

叶蜡石及蜡石质釉面砖坯焙烧过程 物相变化的 X 射线研究

俞建长

(福州大学资源工程系, 福州, 350002)

摘 要 利用 x 射线衍射分析对叶蜡石及蜡石质釉面砖坯在不同温度下焙烧的物相变化进行了研究. 结果表明叶蜡石约在 600 ℃ 脱去羟基后晶体结构基本不变, 直到 1050 ℃ 分解. 两类坯体焙烧后最终物相都是莫来石、方英石、石英及玻璃质. 由于蜡石质釉面砖坯配料中存在含 K₂O 的伊利石等杂质, 使叶蜡石晶体破坏, 新矿物莫来石、方英石的生成温度较低.

关键词 叶蜡石; 釉面砖坯; 物相变化; x 射线; 莫来石

福建叶蜡石矿的储量居全国首位, 约占全国探明储量的 50% 以上, 每年开采量的 80% 以上用于陶瓷生产¹⁾. 在低温快速烧成的釉面砖坯料中, 叶蜡石质釉面砖坯料已成为主要的配方, 叶蜡石的配入量高达 45%~65%. 本文着重利用 X 射线衍射分析(XRD)对叶蜡石及蜡石质釉面砖坯在焙烧过程的物相变化进行研究, 以求揭示蜡石质釉面砖坯的烧成机理.

1 叶蜡石原料焙烧过程的物相变化

叶蜡石原料选用蕴藏量大, 在釉面砖中广泛使用的石英叶蜡石型矿石.

1.1 化学成分与示性矿物成分

叶蜡石原料的化学成分为: 73.04% SiO₂; 21.30% Al₂O₃; 0.62% Fe₂O₃; 0.25% TiO₂; 0.08% K₂O; 0.10% Na₂O, 经示性矿物计算叶蜡石占 77.46%, 石英占 21.37% 及少量杂质.

1.2 成型与焙烧

把矿石磨成粒径 < 74 μm 的粉, 加 8% 的水拌匀, 过孔径为 0.71 mm 的筛, 在 5 t 压力机上制成 5.8 cm × 4.8 cm 的坯体. 烘干后, 在自制的小型推板窑中焙烧. 推板窑以硅碳棒为发热体, 用 LB-3 热电偶和 XCT-101 型温度仪测温 and 控温, 温度误差 ± 10 ℃. 烧成周期为 60 min, 焙烧温度分别为 400 ℃、600 ℃、800 ℃、900 ℃、1000 ℃、1050 ℃、1100 ℃、1200 ℃ 和 1300 ℃.

1.3 焙烧过程的物相变化

将生坯及各温度下焙烧的试样分别进行 X 射线物相分析(见图 1). 鉴定结果列于表 1.

