

骨灰煅烧改性对骨质瓷性能的影响

戴 瑾, 严星煌, 李锦堂, 罗学涛*

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 骨灰是烧制骨质瓷的最重要的原料, 提高骨灰的质量也是提高骨质瓷性能的关键. 对骨胶厂提供的骨灰进行煅烧处理, 通过红外、热分析、X 射线衍射和扫描电镜等表征手段系统地研究了煅烧温度对骨灰的显微形貌和结构变化的影响规律, 以及骨灰煅烧改性对坯体浆料流动性和坯体烧结工艺的影响规律. 实验结果表明, 在 1 200 °C 下对骨灰进行煅烧, 可获得轮廓清晰、圆球形和颗粒尺寸适中的煅烧骨灰, 有利于提高骨质瓷坯体浆料的流动性, 扩大坯体烧结温度范围, 并且能提高坯体的白度. 通过合理配方和工艺优化, 骨质瓷坯体烧结后白度为 92.97%, 密度为 2.70 g/cm³, 收缩率为 16.83%.

关键词: 骨灰; 煅烧; 性能; 骨质瓷

中图分类号: TQ 174.73

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)04-0554-05

骨质瓷瓷质细腻, 具有较高的透明度和一定的机械强度^[1-2], 是一种高档日用品. 传统的骨质瓷坯体原料中通常掺入牛骨灰, 其骨灰含量约为 50%^[3-4]. 牛骨头由有机物和无机物组成, 经过骨胶厂粉碎、提油、取胶等一系列工艺处理, 得到脱胶骨粉. 脱胶骨粉经过干燥煅烧后成为骨灰. 骨灰的主要无机物晶相为羟基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. 骨灰作为骨质瓷的主要原料, 已成为生产厂家和研究者关心的问题^[5-6]. 骨灰煅烧温度的不同将使得煅烧后骨灰的颗粒尺寸、形貌特征、晶体结构等有所差异, 从而影响到骨质瓷的性能. 目前, 对骨灰煅烧改性处理的研究还没有系统的报道.

为了提高骨质瓷的性能, 本文对骨灰进行煅烧改性处理, 研究不同煅烧温度对骨灰煅烧后的晶体结构和形貌变化、坯体浆料流动性、坯体烧结工艺以及骨质瓷性能的影响, 其目的是通过骨灰的煅烧改性和优化烧结工艺以获得优质骨质瓷.

1 实验

1.1 实验材料

实验所用的骨灰、长石、石英由广东省揭阳市某陶瓷企业提供. 采用的粘土由福建省龙岩高岭土有限公司提供, 其它化学药品均是商业购得, 原料的化学组成

如表 1 所示.

1.2 实验流程

将骨灰在烘箱中于 70 °C 烘干后, 再按照 5 °C/min 的升温速率, 分别在 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400 °C 下煅烧, 保温 1 h 后随炉冷却. 待其自然冷却后, 取部分煅烧后的试样在玛瑙研钵中磨细, 进行相关测试分析. 然后再将上述在不同温度下煅烧的骨灰分别配以相同质量的其它粘土、长石、石英、添加剂等进行混料, 配制成骨质瓷浆料, 注浆成型后制得坯体. 将坯体烘干修坯后, 在相同的工艺下进行烧结, 并测试其相关性能来研究不同温度下煅烧的骨灰对骨质瓷性能的影响, 以确定骨灰煅烧的最佳温度.

1.3 分析测试

化学成分全分析采用 DHF₈₇ 多元素快速分析仪进行分析. 碳测量采用 EMIA-820V 超低碳硫分析仪. 红外光谱分析采用 Perkin Elmer 公司的 FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 傅里叶红外光谱仪. 流变性能测试采用上海精科天平厂生产的 NDJ1 型旋转粘度计. 粒度测试是采用珠海欧美克仪器有限公司生产的 LS-POP(II) 型激光粒度分析仪(本文中粒径用中值粒径 D_{50} 表示). 热分析采用德国 NETZSCH (耐驰) STA-409EP 热分析仪. X 射线衍射法物相分析采用荷兰飞利浦公司的 Panalytical X' Pert Pro X 射线衍射仪. 线收缩率测试是用游标卡尺测量坯体上基准线长度 L , 将坯体烧结后, 再一次测量其长度 L_1 , 则烧结后样品的长度减少了 $L - L_1$, 收缩率为 $(L - L_1)/L$. 白度测试采用 WSB 数显白度仪.

