

不同产地瓷石的化学与矿物组成 及其工艺性能研究

宋福生, 彭永烽, 魏恒勇, 李小红

(国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 景德镇 333001)

摘要 对比研究了马龙塘、坳岭、柘田三种瓷石的化学与矿物组成及其工艺性能。XRF、XRD 和 FT-IR 分析表明, 三种瓷石的主要矿物组成为石英和白云母, 马龙塘和坳岭瓷石还存在较多的钠长石, 其中, 马龙塘瓷石中的钠长石含量高达 50%, 另外, 柘田瓷石中还存在 28% 的高岭土。DTA-TG 和 XRD 分析瓷石的热分解过程, 结果发现, 白云母和高岭石在加热过程中分解, 1 300 °C 煅烧后只存在石英和莫来石晶相。经 1 300 °C 煅烧后, 马龙塘瓷石的白度仅为 22.4, 柘田和坳岭瓷石的白度均达到 51; 柘田瓷石的烧成收缩最小为 4.9%, 而马龙塘瓷石的烧成收缩最大为 14.6%, 这与瓷石中熔剂性原料 K_2O 和 Na_2O 的含量有关。

关键词 瓷石; 化学组成; 矿物组成; 工艺性能

0 引言

瓷石是陶瓷生产中使用较为广泛的原料之一。由于产地、风化程度及母岩种类的差异, 不同地区甚至同一地区不同矿场所产瓷石, 其化学组成、矿物组成及工艺性能常存在较大差别。一般说来, 铁含量在 0.5%~1% 之间的适宜于制造细白瓷; 在 1%~3% 的适宜于制造青瓷; 在 3%~8% 的适宜制造黑瓷。 K_2O 、 Na_2O 含量低的适用于制胎; K_2O 、 Na_2O 含量高的适用于制釉。因此, 确定不同产地瓷石的矿物特征及其工艺性能对瓷石在陶瓷生产中的应用意义重大, 如余祖球等就分别对三宝蓬、宁村、南港、清水下、月山等产地的瓷石进行了大量的研究^[1-5], 所提供的数据对陶瓷生产企业具有很大的指导意义。最近发现, 马龙塘、坳岭和柘田三个地区的瓷石产量较大, 且所产瓷石杂质含量较少, 品位较高。但关于上述三种瓷石的化学组成、矿物组成及工艺性能等方面的相关研究未见报道, 为此, 本文对这三个产地的瓷石进行了较为系统的研究, 为其在陶瓷生产中的应用提供指导依据。

1 三种瓷石的化学与矿物组成分析

1.1 化学成分分析

利用荷兰荧光光谱仪(Axios Advance)分析测定三个不同产地瓷石的化学组成, 结果列于表 1。

表 1 不同产地瓷石的化学组成 (%)

瓷石种类	马龙塘	坳岭	柘田
Na_2O	6.39	1.13	0.91
MgO	0.08	0.18	0.24
Al_2O_3	15.80	23.42	17.77
SiO_2	74.97	66.16	77.09
P_2O_5	0.05	0.12	0.03
K_2O	1.73	3.36	1.69
CaO	0.14	0.64	0.04
TiO_2	0.08	0.02	0.93
Fe_2O_3	0.67	0.74	1.19

从表 1 可以看出, 马龙塘瓷石中氧化钠的含量高达 6.39%, 适用于制釉; 而其它两个产地瓷石中钠的含量较低, 分别为 1.13% 和 0.91%, 其中柘田瓷石较适用于制胎。在三种瓷石中, 坳岭瓷石中铝、钾及钙的含量均最高, 依次为 23.42%、3.36% 和 0.64%, 而其硅的含量最低, 为 66.16%。此外, 柘田瓷石中钛和铁的含量较高, 分别为 0.93% 和 1.19%, 适宜制造青瓷。

1.2 X 射线衍射分析

采用德国布鲁克(D8 Aavance)X 射线衍射分析仪分别对马龙塘、坳岭和柘田瓷石样品进行 XRD 分析(Cu 靶 $k\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 2°/min), 结果见下页图 1 和表 2。

