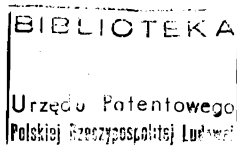


C03c 5/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48024

 Kl. 80 b, 23/03
 Kl. internat. C 04 B

Zakłady Fajansu „Wrocław“ *)

Wrocław, Polska

Sposób wytwarzania szkliwa ceramicznego białego, kryjącego

Patent trwa od dnia 16 lutego 1963 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania szkliwa ceramicznego białego, kryjącego przy zastosowaniu jako zmętniaczy tlenku cynku i krzemianu cyrkonu.

Dotychczas powszechnie używa się przy produkcji szkliw białych kryjących dwutlenku cyny (SnO_2) wprowadzając go do zestawów szkliw w ilości kilku procent. Dwutlenek cyny jest stosowany zarówno od szkliw niskotopliwych jak i do wyżej topliwych w tym także do szkliw fajansowych i porsanitowych (porcelitowych). Znały zestaw szkliwa fajansowego zmętnionego dwutlenkiem cyny wyrażony wzorem Segera posiada następującą charakterystykę:

0,5 K_2O	3,8 SiO_2
0,1 BaO	0,3 SnO_2
0,3 Al_2O_3	
0,1 ZnO	
0,3 CaO	

Sposób wytwarzania szkliw cynowych polega na wprowadzeniu dwutlenku cyny do zestawów szkliw bezpośrednio z innymi składnikami lub na uprzednim jego stopieniu z innymi składnikami i wprowadzeniu w postaci fryty do urządzeń mielących. W obu przypadkach przemiał szkliwa kończy się, gdy pozostałość na sicie 10.000 oczek/ cm^2 wyniesie 0,1 proc. Sporządzonym w ten sposób szkliwem surowym powleka się półfabrykaty ceramiczne powszechnie znanymi metodami, to jest przez zanurzenie, polewanie lub natrysk a następnie wypala w temperaturach odpowiednich dla danego typu wyrobów.

Główną wadą opisanego sposobu jest wysoki

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Stanisław Daniluk, inż. Maria Małkiewicz, dr Zbigniew Święcki, Ireneusz Górski i inż. Jerzy Plewczyński.

koszt dwutlenku cyny. Na rynku światowym pogłębia się deficyt tego surowca w związku z czym stale wzrasta jego cena.

Dotychczas jednak w praktyce nie powiodły się próby zastąpienia dwutlenku cyny innymi zmetnierzami.

Przeszkodą do wprowadzenia jako zmetnierz szkliw porcelanowych tlenku cynku był zbyt mały połysk szkliwa i zbyt krótki interwał mięknięcia.

Zastosowanie krzemianu cyrkonu jako zmetnierz do szkliw ceramicznych było już w literaturze wzmiankowane. Wzmianki te dotyczą jedynie zmetnianie krzemianem cyrkonu uprzednio zmielonym poniżej 10 mikronów, przy czym podkreślono wielką trudność zmiełenia krzemianu cyrkonu do tego uziarnienia ze względu na jego wysoką twardość. W praktyce bowiem koszt mielenia byłby równy kosztom stosowania tradycyjnych zmetnierz. Również wadą była konieczność oczyszczania chemicznego mieliwa krzemianu cyrkonu od zanieczyszczeń mechanicznych wprowadzonych przez urządzenia mielące. Usuwanie tych zanieczyszczeń poprzez trawienie kwasami nieorganicznymi byłoby nie tylko kosztowne, ale również bardzo szkodliwe dla zdrowia obsługi.

Wszystkich przedstawionych niedogodności nie ma sposób wytwarzania szkliwa ceramicznego białego, kryjącego według wynalazku. Sposób ten, umożliwiając zupełne wyeliminowanie z zestawu szkliwa dwutlenku cyny, polega na wprowadzeniu tlenku cynku oraz krzemianu cyrkonu zmielonego wstępnie znacznie grubiej niż podawano w literaturze. W sposobie uwzględniono, że w czasie wypalania krzemian cyrkonu rozpuszcza się w stopie szklistym, a po ostygnięciu zapewnia tlenkowi cynku nierozpuszczalność w szkło oraz działa sam zmetniającą przez częściową własną krystalizację.

Powyższy skutek uzyskano dzięki odpowiedniemu dobraniu zawartości tlenku cynku i krzemianu cyrkonu oraz innych składników szkliwa w oparciu o fizykochemiczne podstawy równowag fazowych.