收稿日期: 2008-11-12

* 通讯作者: xuetao@xmu.edu.cn

表1 原料的化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of raw materials

(%)

原料	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	灼减	合计
骨灰原粉	0.28	0.18	0.13	0.75	52.81	0.94	0.99	0.11	39.40	2.79	98.38
长石	17.23	0.22	10.76	1.44	0.14	0.04	68.43	0.10		0.81	99.17
石英	1.43	0.10			0.14		98.76				100.43
滑石	1.27	0.09	0.10	0.24	2.43	24.67	69.90	0.13		1.17	100
粘土	36.58	0.17	1.86	0.14	0.18	0.21	48.17	0.04		12.54	99.89

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对骨灰的结构变化和显微形貌的影响

对不同温度下煅烧的骨灰进行红外光谱分析, 分析结果如图1所示。从图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 峰型基本相似未发生大的改变, 这说明骨灰的熔点较高, 在煅烧过程中比较稳定, 不易发生分解。其中 3568 cm^{-1} 处的峰为 OH^- 伸缩振动特征峰, $570, 601\text{ cm}^{-1}$ 为 PO_4^{3-} 弯曲振动特征峰, $963, 1051, 1089\text{ cm}^{-1}$ 为 PO_4^{3-} 伸缩振动特征峰。根据文献[7-8]可知此为羟基磷灰石的典型谱图。但是, 在不同煅烧温度下骨灰的红外谱图还是有一些细微的区别, 煅烧温度较低时骨灰的红外谱图中会有另外一些特征峰存在。其中 $1460, 1544\text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 非对称伸缩振动峰, 880 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 弯曲振动的特征峰, 这表明在低温煅烧的骨灰中有一些碳酸盐化合物存在。随着煅烧温度的升高, 透射峰的强度有所减弱, 说明 CO_3^{2-} 的量随煅烧

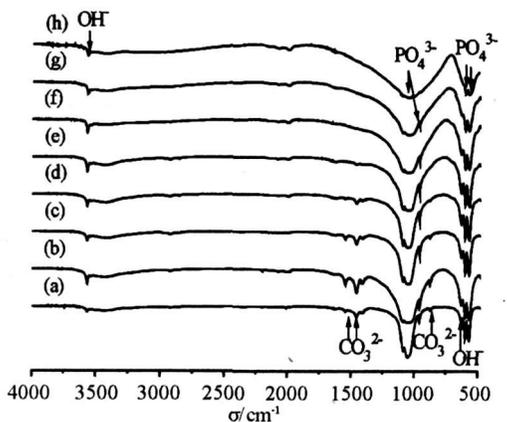


图1 骨灰在不同煅烧温度下的红外谱图

(a) 原粉; (b) 800℃; (c) 900℃; (d) 1000℃;
(e) 1100℃; (f) 1200℃; (g) 1300℃; (h) 1400℃

Fig. 1 IR analysis of bone ash calcined at different temperatures

温度的增加有所减少, 到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO_3^{2-} 基本上已经全部分解。且测量原粉中 C 质量分数为 0.53% , 也说明骨灰中含有的 CO_3^{2-} , 在加热过程中, 以二氧化碳形式释放。

图2为骨灰的DTA-TG曲线。从图中的TG曲线可以看出, 骨灰的煅烧是一个不断失重的过程, 前期主要归因于吸附水以及结构水的蒸发, 后期为吸附在骨灰表面的碳酸盐化合物的分解。DTA曲线, 仅出现2个吸热峰, 结合前面红外谱图的分析, 可以推测在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现吸热峰是由于骨灰中水的分解引起的。在水分蒸发的过程中, 质量开始减小。另外一个吸热峰出现在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 正好对应红外谱图中 CO_3^{2-} 的分解, 因此推断是 CO_3^{2-} 的分解引起的, 在温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重约为 3% , 与化学成分分析中灼减量以及红外谱图中的分析基本相吻合。

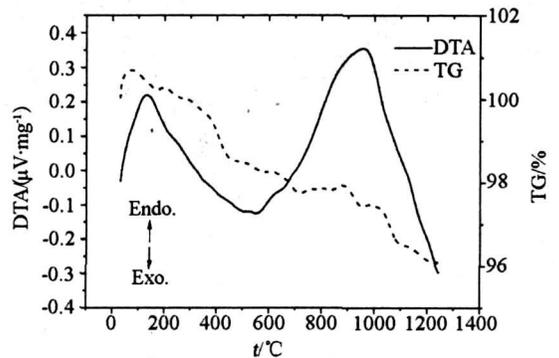


图2 骨灰的DTA-TG曲线

Fig. 2 DTA-TG curves of bone ash

图3为骨灰在不同温度下煅烧后的XRD谱图。从图中可以看出, 随着温度升高, 骨灰的XRD图中主晶相羟基磷灰石并没有发生变化, 但在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 2θ 为 42.9° 处有一个微小的峰出现, 当温度达到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 该峰较为明显, 这个峰可能是由少量的羟基磷灰石分解产生的。