从图 1 和表 2 可以看出, 石英、白云母是马龙塘、坳岭和柘田三种瓷石的主要矿物组成。同时, 马龙塘和坳岭瓷石还存在较多的钠长石, 尤其是马龙

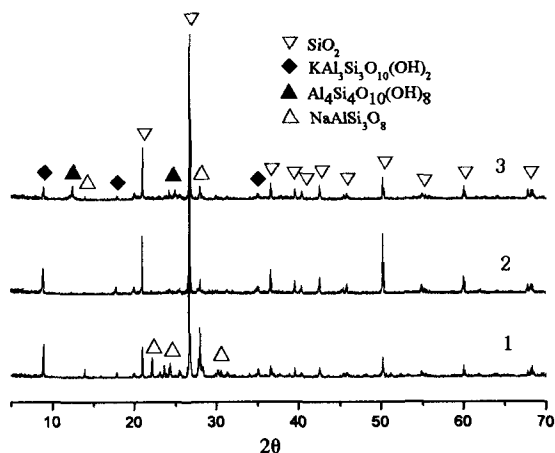


图1 不同产地瓷石的XRD图

1、马龙塘瓷石 2、坳岭瓷石 3、柘田瓷石

表2 不同瓷石的主要矿物组成 (%)

原料	马龙塘瓷石	坳岭瓷石	柘田瓷石
白云母	15	30	14
石英	35	61	58
高岭土	-	-	28
钠长石	50	9	-

塘瓷石,其钠长石含量高达50%,这与1.1中荧光分析结果马龙塘瓷石钠含量最高相一致,另外,柘田瓷石中还存在28%的高岭土,表明其可塑性要优于马龙塘和坳岭瓷石。

1.3 红外光谱分析

采用美国产傅立叶红外光谱仪 (Nicolet 5700) 分别取马龙塘、坳岭、柘田瓷石原矿进行红外光谱分析,结果如图2所示。

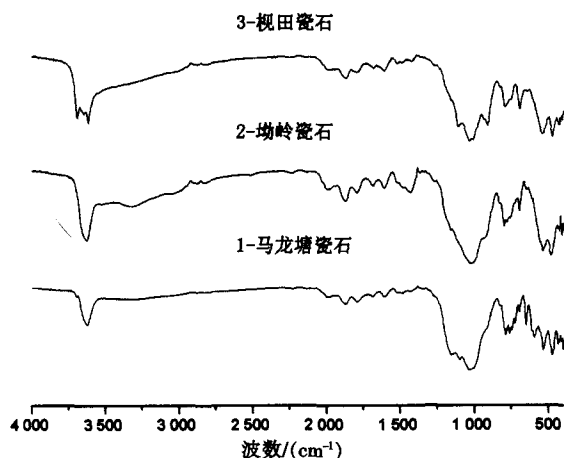


图2 三种瓷石的红外光谱图

从图2明显可以看出,这三种瓷石在3000~4000 cm⁻¹以及900~1150 cm⁻¹附近范围内有很大的差异。柘田瓷石在3620 cm⁻¹,3651 cm⁻¹,3695 cm⁻¹附近以及913 cm⁻¹,1031 cm⁻¹,1112 cm⁻¹附近范围

内所对应的较强的吸收带为典型的高岭石特征峰^[6-7],其中前面三个波数对应着高岭石羟基的伸缩振动,后面三个波数对应着高岭石中Si-O伸缩振动;坳岭瓷石在波数3626 cm⁻¹、3328 cm⁻¹以及1016 cm⁻¹附近范围所出现吸收带的位置和形貌为典型的白云母特征吸收峰^[8-9],其中3626 cm⁻¹、3328 cm⁻¹为白云母中羟基的伸缩振动,而1016 cm⁻¹对应着白云母中Si-Al-O键中Al-O键的伸缩振动;而马龙塘瓷石在3625 cm⁻¹出现的峰位位置和坳岭瓷石相当,为白云母中羟基的伸缩振动,而1098 cm⁻¹和1037 cm⁻¹附近范围所出现吸收峰为钠长石的特征吸收峰^[10-11],其中1098 cm⁻¹为Si-O伸缩振动,1037 cm⁻¹为Si(Al)-O伸缩振动。而在1400~2000 cm⁻¹范围内,吸收峰位置大致相同,只是峰强稍有变化,这些为石英的Si-O伸缩振动^[12-13],同时发现,在该波数范围内以坳岭瓷石的峰强最大,柘田瓷石次之,马龙塘瓷石峰强最弱,这也正好与这三种瓷石中所含石英的百分含量大小相吻合。另外在500~900 cm⁻¹范围内出现的吸收峰是由于石英、钠长石、高岭石及白云母在此范围内都有相关特征峰叠加所引起的^[6-13]。

