

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **31.08.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.09.1999**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19942137**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.10.2002**
(Věstník č. 10/2002)
(86) PCT číslo: **PCT/DE00/02973**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/17925**

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 633

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 33/26
H 01 B 3/12

(71) Přihlašovatel:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, München, DE;

(72) Původce:

Liebermann Johannes, Lichtenfels-Schönsreuth, DE;

(74) Zástupce:

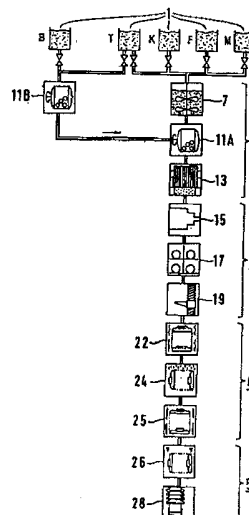
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby porcelánu, porcelán, a keramický
izolátor z porcelánu**

(57) Anotace:

Způsob výroby porcelánu, zejména vysoce pevného porcelánu, a keramického izolátoru, je charakterizován tím, že se namísto aluminy použije kalcinovaný bauxit (B). Prostřednictvím současného použití jílu (T) a kaolínu (K), obojí s obsahem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, je možno vyrobit porcelán, při stejné mechanické pevnosti, podstatně levněji oproti aluminovému porcelánu. Tento porcelán je vhodný zejména pro použití pro silně mechanicky namáhané součásti v technice elektrických izolací.



Způsob výroby porcelánu, porcelán, a keramický izolátor z porcelánu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby porcelánu, zejména pro použití v technice elektrických izolací, při kterém se používá jako výchozí materiál bauxit. V následujícím bude takovýto porcelán označován také jako bauxitový porcelán. Vynález se dále týká bauxitového porcelánu jakož i keramického izolátoru z tohoto porcelánu.

Dosavadní stav techniky

Jako technická keramika pro použití v technice elektrických izolací se dnes obvykle používá aluminový porcelán. Aluminovým porcelánem se zde rozumí zesintrovaná směs aluminy, jílu, kaolínu, živce a popřípadě pomocných prostředků pro sintrování a tavidel. Jako alumina se zde označuje vysoce čistý oxid hlinitý, který se získává postupem podle Bayera náročným a nákladným způsobem z bauxitu jako suroviny. Alumina se nesmí zaměňovat zejména s jílem, kterým se rozumí produkt zvětrávání hornin obsahujících živce, ukládaný zpravidla na sekundárním úložišti. Jako kaolín se pak označuje produkt zvětrávání hornin obsahujících živce, zůstávající v primárním ložisku.

Zejména pro pevnostně namáhané vysokonapěťové izolátory se používají aluminové porcelány, které mají vysokou pevnost v tahu, pevnost v ohybu a pevnost při vnitřním tlaku. Vysoce pevné aluminové porcelány přitom vykazují pevnosti v ohybu, měřené na normalizované, glazované zkušební tyči z aluminového porcelánu, vyšší než 170 N/mm^2 . Vždy podle

požadované pevnosti v ohybu se přitom množství aluminy, které je třeba přidat, pohybuje mezi 27 až 55 % hmotn. přičemž pevnost narůstá s rostoucím podílem aluminy.

Vysoce pevné aluminové porcelány jsou známy například z EP 189 260 A3, GB 2 056 431 A, US 4 183 760 a EP 522 343 B1.

Alumina je však poměrně drahá surovina, která se nejprve musí, jak je výše uvedeno, získat nákladným a náročným způsobem z přírodního zdroje oxidu hlinitého, jako například bauxitu. Z toho důvodu je zejména vysoce pevný aluminový porcelán poměrně drahý, což se nepříznivě projevuje právě při hromadné výrobě pro použití v technice elektrických izolací. Cena aluminy značně zatěžuje výrobní náklady a ceny výrobků.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je poskytnout výhodný způsob výroby porcelánu, který je možno použít zejména pro mechanicky silně namáhané součásti v technice elektrických izolací. Dále je úkolem vynálezu poskytnout porcelán, který je při stejných mechanických vlastnostech levnější než porcelán podle stavu techniky. Dále je úkolem vynálezu poskytnout keramický izolátor, který je při stejných mechanických vlastnostech levnější než obvyklé izolátory podle stavu techniky.

Výše uvedený úkol je podle vynálezu řešen způsobem výroby porcelánu, při kterém se smíchá kalcinovaný bauxit, jílu s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, kaolín s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, živec a křemičitan hořečnatý, mele se a zpracovává na suspenzi, suspenze se dále zpracovává na

tvarovatelnou výchozí hmotu a tato výchozí hmota se suší a následně sintruje na porcelán.

Popřípadě je možno podle potřeby přidat obvyklé pomocné látky.

Jinými slovy, při tomto způsobu je možno zcela upustit od použití aluminy. Namísto aluminy se používá kalcinovaný bauxit, který lze získat podstatně levněji než aluminu. Kalcinovaný bauxit je, až na kalcinační proces, surovina v přírodním stavu. Kalcinací se část aluminiumhydrátu přeměňuje na oxid hlinitý. Prostřednictvím použití kalcinovaného bauxitu místo aluminy je možno drasticky snížit výrobní náklady.

Vynález vychází z poznatku, že korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), který vzniká při pálení porcelánu z aluminy nebo bauxitu, představuje hlavní záruku mechanické pevnosti porcelánu. Protože alumina poskytuje více korundu než kalcinovaný bauxit (bauxit obsahuje ještě nečistoty), musí se pro dosažení stejné mechanické pevnosti při nahrazení aluminy kalcinovaným bauxitem použít příslušně větší množství bauxitu. Potřebný vyšší podíl kalcinovaného bauxitu vede však k tomu, že se musí oproti aluminovému porcelánu snížit podíl plastických složek kaolínu a jílu, jakož i živce, vytvářejícího skelnou fázi. To je však opět spojeno s pronikavými změnami mechanických vlastností porcelánu.

Rozsáhlé výzkumy nyní ukázaly, že negativní vliv snížení obsahu živce a plastických složek na mechanickou pevnost porcelánu je možno kompenzovat, když se jako plastické složky použije jíl a kaolín vždy s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, a navíc se k výchozím látkám přidá křemičitan hořečnatý.

V případě jílu a kaolínů jsou přitom do takzvaných jílových minerálů vměstnány cizí oxidy kovů. Jílové minerály

jsou například vrstevné silikáty jako kaolinit, illit nebo montmorillonit.

S překvapením bylo zjištěno, že do jílu nebo kaolínu vměstnané cizí oxidy kovů (nečistoty) podporují při sintrování porcelánu vytváření eutektické roztavené fáze. Rztavená fáze směsi vzniká při nižších teplotách, než roztavená fáze jednotlivých složek. Sintrovací teplota porcelánu může být snížena, což opět snižuje výrobní náklady. Zvláštní význam přitom má skutečnost, že cizí oxidy kovů zabudované v mřížce jílových minerálů mají zvlášť příznivý vliv na vznik vhodných nebo agresivních roztavených fází.

Prostřednictvím agresivní roztavené fáze vznikající při nízkých teplotách může být dosaženo téměř úplné rozpuštění a převedení křemene ze živce a kaolínu do skelné fáze. V obvyklých aluminových porcelánech je naproti tomu stále obsažen určitý podíl zbytkového křemene. Protože vměstky křemene představují místa poruch struktury porcelánu, nastává lom porcelánu často na místech vměstnaných částic křemene. Částice křemene jsou proto jako takové ve struktuře porcelánu nežádoucí. Úplné převedení škodlivého křemene do skelné fáze vede ke značnému zvýšení mechanické pevnosti porcelánu. Prostřednictvím lepších vlastností struktury je zúžen rozptyl hodnot pevnosti. Tato vyšší odolnost vůči poškození činí strukturu také dlouhodobě stabilnější, což je pro vysokonapěťové izolátory zvláště důležité.