图4为骨灰在不同温度下煅烧后的SEM图。从图中可以看到, 当煅烧温度为 800 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其形貌

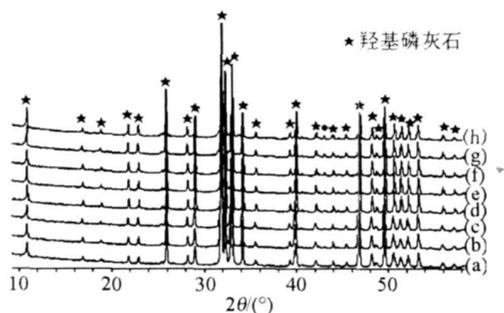


图3 不同煅烧温度下骨灰的 XRD 谱图
 (a)原粉;(b)800℃;(c)900℃;(d)1 000℃;
 (e)1 100℃;(f)1 200℃;(g)1 300℃;(h)1 400℃

Fig. 3 XRD patterns of bone ash calcined at different temperatures

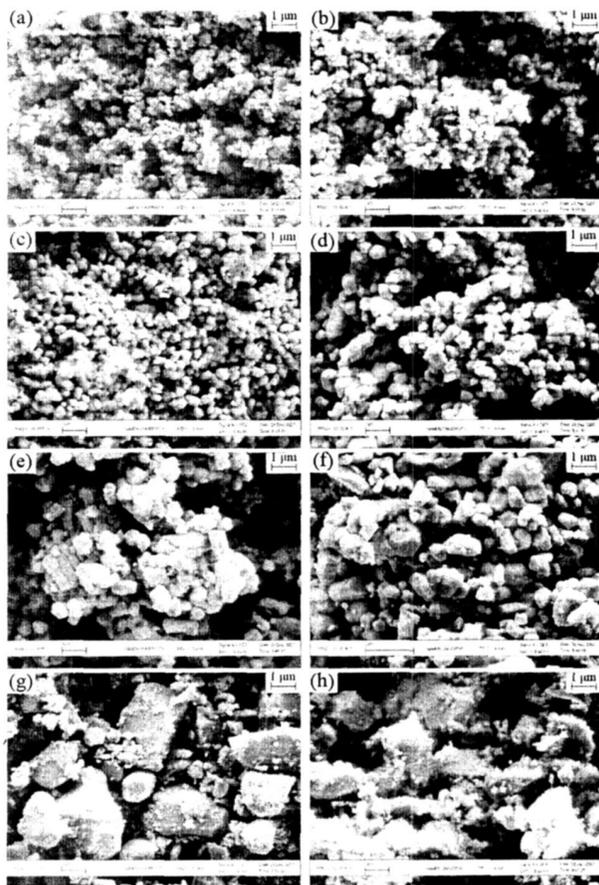


图4 不同煅烧温度下骨灰的 SEM 图
 (a)原粉;(b)800℃;(c)900℃;(d)1 000℃;
 (e)1 100℃;(f)1 200℃;(g)1 300℃;(h)1 400℃

Fig. 4 SEM photographs of bone ash calcined at different temperatures

长大,出现烧结颈;当煅烧温度达到 1 200 ℃时颗粒有明显长大,颗粒轮廓清晰,基本呈圆球形,没有出现异常长大现象,同时在样品表面出现少量细颗粒,可能是因为部分骨灰开始分解;当温度达到 1 300 和 1 400 ℃时,骨灰晶粒异常长大且晶粒表面的细颗粒明显增多.

2.2 骨灰煅烧改性对骨质瓷浆料流动性的影响

浆料的流动性在骨质瓷的注浆成型工艺中十分重要,影响到坯体局部和整体的均匀性和致密性.如果通过增加水分调整流动性,往往导致吃浆速度慢、难以脱模、容易软塌等问题.通过对骨灰煅烧处理,发现能够改变浆料的流动性.图5为骨灰煅烧温度与骨灰所配制浆料的流动性、骨灰粒度的关系图.从图中可以看出,随着煅烧温度的提高,骨灰的颗粒逐渐变大,同时采用不同煅烧温度下的骨灰所配制的浆料也随着骨灰煅烧温度的提高,粘度减小,流动性变好.当煅烧温度在 1 200 ℃时,浆料的流动性明显变好;当煅烧温度在 1 300 ℃时,其流动性最好;随着温度的进一步提高,煅烧温度超过 1 400 ℃时,粘度有所上升.这是因为未经煅烧处理前的骨灰颗粒较细,比表面能较高,粒子处于不稳定状态,因而粒子间极易相互吸引产生团聚而影响浆料的流动性.原粉煅烧处理后,颗粒尺寸变大,比表面积减小,导致粘度降低.同时骨灰的煅烧还可以有效的除碱,对比骨灰煅烧前后配制的浆料发现,浆料的 pH 值显著降低,在 1 200 ℃煅烧处理后, pH 值从 12 降低到 9.3.由于粒度增大和浆料 pH 值减小的共同作用,使得浆料流动性变好.当煅烧温度达到 1 400 ℃时,由于煅烧温度过高,可能有部分羟基磷灰石分解,导致粘度有所上升.同时厂家提供的骨灰由于含有部分碳酸盐,其泥浆粘度很大、流动性很差、触变性

