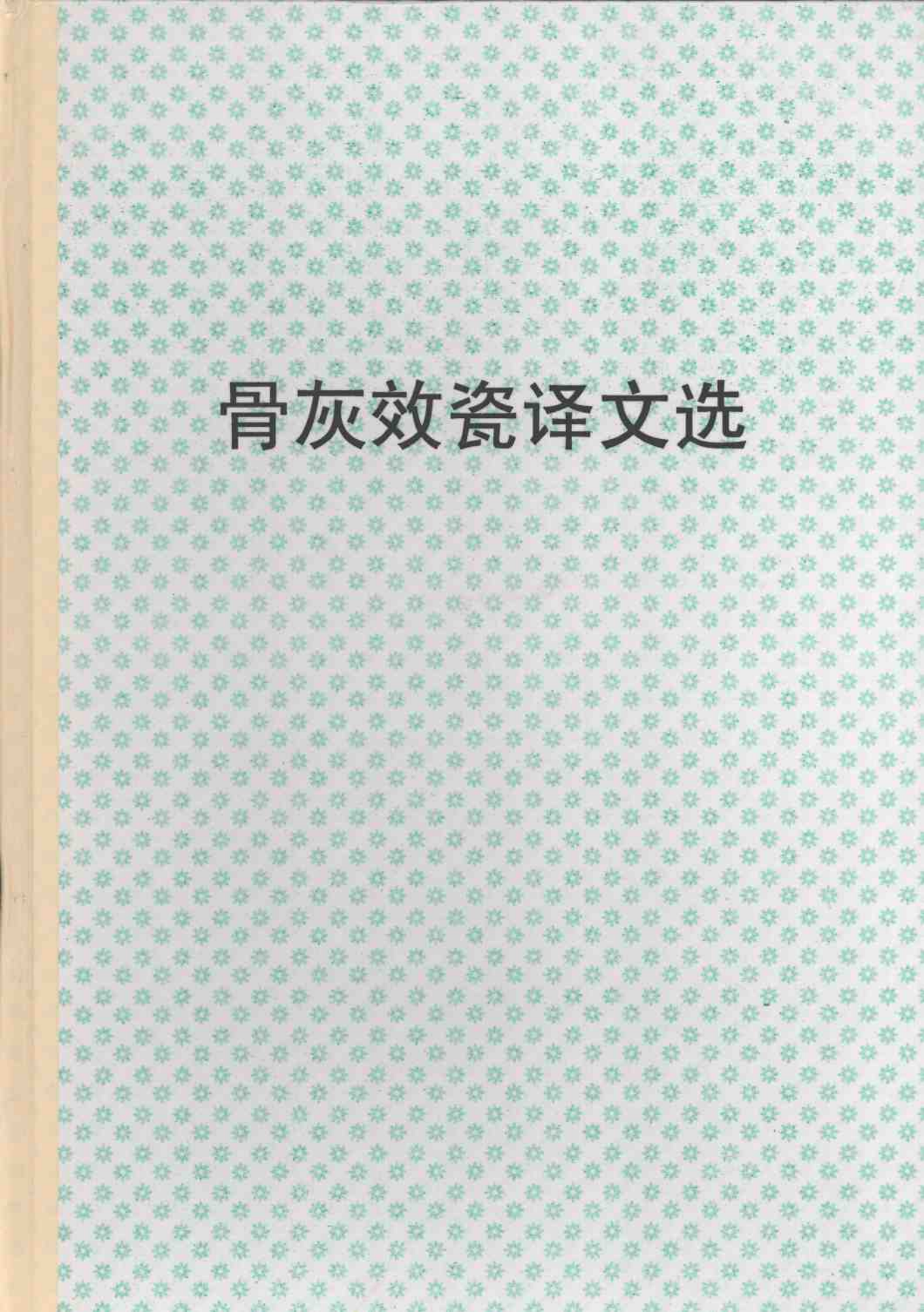




骨灰效瓷译文选

骨 灰 瓷 译 文 选

河北省陶瓷工业科技情报站

《河 北 陶 瓷》编 辑 部

《骨灰瓷译文选》目录

骨灰瓷的发展过程 (一) C.E.L. 富兰克林 A.J. 福斯特	贵廷瑞译 (1)
骨灰瓷的发展过程 (二) C.E.L. 富兰克林 A.J. 福斯特	柳有根译 (4)
骨灰瓷的改进	王春明译 (7)
骨灰瓷的工艺控制 [英]伯纳德·马尔罗伊	汪笑牧 郑建宇译 (10)
磷酸盐在陶瓷工业中的应用 W.L. 格曼	王晓玲译 (17)
骨头—瓷土—瓷石系统的相对半透明度 (附讨论) W.L. 格曼等	刘佩仁译 (18)
对斯通等人提出之 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统的意见 皮埃尔	曹晓清译 (26)
骨头的煅烧与粉碎 A.V. 韦伯斯特 A. 丁斯代尔	周 龙译 (28)
煅烧对骨灰物理特性的影响 A. 齐布灵	刘 垚译 (36)
煅烧骨灰的需要量在增加	王春明译 (37)
谈谈骨灰的代用料 泰勒等	周 龙译 (40)
氟对陶瓷坯体的作用 W.H. 霍姆斯	蔡永和译 (46)
絮凝剂对骨灰瓷泥料可塑性的影响 (一) C. 拉德福特等	李鸿凯译 (50)
絮凝剂对骨灰瓷泥料可塑性的影响 (二) C. 拉德福特等	柳有根译 (53)
骨灰瓷上釉	郑建宇译 (56)
添加石英对骨灰瓷烧成过程的影响	张朝玲译 (58)
MgO 对于骨灰瓷坯体烧结过程的影响 市古忠利	孟继善 魏菊兰译 (64)
利用磷酸氢钙的骨灰瓷坯体的烧成反应 市古忠利等	孟继善 魏菊兰译 (69)
骨灰瓷坯体的烧成过程 市古忠利	孟继善 魏菊兰译 (77)
骨灰瓷釉烧研究 D.W. 巴迪伍斯等	汪笑牧译 (84)
骨灰瓷的烧成反应 P.D.S. St. 皮埃尔	周 龙译 (88)
骨灰瓷和普通瓷烧成过程中某些变化的研究 D. 泰洛	赵立泉译 (94)
彩烧窑中骨灰瓷坯棕色污染的原因及其防止 B. 穆尔	阿孟 张铁山译 (98)

骨灰瓷的发展过程 (一)