本文收到日期: 1994-04-25

俞建长, 男, 1950 年出生, 讲师

1) 福建地质矿产局. 福建区域矿产总结(中册). 1985. 103~108

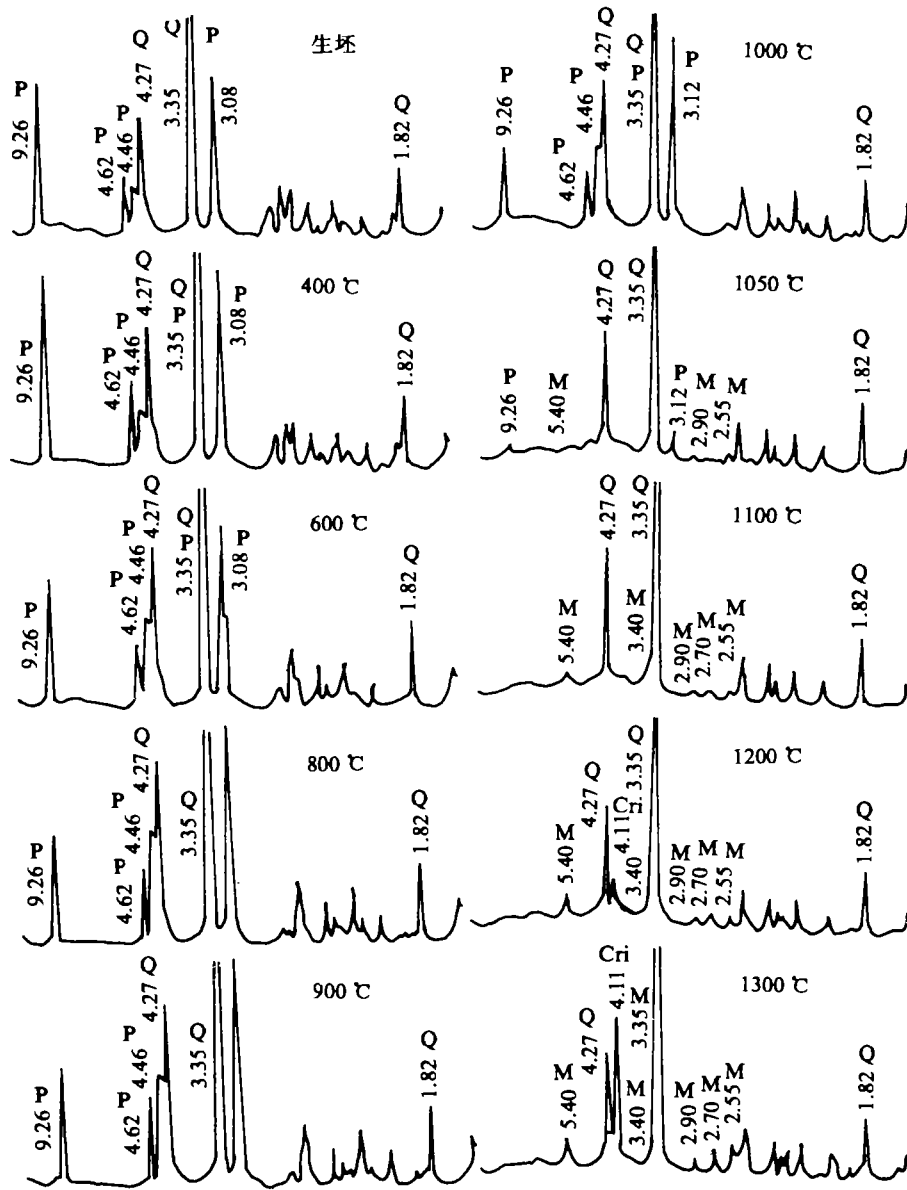


图 1 叶蜡石在不同温度下 XRD 图谱

1) XRD 图谱衍射峰 d 值单位为 nm; 2) P 为叶蜡石, Q 为石英, M 为莫来石, Cri 为方英石

表 1 叶蜡石原料焙烧过程的物相变化

物相	生坯	400 °C	600 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C
叶蜡石	✓	✓	✓	✓	✓	✓	↘	×	×	×
石英	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
莫来石	×	×	×	×	×	×	✓	↗	↗	↗
方英石	×	×	×	×	×	×	×	×	✓	↗

注: ✓表示物相存在; ×表示物相不存在; ↘表示物相减少; ↗表示物相增加

从图 1 和表 1 可见，叶蜡石原料焙烧到 1000 ℃，除叶蜡石晶体的 $d_{(006)}$ 从 600 ℃ 开始由 3.08 nm 变为 3.12 nm，产生 C 轴方向膨胀外^[1, 2]，其矿物晶体结构基本不变^[3]。当焙烧温度达到 1050 ℃，因叶蜡石大部分分解，衍射峰变得很弱。1100 ℃ 时，叶蜡石完全分解，先后出现莫来石和方英石。焙烧温度升高到 1200 ℃ 和 1300 ℃，重结晶形成的莫来石和方英石逐渐增多。

还应当指出的是玻璃质，由于玻璃质属无序结构，XRD 图谱中不产生衍射峰。焙烧实验显示坯体从 1100 ℃ 开始烧结，1200 ℃ 和 1300 ℃ 逐步烧成致密块体，说明原料中的杂质等低共熔成分逐渐熔融，这部分熔融物冷却后即形成玻璃质。

