



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.10.78 (P. 210396)

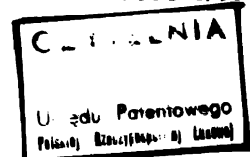
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1983

Int. Cl.³

C03C 5/00



Twórcy wynalazku: Roman Chrzanecki, Teresa Chmiel, Mieczysław Chmiel, Ryszard Bernardelli

Uprawniony z patentu: Zjednoczone Zakłady Ceramiki Stołowej „CER-POL”, Wałbrzych (Polska)

Sposób wytwarzania barwnych szkliw ceramicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania surowych szkliw ceramicznych o zróżnicowanej barwie, od jasnożółtych poprzez beżową do jasnobrązowej, dostosowanych do szklwienia wyrobów ceramicznych takich jak: porcelana, porcelit i kamionka, wypalanych w zakresie temperatur od 1150° do 1420°C.

Znane szkliva ceramiczne o barwach jasnożółtych, beżowych i jasnobrązowych, wytwarzane są w oparciu o wprowadzane do składu szkliva dodatki takich czynników barwiących, jak: kalcynowana mieszanina tlenków lub soli antymonu i cyny, wanadu i cyrkonu oraz syntetyczne pigmenty, w skład których wchodzi pierwiastki wanadu, antymonu, uranu lub pierwiastki ziem rzadkich z podgrupy cerowej.

Stabilność barwy szkliva przy stosowaniu powyższych czynników barwiących zależy od sposobu ich preparowania, od czystości i stabilności składników oraz od obróbki termicznej mieszaniny barwnej i szklwionego wyrobu w procesie wypalania.

Wynikające trudności produkcyjne uzasadnione są tym, że zarówno przy kalcynowaniu w temperaturze ca 900° lub topieniu — frytowaniu — w temperaturze ca 1300°C, w wyniku przemian termicznych tworzą się barwne związki chemiczne o składzie zależnym od właściwości użytych surowców i przede wszystkim od warunków obróbki termicznej, przy czym reakcje w tym procesie

2

nie przebiegają nigdy do końca. W związku z tym, po wprowadzeniu czynnika barwiącego do zestawu szkliva, w procesie wypalania szkliva na czerepie, pod wpływem zmiennych warunków temperaturowych, następuje dalszy przebieg reakcji często wiodący w kierunku niepożądanym. W wyniku przebiegu tych reakcji lub wchodzenia składników barwiących w reakcje z pozostałymi składnikami szklivotwórczymi, powstają trudności w uzyskaniu powtarzalnych barw, a jeżeli reakcje związane są z wydzielaniem produktów gazowych, mamy do czynienia z pogarszaniem się jakości powierzchni wyrobu szklwionego.

Niedogodności tych nie posiadają szkliva uzyskiwane sposobem według wynalazku, którego istota polega na barwieniu szkliw naturalnym minerałem tytanitem.

Minerał ten o teoretycznym składzie wg % wagowych SiO_2 — 30,64%, TiO_2 — 40,76%, CaO — 28,60% i wzorze $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ przeważnie występujący w skałach pochodzenia magmowego takich jak: granity, sjenity, dioryty, trachity, andezyty itp., w zależności od podstawień diadochowych np. w miejsce tytanu, niobu, tantalum i wanadu, a w miejsce wapnia — lantanowców — charakteryzują się interesującymi właściwościami barwnymi w odcieniach: jasnożółtych, żółtobrązowych lub czerwono-brązowych.

Najistotniejszą właściwością decydującą o przydatności w barwieniu szkliw ceramicznych — jest

jego odporność termiczna. W zakresie temperatur do 1420°C tytanit nie ulega rozkładowi i nie wchodzi w reakcję z innymi składnikami stanowiąc przez to naturalny pigment o dużej stabilności w zakresie interesujących nas temperatur. Tytanit występując w skałach krzemowych lub w glino-krzemowych pochodzenia przeważnie magmowego, których pozostałe składniki takie jak: mikroklin, plagioklaz, augit, hornblenda, biotyt i inne, stanowią typowe minerały szklivotwórcze, dają się wprowadzać do zestawu szklivi wraz z pozostałymi składnikami mineralnymi.

Zawartość tytanitu w składzie szklivi w granicach od 0,04 do 0,8% daje pożądane efekty barwiące. Przekroczenie tej granicy ze względu na zawartość żelaza w skale magmowej prowadzi do wyraźnego pociemnienia barwy szklivi — dlatego też, procentowy udział skały magmowej w zestawie szklivi zależy nie tylko od procentowej zawartości tytanitu, ale również od sumarycznej zawartości Fe_2O_3 wszystkich składników szklivi; wielkość ta nie może przekraczać 4,5%.