C.E.L. 富兰克林, A.J. 福斯特

摘要: 这篇文章分两部分, 第一部分是骨灰瓷的发明史; 第二部分谈谈对骨灰瓷的性质与组成的关系, 和骨灰瓷标准组成中各成分的作用。

第一部分

骨灰瓷的历史沿革

1. 引言

骨灰瓷的历史是欧洲瓷器史的一部分。自从宗教战争以来, 精细瓷器在欧洲就已初露头角, 但是直到十六世纪以前, 走过的道路都是很艰险的。之后, 瓷器供给商多了起来, 这些美丽而昂贵的瓷器就变成了许多贵族和有钱人家的珍贵财产。在这个时候英国生产了陶器, 它是由分布广泛的小家庭手工业联合而成的农民工业, 制造粗糙的但是适用的陶瓷制品。这种粗陶瓷器的生产当时在德国已经达到了更高的先进水平, 此外伊斯兰的影响使地中海国家当时也能制造美丽而高质量的陶瓷器。然而, 即使是当时最好的瓷器, 也缺乏像进口瓷器那样所具有的明亮细腻。结果, 为夺得第一个制出类似欧洲的高质量瓷器的竞赛, 变成了诸国王的真正的体育运动。皇家和贵族们组织起来, 支持竞赛, 但结果并未如愿。

2. 欧洲人发现的瓷器

很早人们就知道中国的瓷器是用瓷土和一种可能是长石的矿物熔剂制成的, 但是尽管这个灵巧的东方人保守秘密约一个世纪或

更多的时间, 中国式样的瓷器还是在1709年时, 第一次在欧洲被一个年轻的炼金卫士生产出来了, 此人就是约翰弗里德里希·伯特格尔, 他可能算是欧洲人中第一个发现素烧阶段重要性的。这个年轻人无疑地被波兰国王给他的非一般的鼓励所激励, 国王把他留在柯尼希施泰因城堡直到他交货为止。伯特格尔的发现使他在麦森创建了有名的工厂, 他的雇员们到处游说并拍卖该厂的秘密, 结果使许多竞争者不满。

2.1 软质瓷器的发明

早在1568年在梅迪西家族的赞助下, 在佛罗伦萨市生产了另一种形式的半透明瓷器, 所用的原料是一种瓷土的混合物, 白色的矿砂和经研磨的玻璃, 但是1673年在鲁昂再次生产时, 已有一百年以上没有听到过任何有关这种式样的瓷器了。

这种方法在其它的法国工厂推广也获得一些成功, 很可以这种生产与陶器生产上的经验相符合, 如素烧强度相似, 并且在素烧时不需还原期等。它还单独要进行一次比较容易的釉烧。推广这些方法最早的之一是钱蒂利工厂, 以后一些工人从中分离出来, 在文斯内斯建立了一个小工厂。这个小工厂之后的一些变化引起了皇家的兴趣, 所以在1753年该小厂迁到塞夫雷斯。在那里它成了皇家工厂, 直到今天, 仍保有国属荣誉工厂的称号。

号。

虽然早期的这种类型的产品玻璃含量很高,但产品还是相当脆的。其原因一般是烧的温度低,另一方面由于烧成前坯子中含熔块料多,所以它们是非常容易在烧成时变形的。这些瓷易于用刀子切割,人们根据这点将它们分类为软质瓷器,以区别中国类型的硬质瓷,中国硬质瓷的釉烧和素烧是在比用于生产软质瓷器时温度高许多的情况下一次烧成的。法国软质瓷过去和现在都使人们引以为豪,许多艺术鉴赏家们认为:那种塞佛尔最好的产品在1753年时就被人们发现了。在十八世纪中期这种软质瓷器的产品传到了英格兰。这无疑的是通过从一个或几个法国的工厂把这些专门知识介绍到这里来的。

2.2 英国的软质瓷器

这个时候,英国的制陶业在改进术生产和制造工艺方面已走过了很长一段路。与大陆生产操作比较,他们的制造工艺一点也不落后。那时斯塔福夏已经成为日用瓷器的生产总中心。在下半世纪,这里大规模地开始生产细陶器,威奇伍德在其中是首屈一指的。然而人们把力量都集中在陶器上了,很少有人关心硬质与软质瓷器。霍尔工厂曾制造过软质瓷器,后来斯塔福夏工厂也曾生产软质瓷上起过一些作用。

必须指出,中国式样的硬质瓷器和大陆生产的软质瓷器,两者的生产在材料、劳动力和消耗上是昂贵的。虽然他们对他们生产的瓷器可以获得很高的价格,但大多数的工厂的经营并非可观。他们依靠富裕的顾客的支持来弥补他们的损失。当一些富客失去了兴趣或离世时,除非他们足够幸运的找到另外的支援,否则就要倒闭了。

英国的贵族阶层并没有把生产瓷器作为一种兴趣,虽然后期他们曾积极给予过支持,即对英国的瓷器产品付给高的价格。

由于斯塔福夏陶器厂是没有偏见的,所以第一个英国陶瓷厂出现在容易到达的伦敦市场区切尔西和鲍区是不奇怪的。大约在相同的时间,1745年左右在西拉也开始销售。切尔西区生产的一直是早期法国类型的软质瓷器,但是鲍区迅速仿造了一种不同的类型。鲍工厂何时开始生产的,人们现在还不太清楚,但在1744年它的经营者获得了用美国印第安人生产的熔块(由矿石和木灰制成的)和粘土生产瓷的专利。有一点是很有趣的,即他们怎么使得起这种原料的。当时一吨就得13英镑,而每个工人如果幸运的话,就要被付给周工资,而且煅烧骨头每吨就得176英镑,而普通工人的工资又超过40英镑(每周)。在1749年鲍提出了另一个关于坯体中含有“生土”的专利,这种“生土”是由“动物、植物或化石”变来的,很早以前鲍瓷器的样品已被发现含有很高的磷酸盐和钙,所以这里有一个小的疑问,即这个含糊的专利申明是否有意掩盖他们在使用动物的骨头呢?也许加入生土是为了使坯体在烧成时有较大的强度,以便减少烧成破损,这种现象在含许多熔块材料的坯体上是常常出现的。

2.3 关于骨灰的介绍

化学分析表明鲍公司生产的瓷器和它所属厂生产的瓷器都含有40%左右的煅烧骨头。而其它的这种类型的英国坯体含有少量的骨头(30—35%),这包括以后的切尔西的产品和那些德贝、达分波特、科尔波特和威尔士的一些工厂的产品。尽管他们的产品引起人们极大的兴趣,而且获得了高价,但 these 工厂一般地说是短命的,其原因多半应归功于联合大生产破损率高以及他们使用过分的生产技术生产精致的产品而没有更多的注意利润的结果。杜斯伯里创造的工厂是长命的成员,它依靠生产软质骨灰瓷从1756年延续到1848年。

3. 第一次生产的骨灰瓷

斯塔福夏陶器厂完全知道生产软质瓷器的冒险性, 工厂变化多端的经历也教会了他们小心从事。许多人也自然持观望态度, 并进行自己的试验。第一个获得成功的是乔赛亚·斯波德, 他明显注意到在向有利于生产骨灰瓷的道路上遇到的主要障碍是制备并研磨熔块时花费太大, 这个问题又与制备与烧成含熔块的坯体的工艺过程联系一体。因此开始生产一种被叫做混合瓷器的瓷, 其方法是甩掉生产熔块过程, 将煅烧后的骨头与瓷土和矿物熔剂直接混合而成为传统的硬质瓷的原料。结果终于在19世纪初试验成功了, 并以足够信心的开始生产骨灰瓷的配方。1817年时坯体成份中含有36%的骨灰, 加之柯尼西石和燧石, 此处燧石作为熔剂。在这之前这个坯料的组成无疑被改变了许多次, 这样到1820年所含骨灰上升到50%, 柯尼西石及有限的燧石作为熔剂。大约在1821年底骨灰与瓷石多少的比例被某人标准化了, 以长石为熔剂含骨灰46%。用这种坯料生产的瓷器专家们认为是斯波德的最好的产品, 并且一般的说是将其储存起来, 供给那些订购“最佳瓷器”之类的买主。另一个使人感兴趣的是, 在1820年斯波德以15英