Prostřednictvím použití jílu a kaolínů s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů tedy vzniká agresivní roztavená fáze, která vede k tomu, že v hotovém porcelánu již nejsou přítomny téměř žádné částice křemene. Obsažený oxid křemičitý je přítomen téměř výlučně ve formě skelné fáze. Tím způsobem je možno značně zvýšit podíl bauxitu, který je hlavním zdrojem korundu a tím mechanické

pevnosti, aniž by snížení podílu plastických složek a živce, který je hlavním zdrojem křemene, mělo negativní vliv na mechanickou pevnost porcelánu. Jako důležitý vedlejší efekt přitom nastává snížení sintrovací teploty, což, jak je výše uvedeno, dále snižuje výrobní náklady a šetří drahá pecní zařízení a vypalovací pomocné prostředky.

Navzdory dosavadnímu mínění odborné veřejnosti ukazuje vynález cestu, jak při výrobě porcelánu s vysokou mechanickou pevností nahradit aluminu podstatně levnějším kalcinovaným bauxitem. Vynález přitom ukazuje, jak je možno zvýšit podíl bauxitu, který je hlavním zdrojem korundu, aniž by k tomu nezbytně snížení podílu plastických složek a živce mělo negativní vliv na strukturu porcelánu.

Jako zvlášť výhodné pro vytvoření agresivní roztavené fáze se ukázaly cizí oxidy kovů oxid železitý Fe_2O_3 , oxid hořečnatý MgO , oxid draselný K_2O , oxid sodný Na_2O a oxid vápenatý CaO . Přitom je výhodné, když je součet podílů těchto cizích oxidů kovů v jílu nebo v kaolínu vyšší než 5 % hmotn.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu se použije kalcinovaný bauxit s podílem 80 až 90 % hmotn. oxidu hlinitého Al_2O_3 . Tímto způsobem je možno do porcelánu při poměrně malém podílu bauxitu vnést zvlášť mnoho korundu jakožto hlavního zdroje pevnosti. Takovýto bauxit je volně dostupný a je dodáván firmou Frank a Schulte, Essen.

Pro vytvoření agresivní roztavené fáze a pro snížení sintrovací teploty je zvláště výhodné, když se pro výrobu použije illitický jíl a/nebo jíl, který je bohatý na střídavě vrstevné jílové minerály. Illitickým jílem se přitom rozumí jíl, který vykazuje vysoký podíl jílového minerálu illitu. Střídavě vrstevným (mixed-layer) jílovým minerálem se přitom rozumí takový jílový materiál, který na

rozdíl od kaolinitu nevytváří mřížkovou strukturu, ale vyznačuje se spíše chybějícím uspořádáním a v jeho mřížkové struktuře je zabudováno zvýšené množství iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které účinkují jako tavidlo. Jako obchodní název pro illitický jíl je obvyklý samotný název Illit. Jíl, který je bohatý na střídavě vrstevné jílové materiály, je například jíl dostupný pod označením Ball Clay Hymod KC.

Stejně jako v případě jílu, jako zvláště výhodné pro vytváření agresivní roztavené fáze se ukázalo také, když se pro výrobu použije kaolín bohatý na illit a/nebo kaolín, který je bohatý na střídavě vrstevné jílové minerály. Kaolín bohatý na illit je například kaolín, těžený v ložisku Oberwinter, Německo. Kaolín, který je bohatý na střídavě vrstevné jílové minerály, se získává například v ložisku Seilitz, Německo. Součet obsahů oxidu železitého, oxidu hořečnatého, oxidu draselného a oxidu sodného je u illitu 11,7 % hmotn., u Ball Clay Hymod KC 6,1 % hmotn., u kaolínu Oberwinter 6,4 % hmotn., a u kaolínu Seilitz 5,7 % hmotn. Podrobnosti složení jsou zřejmé z tabulky 1, která obsahuje podíly uvedených vměstnaných cizích oxidů kovů pro různé kaolíny a jíly.

Tabulka 1: Různé plastické suroviny a jejich obsah cizích oxidů kovů s funkcí tavidla (% hmotn.)

Oxid	Kaolín Meka	Kaolín BZ	Kaolín Zettlitz	Kaolín Osmose	Kaolín Seilitz
Fe ₂ O ₃	0,5	0,3	0,9	1,1	1,5
MgO	0,2	0,2	0,4	0,5	1,3
K ₂ O	0,4	0,2	1,2	1,1	2,8
Na ₂ O	0,4	-	0,2	0,7	0,1
Součet	1,5	0,7	2,7	3,4	5,7

Oxid	Kaolín Oberwinter	Kaolín Podersam	Illit	Jíl KC	Jíl 307S
Fe ₂ O ₃	1,0	1,0	0,9	1,3	1,5
MgO	0,6	0,7	1,5	0,6	0,5
K ₂ O	4,1	0,9	9,2	2,9	1,8
Na ₂ O	0,7	0,4	0,1	1,3	0,7
Součet	6,4	3,0	11,7	6,1	4,5

Podle zvláště výhodného provedení vynálezu se jako výchozí materiály pro způsob výroby použije, vztaženo na celkovou hmotnost, 48 až 58 % hmotn. kalcinovaného bauxitu, 10 až 20 % hmotn. jílu bohatého na střídavě vrstevné jílové minerály, 4 až 12 % hmotn. illitického jílu, 7 až 15 % hmotn. živce, 0,5 až 3 % hmotn. křemičitanu hořečnatého, 8 až 12 % hmotn. kaolínu bohatého na střídavě vrstevné jílové minerály, a 8 až 16 % hmotn. illitického kaolínu. S tímto složením výchozích materiálů (v případě porcelánu označovaných také jako vytvářecí hmota) je možno vyrobit bauxitový porcelán, který splňuje vysoké požadavky pokud jde o dlouhodobé vlastnosti nepodléhající stárnutí a tepelnou roztažnost, a je vhodný zejména pro mechanicky silně namáhané izolátory velkého formátu, namáhané změnami teploty. Mechanickou pevnost je přitom možno regulovat podílem kalcinovaného bauxitu. Z uvedené vytvářecí hmoty je možno vyrobit zejména vysoce pevný bauxitový porcelán.

Jako živec se s výhodou použije nefelín-syenit. Nefelín-syenit je živcový minerál sumárního vzorce $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ s kolísajícími podíly draslíku a sodíku. Nefelín-syenit působí zvláště příznivě na teplotu potřebnou pro hutné zesintrování.

Dále je výhodné, když se při způsobu výroby jako síran hořečnatý použije mastek. Mastek vykazuje oproti jiným

známým křemičitanům hořečnatým (např. talku) pro výrobu bauxitového porcelánu příznivé vlastnosti.

Protože kalcinovaný bauxit je na trhu dostupný zpravidla hrubě zrnitý, je výhodné jej před smísením s ostatními složkami předemlít. Přitom se jako výhodné ukázalo předemletí kalcinovaného bauxitu spolu s částí jílu. K mletí se obvykle používají kulové mlýny, přičemž mletí kalcinovaného bauxitu se provádí tak dlouho, až se dosáhne zrnitosti obvykle používaní aluminy.

Obsah korundu a tím i mechanická pevnost hotového porcelánu je rozhodujícím způsobem ovlivněna sintrovací teplotou. Výhodným z hlediska mechanických vlastností porcelánu se ukázalo, jestliže se sintruje při teplotě mezi 1150 až 1300 °C, zejména mezi 1190 až 1220 °C. To je nižší sintrovací teplota než je obvyklé u obvyklých aluminových porcelánů.

