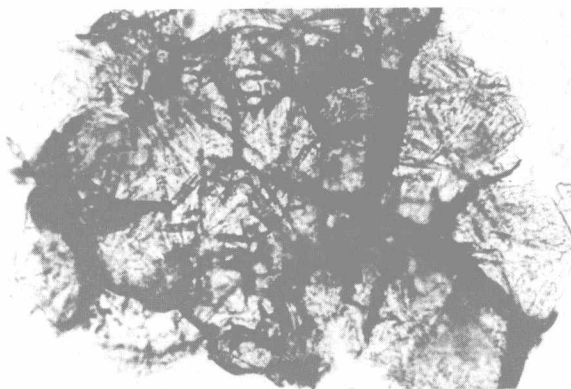


图 30 石英颗粒开裂，析出针状鳞石英
($\times 100$)

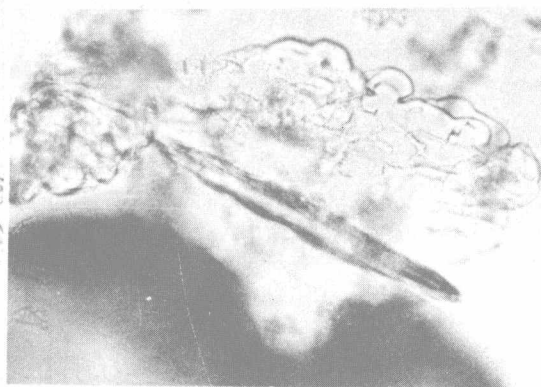


图 31 石英颗粒被溶解转化成
未定形的和针状鳞石英
($\times 250$)

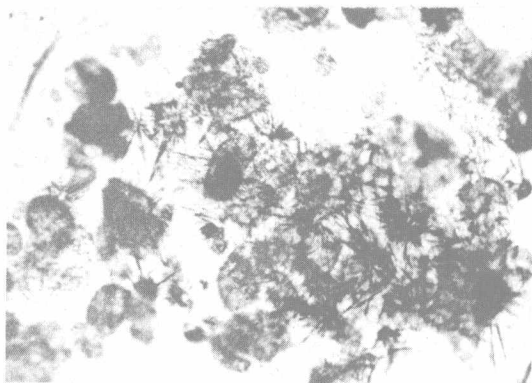


图 32 石英颗粒边缘析出针状鳞石英
($\times 100$)



图 33 右上角石英颗粒边缘
析出树枝状鳞石英
($\times 400$)

图34~66 由于石英颗粒长久地停留在高温下，逐渐由石英颗粒的边缘向内部熔蚀。在熔蚀的过程中，石英颗粒周围富含 SiO_2 的玻璃相即从石英颗粒的边缘逐渐进入石英颗粒内部进行溶解作用，在颗粒边缘析出树枝状的方石英晶体，或石英颗粒转化成未定形鳞石英晶体，在其边缘又析出方石英。其中图52~56 晶体的中间部位是石英颗粒转化成未定形的鳞石英，在其边缘又析出树枝状和枪形的方石英。

石英颗粒处在边熔蚀、边转化析出新的晶体的转化过程中，直至石英颗粒消失。

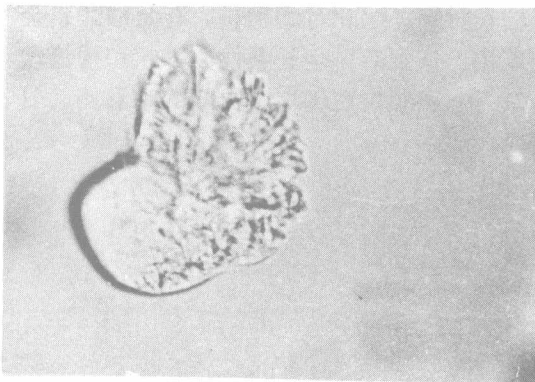


图 34 石英颗粒边缘析出的方石英
向树枝状转化
($\times 250$)