镑一吨的价格购买了一批高质量长石, 他们却以为价格合算。

不含熔块的骨灰瓷与它的前身“软质瓷”在几个重要的方面有差异:

(1) 虽然它的烧成范围较无骨灰坯料要短, 但是有其广阔的生产前途。

(2) 它比软质瓷器或中国式的硬质瓷器中的任何一种都更坚固更完美。在外观上这种瓷器缺乏软质瓷的那种纤细感, 但是一般地说, 它还是优越于硬质产品。

一旦一个有生命力的骨灰瓷坯体被生产出来, 那么其秘密就会立刻由通常的渠道, 也就是工人, 传到其它的工厂, 在其中最早仿效生产的有明顿、科尔波特、达分波特和牛赫尔, 其他许多人立刻跟上来。鲍是第一个生产骨灰瓷的工厂, 这么说是公正的, 即斯波德的混合瓷坯料配方是今天英国骨灰瓷工业的基石。因为该配方的范围包括了当今所有坯料配方的组成。不论现在的配方是以骨灰还是以长石为基础的均是如此, 在以后发展的任何变化中在性质上的改变是很少的, 实质上不影响这个基础配方。

黄廷瑞译自《英国陶瓷协会汇刊》

一九七五年一四一页

(上接第25页)

我同意此公式包括两个量 I_0 和 K , 如果人们能够准确的测定试验的数值, 那么这些数值的恰当分配是令人感兴趣的。从这些试验来看, 好像是保持了直线关系, 并且这个方法已被其他工作者应用, 如比奇博士知道的那样。我不能肯定是否这个关系适合于很薄的厚度, 这是慎重应用外推法的另一个理由。我赞同如果适合于很薄的厚度, 那么在图5中的曲线中, $1/K$ 值是类似的, 且 I_0 值将是受球土添加物影响的因素。

斯蒂尔先生的问题无法直接回答, 因为高温可以出现起泡现象, 我不期望脱色剂在瓷坯温度下是有效的。

关于S.柯普兰先生的几点意见, 为上述的理由, 温度没有测定过, 直到我们已经完成烧成样品的测试工作以前, 关于第二点我将不加评论。

对于T.R.柯普兰先生的回答:

因为有一定的实际困难, 包括瓷器绿色的形成原因, 所以我希望将这些问题作为在适当的时候进一步联系的题目。

对R.A.格林先生的答复是: 没有作进一步的试验工作以前, 恐怕我不能给他直截了当的回答了。

刘佩仁译自《英国陶瓷学会汇刊与杂志》一九五四年刊

骨灰瓷的发展过程 (二)

第二部分

1. 引言

这篇文章想要说明一下,虽然骨灰瓷在陶瓷行业已有相当长的一段历史,并且发展较快,但对于进一步进行商业利用,仍有一些障碍。

2. 骨灰瓷的特性

这里首先论述一下骨灰瓷的优点以及吸引人的特性。显然,骨灰瓷成品达到了难于进一步改进的外观标准,在这点上似乎很少有人提出需要改进的要求。骨灰瓷的美学质量是从其白度、反射度以及半透明度方面予以审视的。丁斯代尔分析了我们大家都知道的这些因素,认为制定骨灰瓷的令人满意的外观仅仅以半透明度为准是不完全的。否则我们将该瓷以玻璃为准而达到其透明度极限不就行了吗?通过分析表明,高的透明度主要是由于在烧成时形成的磷酸三钙晶体的折射率与磷酸盐玻璃的折射率格外地吻合所致。

用正确施釉方法施完釉的骨灰瓷煅烧强度能达到20,000磅/英寸²。达这个强度标准的骨灰瓷即可应用,并和用其它传统方法制成的陶瓷一样好。为了经久耐用,有必要生产强度在40000—50000磅/英寸²之间的产品。到现在为止,日用陶瓷产品尚未达到这个标准。骨灰瓷具有较高的强度,主要是由于玻璃粘合质、晶体基质和这些晶体微小颗粒之间的热膨胀性很吻合所致。

很可能由于骨灰瓷具有玻璃体,并具有某些弹性,骨灰瓷的另一个特性是它具有“回音”。骨灰瓷的玻化性质使它产生了另一种机能,即比多孔瓷更洁净,并且不受由于潮湿膨胀而出现裂纹。

从生产的观点看,骨灰瓷在素烧阶段就玻化远比它上釉后玻化强得多。由于已玻化了,所以瓷在釉烧过程中就不可能产生针孔或产生气泡。这样一来便更有利于管理,也有利于装饰工序的控制,因为这些部门便可以避免大批破损这些问题了。

然而还存在着一个明显的不利条件,就是玻化的瓷要装饰釉下彩是困难的。

作者知道骨灰瓷的釉下装饰并不广泛,这主要是由于延长了贮存与搬运素坯时间后,这将不可避免地使从釉烧窑出来的素坯具有黑色脏点。据推测,素坯暴露在空气中时会产生低渗透的多孔表面,这种多孔表面包含含碳物,并且这种含碳物在上釉以后不能在再烧时全部烧掉。在含碳物的烧成上这种微渗透的多孔结构与完全渗透的物体相比更为难于挥发。

3. 特性与成分的关系

骨头行业的一大优点是价格稳定,最明显的一点,骨灰现在的价格是每吨160英镑(比较第一部分)。传统的骨灰瓷配方是骨灰50%,瓷土25%,科尼希石25%。使用这个配方,一个餐盘使用的骨灰合价6辨士。为此,我们不妨回顾一下,为什么在配方中骨灰用这么高的配比。

在英国骨灰瓷行业里还没有一个与传统

配方相差甚大的配方。其变化极限作者了解到为45~53%之间。通常无论如何需保持陶土在25%的水平。瓷石含量随着骨灰的配比而变化。

常常可看到这么一种情况,即当骨灰瓷含量高于50%时将增加白度、透明度以及煅烧强度并减少收缩。减少骨灰瓷配比到50%以下时,使色调变坏并且所有特性均下降。

3.1 成形性能

尽管骨灰的成形塑性较差,但当它减少很多时还不行,而且低骨灰含量的坯泥通常比高骨灰含量的坯泥要添加较多的增塑剂,一般加入膨润土或球粘土。再一个特性是高骨灰含量坯体成瓷后将达到较好的色调,但主要由于它们的铁含量高骨灰坯泥的矿物塑性将降低。

