

327-332 陶瓷釉的矿物学特征研究

龚国洪, 唐荣炳, 尹祚莹

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 应用原子吸收光谱(AAS)、X射线衍射(XRD)和电子自旋共振(ESR)方法对工业及民用陶瓷釉进行了研究。实验表明:陶瓷釉的主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 , 少量为 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 和微量的 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 S 等;矿物相有石英、伊利石、方解石、长石、高岭石和滑石等。生釉经不同温度焙烧后,无论是化学成分、矿物相、微量杂质元素的价态及含量均发生了变化。讨论了在不同温度下的化学组分、含量、生成矿物相的种类以及杂质离子在矿物内部的电荷转移状态。这些结果对改进陶瓷釉的配方,探索最佳焙烧温度,生产高质量的陶瓷产品,有着实际的指导意义。

关键词: 陶瓷釉; 矿物相; 杂质离子

中图分类号: P574

文献标识码: A

矿物学

P57
TQ 174.43

中国陶瓷是人类艺术宝库的珍品,而装饰陶瓷珍品的釉料更是这些珍品中的精华。几千年来,我国研制了数百种釉彩品种,可谓五彩缤纷,琳琅满目,其釉料多数以着色元素制成。随着工业的发展,陶瓷材料已在航空、汽车、能源、微电子和石油等领域中得到了广泛的应用。为提高陶瓷产品的性能,世界各国对陶瓷釉的研究非常重视,日本、美国、西德相继研究开发了一系列不同的釉料。他们在组成釉料的成分、矿物相以及微成分、微结构方面做了大量的工作,取得了丰硕成果,处于世界领先地位^[1]。我国对陶瓷釉的研究尚未引起足够重视,沿袭传统的配方生产,影响产品质量的提高,而工业陶瓷釉的基础研究,起步更晚。本文将介绍民用和工业陶瓷釉的一些化学成分、矿物相及釉料中杂质离子的赋存状态,并经不同温度焙烧后的化学组分、矿物相的变化和杂质离子的电荷转移的研究结果。

1 样品的收集处理及实验方法

1.1 样品的收集处理

样品取自贵州毕节电瓷厂、镇远电瓷厂和贵阳民用陶瓷厂待用釉料,系白釉和棕釉,经沉淀、烤干,并磨碎至粒度 $< 50\mu\text{m}$, 供检测。

1.2 实验方法

采用原子吸收光谱(AAS)、X射线衍射(XRD)和电子自旋共振(ESR)进行检测,其条件如下:

AAS: P-E603型,在波长 248.3~766.0nm、狭缝 0.2~0.7nm 范围测定 K、Na、Ca、Mg 和 Fe,用分光光度计测定 Si、Ti、Al,采用 Zn、Al 溶量法。

XRD: D/Max-2200型 X射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,石墨单色器滤波,管电压 40kV,管电流 30mA。

收稿日期: 1999-12-07; 修订日期: 2000-01-05

基金项目: 贵州省自然科学基金资助项目(1998-3041)

ESR:ER-200D型波谱仪,中心磁场0.3T,扫场宽度为0.55T,微波功率为3mW,微波频率为9.5GHz。

2 实验结果

应用AAS、XRD、ESR方法对采自不同地区的生釉和经880℃、1050℃和1300℃等三个温度段焙烧后的釉料进行检测。

2.1 化学成分

检测结果如表1所示。生釉和焙烧后的釉料的主要成分为SiO₂和Al₂O₃,其次为K₂O、Na₂O、MgO、CaO等,微量的是Fe₂O₃、TiO₂及S。

表1 不同温度段釉料的化学组分(%)

Table1. The chemical composition (%) of glazes at different temperatures.