综上所述可简略地把叶蜡石原料焙烧过程的反应机理归纳于图 2。

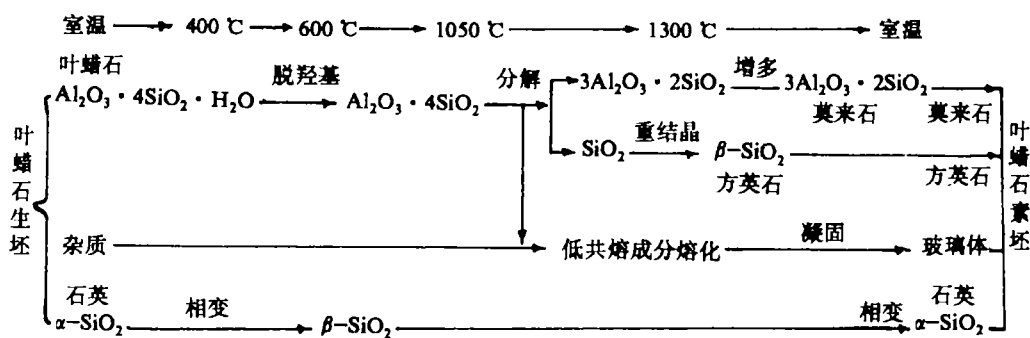


图 2 叶蜡石原料焙烧过程的反应机理示意图

2 蜡石质釉面砖坯焙烧过程的物相变化

为了解把叶蜡石作为主原料配成蜡石质釉面砖坯焙烧的物相变化，本文采用如下配方：峨嵋叶蜡石 60%；大湖白粘土 25%；南平透辉石 15%。经粉碎成型，然后分别在 400 ℃、600 ℃、800 ℃、900 ℃、1000 ℃、1050 ℃、1100 ℃、1150 ℃ 和 1200 ℃ 温度下焙烧。成型方法及焙烧条件与叶蜡石原料相同。

2.1 原料及配方的化学成分

蜡石质釉面砖坯的原料及配方的化学成分列于表 2。

表 2 原料及配方的化学成分 (单位: %)

原料及配方	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	灼减
峨嵋叶蜡石	73.04	21.30	0.62			0.25	0.08	0.10	4.18
大湖白粘土	71.49	16.92	0.68	0.11	1.47	0.35	3.91	0.06	4.77
南平透辉石	56.48	0.26	0.68	24.25	17.98				
生坯	70.19	17.05	0.64	3.67	3.06	0.24	1.03	0.08	3.71

2.2 焙烧过程的物相变化

图 3 分别为 400 ℃、600 ℃、800 ℃、900 ℃、1000 ℃、1050 ℃、1100 ℃、1150 ℃ 和 1200 ℃ 的各釉面砖素坯及生坯的 XRD 图谱，各图谱的物相鉴定结果列于表 3。