可以看出,骨灰瓷的特性是对于上面的传统配方是十分敏感。确定骨灰的含量究竟多少合适已做了很多工作,想从这方面来减少成本费用希望很小。

3.2 骨灰的助熔作用

骨灰的另一个奇怪特性,也就是人们现争论的问题,是它做为助熔剂还是做为耐熔填料。争论是依据下面的事实进行的,骨灰本身是耐熔的,并且当它大约近似55%的配比与难熔物质混合在一起时是耐熔的。可是当配比中含骨灰较低浓度(即在2—20%之间)时骨灰与硅酸盐结合中又可做为一种强助熔剂。

在同一工厂中从事骨灰制品坯泥与非骨灰制品坯泥操作的工人都知道,由于偶然在非骨灰坯泥中掺有微少的骨灰时将会很快发生事故。作者试验了这点,当粗心大意地混进了废料时,非骨灰坯泥因添加了2%的骨灰而烧成温度减少了40℃。

同时我们还看到,当科尼希石由另一种熔融物所代替时,仅考虑这种替换物的含碱

量是不够的,通常必须考虑熔融物所含的硅含量。事实上,在一些情况下需加入游离硅于混合物中。

3.3 骨灰的成本

骨灰的价格为每吨160英镑,这需要说明一下。传统纯骨灰是通过制胶厂加工被解胶的骨头。在这里,骨头的处理常常生产出几种物质,如兽胶、动物脂肪与动物饲养用蛋白质。从这点看,骨头的供应往往受许多复杂的经济需要的制约。如果上述制品如兽胶等的需要量减少或者有所波动,那么骨灰的供给就要受到波动。

最近20年来,英国受到了动物胶需要量减少的影响,这是由于用以油为基础的制品代替了动物胶,以至使最初的16家制胶工厂减少到目前仅有的两家工厂生产。因此发生了陶瓷行业与肥料市场竞争胶骨的情况。

这种情况现在更严重了,由于世界上对于骨头制取动物胶的需要量增加了,这对陶瓷生产很不利,因为这样生产出来的是磷酸二钙而不是我们希望得到的羟基磷灰石。

上述情况引起了许多困难,但还是用欧洲大陆的骨灰接替了英国的骨灰供应,并似乎能够满足工业上的需要。这一点也不应惊奇,因为当你考虑一年10,000吨的工业需要量时与总的动物骨头提供量相比还是很少的,每一年动物骨头的增长是随着人口的增长而增加的。

现在主要的困难是骨头的成本与骨头的收集紧密相关。这困难已由政府下决心给以资助,集中成立处理工厂而得到解决。在处理工厂里,骨头集中处理,除掉讨厌的令人作呕的有机物,制成煎熬过的处理好的骨头,这样则免除了威胁人身健康的危害。另外,在骨灰生产中确定如何使用这些骨头也很有研究的必要。

3.4 骨头代用品

骨灰的主要化学成分是羟基磷灰石,但

由于价格昂贵、供应困难,有时产品不稳定,这就促使人们在生产中进行用其它矿物代替骨灰的探索。

磷灰石类型的天然磷酸盐在大自然周围有相当多的贮量,也正被开采用于生产肥料。当这些矿物被煅烧时,它就产生磷酸三钙,从磷酸三钙的化学成分与晶形看来,它适合于制造骨灰瓷,通过试验也还可以,主要的难点在于由于有微量的镨而引起色调变坏。此外,晶体组成对低塑性也起着微妙的作用。因此用它制的坯泥需要大量的塑性添加剂。除此以外,为了更类似于骨灰还有必要调整磷与钙的比例。

同样可以通过磷酸和碳酸钙盐两类物质利用合成方法生产合成骨灰。实验室的试验数据说明这种合成骨灰和骨灰一样好。但通过计算表明,不管怎样,进行这样合成的工厂需要大量的投资,并且生产出的合成骨灰比骨灰的成本更高。

磷酸盐的另一个来源是从动物胶制作过程产生的磷酸二钙,这已再次被证实是可行的,如果说合成骨灰的制取是昂贵的,并且来源也不丰富,那末当然还应从骨头中制取。

3.5 增塑剂与粘合剂

随着更多的机械化生产的出现,为了增加骨灰瓷坯泥的可塑性与骨灰瓷的生坯强度,需用增塑剂与粘合剂。没有这些添加剂时骨灰在潮湿时具有塑性,但干燥后则变得非常脆弱。

在陶瓷工业实践中通常用5%的球土和2%的膨润土来替换出些瓷土。虽然已经做了许多工作,但要想得到一个增进塑性的方法是困难的。明显的是对生坯强度有作用。没有这些添加物时骨灰瓷生坯强度大约150磅/英寸²,但当加入适当的增塑剂与粘合剂时生坯强度可提高到700磅/英寸²。在这个强度就可使用粘把机了,低于此强度就不能用于该机生产。但用含有铁的添加物时

将出现如前所提到的很多不利条件,如白度和透明度的降低。要达到白度和透明度的要求,可塑性和生坯强度又遇到了相当大的困难。0.5%的阿拉伯胶添加量尽管对可塑性作用不大,但能使生坯强度增加到400磅/英寸²。同其它许多商品一样,阿拉伯胶现在也变得昂贵了。与三年前相比由每吨200英镑上升到每吨1,000英镑的高价。在作者的试验中还没有发现十分令人满意的能代替阿拉伯胶的有机粘合剂。因此,对可塑性这方面的探索仍有一个广阔的领域。

3.6 装窑方法

在陶瓷工业中一个很有意义的进展是素烧窑装窑方法有了改进。传统的做法是把粘土浅平制品放在预备好的并在上面洒有石英粉的托垫上,后来改为洒氧化铝粉。这种传统的预托垫使劳力和材料浪费,并且严重地妨碍了产量的增加。这种方法工作艰苦,操作环境恶劣。使用石英粉时还严重地危害人身健康。这种装窑方法的制品装入比例是很低的,并且很难使制品烧熟。这样就导致烧成周期延长并且产生较大的温度变化曲线。整个烧成周期一般在72小时。现在用压制预烧好的耐火材料制成的托垫代替物,这既可以保持制品不变形,明显地降低人工成本,又不特别增加材料费用。在生产能力上与同样长的隧道窑相比,可将最初的72小时烧成周期减小到24小时,而素坯烧成周期减少到12小时。

要想对这个烧成领域找到一种重要的有影响的改进是很不容易的,除非通过引进自动码装机才有可能解决这一问题。

3.7 烧结范围

无疑,考虑并找到一个成熟的扩大的烧结范围是很有价值的。目前最大的较为稳定的范围是四个“Buller”环的温度,但这在一些窑中出现了烧成周期过短的问题。我们知道,要扩大烧结范围想从配方和原料的改变

骨 灰 瓷 的 改 进

本发明是关于骨灰瓷的,并涉及到人工合成的骨灰代用品。

生产骨灰瓷(也称英国瓷)的主要成分是骨灰,其它成分是瓷土和柯尼西石。骨灰是从提胶后的牛骨中获得的一种经煅烧和研磨的产品。化学上叫磷酸钙,其化学式近似羟基磷灰石,即 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 。

