



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.06.74 (P. 171912)

Pierwszeństwo: 15.06.73 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C04b 33/00
C04b 33/24

Int. Cl.²
C04B 33/00
C04B 33/24

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Kombinat VEB Keramische Werke Hermsdorf,
Hermsdorf/Thür (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Sposób wytwarzania szkliwających się, nieporowatych przedmiotów ceramicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania szkliwających się, nieporowatych porcelano-podobnych przedmiotów ceramicznych o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

Wyroby porcelanowe lub porcelano-podobne wytwarza się z kwarcu, skaleni, kaolinu. Wprowadzanie do mas glinu pozwala na uzyskanie wytrzymałości na zginanie wyrobów w granicach 1000—1200 kpcm⁻². Wyroby te nie mają zeszkliwionej powierzchni i wymagają do ich wytwarzania temperatury spiekania powyżej 1200°C. Wyroby ceramiczne, które mają wyższą wytrzymałość, jak na przykład wyroby steatytowe lub wyroby porcelanowe z tlenku glinowego wymagają jeszcze wyższej temperatury spiekania wynoszącej powyżej 1500°C.

Wysokie temperatury spiekania powodują duże koszty wypału, lecz jest to niezbędne z uwagi na konieczność uzyskania określonej ilości fazy ciekłej w celu otrzymania ściślej nieporowatej kształtki. Faza ta powstaje dopiero poprzez stopienie niektórych topnikowych składników surowcowych i rozpuszczenie innych składników surowcowych lub produktów ich reakcji.

Znane jest wprowadzanie topikowych surowców typu spieków w celu obniżenia temperatury spiekania. Według opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 3361583 formuje się mieszaninę składającą się z 40—95% wagowych ognioodpornego materiału ceramicznego, który również może

2

stanowić kwarc, 5—40% wagowych wolastonitu, 2—25% wagowych spieku szkliwającego i 8—25% wagowych żywicy silikonowej spieka się uformowane kształtki w temperaturze 1070°C uzyskując ściśle wyroby ceramiczne. Według tego opisu nie jest jednak możliwe uzyskanie ściśłego bogatego w kwarc wyrobu spiekanego przy temperaturze spiekania poniżej 900°C, ponieważ do tego celu potrzebne jest co najmniej częściowe, stopienie wolastonitu. Uzyskane tym sposobem wyroby ceramiczne nie osiągają większej wytrzymałości na zginanie niż 1200 kpcm⁻².

Znany jest z opisu patentowego NRD nr 20914 sposób wytwarzania wyrobów spiekanych w temperaturze 900—1000°C z mieszanin rozdrobnionego spieku emalierskiego zawierającego aluminium o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia i kwarcu. Z opisu patentowego NRD nr 17600 znane jest ponadto wytwarzanie spiekanych kamieni sztucznych w temperaturze 600—700°C z mieszanin rozdrobnionego materiału krzemianowego i 45—80% wagowych rozdrobnionego szkła odpadowego, w szczególności w postaci odpadów produkcyjnych.

Zgodnie z tymi rozwiązaniami uzyskuje się jednak wyłącznie porowate wyroby o stosunkowo niskiej wytrzymałości mechanicznej, przy czym stosowany spiek lub szkło mięknie przy spiekanu powodując pewne sklepanie składnika kwasowego lub materiałów kwarcianowych.

Z węgierskiego opisu patentowego nr 163881 znane jest wytwarzanie kształtek stosowanych jako wyposażenie wewnętrzne aparatury silnoprądowej odpornej na ciepło i działanie łuku elektrycznego z mieszaniny zawierającej co najmniej 20% wagowych składników krystalicznych, korzystnie tlenku glinu i/lub tlenku magnezu, oraz co najwyżej 70% wagowych stopionego uprzednio i rozdrobnionego po ochłodzeniu aktywnego składnika szklatego, uzyskanego ze spieku szklatego i topników w temperaturze do 1400°C. Następnie mieszaninę ceramiczną poddaje się spiekaniu w temperaturze 400—1000°C. Wadą opisanego sposobu jest to, że w celu uzyskania niższych temperatur spiekania należy najpierw w poprzednim procesie do spieku szklatego wprowadzić topniki w celu utworzenia zeń aktywnego składnika szklanego.

Sposobem tym nie uzyskuje się ścisłych, spiekanych wyrobów o dużej wytrzymałości.