从图 3 和表 3 中可见，生坯中的叶蜡石、高岭石、伊利石、透辉石和石英在焙烧过程中

经历着不同的变化。

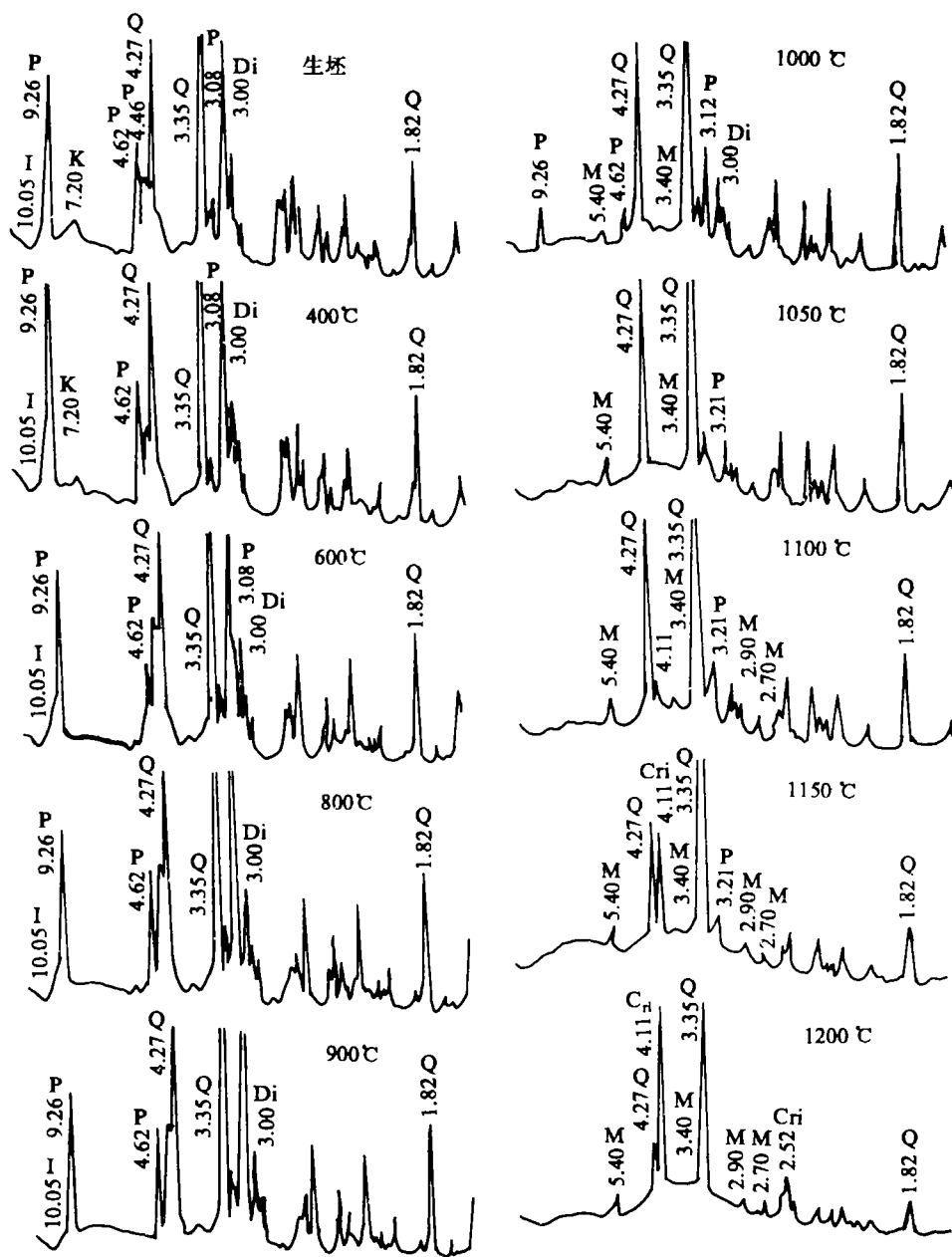


图 3 蜡石质釉面砖坯在不同温度下的 XRD 图谱

1) XRD 图谱衍射峰 d 值单位为 nm; 2) P 为叶蜡石; Q 为石英; K 为高岭石; I 为伊利石; Di 为透辉石; M 为莫来石; Cri 为方英石; An 为钙长石

生坯在焙烧时, 高岭石最早分解, 400 °C 的衍射峰已经减弱, 600 °C 的衍射峰完全消失, 说明高岭石晶体结构已经破坏; 叶蜡石 400 °C 的衍射峰 $d_{(006)} = 3.08$ nm, 600 °C 时变为 3.12 nm, 显示 C 轴方向产生膨胀, 1000 °C 衍射峰减弱, 1050 °C 叶蜡石、伊利石的衍射峰完全消

表 3 蜡石质釉面砖坯焙烧过程的物相变化

物相	生坯	400 ℃	600 ℃	800 ℃	900 ℃	1000 ℃	1050 ℃	1100 ℃	1150 ℃	1200 ℃
叶蜡石	✓	✓	✓	✓	✓	↘	×	×	×	×
高岭石	✓	↘	×	×	×	×	×	×	×	×
伊利石	✓	✓	✓	✓	✓	↘	×	×	×	×
透辉石	✓	✓	✓	✓	✓	✓	↘	↘	×	×
石英	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	↘	↘
莫来石	×	×	×	×	×	✓	↗	↗	↗	↗
钙长石	×	×	×	×	×	×	✓	↗	↘	×
方英石	×	×	×	×	×	×	×	✓	↗	↗

注: ✓表示物相存在; ×表示物相不存在; ↘表示物相减少; ↗表示物相增加

失; 透辉石在 1050 ℃~1100 ℃衍射峰明显减弱; 石英在 1150 ℃衍射峰减弱, 显示部分熔化.

与此同时, 新的物相逐渐生成, 随着含 K_2O 的伊利石分解, 其中 K_2O 及其它杂质逐渐生成低共熔体, 莫来石在 1000 ℃就出现, 并随着温度升高, 衍射峰强度增强, 说明其含量不断增加; 方英石在 1100 ℃开始出现, 到了 1200 ℃含量明显增多; 钙长石在 1050 ℃已生成少量, 1100 ℃数量增多, 但到 1150 ℃衍射峰又减弱, 数量减少, 到 1200 ℃完全消失, 结合该瓷坯表面显著釉化, 坯体翘曲变形, 说明钙长石 1150 ℃开始熔化.

综合上述, 可简略地把蜡石质釉面砖坯焙烧过程的反应机理归纳于图 4.