到目前为止,已经进行了多种试验生产骨灰的代用品。但是,由于遇到各种问题和不利条件,没有一种试验能产生有工业价值的产品。在较早的试验中,磷酸钙的三个主要来源,即磷酸二钙、磷酸三钙、和岩石磷酸盐,被当作为骨灰的代用品加以尽力研究。实验中发现,用磷酸二钙代替骨灰时遇到了许多障碍,其中包括玻化温度太低,结果生产中不得不改变用骨灰时所采用的釉和装饰。此外,其烧成范围也窄,使瓷器对烧成温度非常敏感,因此,不得不小心的控制温度。用磷酸三钙代替骨灰时,实际该物是沉淀的羟基磷灰石。人们发现对这种材料进行化学加工后成本太贵。而且,通过沉淀所得的磷酸三钙通常太细,它每克的表面积大于20

米²,而骨灰的表面面积每克却小于10米²。沉淀的羟基磷灰石的颗粒度小,这样会破坏青坯的填充特性,会引起过高的一次烧成收缩,收缩率达27%,而标准的收缩率为15%。用岩石磷酸盐作骨灰代用品时,由于铁和铬杂质的比例较高,烧后色泽不佳,瓷的半透明度也低。此外,在大批使用这种材料之前,要求脱氟以防煅烧含岩石磷酸盐的瓷时引起污染。

本发明的目标,就是用一种代用品全部或部分地代替天然骨灰。因为这种代用品性能好,成本低,它在工业上会比天然骨灰瓷更受欢迎。

根据发明,骨灰代用品可通过以下三个步骤获得:

(a)把磷酸钙与含钙物质相混合,这种钙质是从氧化钙和加热时分解而形成氧化钙的化合物中提取的。

(b)不低于900℃的温度煅烧这种混合物,以便形成一种颗粒的比表面小于 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的烧结物。

(c)将该烧结晶研磨成平均颗粒度(以

上找答案,其机会是极小的。因而,还是从预烧的熔块上想办法,也就是需加入瓷土和塑性剂。这样做的目的是为了产生一种重要反应已完全的混合物。

最后建议,即骨灰瓷生产将凭借它的高耐热膨胀效能,得以取得一个很大的优势。无疑,将来会有一种不可抗拒的力量,力使

釉与装饰无铅化。而要解决这个问题,就需要一种无湿膨胀的高热膨胀性坯体。这样一来,我们英国的陶瓷工业就会有占优势的技术知识和高于任何瓷的质量。

柳有根译自《英国陶瓷协会汇刊与杂志》一九七五年

其重量百分数计)为0.5—10微米的颗粒。

步骤(a)中所用的磷酸钙可以是一种无水的或水合磷酸钙。可用的磷酸盐为磷酸二钙、二水合磷酸二钙、偏磷酸钙、焦磷酸钙、磷酸一钙和一水合磷酸一钙。可以使用通过加热而产生氧化钙的钙化合物,例如碳酸钙(例如石灰石)或草酸钙。再者,石灰本身(氧化钙)可用来代替前者。

磷酸钙与含钙物质按比例混合,即经过煅烧处理步骤(b)后,Ca与P的比例为1:1至2:1,最好为1.5:1到1.75:1。这两种化合物可用通常的混合方法加以混合。如果愿意,可将烧结的辅助物,例如碳酸钙或碳酸钾,掺在混合物中。

在骨灰瓷生产中通常使用的助熔剂,例如霞石正长岩、长石或瓷石也可以掺入步骤(a)所产生的混合物中,以免在骨灰瓷生产中使用骨灰代用品时再加助熔剂。

煅烧步骤(b)是在温度至少为900℃,最好为900℃—1200℃这一范围内进行的,以便使烧结品的比表面积少于 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$,最好是低于 $1.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (用B、E、T、吸附技术加以测定)。煅烧可按通常的工艺进行。

由步骤(b)获得的烧结品须加研磨,使颗粒的规格合适。颗粒的规格要达到能使含有骨灰代用品的青坯的填充性能可以控制,并获得合格的煅烧收缩。因此,烧结品通常研磨成平均颗粒(以其重量百分数计,从0.5至10微米为好,这可使用比重计通过沉淀的方法来测定。骨灰代用品最好研磨成平均颗粒度从2.5到3.0微米。烧结品的研磨可用通常的技术进行,例如在球磨机中湿磨。

由上述过程所得实物的性质取决于Ca与P的比例。这样,该产品可以是磷酸三钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$,或者是含有小比例的游离石灰,或根本不包含游离石灰的。羟基磷灰石。由于Ca与P的比例影响由该烧结品制成的骨灰瓷坯体的玻化温度,所以,可以用

变化Ca与P的比例来控制骨灰瓷坯体的煅烧温度。因此,如果需要的话,烧结品可以掺入研磨过的石灰石,以便增加Ca和P的比例,从而调节煅烧温度。

现用下面五个例子来解释这项发明:

例 1

二水合磷酸二钙($\text{CaO}35.8\%$, P_2O_5 35.5%)和已研磨的石灰石干燥后混合成混合物,按重量说,前者为90.1%,后者为9.9%,以便煅烧后Ca与P的比例为1.5:1。

此处将该混合物在一个匣钵中用1150℃的温度煅烧了一小时之后,对烧结物的粉末用X线衍射作了检查,表明其中含有磷酸三钙。该产品特性如下:

CaO (重量%)	52.6
P_2O_5 (重量%)	45.2
游离石灰(CaO重量%)	0.2
B、E、T表面积(m^2g^{-1})	0.5

然后该烧结物品在球磨机中用水研磨成平均粒度在2.5和3.0微米之间的颗粒,而后把它用于骨灰瓷生产中代替骨灰,如果需要,可增加足够的石灰石,以提高骨灰瓷成品的Ca与P的比例。

例 2

重复例1的工序,但要使用重量占84.4%的二水合磷酸二钙和15.6%的石灰石的混合物,以便使煅烧后的Ca与P的比例为1.65:1,这个比例与天然骨灰相似。

烧结物含有磷酸三钙和带有点游离石灰的羟基磷灰石,其特性如下:

CaO (重量%)	54.9
P_2O_5 (重量%)	42.2
游离石灰(CaO重量%)	7.6
B、E、T表面积(m^2g^{-1})	0.8

该烧结物在球磨机中用水研磨,使平均颗粒度在2.5到3.0微米之间,该产品做为骨

灰代用品用于骨灰瓷制造中,而不需加入额外的石灰石。

例 3

重复例 1 的工序,但要使用重量占 81.6% 的二水合磷酸二钙和 18.4% 的石灰石的混合物,以便煅烧后的 Ca 与 P 的比例为 1.75:1。

烧结物含有磷酸三钙和带有游离石灰的羟基磷灰石,它具有以下特性:

CaO (重量%)	56.7
P ₂ O ₅ (重量%)	41.0
游离石灰 (CaO 重量%)	13.4
B、E、T 表面积 (m ² g ⁻¹)	0.8

该烧结物在球磨机中用水研磨,使颗粒度平均在 2.5 到 3.0 微米之间,该产品作为骨灰代用品用于骨灰瓷制造中,而不需加入额外的石灰石。

例 4

先分析 P₂O₅ 和 CaO 并测其灼减后,把二水合磷酸二钙 (CaO 32.8%, P₂O₅ 36.8%) 与磨碎的颗粒度小于 300 目 (英国标准规范) 的石灰石混合,而得到一种前者重量为 84%,后者为 16% 的混合物,该混合物煅烧后的 Ca 与 P 的比例为 1.5:7。

把这种混合物装入匣钵,在隧道窑内煅烧,在 48 小时内把温度升高到 1150℃,保温 2 小时,然后冷却 24 小时以上。

将此烧结物用湿磨法在球磨机中研磨,

至平均颗粒度为 2.7 微米 (球体直径相等)。

然后将研磨物作为骨灰代用品,由这种成分制成的可塑坯体的加工性能与由传统的骨灰瓷配方制成的可塑坯体的加工性能没有什么区别。

例 5

将重量占 84% 的二水合磷酸二钙和 16% 的经研磨过的石灰石,在球磨机中经过短时间的湿混成混合物,以便不用过多的研磨,就把这两种材料加以混合。经煅烧后这一混合物 Ca 与 P 的比例为 1.5:1。

把这种泥浆混合物烘干,然后装入煅烧骨灰的的一般煅烧窑中,以 1150℃ 的温度煅烧大约一小时。所得的烧结物含磷酸三钙,它的特性如下:

CaO (重量%)	52.5
P ₂ O ₅ (重量%)	45.5
游离石灰 (CaO 重量%)	<0.05
B、E、T 表面积 (m ² g ⁻¹)	0.27

把这种烧结物在球磨机中用湿磨法研磨成颗粒度平均在 2.5 和 3.0 微米之间。

然后将所得产品与已研磨的石灰混合,得到一种含 91.2% 的研磨物和 8.8% 的石灰石混合物,其 Ca 与 P 的比例为 1.65:1。由此获得的混合物作为骨灰代用品用于骨灰瓷制造中。

王春明译自英国专利

“1395037”号

磷 灰 石

磷灰石是磷酸钙的天然矿物。有两种产生矿物,一是氟磷灰石 [Ca₅(PO₄)₃F], 组成为 CaO 55.5%, P₂O₅ 42.3%, F 3.8%。另一种是氯磷灰石 [Ca₅(PO₄)₃Cl], 组成为 CaO 53.8%, P₂O₅ 41%, Cl 6.8%, 通常以氟磷灰石居多,但两者可以形成完全的固溶体。

磷灰石是六方晶系,呈六方长柱状或短柱状或板状,柱面具有纵的条纹。有致密粒状集合体。

外观呈白、绿、黄褐、淡蓝、紫等色、玻璃光泽、性脆、硬度 5,比重 3.18~3.21。

磷灰石可以代替骨灰作骨灰瓷原料,坯体透明度很好,但形状的稳定性差。目前多用骨灰,使用磷灰石作骨灰瓷尚待进一步研究。

(摘自《陶瓷工艺学》)

骨 灰 瓷 的 工 艺 控 制

〔英〕伯纳德·马尔罗伊

骨灰约占骨灰瓷坯料组份的50%，因此，掌握骨头的特性对骨灰瓷的制造者来说十分重要。然而，人们还没有完全认识这种材料，为控制质量而需的试验方法也很不完备。例如，为精确测定磷酸钙含量尚需要大量的分析鉴定和时间，直到发展了适用的快速分析法以后，人们才能精确估计骨灰质量的这种测量方法的价值。

测试骨料的第一步是用流速测定法测定颗粒大小。小于14微米的颗粒占75%时为标准。但在小于14微米的颗粒占70—80%的范围，坯体的性质均测不出差别。若骨料研磨的很粗，如小于14微米的颗粒占60%，就会导致工作性能差，透明度低，烧成强度比正常的低。然而，这种情况在实践中并未发生过，因为上述现象仅仅是在实验中常出现的。

过筛试验是测量颗粒度的辅助方法，即通过160目筛来检查购进骨料中所含的杂质。

灼减试验是最有效的测试方法之一。这种试验可测出骨料中的有机物含量，并提供该材料经受煅烧过程的数据。试验方法是：在一个千分之一天平上用铂容器称取一克骨料样品，然后在电炉内加热一小时到1200℃。在干燥容器里冷却后再称样品，烧失的重量即为有机物重量所占的百分比。

骨头煅烧时间的长短的作用可在坯体的性质中表示出来。和标准骨灰相比，灼减量

为2.5%的软烧骨灰可使泥料浓浊而粘稠。这样的可塑泥料非常易加工，干燥后的制品强度高。用这种骨灰制备注浆泥浆时，为达到适宜的流动性需要的硅酸钠含量比正常的多，而且吃浆速度慢。在烧成方面，这样的坯体根据半透明度、显气孔率及变形来看，烧结时间较短，烧成收缩比正常煅烧的骨灰瓷坯体大。另一方面，灼减量为1%的硬烧骨灰会使泥料变稀，可塑性差，因此使开裂缺陷更明显。该泥料的强度也很低，吃浆时间短，而且浇注出的制品刮削性差。为使坯体熟透，素烧温度比一般的需高一些。

图 1

骨灰灼减量	抗折强度	浇注重量
1.0%	305磅/吋 ²	102克
1.8%	400磅/吋 ²	90克
2.5%	450磅/吋 ²	74克

上图表示出使用不同灼减量的骨灰对坯体性质的影响。

灼减量约1.8%的骨灰最适应我厂的需要，其可塑加工性和浇注速度在我厂自动化机械生产范围内是理想的。

当能够确定适合某工厂生产的骨灰灼减值时，并不等于制粉者能够提供规定所要求的煅烧骨灰。骨灰煅烧是一个放热过程，即使是那些用现代连续窑炉煅烧骨料的供应者们也只能生产出灼减值在一定限度内的骨

灰。用间歇式柴窑煅烧骨灰的供应者们完全受不规则系统的支配,因为整个骨料中存在着热处理的显著差异。从外地买预烧骨料的制粉者们(许多人不得不这样做)同样也控制不了其制品的质量。

将骨头硬烧,使其灼减量在0.8%是很有益的。这对制粉者来说,比设法间歇煅烧来生产1.8%灼减量的材料要容易得多。这样,产品就会按其性质一批接一批地更连续地生产出来,而且制瓷工人可以调整混合坯料以便使其制造性能合乎要求。

在工厂,人们常常将骨灰制成坯状,注上标度以示煅烧时其收缩量。煅烧后除给出烧成颜色外,不会给出其它数据,当收缩和上批不同(假定骨灰质量有变化)时,也很难通过此试验找出原因。

比较用各种骨灰制成的各种混合坯体也能说明问题。需比较的是各坯体煅烧前后的性质,其烧成范围也需常作研究。为了得到预想的效果,可以把新型骨灰按一定比例与泥料混合,也可以对坯料配方稍做修改,以调节与标准性质不同的骨灰。