2 三种瓷石的热分解过程研究

采用德产综合热分析仪(STA-449C)分别取马龙塘、坳岭、柘田瓷石原矿进行差热-热重分析,结果见图3~5。

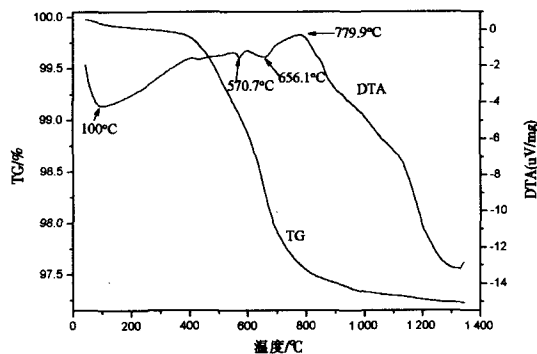


图3 马龙塘瓷石的差热-热重曲线图

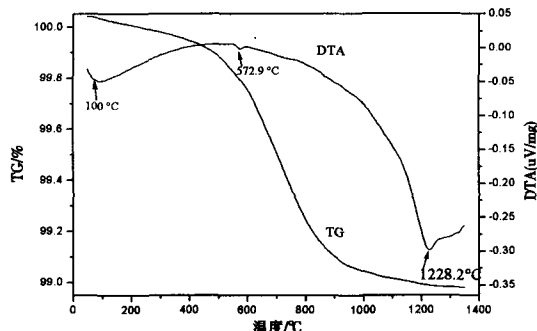


图4 坳岭瓷石的差热-热重曲线图

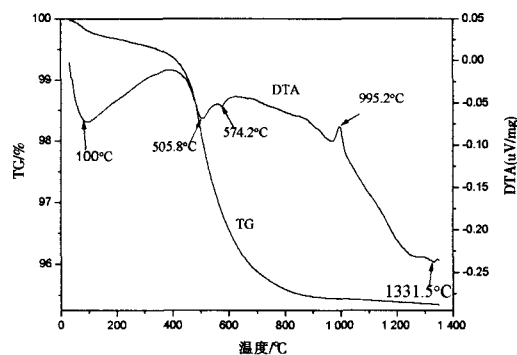


图5 柘田瓷石的差热-热重曲线图

马龙塘、坳岭和柘田三种瓷石的差热曲线,在500~1 000 °C均存在一系列的吸热峰和放热峰,这些吸、放热峰与白云母中吸附水的排除,高岭石失去结构水,以及石英的晶型转变和高岭石开始分解,生成偏高岭等有关^[8-9],这一点从瓷石原矿与分别经700 °C和1 200 °C煅烧后样品的XRD图谱(见图6~8)对比中得到证实,即有关矿物衍射峰随煅烧温度升高逐渐减少直至消失。同时马龙塘、坳岭和柘田三种瓷石分别伴随着1.06%、2.75%和4.62%的失重,失重量依次增加,而三种瓷石中所含云母和高岭土的含量也由15%、30%依次增多到42%,这也进一步证实了上面的推断。

