



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C04B 33/24
C04B 33/18

Zgłoszono: 19.07.79 (P. 217253)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Andrzej Szymański, Wojciech Chmielecki, Bożena Mońko,
Kazimierz Szpila, Witold Precht, Józef Widaj
Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Inżynierska, Koszalin (Polska)

Sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych o wysokiej białości, z gorszych jakościowo surowców ilastych. Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny przy wytwarzaniu wyrobów z porcelany.

Znane wyroby ceramiczne porcelanowe i półporcelanowe, jak porcelana stołowa, i techniczna, półporcelana stołowa, sanitarna, fajans skaleniowy twardy, a także kamionkowe wyroby kwasoodporne, wytwarza się z surowców ilastych mieszanych z krzemionką wprowadzaną pod postacią mielonego kwarcu, z kwarcytami lub piaskami oraz skaleniem spełniającym rolę topnika. Ogólnie, składnikami masy surowej są: substancja ilasta, głównie kaolinitowa, skałki i kwarc.

Najczęstszą wadą wyrobów ceramicznych opartych na wymienionych surowcach jest zbyt mała ich białość. Jakość tworzyw tej grupy, szczególnie porcelany stołowej, jest oceniana przede wszystkim na podstawie parametru białości. Podstawowym czynnikiem decydującym o barwie wyrobów ceramicznych jest jakość surowców stosowanych do ich produkcji.

Surowce mineralne, a zwłaszcza kaoliny i gliny kaolinitowe są zanieczyszczone tlenkami metali, głównie trójtlenkiem żelaza Fe_2O_3 i dwutlenkiem tytanu TiO_2 . W procesie wypalania tlenki te ulegają przemianom i migracji, wywołując niepożądane zabarwienie tworzywa. Według obowiązujących w ceramice wymagań, najbardziej przydatnym dla cienkościennej ceramiki jest uszlachetniony kaolin z możliwie najmniejszą zawartością szkodliwych domieszek tlenkowych. Jako graniczne przyjmuje się zawartości: trójtlenku żelaza Fe_2O_3 nie więcej niż 1%; dwutlenku tytanu nie więcej niż 0,3%. Dwa pozostałe składniki masy surowej, to jest kwarc i skałki, mogą być tak dobrane aby zawierały bardzo nieznaczną domieszkę tlenków barwiących. Wynika to z ich naturalnej czystości strukturalnej.

Kaoliny i gliny biawypalające się stosowane w ceramice szlachetnej zawierają w stanie naturalnym zmienne ilości tlenków żelaza od 0,1 do 10% wagowych w przeliczeniu na trójtlenek żelaza w postaci własnych minerałów — przede wszystkim tlenkowych minerałów akcesorycznych oraz w strukturze krzemianów warstwowych. Żelazo występujące w postaci minerałów akcesorycznych jest usuwane z surowca ilastego powszechnie stosowanymi procesami szlamowania.

Żelazo znajdujące się w strukturze krzemianów wpływa szczególnie niekorzystnie na stopień białości tworzywa po wypaleniu. Żelazo to występuje w postaci rozproszonych uwodnionych tlenków, łatwo rozpuszczalnych w odczynnikach chemicznych stosowanych do wybielania kaolinów. Jest ono jednak także częściowo związane z fazą alofanową i ta część jest wyzwolana dopiero po rozpuszczeniu alofanów. Alofany stanowią częstą domieszkę w surowcach kaolinowych. Są to formy występowania żelaza zewnątrzkrystal-

czne, usuwane w procesach chemicznego wybielania surowców ilastych. Opisane formy stanowią tak zwane żelazo usuwalne.

Trzecią formą zanieczyszczeń jest żelazo wewnątrzkrystaliczne, sklejające domeny i blaszki kryształów oraz agregatów kaolinitowych, utrzymywane na zasadzie sił elektrostatycznych, a także wbudowane strukturalnie w warstwie oktaedrycznej kaolinitu jako podstawienie glinu w minerałach dwuoktaedrycznych lub magnezu w minerałach trójktaedrycznych. Żelazo wewnątrzkrystaliczne nie daje się usunąć z surowca bez naruszenia jego struktury.