图2用工艺控制点表示出该厂的工艺流程(见12页图2)。

瓷 石

柯尼西石是骨灰瓷坯料的主要助熔成份,其作用是帮助形成玻璃,以使被焙烧坯件的结晶组份烧结在一起。坯体的熔结能力明显取决于其长石含量,在某种程度上取决于其颗粒细度或表面积。该石料的矿物质变化和由此而产生的化学成分的变化对坯体的烧成性能有明显的影响。在这些情况下,该控制系统对测定钠和钾的分析技术显得非常缺乏。不过,约一年多的实验表明,坯体的性质只最低限度受瓷石内钠碱和钾碱含量变化的影响。因此,无论用现代火焰光度计测定,还是用劳伦斯·史密斯测定法来测碱都无价

值,也不再作为我们实验室的日常工作。这些测量对制造陶器工业很重要,或者确切地说,对从事生产多孔产品和用柯尼西石做为熔剂的工厂是重要的。

可用流速测定法测定每批瓷石的颗粒细度。我认为小于14微米的颗粒占60%作为颗粒度标准,但如果该测量值相差 $\pm 7\%$ 也不必多虑,因为在这个变化范围内,对煅烧坯体和未烧坯体性能的影响可以忽视。近些年细致的实验研究已经证实了这一点。同检验颗粒细度一样,通过160目筛的过筛试验是检查瓷石内所含杂质的有效方法。

每周需做一次瓷石的烧成试验,其方法是浇注一个环形物,然后测其煅烧前后的性质。这样,就测得了这批瓷石的熔度和颜色。纯柯尼西石的助熔性在坯料性质中是不易确切地反映出来的。

瓷 土

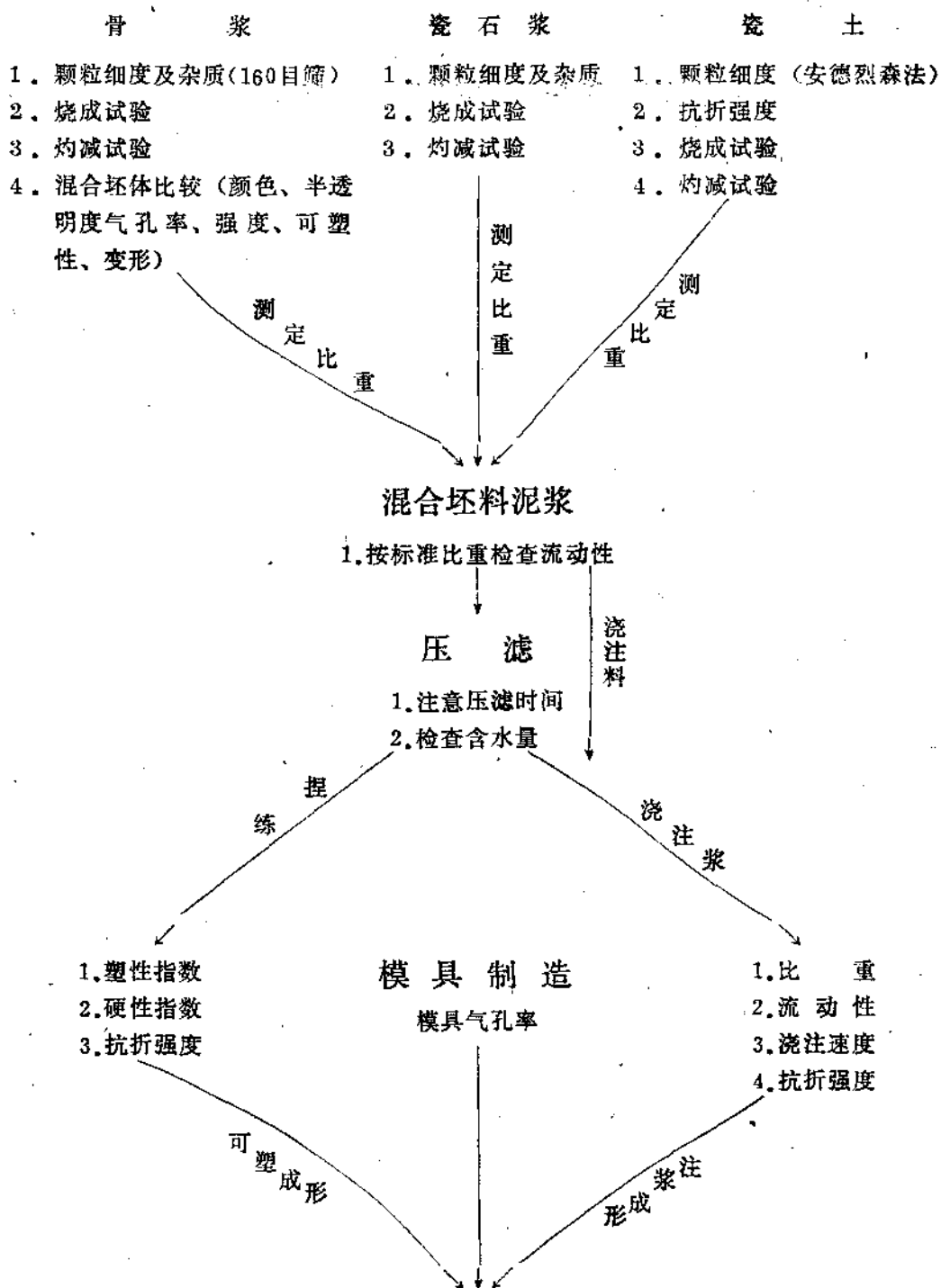
瓷土在未煅烧坯体和煅烧坯体中都起着重要作用。坯料中的瓷土是使制品成型和在素烧期间与骨灰结合成钙长石的主要因素。钙长石是骨灰瓷独有的矿物质,而且对产品的美学质量起很大作用。

一种标准瓷土在我厂沿用数年了,在这期间,测得的料的性质始终稳定,这无疑是瓷土起了很大的作用。

我们用安德烈森移液管法对每批粘土均取样并测量其颗粒细度,还常常画出全分布曲线,50%的小于2微米的颗粒度定为标准,用这样的粘土没什么问题。业已发现,单矿层粘土颗粒大小有变化。这种变化影响坯料强度,压滤所需时间,加工性能,特别是影响浇注速度(浇注速度对使用自动浇注工艺的工厂来说是个关键因素)。

还要测试每批瓷土的抗折强度。试样是用小型真空练泥机挤压成型的圆棒。和单矿层粘土相比,这种粘土强度较高,抗折强度

图 2



为280磅/时²—320磅/时²。瓷土的强度指数不能变化过大, (特别是压力向下方向的强度指数不能相差太多) 因为该强度与制备的坯体强度有关, 尽管不是直接关系。