温度	生釉					880℃				
	样号	BJ-B	ZQ-B	BJ-Z	ZQ-Z	GW-B	BJ-B	ZQ-B	BJ-Z	ZQ-Z
SiO ₂	70.52	64.83	64.54	63.16	74.83	72.80	66.71	67.21	67.69	76.81
Al ₂ O ₃	17.18	17.03	15.00	19.86	11.35	17.86	18.30	11.61	17.58	12.34
TiO ₂	0.15	0.18	0.14	0.24	0.078	0.15	0.18	0.15	0.32	0.083
Fe ₂ O ₃	0.54	0.60	2.66	1.59	0.31	0.63	0.63	2.88	1.66	0.26
K ₂ O	2.96	4.87	4.44	4.86	4.80	2.81	4.84	4.35	4.78	4.75
Na ₂ O	0.80	1.58	1.43	1.56	2.01	0.76	1.55	1.33	1.44	1.95
S	0.031	0.035	0.022	0.032	0.019	0.027	0.029	0.020	0.026	0.014
MgO	3.44	1.33	2.25	0.89	2.89	3.38	1.28	2.13	0.81	2.78
CaO	4.23	6.32	5.02	2.89	3.31	3.34	6.63	5.42	3.24	2.64
IL	0.45	1.07	2.36	3.58	0.49	0.13	0.07	1.55	1.03	0.06
合计	100.3	97.85	97.86	98.59	100.13	101.91	100.22	96.65	98.58	101.69

温度	1050℃					1300℃				
	样号	BJ-B	ZQ-B	BJ-Z	ZQ-Z	GW-B	BJ-B	ZQ-B	BJ-Z	ZQ-Z
SiO ₂	73.42	68.68	68.26	68.45	76.56	73.81	68.43	68.94	68.29	76.71
Al ₂ O ₃	17.57	18.70	14.32	20.66	11.26	18.21	17.87	16.60	20.13	11.21
TiO ₂	0.13	0.18	0.064	0.24	0.11	0.17	0.18	0.17	0.35	0.040
Fe ₂ O ₃	0.50	0.66	2.76	1.73	0.28	0.39	0.72	2.87	1.70	0.29
K ₂ O	2.70	4.80	4.28	4.69	4.65	2.66	4.75	4.25	4.58	4.62
Na ₂ O	0.70	1.48	1.23	1.40	1.85	0.63	1.35	1.01	1.33	1.81
S	0.022	0.023	0.013	0.015	0.010	0.018	0.020	0.010	0.010	0.007
MgO	3.31	1.22	2.09	0.76	2.64	3.31	1.20	2.01	0.71	2.58
CaO	4.59	6.39	5.49	3.48	3.61	4.65	5.64	4.48	3.21	3.23
合计	102.94	102.13	98.51	101.41	100.98	97.85	100.16	100.34	100.31	100.50

分析单位:中国科学院地球化学研究所分析测试中心

2.2 XRD 检测结果

电瓷釉和民用釉的矿物相组成基本相同,生釉主要有石英、钾长石、斜长石、滑石、伊利石、高岭石和方解石等。生釉经不同温度焙烧后,用K值法计算各矿物相的相对百分含量如表2,矿物相变化如图1和图2。图2(b)(1300℃)的XRD谱图显示:非晶相含量高达75%,还有较多的难以鉴定的非稳定相。

2.3 ESR 检测结果

生釉中主要存在着Fe³⁺及Mn²⁺杂质离子,它们经不同温度焙烧后Fe³⁺、Mn²⁺发生电荷转移(图3至图7,各图中A为生釉、B为焙烧至880℃、C为焙烧至1050℃和D为焙烧至1300℃的ERS谱),是导致陶瓷釉的微结构、颜色,及质量发生变化的根本原因^[2,3]。

表 2 不同温度段矿物相的相对含量(%)

Table.2 Relative contents (%) of minerals at different temperatures

温度	室温			880℃			1050℃			1300℃		
	BJ-B	ZQ-B	GW-B	BJ-B	ZQ-B	GW-B	BJ-B	ZQ-B	GW-B	BJ-B	ZQ-B	GW-B
石英	27.7	17.3	18.4	34.8	21.5	24.9	45.6	23.3	28.9	6.5		24.8
钾长石	30.5	46.1	39.6	31.7	57.6	51.6	33.6	51.6	61.1	5.8	13.8	
斜长石	9.4	17.3	22.8	5.9	7.5	14.2	10.7	14.1				
滑石	27.4	9.7	6.2	21.6	3.5	3.2						
方解石	2.8	4.6	1.6									
高岭石	2.3	1.6	1.6									
伊利石		3.4	6.5									
白云石			3.3									
方石英										7.2		9.7
磷石英											7.8	
刚玉										5.5	9.7	
非晶相				6.0	9.9	6.1	10.1	11.0	10.0	75.0	68.5	65.4