Jako dále výhodné pro vynález se ukázalo, když se proces chlazení po sintrování urychlí použitím chladného vzduchu. Tímto způsobem se v sintrovací peci dosáhne rychlého ochlazení porcelánu. Prostřednictvím rychlého ochlazení se znemožní přeměna korundu na mullit a mullitové krystaly se udrží malé. Taková struktura je výhodná pro mechanické vlastnosti porcelánu.

Pokud jde o porcelán, úkol vynálezu je řešen porcelánem, který je vyrobitelný výše uvedeným způsobem. Takovýto bauxitový porcelán se liší od aluminového porcelánu velikostí pórů a rozdělením pórů. Bauxitový porcelán vykazuje oproti aluminovému porcelánu více pórů, přičemž však velikost pórů méně kolísá a póry jsou homogenněji rozděleny. To je očividně příznivé pro pevnost v lomu a pro pevnost bauxitového porcelánu. Dále, korundové krystaly v bauxitovém porcelánu vykazují jiný tvar než v aluminovém

porcelánu. Korundové krystaly v aluminovém porcelánu mají podélné, destičkovité vytvoření, naproti tomu v bauxitovém porcelánu mají v podstatě kulaté vytvoření. Kromě toho jsou korundové krystaly v bauxitovém porcelánu téměř dvakrát větší než v aluminovém porcelánu a jsou částečně prostoupeny vměstky, například oxidu titaničitého. Tyto rozdíly je možno snadno zjistit srovnáním struktury pomocí snímků elektronovým mikroskopem. Kromě toho je bauxitový porcelán téměř prostý podílu zbytkového křemene a proto v dlouhodobých vlastnostech předčí aluminový porcelán.

Pokud jde o porcelán, je úkol vynálezu dále řešen porcelánem, který zahrnuje 12 až 21 % hmotn. mullitu, 30 až 46 % hmotn. korundu, 40 až 50 % hmotn. skelné fáze a 0 až 2 % hmotn. křemene. Takovýto porcelán je možno vyrobit výše uvedeným způsobem za použití kalcinovaného bauxitu a tím představuje cennou alternativu proti obvyklému aluminovému porcelánu. Prostřednictvím malého podílu křemene získává takovýto porcelán velmi dobré mechanické vlastnosti a stabilní dlouhodobé vlastnosti. U obvyklých aluminových porcelánů je podíl křemene vyšší, až 6 % hmotn.

Vysoce pevný porcelán, který obsahuje s výhodou 12 až 15 % hmotn. mullitu, 38 až 46 % hmotn. korundu, 44 až 47 % hmotn. skelné fáze a 0 až 1 % hmotn. křemene, vykazuje pevnost v ohybu, měřenou na glazované zkušební tyči podle DIN IEC 60672, větší než 170 N/mm^2 až více než 200 N/mm^2 .

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je velikost zrna vměstnaných částic křemene 20 až $40 \mu\text{m}$, přičemž v průřezu porcelánu se vyskytuje méně než 10 částic křemene na mm^2 . Takovýto porcelán je rovněž možno snadno vyrobit výše uvedeným způsobem. Tím, že je tento porcelán téměř bez vměstků křemene, se vysvětluje jeho vysoká mechanická pevnost a stabilita dlouhodobých vlastností. Takovýto

porcelán splňuje zvláště vysoké požadavky na mechanicky extrémně namáhané izolátory velkého formátu.

Pokud jde o keramický izolátor, úkol vynálezu je řešen izolátorem, jehož izolační hmota sestává z uvedeného porcelánu.

Přehled obrázků na výkresech

Příklady provedení vynálezu budou blíže objasněny za pomoci přiložených výkresů, na kterých představuje:

- Obr. 1 schematicky způsob výroby bauxitového porcelánu,
- Obr. 2 elektronově mikroskopický snímek chemicky leptaného aluminového porcelánu,
- Obr. 3 elektronově mikroskopický snímek chemicky leptaného bauxitového porcelánu,
- Obr. 4 grafické znázornění Weibullova rozdělení pravděpodobnosti lomu vysoce pevného bauxitového porcelánu,
- Obr. 5 rentgenové spektrum aluminového a bauxitového porcelánu,
- Obr. 6 další rentgenové spektrum aluminového a bauxitového porcelánu, a
- Obr. 7 keramický vysokonapěťový izolátor s množstvím charakteristických bariér.

Příklady provedení vynálezu

Na obr. 1 je schematicky znázorněn způsob výroby bauxitového porcelánu, zejména pro keramický vysokonapěťový

izolátor z bauxitového porcelánu. Jako výchozí materiály 1 se používají kalcinovaný bauxit CB, jíl T, kaolín K, živec F a síran hořečnatý M. Byl použit kalcinovaný bauxit s obsahem oxidu hlinitého asi 85 % hmotn. Bauxit byl kalcinován při teplotě asi 1500 °C. Jako jíl byl použit Ball Clay Hymod KC a maďarský illit. Dále byl použit živec a nefelín-syenit. Jako kaolín byly použity kaolíny Osmose, Seilitz a Oberwinter. Jako síran hořečnatý byl použit mastek.

Hmotnostní podíly použitých materiálů jsou uvedeny v tabulce 2. Hmotnostní podíly jsou zjištěny zvážením příslušných zásobníků.

Tabulka 2: Receptura zkušební vytvářecí hmoty

Podíl v % hmotn.	Označení	Podíl v % hmotn.	Označení
52	bauxit	2	mastek
14	Ball Clay Hymod KC	4	kaolín Osmose
10	maďarský illit	4	kaolín Seilitz
5	nefelín-syenit	4	kaolín Oberwinter
5	živec		

Způsob výroby zahrnuje zpracování 2 výchozích materiálů 1 na tvarovatelnou výchozí hmotu, tvarování 3 výchozí hmoty na tvarové těleso ve tvaru dutého válce opatřeného bariérami, sintrování 4 tvarového tělesa a konečné opracování 5 zesintrovaného tvarového tělesa na hotový vysokonapěťový izolátor z bauxitového porcelánu. Zpracování 2 výchozích materiálů 1 na tvarovatelnou výchozí hmotu se provádí v jednotlivých krocích mícháním 7 výchozích materiálů, mletím 11A a 11B materiálů v bubnovém mlýnu opatřeném mlecími koulemi za přídavku vody na kaši nebo suspenzi, a filtračním lisováním 13 kaše a vytlačněním přidané vody. Kalcinovaný bauxit CB se přitom předemílá zvlášť, za přídavku podílu 4 % hmotn. Ball Clay Hymod KC, po

dobu 15 hodin s vodou. Následně se všechny suroviny smísí a melou další 2,5 hodiny.

Po filtračním lisování 13 je přítomna tvarovatelná výchozí hmota ze surových materiálů 1, která se v následujícím procesu tvarování 3 zpracovává na tvarové těleso.

Tvarování 3 zahrnuje vytlačovací lisování 15 pro lisování surové hmoty na duté válcovité výlisky, na ně navazující sušení 17 výlisku a tvarové soustružení 19, při kterém se duté válcovité výlisky osoustružením opatří talířovými bariérami, takže je získán vysokonapěťový izolátor z bauxitového porcelánu.

Sintrování 4 tvarového tělesa získaného při tvarovém soustružení 19 zahrnuje nové sušení 22 tvarového tělesa, glazování 24 vysušeného tvarového tělesa a následně vypalování 25 glazovaného tvarového tělesa ve vhodné vypalovací nebo sintrovací peci. To se přitom sintruje při teplotě mezi 1150 až 1300 °C.

Sintrovaná tvarová tělesa z bauxitového porcelánu se následně podrobují konečnému opracování 5. Nařezáním 26 se tvarová tělesa upraví na požadovanou délku, a prostřednictvím armování 28 se opatří vhodnými připojovacími prvky. Tím je získán hotový vysokonapěťový izolátor s izolačním tělesem z bauxitového porcelánu.