每周需做一次粘土的烧成试验和灼减试验。烧成试验检查颜色和收缩, 灼减试验根据高岭土含量表示出瓷土的内在质量。

坯料制备

〈混合〉混合法在制造陶器工业很常见, 同时也是骨灰瓷坯料的唯一混合方法。具体步骤为: 把从制粉厂运来的骨浆和瓷石连同用水搅拌的瓷土一起, 按体积比例放进一个混合用的泥柜里, 在混合前, 以品脱为单位称出三种原料, 之后, 将三者放在一起混合。出现误差时, 要调配各种含量。

〈制备混合坯体〉混合坯体搅拌数分钟后取样, 把样品泥料调到 $28\frac{1}{2}$ 盎司/品脱, 然后用旋转式粘度计测量流动性。标准流动性值是200°。如果测得结果高于200°, 可在坯料里加入盐酸, 直到达到理想的流动性为止。如果测得数值低于200°, 就把样品泥料放回总泥柜, 使之流动性改善为止。

为什么要控制浆状混合坯料的解凝状态, 而干法混合的则不必控制呢? 因为在采用湿法混合方案前就有实验表明, 用骨浆制成的泥料的流动性太高, 这种泥浆处于高解凝状态。因而盘碟类制品的制造性能会很差, 使制出的制品大部分开裂或变形。

当用氯化钙或盐酸这类絮凝剂把流动性调到适当的程度时, 坯料就有了适宜的成形性能。解凝现象的起因是骨灰泥浆中各种可溶性盐类(主要是碳酸钠)造成的。W·罗斯曾表明: 该工业常用的用窑炉干燥的骨灰中约50%的可溶性盐类含量被窑炉的多孔底板滤掉了。因此, 也就不会出现解凝现象了。

有一点值得注意, 即加入酸或絮凝剂过

量时, 会对未烧坯体的强度有明显的影 响。坯体强度随絮凝添加剂的增加而明显减弱。因此, 规定泥料流动性的上限和下限很重要。

滤 泥

泥饼的水分含量需随时检测, 含水量一般控制在23.1—23.8%。含水量是关键性的因素。尤其是对用于滚压成型的泥来说, 更是如此。假定压滤周期为一常数, 含水量则取决于多种因素, 其中最重要的是粘土的颗粒大小和骨灰的煅烧程度。在标准的压滤条件下, 细颗粒和煅烧不够的骨灰都产生湿泥团, 泥浆比重和它的悬浮状态也是重要的, 比重低和含有絮凝离子的泥浆含水量会高于一般的水平。这些水分含量变化的因素是可以控制的。瓷用粘土的颗粒大小可由原料供应者保持在很小的变化范围内。泥浆的悬浮状态是由粘土混合过程中酸的加入量控制的。泥浆比重只是在 28 ± 1 盎司/品脱这样一个范围里变化。而骨灰煅烧的变化程度则是由制瓷者所支配的。

练 泥

目前, 人们还没有找到一种测定泥料捏练后粘土团中空气含量的合适的方法。典型真空练泥机的操作仍是根据操作经验和体会来指导的。尽管如此, 对可塑粘土的某些测量证明是有用的。

用费·穆尔发明的塑性计来测量可塑性是一种新采用的试验方法。这种仪器可测出塑性指数和硬性指数。这些数值关系到坯料的加工性能, 而且硬性指数表示出含水量的多少。这种仪器的优点之一是不受测量时泥料水份的影响而精确测出任何一种给出的坯料的塑性指数。塑性指数取决于瓷土和混合坯料所掺骨灰的性质, 也取决于坯料的絮凝程度。

用该仪器测得市售瓷坯料的塑性指数范

围在0.25—0.57之间。我厂专用坯料的合适塑性指数为0.41。在此数值的坯料加工条件很好。

每周需测一次捏练泥料的抗折强度。通常的加工损耗和素烧开裂等各种缺陷就能反映出坯料强度的高低。该强度标准范围是400—420磅/吋²。已发现,影响抗折强度的因素是瓷土的颗粒细度和骨灰的煅烧过程。高碱性坯料具有较高的强度,而絮凝处理或酸性处理的混合坯料的强度就差些。

注 浆 泥 料

如果各种材料都合乎质量要求,那么,坯料的浇注速度就取决于泥浆的流动性和比重。使用自动或半自动浇注工艺大量生产浇注产品的工厂,实际上牵涉到一个严密的浇注控制系统。最近,我们又以触变性为基础,测量自己系统中的泥浆比重和流动性,但具有不同流动性的其它骨灰瓷坯料的浇注的控制按此为基础就不一定有益。我厂现采用的方法是早就有的,现在仍由管理部门负责。针对约 $35\frac{3}{4}$ 盎司/品脱重量的流动性值是200—400°(旋转式粘度计)。一分钟所要求的触变性数值为70°比较理想,如果该数值与理想数值不符,可把泥浆品脱重量改变 $\pm\frac{1}{4}$ 盎司或调整解凝添加剂的添加量,以达到理想数值。这些控制和调整工作,每天要做6—8次,这样,就可得到浇注重量和浇注条件的恒定结果。

模 型 制 造

流水线方法能保证得到质地均匀的模型,这条流水线是完全采用水的精确容量测量和熟石膏的分批重复称重的制作方法的。盘碟类制品的模型需调制到气孔率为52%,而空心制品浇注用模气孔率则需56%。两类

模型的耐磨性及模重均与气孔率有关。模型要每周取样检验气孔率,其结果几乎总是是一致的,任何一点稍微的偏差都要向部门的负责人报告。

素 烧

显气孔率和半透明度——明确地说,骨灰瓷是半透明、白色和玻璃质的。基于这一点,市售瓷的显气孔率应小于1%,最好在0.5%以下。骨灰瓷显气孔率大小的区别是宽的,这种特性与强度、热稳定性、使用中的微裂纹有关,同时还与在工厂里釉烧过程中针眼的发生有关。尽管气孔率这一技术要求为素烧规定了较低的界限,但较高的界限同样是危险的,这是因为骨灰瓷的烧成范围很窄,只有15—20℃。超过这个范围,就会产生气孔率低于标准的素烧制品和短粗、弯曲、膨胀的瓷制品。在这些严密的操作条件下,很少甚至没有调度的余地,很明显,素烧是骨灰瓷生产中较危险的工序之一。烧成控制基本上依赖于优良的窑炉仪表装置;这套仪表带有几种型式的辐射高温计,这种外加安全装置来为操作提供附加的证据。

巴勒测温环已被广泛采用,烧成进行时,就随时将结果描绘出来,同时与标准值进行比较。有时,当测温试验环在烧成周期中读数偏高或偏低时,就有必要采取措施,过烧制品是极为明显的,需进行特别的试验就可发现这些不足。煅烧不够的制品就不那样容易看出。所以,有必要进行严格的常规试验以确保优良的质量标准。每天均要从窑炉的某一截面对制品取样,以测试显气孔率和半透明度。试验结果要报告给窑炉的管理者,这些结果可以同巴勒环的读数联系起来,以作为今后的指导。根据气孔率的测试结果,有必要时就调节对窑炉的控制。用这样方法,便可得到始终可靠的工艺和瓷器的美学标准。