Wpływ ilości i rodzaju żelaza wprowadzonego przez surowce kaolinowe na parametry optyczne tworzywa ceramicznego nie został jeszcze dokładnie rozpoznany. Nie mniej istnieje na ogół prosta zależność stopnia białości tworzywa zarówno od zawartości żelaza usuwalnego, jak i sumarycznego.

Stosowanie procesu szlamowania polepsza własności ceramiczne surowca, takie jak wytrzymałość i parametry reologiczne. Dążenie do eliminacji możliwie największej ilości tlenu żelaza doprowadziło do powszechnego stosowania w technologii ceramicznej surowców ilastych uszlachetnianych chemicznie. Podraża to zarówno surowce, jak i pociąga za sobą szereg niedogodności technologicznych przejawiających się obniżeniem wytrzymałości surowców i trudnościami w utrzymaniu stabilnych parametrów reologicznych masy surowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że białość ceramiki można podwyższyć bardzo wydawnie działając na drodze nie eliminacji żelaza wewnątrzkrystalicznego lecz przez pozostawienie go jako wbudowanego w strukturę mullitu. Stwierdzono przy tym, że spełniając powyższy postulat, bez znaczenia jest zawartość żelaza wewnątrzkrystalicznego w surowcu wyjściowym, byleby cała ta zawartość została po spieczeniu utrzymywana w strukturze mullitu.

Sposób według wynalazku zapewnia spełnienie wymienionego warunku, a to dzięki temu, że do masy ceramicznej składającej się z surowców ilastych w ilości 30–70% wagowych, z surowców krzemionkowych w ilości 1–35% wagowych i z surowców skaleniowych w ilości 2–35% wagowych, w zależności od zbadanej zawartości tlenków barwiących w surowcach ilastych, w miejsce skalenia lub jako jego uzupełnienie dodaje się fazę semiskaleniową w ilości 2–25% wagowych, zawierającą tlenki metali o promieniach jonowych większych od 1,10 angstrema, po czym tak zmodyfikowaną masę formuje się i wypala w warunkach stosowanych dla użytego tworzywa ceramicznego.

Fazę semiskaleniową wytwarza się przez spiekanie w temperaturze do 1873 K soli tych pierwiastków alkalicznych (I grupa układu okresowego) lub ziem alkalicznych (II grupa układu okresowego), które mają promienie jonowe większe od promieni jonowych sodu, wapnia i potasu. Odpowiadające temu kryterium sole pierwiastków takich, jak stront, bar, rubid i cez spieka się z kaolinitem w stosunku stechiometrycznym, zapewniającym całkowite wiązanie się kaolinitu w fazy glinokrzemianową i krzemianową. Powstały spiek rozdrabnia się następnie do stanu mączki. Spiek ten jest mieszaniną fazy krystalicznej i fazy szklistej o składzie od $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ do $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ albo $MO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ zależnie od zastosowania jednowartościowego lub dwuwartościowego jonu modyfikującego. Może on zawierać ponadto fazy o składzie $2M_2O \cdot SiO_2$ oraz $MO \cdot SiO_2$ w ilościach podrzędnych, wynikających z niejednorodności zestawu surowcowego.

Stosunek masy wprowadzanego modyfikatora do reszty składników skaleniowych jest zależny od stopnia zanieczyszczenia surowców ilastych tlenkami żelaza i jest ustalany eksperymentalnie dla każdej nowej kompozycji surowcowej.

W trakcie badań okazało się, że wprowadzone z modyfikatorem semiskaleniowym jony metali o promieniach jonowych większych od 1,10 angstrema, uruchomione w procesie spiekania tworzywa, zabezpieczają skutecznie fazę pokaolinową przed wytrawianiem żelaza wewnątrzkrystalicznego dokonywaną przedtem przez fazę szlistą. Dzięki temu żelazo i inne tlenki barwiące, wewnątrzkrystaliczne, zostają w procesie spiekania wbudowane w strukturę powstającego z fazy pokaolinowej mullitu. Eliminuje to wpływ tlenków barwiących na zabarwienie tworzywa.