Obr. 2 představuje elektronově mikroskopický snímek chemicky leptaného aluminového porcelánu, při zvětšení 1000:1. Pro orientaci je v měřítku naznačena velikost 20 µm. Aluminový porcelán byl sintrován při teplotě 1230 až 1250 °C, přičemž podíl aluminy ve vytvářecí hmotě byl 27 % hmotn. Ostatní podíly ve vytvářecí hmotě byly 42 % hmotn. jílu a kaolínu, jakož i 27 % živce a zbytek sintrovací pomocné prostředky. Zřetelně lze rozeznat matici A

struktury, která sestává z mullitu (jehličkové krytsaly) a skelné fáze. Na obrázku jsou také zřetelné póry C (černé). Dále je označena jedna částice B korundu a jedna částice D křemene.

V porovnání s tím je na obr. 3 znázorněn elektronově mikroskopický snímek chemicky leptaného bauxitového porcelánu, rovněž při zvětšení 1000:1. Vytvářecí hmota přitom vykazovala podíl kalcinovaného bauxitu (85 % hmotn. oxidu hlinitého) 52 % hmotn. Ostatní podíly byly přidány v souladu s vytvářecí hmotou uvedenou v tabulce 2. Sintovací teplota byla 1230 °C. Také na obr. 3 lze zřetelně rozeznat matici A struktury, která sestává z mullitu A₁ a skelné fáze A₂. Na obrázku je dále označena jedna částice B korundu a jeden pór C.

Z porovnání obr. 2 a 3 je zřejmé, že bauxitový porcelán podle obr. 3 již neobsahuje žádné částice křemene. Obvyklý aluminový porcelán naproti tomu vykazuje ve struktuře podle obr. 2 vedle korundu, mullitu a skelné fáze zbytkový křemen D, vcelku škodlivý pro mechanickou pevnost. V bauxitovém porcelánu naproti tomu je zbytkový křemen D zcela rozpuštěn není již zřetelný.

Dále je zřejmé, že částice E korundu v bauxitovém porcelánu jsou větší než v aluminovém porcelánu. Kromě toho vykazují částice B korundu v bauxitovém porcelánu v podstatě kulaté vytvoření, naproti tomu částice B korundu v aluminovém porcelánu jsou spíše podlouhlé.

Na obr. 4 je znázorněno Weibullovo rozdělení pravděpodobnosti lomu pro vysoce pevný bauxitový porcelán, který byl vyroben jak je uvedeno na obr. 3. Na ose x souřadnic je vyneseno napětí 30 na mezi pevnosti v MPa. Pravděpodobnost 31 lomu v % je vynesena na pořadnici. Weibullova statistika dobře popisuje rozdílné kvality

struktury keramických materiálů. Weibullův modul m přitom představuje důležitou materiálovou konstantu, neboť charakterizuje šířku rozptylu zjištěných jednotlivých hodnot. Rozptyl je výsledkem materiálových vlastností a je funkcí četnosti a rozdělení makroskopických defektů. Čím vyšší je Weibullův modul m , tím menší je šířka rozptylu. Obr. 4 představuje Weibullovo rozdělení vysoce pevného bauxitového porcelánu, z něhož je možno vypočíst Weibullův modul $m=45,1$. Protože Weibullovu statistiku je možno použít jako vhodnou metodu pro kvalitativní hodnocení struktury keramiky, potvrzuje poměrně vysoký Weibullův modul m velmi dobrou rovnoměrnost struktury.

Na obr. 5 jsou vzájemně porovnána rentgenová spektra aluminového porcelánu a bauxitového porcelánu. Aluminový porcelán byl vyroben z vytvářecí hmoty o složení 42 % hmotn. jílu a kaolínu, 14 % hmotn. živce, 40 % hmotn. aluminy a zbytek sintrovací pomocné prostředky, a zesintrován při teplotě 1230 až 1250 °C. Aluminový porcelán vykazoval pevnost v ohybu na glazované zkušební tyči 209 N/mm². Bauxitový porcelán byl vyroben z vytvářecí hmoty o složení 35 % hmotn. jílu a kaolínu, 8 % hmotn. živce, 52 % hmotn. kalcinovaného bauxitu a zbytek sintrovací pomocné prostředky, a zesintrován při teplotě 1190 až 1220 °C. Bauxitový porcelán vykazoval pevnost v ohybu na glazované zkušební tyči 199,6 N/mm².

Rentgenové spektrum aluminového porcelánu je označeno **x**, rentgenové spektrum bauxitového porcelánu je označeno **y**. Jsou označeny píky rentgenového spektra odpovídající korundu K, mullitu A₁ a křemene D.

Je zřejmé, že bauxitový porcelán při stejné mechanické pevnosti vykazuje oproti aluminovému porcelánu snížený podíl křemene a zvýšený podíl mullitu.

Na obr. 6 jsou znázorněna rentgenová spektra **x** a **y** podle obr. 5 ještě jednou z další řady měření. Navíc je znázorněno rentgenové spektrum **z**, které bylo naměřeno na bauxitovém porcelánu, vyrobeném z vytvářecí hmoty s 56 % hmotn. kalcinovaného bauxitu. Zbývající obsah zahrnoval 33,5 % hmotn. jílu a kaolínu, 10,5 % hmotn. živce a mastku. Sintrovací teplota byla 1190 až 1220 °C.

Opět jsou označeny píky rentgenového spektra odpovídající korundu K, mullitu A₁ a křemene D. Z obr. 6 je zřejmé, že s podílem 56 % hmotn. kalcinovaného bauxitu ve vytvářecí hmotě se podařilo překročit obsah korundu vysoce pevného aluminového porcelánu, přičemž obě hmoty vykazují srovnatelné vlastnosti pokud jde o mechanickou pevnost. To nebylo dosud představitelné.

Na obr. 7 je znázorněn v částečném řezu keramický izolátor 40 vytvořený jako vysokonapěťový izolátor. Izolátor 40 vykazuje izolátorové základní těleso 42 z bauxitového porcelánu 41 a připojovacími čepičkami 44 pro připojení a/nebo vedení elektrických vodičů. Těleso 42 izolátoru představuje v podstatě válcovitý dřík 45 s množstvím na něm vytvořených talířovitých žeber 46. Bauxitový porcelán 41 je povrchově potažen glazurou, zde neznázorněnou. Znázorněný izolátor 40 je vhodný zvláště jako železniční izolátor podle DIN48006.

Příklad 1:

Byla zkoumána ekvivalentní náhrada aluminy kalcinovaným bauxitem. K tomu účelu byly porovnány hmoty I, II, III, IV a V.

Hmoty I resp. V jsou aluminové porcelány, přičemž vytvářecí hmota vykazovala podíl 27 % hmotn. resp. 40 % hmotn. aluminy. Vytvářecí hmota pro hmotu I dále obsahovala 43,5 % hmotn. jílu a kaolínu, 27,5 % hmotn. živce, a zbytek

sintrovací pomocné láky resp. tavidla. Vytvářecí hmota pro hmotu V dále obsahovala 43,3 % hmotn. jílu a kaolínu, 12,1 % hmotn. živce, a zbytek sintrovací pomocné láky a tavidla. Sintrovací teplota pro hmotu I a hmotu V byla 1230 až 1250 °C.

Hmoty II a IV jsou bauxitové porcelány, přičemž ve hmotě II bylo oproti vytvářecí hmotě hmoty I nahrazeno 27 % hmotn. aluminy ekvivalentním množstvím 27 % hmotn. kalcinovaného bauxitu. Ve vytvářecí hmotě pro hmotu IV bylo oproti hmotě V nahrazeno 40 % hmotn. aluminy ekvivalentním množstvím 40 % hmotn. kalcinovaného bauxitu. Sintrovací teplota pro hmotu II a hmotu IV byla 1230 až 1250 °C.