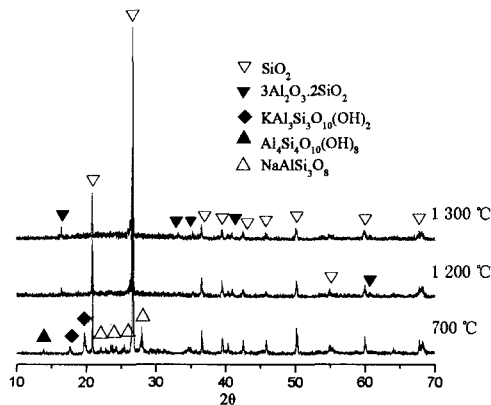


图6 马龙塘瓷石不同煅烧温度后的XRD图谱

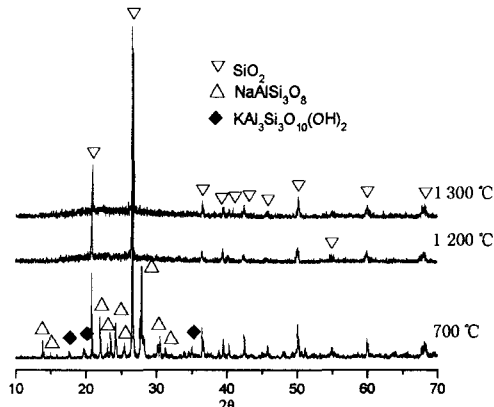


图7 坳岭瓷石不同煅烧温度后的XRD图谱

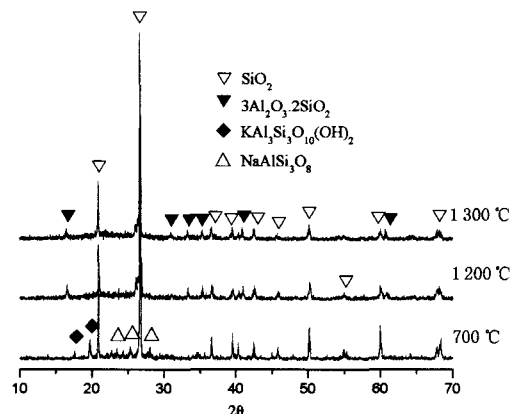


图8 柘田瓷石不同煅烧温度后的XRD图谱

此外,从图6~8可以看到马龙塘瓷石和柘田瓷石经1 200 °C煅烧已经出现了较弱的莫来石衍射峰,表明莫来石已经开始形成,当煅烧温度升至1 300 °C时,莫来石衍射峰强有所增加。而坳岭瓷石经高温煅烧并未出现莫来石,只是存在石英晶相。这与坳岭瓷石中不含对莫来石形成起促进作用的长石有关。

3 三种瓷石的工艺性能

表3给出了三种瓷石经1 400 °C煅烧后的白度和烧成收缩数值。

表3 瓷石的工艺性能

瓷石种类	马龙塘	坳岭	柘田
白度	22.4	51.6	51.2
烧成收缩	14.6%	9.8%	4.9%

从表3中可以看出,柘田瓷石和坳岭瓷石煅烧后的白度相当,而马龙塘瓷石白度最低,仅为22.4。但是,马龙塘瓷石和坳岭瓷石含铁量相对较少,为0.67%和0.74%,而柘田瓷石含铁量最多为1.19%,这似乎与它们白度值大小顺序不符,似乎不合常理。但根据文献^[14]可知,白度不仅和杂质铁、钛有关,同时还与矿物中熔剂性原料含量有关,熔剂性原料越多,高温产生的玻璃相也越多,从而导致白度有所降低,而马龙塘瓷石和坳岭瓷石中熔剂性原料K₂O和Na₂O的含量之和为8.12%和4.49%,高于柘田瓷石的2.60%。对于烧成收缩而言,马龙塘瓷石烧成收缩最大为14.6%,坳岭瓷石为9.8%,柘田瓷石的最小为4.9%,这恰好也与这三种瓷石中熔剂性原料K₂O和Na₂O的含量相一致。

4 三种瓷石在陶瓷工业中的应用

柘田瓷石原料储藏量260万吨以上,白度较好,收缩小,石英含量高,可用做抛光砖、卫生洁具坯用原

料。坳岭瓷石原料储藏量 123 万吨以上,白度好,氧化铝含量高,同时钾钠含量也高,故烧成温度较低,可用做仿古砖、玻化砖、卫生洁具坯用原料。马龙塘瓷石原料储藏量 200 万吨以上,钾钠含量高,烧成温度低,可作为坯料的熔剂性原料,可用作仿古砖、玻化砖、卫生洁具坯用原料。