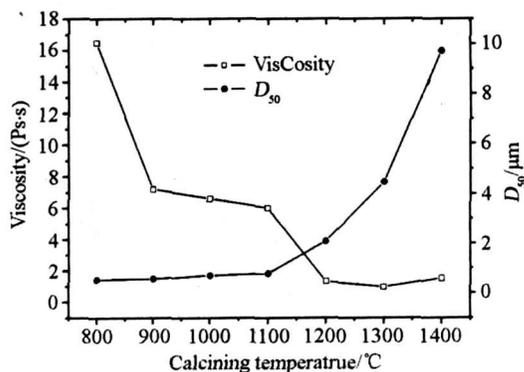


图5 骨灰煅烧温度对浆料粘度和骨灰粒度的影响
 Fig. 5 Viscosity of slurry and median diameter D_{50} of bone ash influenced by bone ash calcined at different temperatures

与原粉相比并未有大的变化,呈团聚状;当温度上升到 1 000 ℃时,颗粒开始逐渐变大但不明显,颗粒大小十分均匀;当煅烧温度达到 1 100 ℃时,颗粒已有一定的

大,会导致吸浆速度变慢,这样在成型大型厚壁制品的时候,泥浆中的水分不易在坯体中扩散,浇注时间长,制品不易成型。

2.3 骨灰煅烧改性对坯体烧结工艺的影响

图6为骨质瓷坯体在不同烧结温度下的密度和收缩率。从密度曲线可以看出,采用未煅烧的骨灰和1400℃煅烧的骨灰配制的坯体烧结密度都偏小,这样会导致其力学性能变差,同时烧结温度范围也比较窄。随着骨灰煅烧温度的升高,800~1200℃煅烧的骨灰所配制的坯体烧结密度逐渐增大,密度曲线也越来越平缓,表明其烧结温度范围变宽。骨灰煅烧温度为1200和1300℃时配制的坯体烧结密度比较好,烧结温度范围也明显比未经煅烧骨灰配制的坯体要宽。从收缩率曲线可以看出,对同一坯体来讲,烧结密度变大,伴随着收缩率也变大。在1200和1300℃下煅烧的骨灰所制备的坯体烧结后,收缩率适中,因此综合考虑密度和收缩率两个因素,选择1200~1300℃作为骨灰的煅烧温度比较理想。