Hmota III odpovídala alumino/bauxitovému porcelánu, přičemž ve vytvářecí hmotě bylo obsaženo 13,5 hmotn. aluminy a 13,5 % hmotn. bauxitu. Další složení vytvářecí hmoty III odpovídalo hmotám I resp. II.

Složení použitého kalcinovaného bauxitu je uvedeno v tabulce 4. Tento kalcinovaný bauxit je dostupný na trhu.

Tabulka 4: Chemická analýza kalcinovaného bauxitu

SiO ₂	8,85
Al ₂ O ₃	84,32
Fe ₂ O ₃	0,94
TiO ₂	4,11
CaO	0,02
MgO	0,22
K ₂ O	1,0
Na ₂ O	0,47
obv. neč.	0,24

U použitého kalcinovaného bauxitu je obsah rozpustného Na₂O s 0,03 % hmotn. velmi nízký. γ-Al₂O₃ nebyl prokazatelný,

oxid hlinitý byl přítomen jako korund. Tento materiál jako takový má nadsítný zbytek 9,1 % > 45 μm a je tedy zřetelně hrubší než alumina, která má maximálně 1 % > 45 μm . Hodnota D_{50} -Cilas, jemnost zrna, je při 14,8 μm dvakrát vyšší než u aluminy s hodnotou 6 až 8 μm . Bauxit byl proto před navážením vytvářecí hmoty po dobu 8 hodin předemílán, aby bylo dosaženo jemnosti aluminy.

V tabulce 3 jsou shrnuty chemické analýzy a naměřené hodnoty hmot I až V. Vyhodnocení naměřených hodnot bylo prováděno podle DIN VDE 0335.

Tabulka 3: Chemické analýzy a naměřené hodnoty testovaných hmot

	I	II	III	IV	V
SiO_2	43,18	45,26	44,25	36,90	32,58
Al_2O_3	45,62	41,97	43,79	50,31	57,18
Fe_2O_3	0,74	0,91	0,82	0,98	0,75
TiO_2	0,35	1,44	0,90	1,92	0,31
CaO	0,28	0,35	0,33	0,78	0,68
MgO	0,69	0,78	0,73	0,99	0,91
K_2O	3,78	4,23	4,03	3,11	2,67
Na_2O	0,44	0,45	0,50	0,64	0,69
obv. Neč.	4,91	4,61	4,64	4,37	4,22
pevnost σ_0 (N/mm^2)	175	155	164	172	232
průhyb (mm)	16	20	19	24,5	18,5
pevnost v lomu za syrova (N/mm^2)	5,6	4,8	4,4	4,9	6,5
$\text{KTR}_{20-600} \times 10^{-6}$	5,7	5,5	5,7	5,5	6,0
bod dilatometrického zlomu ($^{\circ}\text{C}$)	1340	1310	1325	1295	1350
ztráta žiháním (%)	9,1	8,6	9,0	8,4	8,85

Z tabulky 8 je jasně zřejmé, že pevnost porcelánu při nahrazení aluminy kalcinovaným bauxitem v poměru 1:1 zřetelně klesá. Přitom je ztráta pevnosti při použití kalcinovaného bauxitu ve hmotách s vyšším obsahem aluminy zřetelně vyšší než ve hmotách s nižším obsahem aluminy. Hmota IV s podílem 40 % hmotn. aluminy tak při nahrazení aluminy kalcinovaným bauxitem má o 21 % nižší pevnost. Hmota II s podílem 27 % hmotn. aluminy dosahuje při nahrazení aluminy kalcinovaným bauxitem o 11,5 % nižší pevnosti.

Dále je z tabulky 3 zřejmé, že při náhradě aluminy kalcinovaným bauxitem se zvyšují hodnoty průhybu. Bauxit dále zřejmě snižuje začátek sintrování, ztrátu žiháním a koeficient tepelné roztažnosti (KTR).

Příklad 2:

Byla vyrobena hmota VI podle receptury vytvářecí hmoty podle tabulky 2. Tabulka 5 představuje složení použitého kalcinovaného bauxitu podle chemické analýzy a stanovení zrnitosti.

Tabulka 5: Chemické a fyzikální hodnoty použitého bauxitu

Chemická analýza									Zrnitost	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	neč.	NZ	D ₅₀
%	%	%	%	%	%	%	%	%	63 μm	μm
8,74	84,84	1,35	4,02	0,18	0,26	0,47	0,05	0,11	16,3	24,3

Protože kalcinovaný bauxit je podstatně hrubší než alumina, byl 15 hodin předemílán v kulovém mlýnu s vodou a 4 % Ball Clay Hymod KC. Tak byla dosažena hodnota D₅₀-Cilas 9,7 μm. Poté byly přidány zbývající suroviny a bylo pokračováno v mletí další 2,5 hodiny. Tím bylo dosaženo hodnoty nadsítného zbytku NZ>63 μm 0,26 % a hodnoty D₅₀-Cilas 7,4 μm. Sintrovací teplota byla 1220 °C.

23.07.02

Tabulka 6 představuje chemické složení hmoty VI pro bauxitový porcelán.

Tabulka 6: Chemická analýza hmoty VI pro bauxitový porcelán.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	neč. %
31,34	57,73	1,13	2,27	0,21	1,09	2,74	0,75	2,73

Na úlomcích zkušebních tyčí z hmoty VI byly podle DIN VDE 0335 T.2 provedeny zkoušky porozity na fuchsin. Do žádného z úlomků nepronikalo při zkoušce barvivo. Bauxitový porcelán je tedy nepropustný pro fuchsin.

Syrová hustota hmoty VI, stanovená podle DIN 51065 vztalakovou metodou, byla 2,74 g/cm³. Naproti tomu syrová hustota hmoty I byla 2,69 g/cm³ a syrová hustota hmoty V byla 2,77 g/cm³.

V tabulce 7 jsou porovnány další vlastnosti bauxitového porcelánu z hmoty VI s aluminovými porcelány z hmoty V a hmoty I.

23.07.02

Tabulka 7: Ztráty a pevnosti

	hmota VI	hmota V	hmota I
bod dilat. zlomu °C	1315	1340	1325
NZ > 63 μm (%)	0,26	1,8	0,7
vlhkost (%)	19,8	19,4	19,0
ztráta sušením (%)	7,74	7,0	6,8
ztráta vypalováním (%)	9,52	8,9	8,7
celková ztráta (%)	18,0	16,6	16,1
pevnost v lomu za syrova (N/mm ²)	4,6	6,2	6,2
průhyb (mm)	20,5	16,0	18,5
pevnost v ohybu, neglaz. (N/mm ²)	163,2	174	138
pevnost v ohybu, glazov. (N/mm ²)	199,6	209	173
barva po vypálení uvnitř/vně	středně hnědá/ hnědá	hnědé body/ šedá	bílá/ bílá

Je zřejmé, že bauxitový porcelán z hmoty VI dosahuje mechanické pevnosti srovnatelného aluminového porcelánu.

V tabulce 8 jsou porovnány krystalické podíly ve struktuře hmot VI, I a V.

Tabulka 8: Porovnání krystalických podílů ve struktuře v %

	Křemen	Mullit	Korund
hmota I	3	10	24
hmota V	2	9	34
hmota VI	-	15	30

Bauxitový porcelán z hmoty VI vykazuje vysoký obsah krystalického mullitu a korundu, ačkoliv nebyla použita žádná alumina. Křemen přešel v agresivní roztavené fázi zcela do roztoku. Prostřednictvím rentgenové spektroskopie již nebyl prokazatelný žádný křemen.