分析单位:中国科学院地球化学研究所分析测试中心

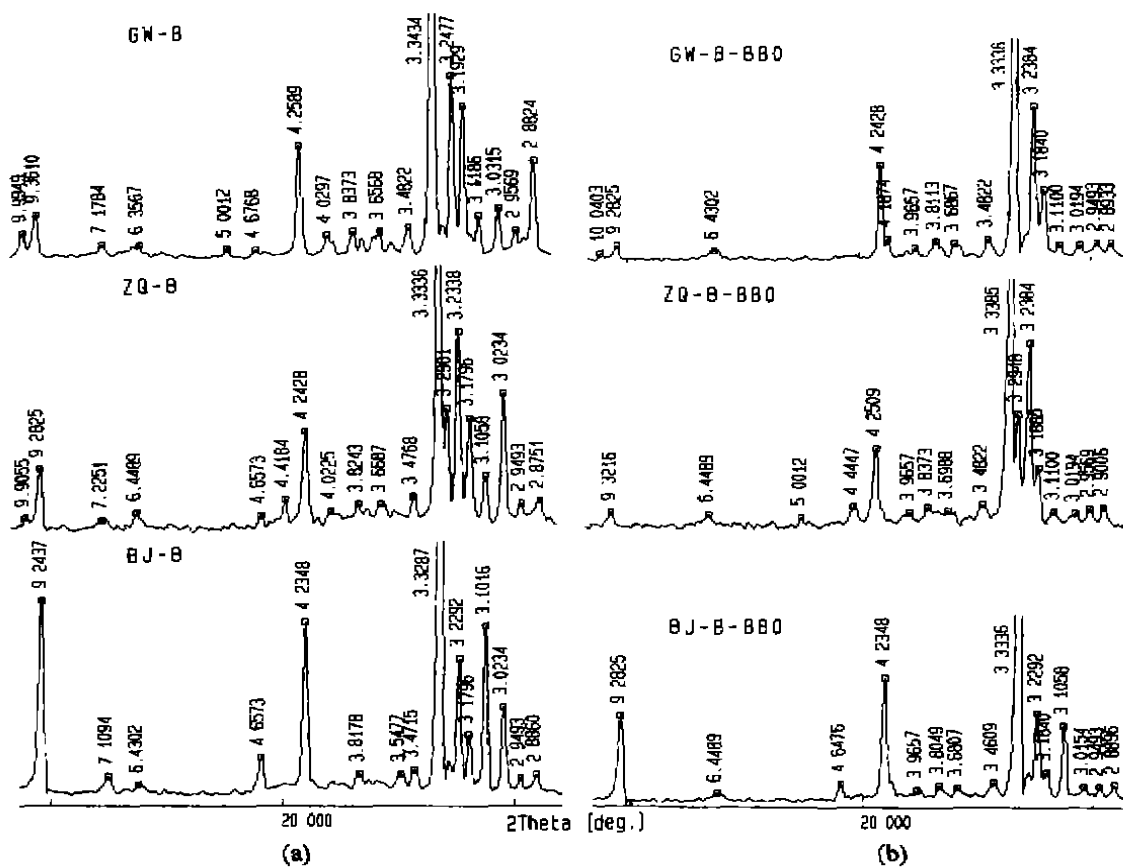


图 1 生釉料(a)和 880℃下釉料(b)的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the raw glazes (a) and glazes at 880℃ (b)