5 结 论

(1)利用 XRF、XRD 和 FT-IR 测试手段,测定马龙塘瓷石和坳岭瓷石主要矿物组成为石英、白云母、钠长石,其中,马龙塘瓷石中钠长石含量高达 50%,而枳田瓷石除了含有石英、白云母以外,还含有 28%的高岭土。

(2)采用 DTA-TG 和 XRD 分析三种瓷石的热分解过程,发现经历了白云母和高岭石分解、石英的晶型转变等过程,经 1 300 ℃煅烧后只存在石英和莫来石晶相。

(3)经 1 400 ℃煅烧后,马龙塘瓷石白度最低,仅为 22.4,枳田和坳岭瓷石相对较高;枳田瓷石烧成收缩最小为 4.9%,而马龙塘瓷石的烧成收缩最大为 14.6%,这与瓷石中熔剂性原料 K_2O 和 Na_2O 的含量有关。

参 考 文 献

- [1] 余祖球、余传军.三宝蓬瓷石特征和工艺性能[J].佛山陶瓷,1997,7(3):31~34
- [2] 余祖球.宁村瓷石矿床地质特征及工艺性能[J].陶瓷工程,1999,33(1):14~17
- [3] 余祖球.南港瓷石的矿床特征及其工艺性能[J].江苏陶瓷,1999,32(2):23~26
- [4] 余祖球.清水下瓷石特征和工艺性能[J].陶瓷工程,1999,43(5):29~32
- [5] 余祖球.月山瓷石特征与开拓设计[J].中国非金属矿工业导刊,2001,11(6):37~39
- [6] 张智强.高岭石在 680~980 ℃之间的结构变化及其产物的研究[J].中国搪瓷,1999,50(6):15~20
- [7] 张旺弛等.宜昌高岭土粉体表面改性红外光谱分析与机理研究[J].中国矿业,2006,11(1):45~47
- [8] 刘菁.微晶白云母的钛酸酯表面改性研究[J].矿物岩石,2006,51(1):13~16,
- [9] 陈相花.灵寿县小文山白云母的矿物学特征及其地质意义[J].建材地质,1994,11(3):16~23
- [10] 周玲棣等.各种碱性长石的固体核磁谱及红外光谱特征[J].中国科学,1996,11(1):561~566
- [11] 郝艳涛.大别山沙村辉长岩中长石的结构水及其对岩浆演化的指示[J].地质论评,2006,11(5):675~682
- [12] 郝保红.助磨剂对粉石英超细磨矿的影响[J].北京石油化工学院学报,1997,11(1):62~68
- [13] 郝保红.超细粉磨时粉石英化学键变化的红外光谱分析[J].矿冶工程,2001,43(4):64~66
- [14] 周宇松.用本地瓷石十三房试制成优质细瓷[J].陶瓷工程,1994,43(2):14~16

Study on Chemical Composition and Mineral Component of China Stone from Different Regions and Their Processing Properties

Song Fusheng, Peng Yongfeng, Wei Hengyong, Li Xiaohong

(National Engineering Research Center for Domestic&Building Center, Jingdezhen 333001)

Abstract The chemical composition and mineral component of china stones from Ma-longtang, Ao-ling and Jian-tian and their processing properties have been studied. The main mineral component of these china stones were determined by means of XRF, XRD and IR. The analysis results show that quartz and muscovite are their mineral component. Meanwhile, albite are also the main mineral components of Ma-longtang and Ao-ling's china stones. For example, there is 50% albite in Ma-longtang china stone, and kaolin content in Jian-tian's china stone is 28%. The thermal decomposition process of these china stones were analyzed by DTA-TG and XRD. During the thermal process, muscovite and kaolin decomposed and there are only quartz and mullite crystal phases in these china stones after calcining at 1 300 ℃. When calcined at 1 300 ℃, the whiteness of Ma-longtang's china stone is just 22.4, while Ao-ling and Jian-tian's are relatively higher, coming to 51. The firing shrinkages of Jian-tian and Ma-longtang's china stone are 4.9% and 14.6%, respectively, which is related to the content of flux materials of K_2O and Na_2O in the china stone.

Key words china stone; chemical composition; mineral composition; processing property