23.07.00

Příklad 3:

Byl zkoumán vliv sintrovací teploty na strukturu bauxitového porcelánu z hmoty VI. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 9: Kvantitativní obsahy fází v bauxitovém porcelánu s 56,8 % bauxitu (hmota VI) při různých vypalovacích teplotách

Vzorek	Obsah (% hmotn.)			
	skelná fáze	křemen	korund	mullit
bauxit, 1190 °C	44 ± 2	0,8 ± 0,5	43 ± 1	12 ± 1
bauxit, 1190 °C	46 ± 2	0,5 ± 0,5	39 ± 1	14,5 ± 1
bauxit, 1190 °C	46,5 ± 2	< 0,4	32 ± 1	21,5 ± 1

Je zřejmé, že sintrovací teplota má rozhodující vliv na obsah korundu ve struktuře a tím i na mechanickou pevnost porcelánu. Při zvýšení sintrovací teploty z 1190 °C na 1340 °C klesá obsah korundu ze 43 % hmotn. na 32 % hmotn.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby porcelánu, vyznačující se tím, že se smíchá kalcinovaný bauxit (CB), jíl (T) s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, kaolín (K) s podílem více než 5 % hmotn. vměstnaných cizích oxidů kovů, živec (F) a křemičitan hořečnatý (M), mele se a zpracovává na suspenzi, suspenze se dále zpracovává na tvarovatelnou výchozí hmotu a tato výchozí hmota se suší a následně sintruje na porcelán.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že cizí oxidy kovů jsou zvoleny ze skupiny sestávající z Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O a CaO .

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se použije kalcinovaný bauxit (CB) s podílem 80 až 90 % hmotn. oxidu hlinitého Al_2O_3 .

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se použije illitický jíl (T) a/nebo jíl (T), který je bohatý na střídavě vrstvé jílové minerály.

5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se použije kaolín (K) bohatý na illit a/nebo kaolín (K), který je bohatý na střídavě vrstvé jílové minerály.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se smísí, vztaženo na celkovou hmotnost, 48 až 58 % hmotn. kalcinovaného bauxitu (CB), 10 až 20 % hmotn. jílu (T) bohatého na střídavě vrstvé jílové

23.07.02

minerály, 4 až 12 % hmotn. illitického jílu (T), 7 až 15 % hmotn. živce (F), 0,5 až 3 % hmotn. křemičitanu hořečnatého (M), 8 až 16 % hmotn. kaolínu (K) bohatého na střídavě vrstevné jílové minerály, a 8 až 16 % hmotn. illitického kaolínu (K).

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že jako živec (F) se použije nefelín-syenit.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že jako křemičitan hořečnatý (M) se použije mastek.

9. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že kalcinovaný bauxit (CB) se předemílá, zvláště nebo spolu s částí jílu (T).

10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že výchozí hmota se sintruje při teplotě mezi 1150 až 1300 °C.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že výchozí hmota se sintruje při teplotě mezi 1190 až 1220 °C.

12. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se proces chlazení po sintrování urychluje použitím chladného vzduchu.

13. Porcelán vyrobitelný způsobem podle některého z nároků 1 až 12.

14. Porcelán podle nároku 13, vyznačující se tím, že obsahuje 12 až 21 % hmotn. mullitu (Al), 30 až 46 % hmotn.

23.07.02

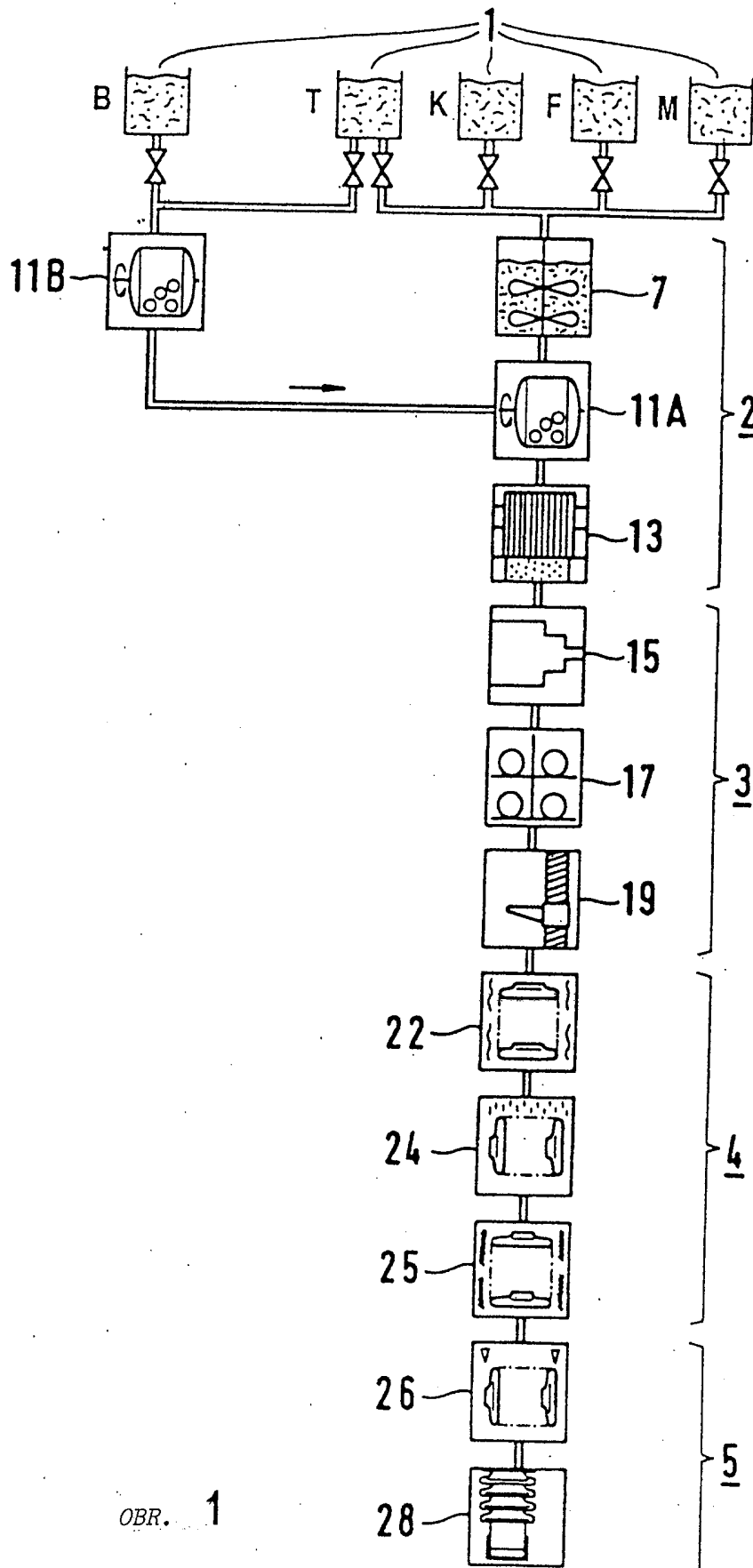
korundu (B), 40 až 50 % hmotn. skelné fáze (A2) a 0 až 2 % hmotn. křemene (D).

15. Porcelán podle nároku 14, vyznačující se tím, že obsahuje 12 až 15 % hmotn. mullitu (A1), 38 až 46 % hmotn. korundu (B), 44 až 47 % hmotn. skelné fáze (A2) a 0 až 1 % hmotn. křemene (D).