Zgodnie z wynalazkiem krzemian cyrkonu z dodatkiem kaolinu jest wstępnie rozdrabniany na urządzeniach mielących do granulacji poniżej 60 mikronów ale powyżej 10 mikronów i w tej postaci razem z innymi surowcami zostaje zasypany do młynów kulowych. Ilość krzemianu cyrkonu w zestawie szkliwa może wynosić

maksymalnie do 30%, ilość tlenku cynku 6—16%, a fluorku wapnia poniżej 5% w stosunku do pozostałych składników zestawu.

Zestaw surowców do szkliwa w najkorzystniejszym układzie procentowym przedstawia się następująco:

Skaleń Recice	54,0%
Biel cynkowa	8,0%
Kaolin surowy	6,0%
Kaolin prażony	4,0%
Piasek kwarcowy	4,0%
Węglan baru	4,0%
Krzemian cyrkonu (mieszanka)	16,0%
Fluorek wapnia	4,0%
	100,0%

W składzie zestawu znajduje się ponadto 0,015% siarczany kobaltu i 6% kwarcu z kul młyną.

Zamiast fluorku wapnia w skład mieszanki można wprowadzić węglan wapnia lub dolomit w tym samym procencie.

Skład mieszanki krzemianu cyrkonu obejmuje:

Krzemian cyrkonu	81,0%
Kaolin surowy	12,0%
Piasek kwarcowy z kul	7,0%

Charakterystyka składu zestawu szkliwa przy użyciu wzoru Segera:

0,29 K_2O	0,41 SiO_2
0,41 ZnO	0,29 ZrO_2
	0,57 Al_2O_3
0,09 BaO	
0,21 CaO	

Stosunek ciężaru surowców do ciężaru mielących kamieni i wody wynosi jak 1 : 1 : 1. Zasypane surowce według podanego uprzednio układu procentowego są mielone w młynach kulowych aż do momentu uzyskania następujących parametrów:

pozostałość na sicie 0,06 mm poniżej 0,3%
ciężar właściwy w granicach 1,470 1,600 g/cm³
wiskoza 1,2 — 1,3°E.

Po uzyskaniu wymienionych parametrów pierwsza warstwa szkliwa zostaje naniesiona na wyroby ceramiczne poprzez zanurzenie, a następnie druga warstwa zostaje nałożona metodą natryskową. Oszkliwione w ten sposób półfabrykaty ceramiczne wypala się w temperaturach wymaganych dla danego typu wyrobów.

Uzyskany zestaw szkliwa ceramicznego wytworzonego sposobem według wynalazku charakteryzuje się szerokim interwałem temperatur

mięknięcia wynoszącym około 150°C, co w warunkach przemysłowych posiada istotne znaczenie, a także dużą zdolnością krycia wynikającą z wytwarzania się w szkliwie drobnodispersyjnej fazy zmętniającej. Ponadto szkliwo to odznacza się wysoką odpornością na działanie środków chemicznych.

Szkliwo wytwarzane sposobem według wynalazku może znaleźć zastosowanie do pokrywania wszystkich wyrobów ceramicznych wypalanych w temperaturze 1200 — 1300°C, a przy niewielkiej zmianie składu również w temperaturach wyższych.

W przypadku zwiększenia w składzie zestawu zawartości krzemionki szkliwo może być używane do pokrywania wyrobów porcelanowych, przy czym temperatura wypalania wynosi 1380 — 1410°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania szkliwa ceramicznego białego, kryjącego, znajdujący zastosowanie do zestawów surowych szkieł fajansowych, porcelitowych, porsanitowych wypalanych w temperaturze 1200 — 1300°C oraz do zestawów surowych szkieł porcelanowych wypalanych w temperaturze 1380 — 1410°C znamienny tym, że w składzie mieszanki szkliwa jako zmętniacze stosuje się krzemian cyrkonu o granulacji powyżej 10 i poniżej 60 mikronów w ilościach do 30% oraz tlenek cynku w ilościach 6 — 16% przy obecności węglanu wapnia, dolomitu lub fluorku wapnia poniżej 5% w stosunku do pozostałych składników zestawu szkliwa.

Zakłady Fajansu „Wrocław”

Zastępca: mgr Janusz Słowik
rzecznik patentowy