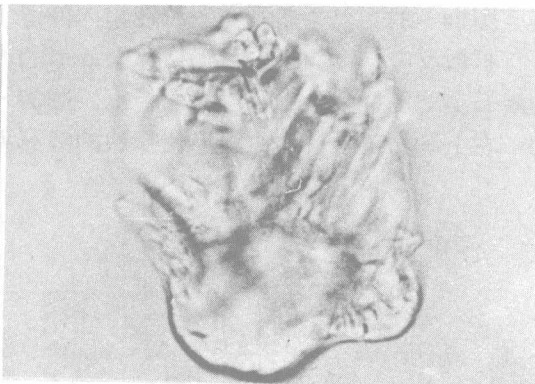


图 35 石英颗粒边缘析出的方石英
向树枝状转化
($\times 250$)

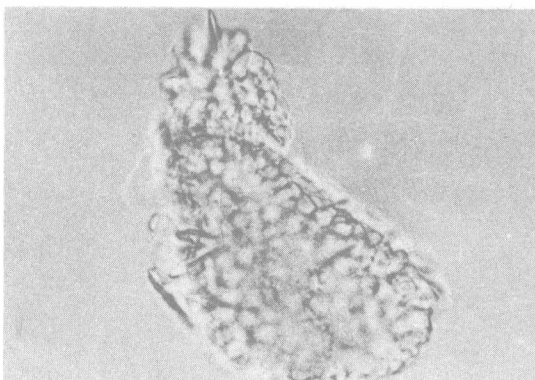


图 36 石英颗粒边缘析出的
方石英向树枝状转化
($\times 250$)

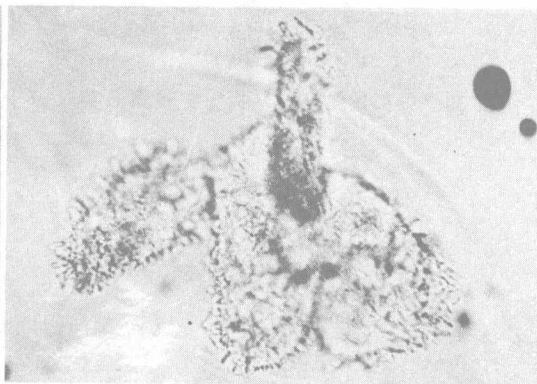


图 37 石英颗粒边缘析出的
方石英向树枝状转化
($\times 250$)

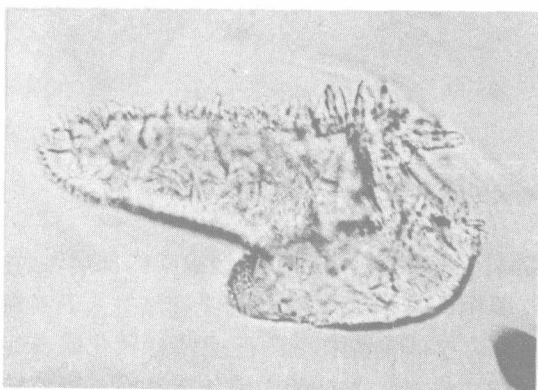


图 38 石英颗粒边缘析出的
方石英向树枝状转化
($\times 250$)

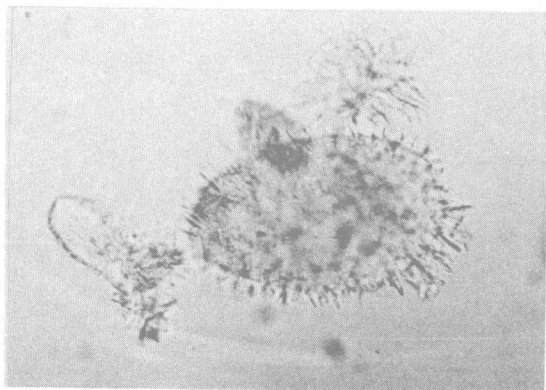


图 39 石英颗粒边缘析出的
方石英向树枝状转化
($\times 250$)