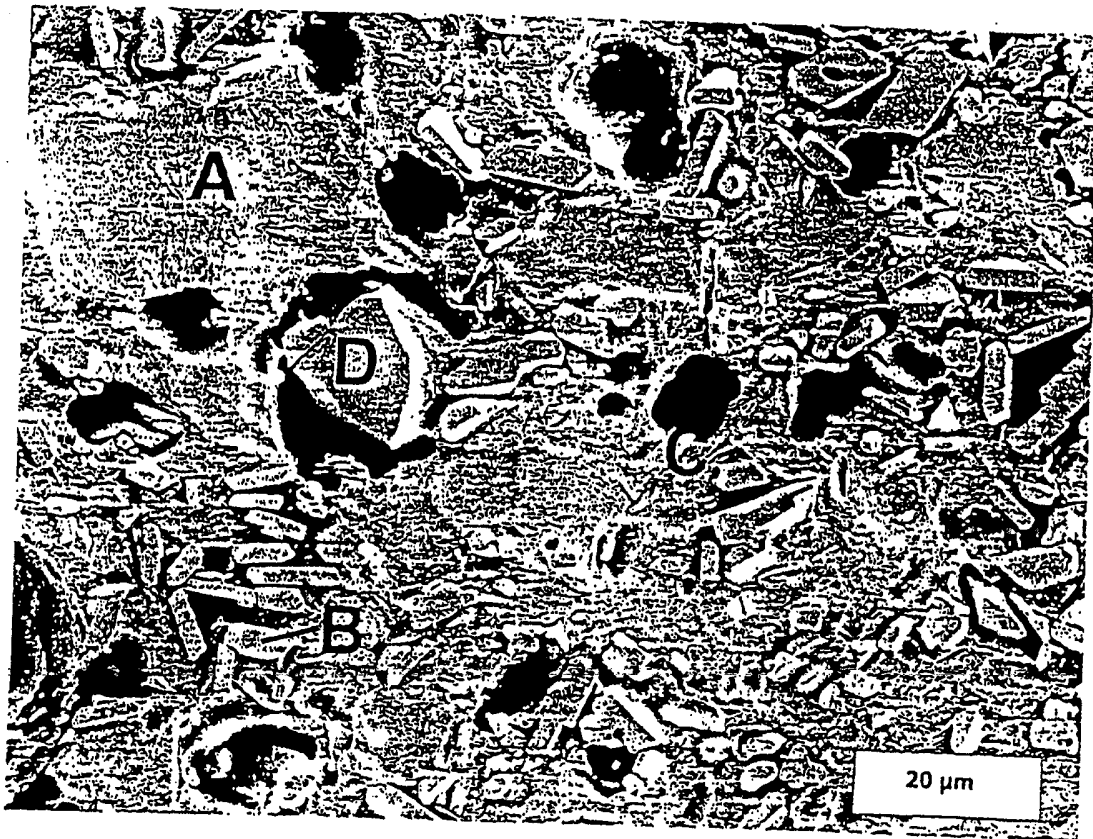
16. Porcelán podle nároku 14 nebo 15, vyznačující se tím, že velikost zrna vměstnaných částic křemene (D) je 20 až 40 μm , přičemž v průřezu porcelánu se vyskytuje méně než 10 částic křemene (D) na mm^2 .

17. Keramický izolátor (40), zejména pro izolaci vysokého napětí, s izolační hmotou sestávající z porcelánu (41) podle některého z nároků 13 až 16.