图7为不同温度下煅烧的骨灰配制的坯体在最佳烧结温度下的白度,从图中可以看出随着骨灰煅烧温

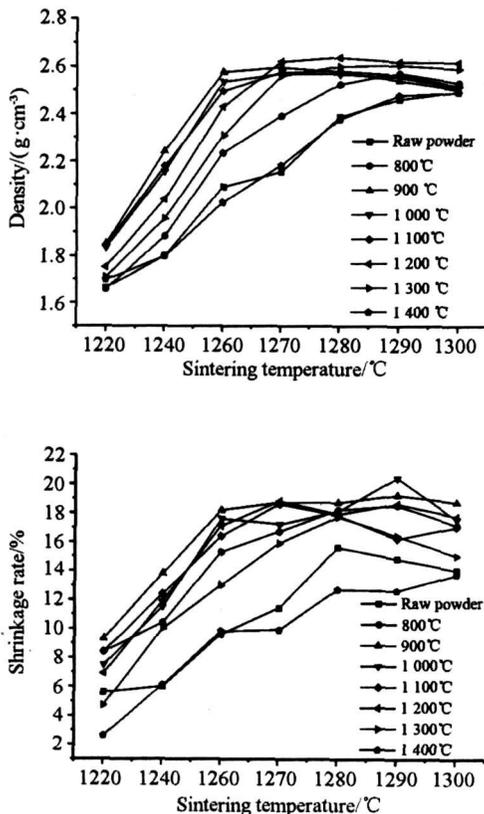


图6 骨质瓷坯体在不同烧结温度下的密度及收缩率

Fig. 6 Density and shrinkage of bone china bulk sintered

at different temperatures

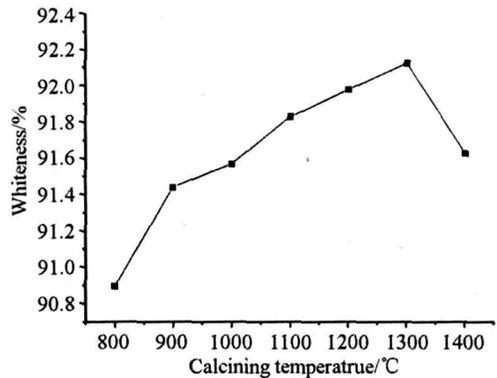


图7 骨灰煅烧温度对骨质瓷坯体烧结后白度的影响

Fig. 7 Effect of calcining temperature on the whiteness of sintered bone china bulk

度的提高,其所配制坯体烧结后的白度也逐渐提高。骨灰在1200和1300℃下煅烧后配制的坯体烧结白度比较好,这是因为骨灰在该温度下的再煅烧,使骨灰中的一些有机质及碳酸盐挥发,从而使得在同等质量下参与配料的骨灰有效成分增多,因此随着温度升高,其白度逐渐变高。但温度过高时,部分骨灰分解,白度又有所下降。考虑到煅烧温度为1300℃时骨灰颗粒异常长大且可能有少量羟基磷灰石分解,所以骨灰煅烧温度取1200℃最佳。

3 结论

1) 骨灰煅烧不会改变骨灰的主要成分和主晶相,但是能除去骨灰中的水分和部分碳酸盐。在1200℃下煅烧,可以获得轮廓清晰、圆球形和颗粒尺寸适中的煅烧骨灰。

2) 1200℃下的煅烧骨灰颗粒形状和粒径适合于浆料流动。当煅烧骨灰的颗粒扩大到一定尺寸时,粉体总的比表面积减小使浆料粘度降低,同时浆料的pH值明显降低,因此浆料流动性增大。

3) 煅烧骨灰使得坯体的烧结温度范围变宽,同时也一定程度上提高了坯体的白度,较合适的烧结温度范围是1200~1300℃。煅烧改性骨灰制成的生坯体在合适的工艺下烧结后,白度为92.97%,密度为2.70 g/cm³,收缩率为16.83%。

参考文献:

- [1] 翟新岗. 骨质瓷用低温高光透明无铅釉的应用试验[J]. 陶瓷, 2006(6): 37-39.
- [2] Pierre S T. Constitution of bone china I: high temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate alumina silica[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1954, 37(6): 243-258.

[3] Rado P. Bone china, ceramic monographs, handbook of ceramics[M]. Freiburg i. Brg: Verlag Schmid GmbH, 1981.

[4] Dinsdale A. Pottery science materials, process and products[M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1986.

[5] 张儒岭, 王志义, 王磊, 等. 合成骨粉及其制瓷(骨质瓷)技术的研究[J]. 中国陶瓷工业, 1998(1): 39- 40.

[6] Webster A V, Dinsdale A. The calcining and grinding of bone[J]. Transactions of the British Ceramic Society, 1969, 68(3): 111- 117.

[7] Stoch A, Jastrzebski W, Brozek A, et al. FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids[J]. Journal of Molecular Structure, 1999, 511/512: 287- 294.

[8] Chang, Myung Chul, Tanaka Junzo. FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross linked by glutaraldehyde[J]. Bio materials, 2002, 23 (24): 4811 - 4818.

Influence of Calcined modification of Bone Ash on Performance of Bone China

DAI Jin, YAN Xing-huang, LI Jin-tang, LUO Xue-tao*
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Bone ash is the most important raw material for bone china, and its quality is directly related to the performance of bone china. Calcining method is an efficient approach to improve the quality of bone ash. In this paper, the effects of the calcining temperature on its crystal structure and morphology, the calcination modification on slurry fluidity and sintering process of bone china bulk were investigated through infrared (IR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), X ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the calcined bone ash obtained at 1 200 °C had clear outline, spherical and moderate size particles. These characteristics were beneficial to improve the slurry fluidity, broaden the sintering temperature range and increased the whiteness of bone china bulk. It is concluded that the moderate calcining temperature range of bone china bulk is 1 200~1 300 °C. Through optimal prescription and process, the whiteness of sintered bone china bulk reached to be 92. 97%, the apparent density was 2. 70 g/ cm³ and the shrinkage was 16. 83%.

Key words: bone ash; calcining; performances; bone china