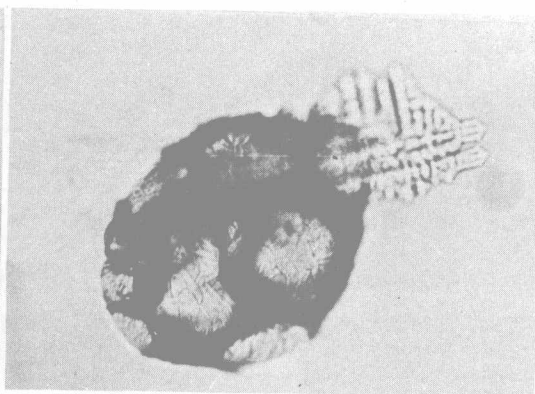


图 40 石英颗粒边缘析出骨架状方石英
($\times 400$)

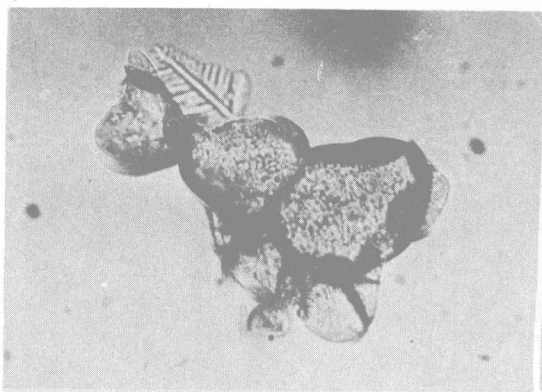


图 41 石英颗粒边缘析出树枝状方石英
($\times 250$)

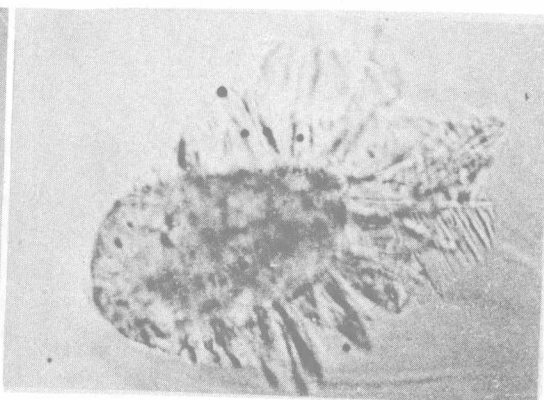


图 42 石英颗粒边缘析出树枝状方石英
($\times 400$)

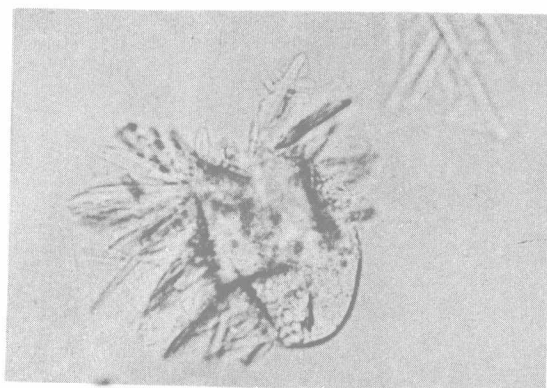


图 43 石英颗粒边缘析出树枝状方石英
($\times 250$)

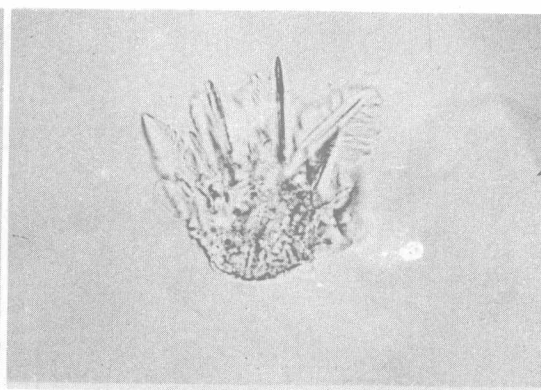


图 44 石英颗粒边缘析出树枝状方石英
($\times 250$)