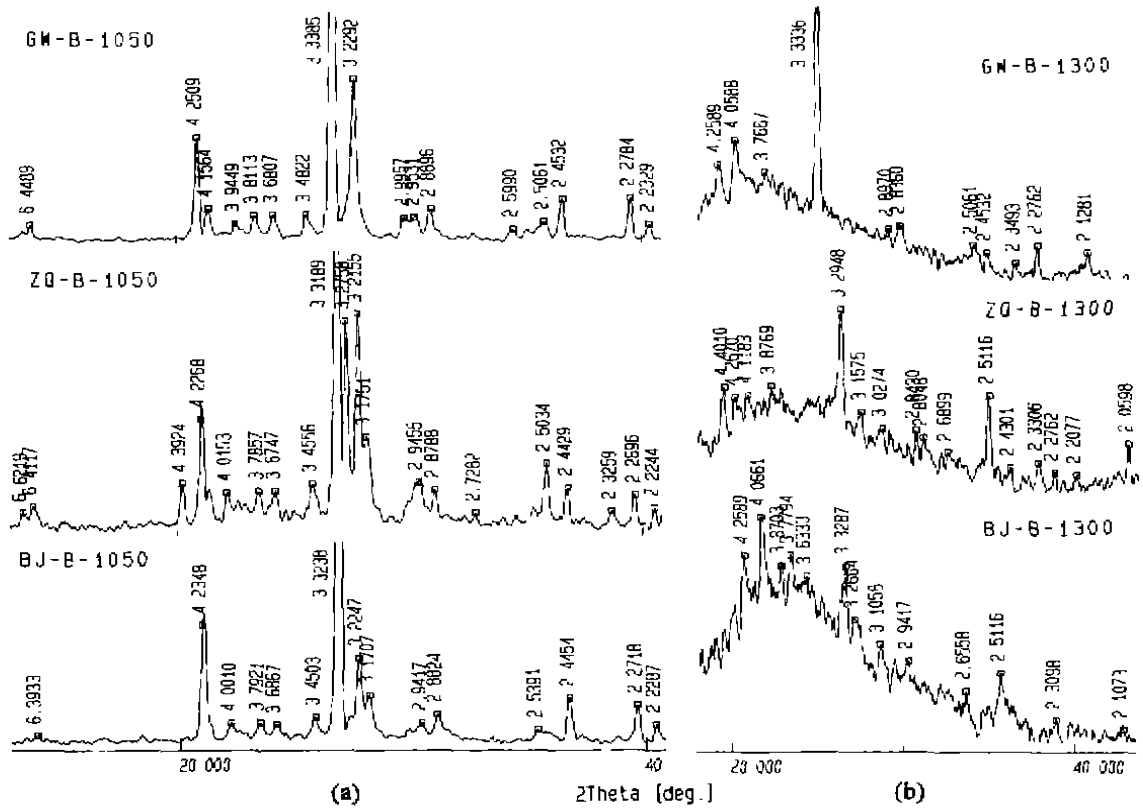


图2 釉料在 1050°C (a)和 1300°C (b)下的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of the glazes at 1050°C (a) and 1300°C (b)

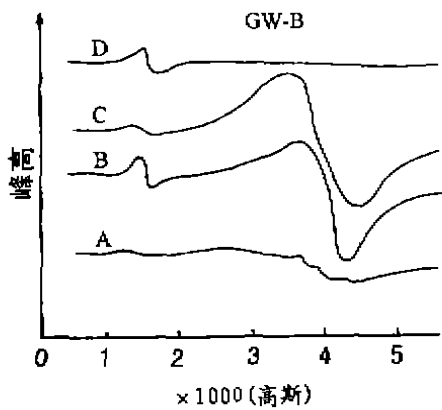


图3 贵阳白釉的 ESR 谱
Fig.3 ESR spectra of Guiyang White glaze

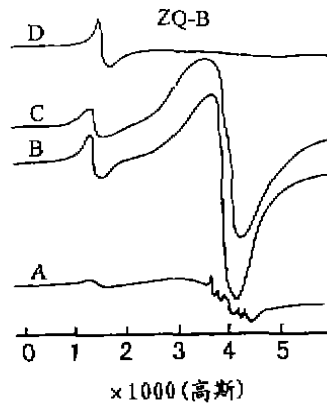


图4 镇远白釉的 ESR 谱
Fig.4 ESR Spectra of Zhenyuan white glaze

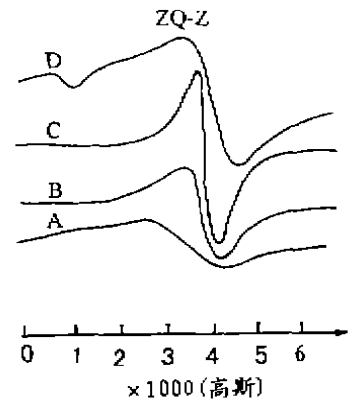


图5 镇远棕釉的 ESR 谱
Fig.5 ESR Spectra of Zhenyuan palm glaze

3 分析与讨论

应用 AAS、XRD 和 ESR 对釉料检测的结果,可归纳为以下几点:

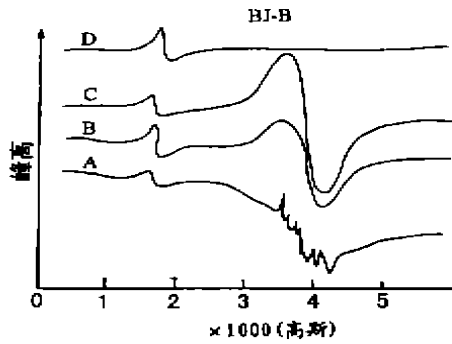


图6 毕节白釉的 ESR 谱

Fig. 6 ESR Spectra of Bijie white glaze

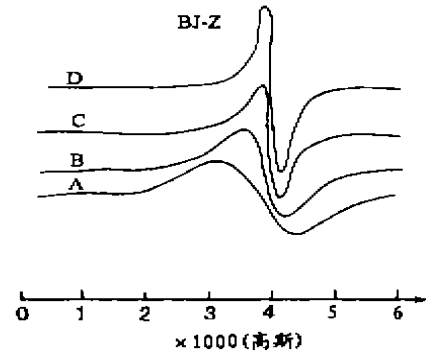


图7 毕节棕釉的 ESR 谱

Fig. 7 ESR Spectra of Bijie palm glaze

(1)经 AAS 检测,组成釉料的化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 及微量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、S 等。显然,棕釉(BJ-Z, ZQ-Z)因其着色需要, Fe_2O_3 含量较高,经不同温度焙烧后,主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等基本不变,各成分的总量均在误差范围内,其中 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 随温度的升高而降低,可能是高温焙烧时挥发所致。有趣的是 Fe_2O_3 和 TiO_2 含量随焙烧温度的不同而不同,这种差异可能与 Fe 和 Ti 的价态变化有关。由于焙烧温度的环境气氛不同,使得 Fe^{3+} 转为 Fe^{2+} , Ti^{4+} 转为 Ti^{3+} ,导致 Fe_2O_3 及 TiO_2 的含量降低,若原样的 Fe^{2+} 及 Ti^{3+} 被氧化,那么 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量就会增加。

(2)从 XRD 分析得知,釉料主要是由石英、长石、滑石和高岭石组成,其石英含量 20% ~ 35%,电瓷釉和民用瓷釉中石英和长石总量近于 80%,而不同釉料石英、长石配比差异较大。毕节白釉(BJ-B)滑石含量高达 27%,生釉经 880℃、1050℃ 焙烧后,高岭石和碳酸盐矿物基本消失,长石和石英的相对含量增加,如图 2 (b);经 1300℃ 焙烧后,由于还原气氛不足,出现大量的非晶相,除民用釉外,结晶相则以刚玉、石英、方石英、长石和磷石英为主,电瓷釉比民用釉易形成刚玉。结晶相中还有难以确定的过渡态和大量的非晶态。非晶态含量高达 75%。

(3)由图 3~7 可见,三个白生釉的 ESR 谱极为相似,均具有一条 $g=4.3$ 的 Fe^{3+} 谱和一条 $g=2$ 的 Fe^{2+} 宽谱,还有一组(六条) Mn^{2+} 的超精细结构谱线叠加在 $g=2$ 的 Fe^{3+} 之宽谱线上, Mn^{2+} 谱的 3~4 线间出现一条较弱的因矿物辐射损伤的电子一空穴心谱。而两个棕釉样品只有一条 $g=2$ 的 Fe^{2+} 宽谱。经不同温度焙烧后,谱线发生变化,有的谱线增强,有的谱线消失。这是因为 Fe、Mn 均为变价元素,在不同的焙烧温度下均能发生电荷转移,如 Fe^{3+} 经焙烧一部分失去一个电子被还原为 Fe^{2+} 后, Fe^{3+} 谱就减弱。 Mn^{2+} 在焙烧时捕获电子为 Mn^{3+} 时, Mn^{2+} 就减弱或消失。