Sposób wytwarzania barwnych szklivi ceramicznych wg wynalazku przedstawia się następująco: Do zestawów stosowanych szklivi bezbarwnych wprowadza się skałę magmową o ściśle określonej zawartości tytanitu na ogół w miejsce skaleni w takiej ilości ażeby molowy udział tlenków określonych wzorem Segera — nie uległ zasadniczej zmianie; jednocześnie zawartość tytanitu mieściła się w granicach 0,04—0,8%, a ogólny udział Fe_2O_3 nie przekraczał 4,5%.

Przy każdorazowym ustalaniu receptury szklivi z tytanitem jako naturalnym pigmentem wymagane jest oprócz porównania składu molowego wg wzoru Segera, laboratoryjne porównanie znanych właściwości fizykochemicznych szklivi wyjściowego i szklivi z zawartością tytanitonośnej skały magmowej. Dla skrócenia czasu mielenia szklivi w młynach kulowych, skałę tytanitonośną poddaje się wstępnemu rozdrobnieniu do wielkości ziarn poniżej 5 mm. Zestaw miele się w młynach kulowych do pozostałości na sicie „0,06” — od 0,04 do 0,06%. Szklivo o gęstości roboczej 1,40—1,45 g/cm³ nanosi się znanymi metodami na czerep ceramiczny, następnie wypala się w piecach tunelowych w temperaturach szczytowych 1150—1420°C w zależności od rodzaju tworzywa ceramicznego.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wytwarzania barwnych szklivi wg wynalazków.

Przykład I. W miejsce skalenia „Strzeblów” w produkcyjnym szklivi bezbarwnym wprowadza się skałę magmową typu sjenitu z Przedborowej o składzie chemicznym (wg % wag.):

SiO_2 — 56,04, Al_2O_3 — 16,93, Fe_2O_3 — 8,24, TiO_2 — 0,92, CaO — 6,26, $Na_2O + K_2O$ — 6,10 i zawartości minerału tytanitu — 1,4% z wstępnych wyliczeń i porównania molowego wg wzoru Segera, a także badań laboratoryjnych

wynika, że do zestawu można wprowadzić 39% skały tytanitonośnej typu sjenit z Przedborowej.

Skład surowcowy szklivi (w %) jest zatem następujący:

Skaleń Strzeblów	28,0
Skała magmowa typu sjenit z Przedborowej	39,0
Szpat wapienny	10,0
Piasek kwarcowy	10,0
Kaolin Wolfka	6,5
Biel cynkowa	3,5
Węglan baru	3,0

Zawartość tytanitu w szklivi wynosi: $1,4 \times 39/100 = 0,54\%$. Zawartość Fe_2O_3 przy uwzględnieniu, że poza skałą magmową „wnoszony” on jest poprzez Skaleń (0,56%) i kaolin (0,32%) wynosi: $8,24 \times 39 + 0,56 \times 28 + 0,32 \times 6,5/100 = 3,4\%$.

Po przemienieniu do pozostałości na sicie „0,06” — 0,056%, naniesiono na biskwit porcelitowy metodą zanurzenia, wypalono w temperaturze szczytowej 1250°C. Otrzymany wyrób charakteryzuje się szklivem o wysokim połysku, gładkiej powierzchni i jednolitej barwie żółtawobeżowej.

Przykład II. W miejsce skalenia „Strzeblów” w produkcyjnym szklivi bezbarwnym wprowadza się skałę magmową typu granodiorytu ze wzgórza Buk o składzie chemicznym w % wag.: SiO_2 — 63,11; Al_2O_3 — 15,09; Fe_2O_3 — 6,00; CaO — 4,91; MgO — 3,22; TiO_2 — 0,52; $Na_2O + K_2O$ — 6,45 i zawartości tytanitu w % wag. — 1,5.

Skład surowcowy szklivi w % wag. jest następujący:

Skaleń Strzeblów	39
Skała magmowa typu granodioryt ze wzgórza Buk	28
Pozostałe składniki jak w przykładzie I. Zawartość tytanitu $1,5 \times 28/100 = 0,42\%$.	
Zawartość Fe_2O_3 — $6,0 \times 28 + 0,56 \times 39 + 0,32 \times 6,5/100 = 0,4\%$.	

Zestaw miele się do pozostałości na sicie „0,06” — 0,08% nanosi metodą polewania na czerep kamionkowy, wypala w temperaturze szczytowej 1200°C. Otrzymany wyrób charakteryzuje się szklivem o miękkim, aksamitnym połysku i barwie jasnożółtej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwnych szklivi ceramicznych opartych na znanych składnikach takich jak: skaleń, kwarc, kaolin, wapienie, biel cynkowa oraz surowce modyfikujące, **znamienny tym**, że do barwienia tych szklivi stosuje się skałę magmową krzemianową lub glinokrzemianową zawierającą tytanit, przy czym zawartość tytanitu w składzie szklivi zawiera się w granicach od 0,04 do 0,8%, a ogólna zawartość Fe_2O_3 nie przekracza 4,5%.