1/6

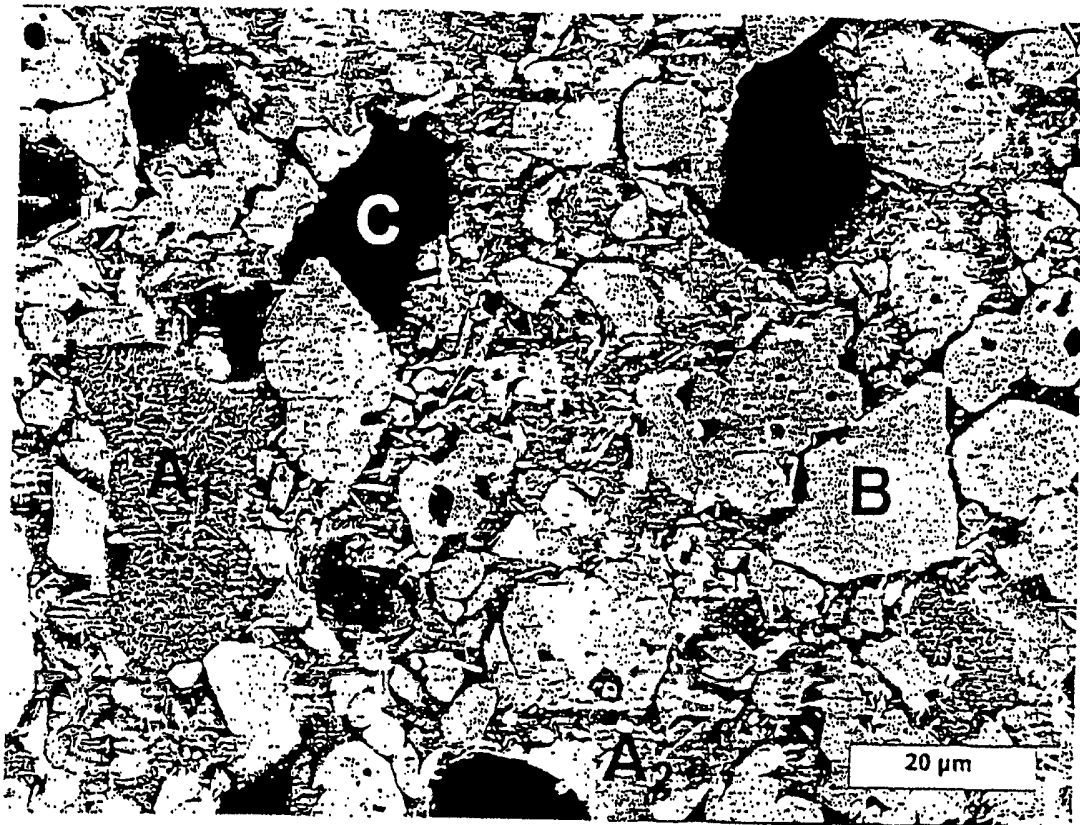


2/6



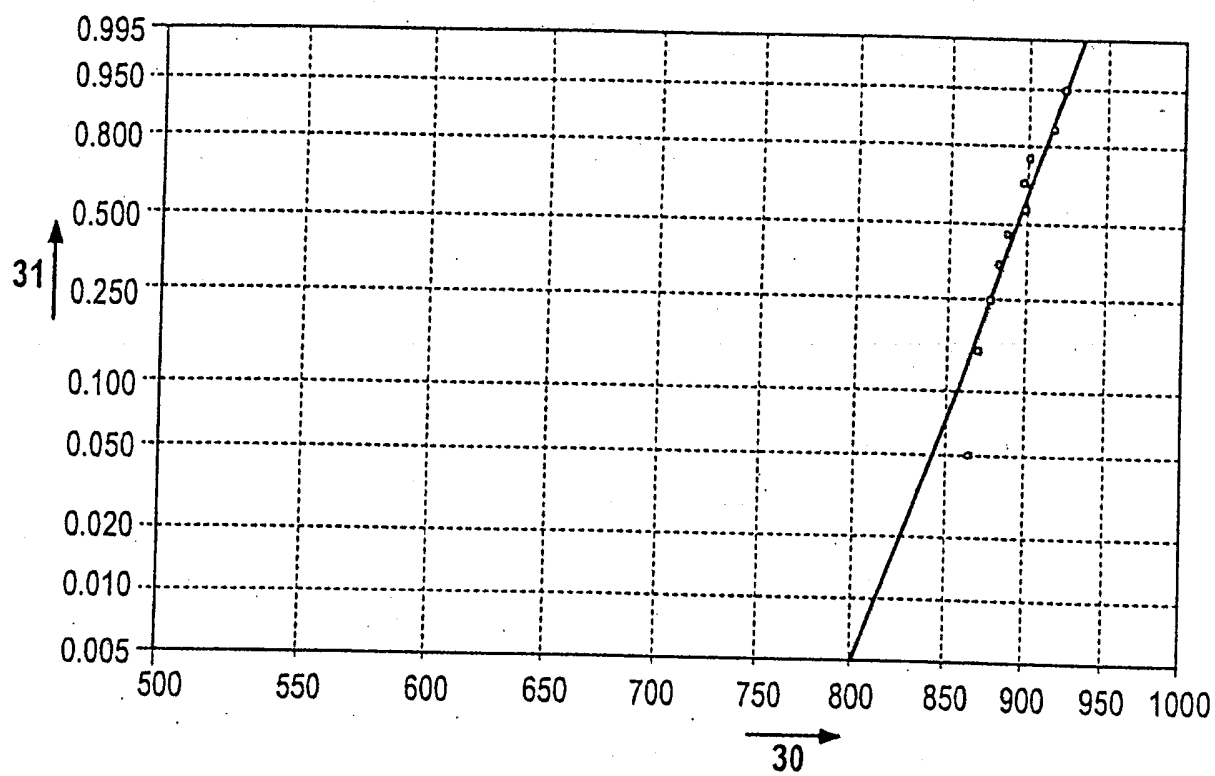
OBR. 2

3/6



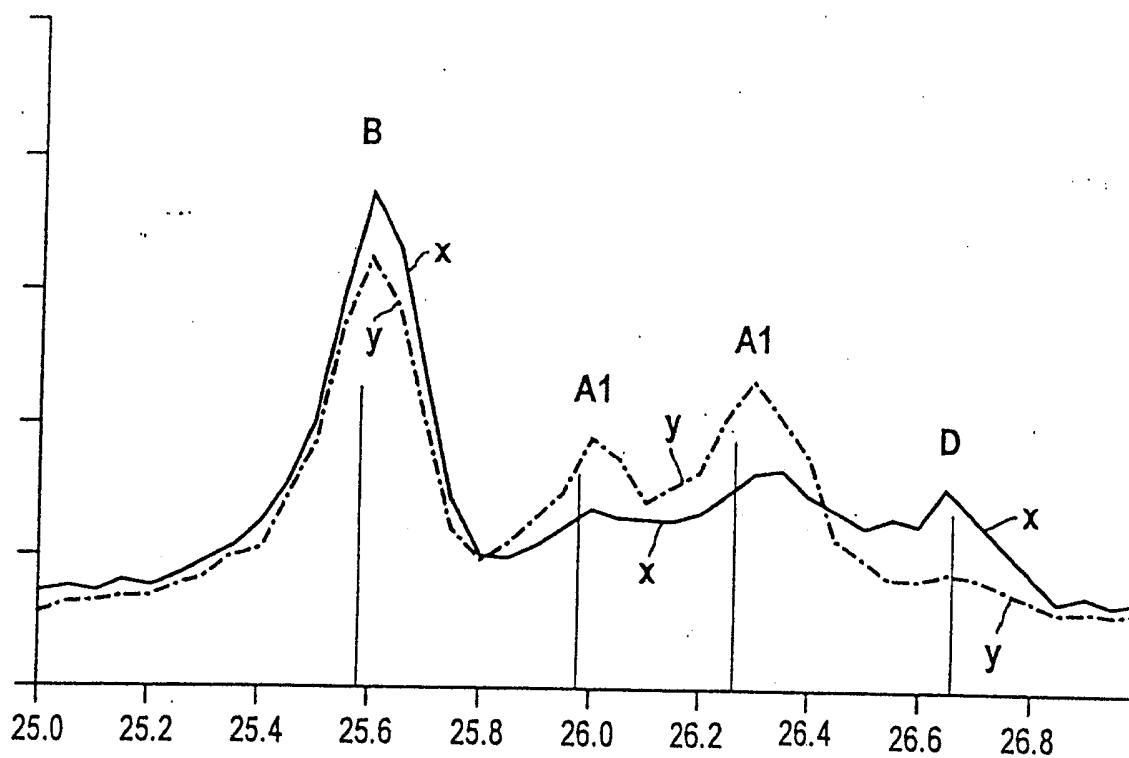
OBR. 3

4/6

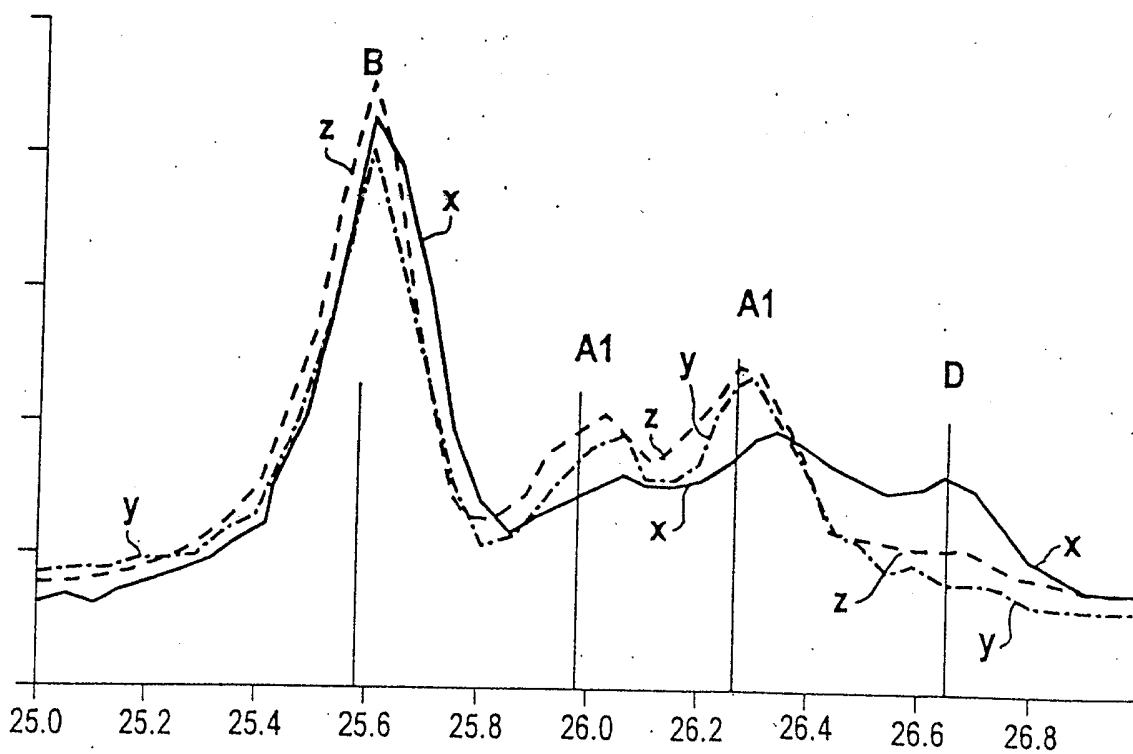


OBR. 4

5/6

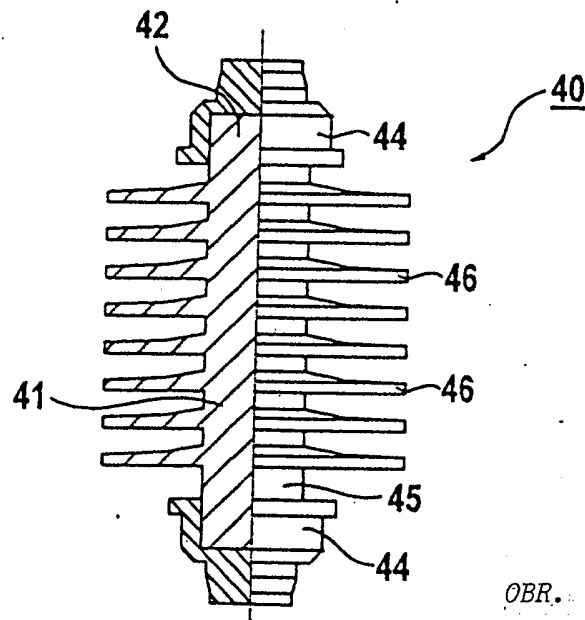


OBR. 5



OBR. 6

6/6



OBR. 7