4 结 论

(1)无论是工业釉或民用釉,白釉或棕釉,它们的化学成分基本相同,经不同温度焙烧后,其主成分没有多大变化,如 SiO_2 、 Al_2O_3 等, K_2O 、 Na_2O 、 MgO 等氧化物随温度的升高而递减。釉料中的微量杂质元素如 Fe、Mn、Ti 等变价元素,在高温下因燃烧的氧化—还原环境不同,发生了电荷转移,使得 Fe_2O_3 、 MnO 和 TiO_2 的含量改变,从而影响了陶瓷产品的色彩或机电性能。事实上组成釉料的主矿物对陶瓷的色彩及某些机电性能影响较小,而是人为加入或矿物

本身所含的杂质离子起着决定性的作用。在民用陶瓷中,如铜红釉、青釉、黑釉等,几乎所有的彩釉均是在釉料中加入少量不同的过渡族离子(铁系离子)。而工业陶瓷,如电瓷绝缘子就要求釉料中不含任何导电离子如 Fe、Mn、Ti 等,以保证电瓷的绝缘性能。

(2) ESR 的研究表明:Fe 是釉料中最活跃的元素,一般以 Fe^{3+} 的形式成类质同像置换 Al_2O_3 中 Al^{3+} 的位置,也可能以 Fe^{3+} 的形式置换 SiO_2 中 Si^{4+} 的位置。或处在两种配位体中, $g = 4.3$ 的 Fe^{3+} 是处在四面体的位置, $g = 2$ 的 Fe^{3+} 则是处在八面体的位置^[4]。还可能有部分 Fe^{3+} 以“游离态”的形式处在四(八)面体配位的晶格空隙中,亲合力强,易以类质同像置换的形式取代长石中的 Si-O 四面体和 Al_2O_3 中 Al-O 八面体的 Si 和 Al 的位置,不易剔除,成为民用陶瓷的着色离子和工业陶瓷尤其是电瓷绝缘子的导电离子。后者已成为目前工业陶瓷领域的重要研究课题。

(3) 影响陶瓷产品的关键问题是釉料中杂质离子的种类、含量及其存在形式,以及在焙烧过程中这些杂质离子的电荷转移规律等。这表明常规的宏观分析已满足不了陶瓷工业的要求,必须结合先进测试仪器,如电镜、各种能谱、光谱及磁共振等,吸收我国制陶的传统经验和先进工艺,从矿物的结构深入到微量杂质元素、微结构和电荷转移的微观领域。应注重着色离子的种类和含量等应用性基础工作,不能沿袭旧的生产模式及常规的检测方法,只有这样才能将我国的陶瓷工业提高到一个新的水平,参与国际市场竞争。

第一作者简介:龚国洪,男,1955年生,大学本科,高级工程师。研究方向:结晶矿物学。

参考文献:

- [1] 胡海泉. 日本陶瓷材料研究现状的概述[J]. 中国陶瓷, 1987, (4): 34~38.
- [2] 蔡秀成, 戴碎新. 试论景德镇传统‘石灰-碱釉’的油(煤)窑产品发黄机理[J]. 中国陶瓷, 1987, (4): 19~25.
- [3] 唐荣炳, 龚国洪, 尹祚莹. 陶瓷釉矿物学特征电子自旋共振(ESR)研究[J]. 矿物岩石地球化学通报 1999, 18(4): 295~298.
- [4] Canara B. Die Elektronen spin resonanz and ihre anwendung in der keramik [J]. Ber DKG., 1959, 56(9) GW 17~20: 56(10)

A Study on the Mineralogical Characteristics of Ceramic Glazes

GONG Guo-hong, TANG Rong-bing, YIN Zuo-ying

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou)

Abstract: This paper introduces the research results of ceramic glazes used in industry and human life. The analyses show that the major compositions of ceramic glazes are Al_2O_3 , SiO_2 ; a small quantity of K_2O , Na_2O , CaO , MgO ; and a trace amount of TiO_2 , Fe_2O_3 , S etc. The major minerals are quartz, illite, calcite, feldspar, kaolinite, and talc etc. After baking the raw glazes at different temperatures, their chemical compositions, mineral phases and valence states of trace impurity elements are changed. This paper discusses these changes caused by baking at different temperatures. The results are significant in improving prescription for ceramic glazes, exploring the optimum temperature of baking and manufacturing the high quality ceramic products.

Key words: ceramic glazes; mineral phases; impurity ions