Wyroby ceramiczne wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się podwyższoną białością wyższą niż w oparciu o dotychczasowy proces nawet, jeśli masa surowa zawiera surowce ilasto-kaolinitowe o podwyższonej zawartości tlenków barwiących, zwłaszcza żelaza. Zastosowanie modyfikatora według wynalazku eliminuje ponadto konieczność uszlachetniania chemicznego surowców ilastych kaolinitowych o podwyższonej zawartości tlenu żelaza; eliminuje stałą obawę o znaczną zawartość domieszek szkodliwych.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej zilustrowany przykładem wykonania.

Przykład. Sporządzono masę porcelanową o następującym składzie surowcowym: 50% wagowych kaolinu Bolesławice Czerwone zawierającego 2,83% Fe_2O_3 ogólnego; 25% wagowych kwarcu brazylijskiego i 25% wagowych skalenia potasowego. Zestaw ten o wyjątkowo wysokiej, niestosowanej dotychczas zawartości tlenków barwiących, zmodyfikowano wprowadzoną dodatkową ponad 100% ilością 3% fazy semiskaleniowej o składzie skalenia litowego, sodowego, potasowego, rubidowego i cezowego. Dla każdego z

modyfikatorów sporządzono oddzielne zestawy, a to dla przejrzystości wyników i określenia wpływu pojedynczych modyfikatorów o różnych promieniach jonowych.

Modyfikator wprowadzano do młyna zestawiającego masę. Każdy z zestawów po wymieszaniu i uformowaniu w kształtki poddawano wypaleniu w normalnej dla masy porcelanowej temperaturze około 1663 K, w warunkach produkcyjnych. Otrzymano tworzywa typu porcelanowego o następujących parametrach białości, w zależności od zastosowanego modyfikatora:

modyfikator	promień jonowy w Å	stopień białości w % (filtr zielony 560 nm)
Li	0,78	23
Na	0,98	38
K	1,33	50
Rb	1,49	54
Cs	1,65	59

Jak wynika z przedstawionej tabeli, z tego samego zestawu bazowego otrzymano różne tworzywa, zależnie od użytego modyfikatora. Źródłem odniesienia są tu sól i potas, występujące w naturalnych warunkach w skaleniach stosowanych tradycyjnie. Sól i potas, w przypadku stosowania skaleni naturalnych, występują jednak w zmiennych i niekontrolowanych stosunkach.

A zatem, na potwierdzenie tezy wynalazku o roli kontrolowanego modyfikatora o odpowiednim promieniu jonowym świadczą zarówno lit, który pogorszył stopień białości ale jest pierwiastkiem o znacznie mniejszym od sodu i potasu promieniu jonowym; jak też szczególnie rubid i cez, podwyższające białość porcelany i zastosowane zgodnie z wynalazkiem. Podkreślić należy iż korzystne wyniki osiągnięto stosując celowo wyjątkowo niekorzystne dla ceramiki surowce zawierające prawie 3% Fe_2O_3 ogólnego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych z masy zawierającej surowce ilaste w ilości 30–70% wagowych; surowce krzemionkowe w ilości 1–35% wagowych i surowce skaleniowe w ilości 2–35% wagowych, **znamienny tym**, że do masy ceramicznej, w zależności od zbadanej zawartości tlenków barwiących w surowcach ilastych, w miejsce skalenia lub jako jego uzupełnienie dodaje się fazę semiskaleniową w ilości 2–25% wagowych, zawierającą tlenki metali o promieniach jonowych większych od 1,10 angstrema, po czym tak zmodyfikowaną masę formuje się i wypala w warunkach stosownych dla użytego tworzywa ceramicznego.