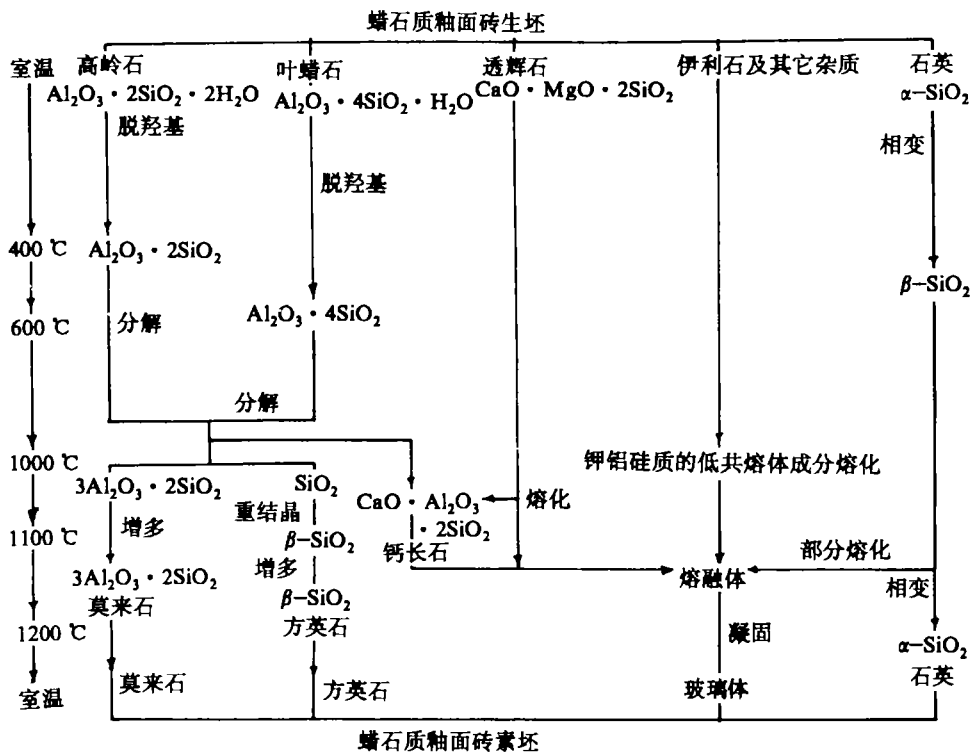


图 4 蜡石质釉面砖坯焙烧过程反应机理示意图

3 结语

1) 叶蜡石约在 600 ℃ 开始脱去羟基, 仍基本保留原有的晶体结构, 只是在 C 轴方向上产生膨胀, 使 $d_{(006)} = 3.08 \text{ nm}$ 变为 3.12 nm.

2) 叶蜡石原料坯体在 1050 ℃ 时, 叶蜡石大部分被破坏并重结晶转变为莫来石和方莫石.

3) 蜡石质釉面砖坯在焙烧过程中, 由于含 K_2O 的伊利石分解和其它杂质形成了富碱质的低共熔成分, 促使叶蜡石晶体破坏, 新矿物莫来石、方英石的生成温度降低.

4) 石英在焙烧与冷却过程中, 主要表现为高低温型转变, 除蜡石质釉面砖坯在 1150 ℃ 石英部分熔化形成玻璃体外, 其含量总体变化不大, 而残留在釉面砖素坯中.

本研究得到张师教授的支持和帮助, 特此感谢.

参考文献

- 1 徐平坤. 蜡石基本性质及其耐火材料工艺的研究. 武汉建材学院学报, 1983(3): 299
- 2 陈全庆, 卢星, 王幼文. 叶蜡石加热过程相变的电子显微镜研究. 硅酸盐学报, 1988, 16(5): 388
- 3 徐平坤. 蜡石砖的工艺特点及与相变的关系. 硅酸盐通报, 1993(5): 21

An XRD Study of Phase Changes during Firing of Pyrophyllite and Pyrophyllitic Tile Bodies

Yu Jianchang

(Department of Resources Engineering, Fuzhou University, Fuzhóu, 350002)

Abstract Phase changes of pyrophyllite and pyrophyllitic tile bodies firing of different temperatures have been studied by using XRD. Pyrophyllites are dehydroxylated at about 600 ℃ and their crystal structures keep almost unchanged until 1050 ℃. The final phases in both tile bodies are mullite, cristobalite, quartz and glass. However, the new minerals such as mullite and cristobalite form at a lower temperature in pyrophyllitic tile than in pyrophyllite tile body due to the existence of K_2O -bearing illite and other impurities in the pyrophyllitic tile bodies.

Keywords pyrophyllite; tile body; phase changes; X-ray; mullite