Z opisu patentowego NRD nr 81363 znane jest wytwarzanie materiałów ceramicznych o niskiej temperaturze spiekania, w szczególności do zastosowań w grzejnictwie elektrycznym i do ochrony przeciwłukowej na drodze mieszania materiałów ognioodpornych, jak szamotu lub mączki stłuczkowej innych materiałów ceramicznych ze szkłem topiącym się w niskiej temperaturze. Skład tlenkowy mieszaniny w % wagowych jest następujący: SiO_2 — 20—50, PbO — do 15, PbO — 30—50, R_2O_3 — do 10, CaO — do 5, MgO — do 5 i ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) — do 7. Mieszaninę o składzie 20—80% wagowych materiałów ognioodpornych i ceramicznej mączki stłuczkowej oraz 80—20% wagowych mączki szklanej plastyfikuje się, formuje i spieka, korzystnie w temperaturze 400—1000°C. Wadą tego sposobu jest to, że dla osiągnięcia niskiej temperatury spieku muszą być stosowane szkła łatwo topliwe o znacznej zawartości PbO i wobec tego drogie, oraz wadą jest również to, że wytwarzane tym sposobem wyroby spiekane charakteryzują się wytrzymałością na zginanie poniżej 1200 kp. cm^{-2} .

Celem wynalazku jest uniknięcie wad wyżej opisanych znanych rozwiązań, a zadaniem technicznym prowadzącym do tego celu jest opracowanie sposobu wytwarzania szklanych, nieporowatych przedmiotów porcelano-podobnych o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, w zasadzie z surowców stanowiących odpady lub uboczne produkty, w szczególności łatwo dostępne i tanie surowce bogate w kwarc i szkła z zawartością SiO_2 , spiekane w temperaturze poniżej 900°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę składającą się z 40—55% wagowych rozdrobnionego surowca bogatego w kwarc, zawierającego SiO_2 w ilości co najmniej 90% wagowych, Al_2O_3 w ilości co najwyżej 5%, Fe_2O_3 w ilości co najwyżej 0,4% wagowych, tlenki metali alkalicznych w ilości co najwyżej 1% wagowych, przy czym ilość surowców o ziarnie mniejszym niż 60 μ wynosi ponad 98% wagowych, surowców o ziarnie mniejszym niż 20 μ wynosi ponad 75% wagowych i surowców o ziarnie mniejszym niż 10 μ wynosi ponad 50% wagowych, w ilości 60% wa-

gowych rozdrobnionego szkła, bogatego w kwarc, o średniej granulacji nie większej niż granulacja bogatego w kwarc surowca w ilości 0,4—4,0% wagowych rozdrobnionego fluorku glinu lub odpowiedniej ilości związku tworzącego fluorek glinu, przy czym rozdrobniony fluorek glinu lub związek tworzący fluorek glinu dodaje się również równomiernie do przygotowanej mieszaniny, ewentualnie z dodatkiem środków formujących, formuje się, a uformowane kształtki spieka się w temperaturze 700—900°C, ewentualnie uprzednio poddając je obróbce termicznej w temperaturze od 100 do 200°C niższej niż temperatura spiekania.

Zgodnie z wynalazkiem surowce bogate w kwarc i szkło rozdrabnia się jedno- lub wielostopniowo, a fluorek glinu lub związek tworzący fluorek glinu dodaje się przed ostatnim stopem rozdrabniania.

Jako bogaty w kwarc surowiec można stosować korzystnie piasek kwarcowy, mączkę kwarcową, piasek szklany, lub niższej jakości, pozostałość po przerobie kamieni sztucznych o odpowiednim składzie, w szczególności pozostałość przy przerobie kaolinu, lub mieszaninę tych składników.

Jako szkło stosowane jest korzystnie szkło o składzie tlenkowym (w % wagowych) SiO_2 — 70,0—73,8, Al_2O_3 — 0—2,0, Na_2O — 12,0—15,5, CaO — 7,5—12,0, MgO — 0,5—4,5.

Rozdrobnione szkło może również stanowić szkło odpadowe.

Rozdrabnianie stosowanego surowca o dużej zawartości kwarcu lub szkła można przeprowadzić jedno- lub wielostopniowo, przy czym fluorek glinu lub związek tworzący fluorek glinu dodaje się przed ostatnim stopniem rozdrobnienia.

Ogrzewanie i spiekanie kształtek wytworzonych według wynalazku można przeprowadzać w agregatach do wypalania, stosowanych w przemyśle ceramicznym, które mają z uwagi na wielkość wypalanych kształtek wystarczająco równomierny rozkład temperatur tak, że ogrzewanie może być dokonywane w ten sposób, iż najpierw prowadzi się odgazowanie, a następnie spiekanie.

Spieczone kształtki zatrzymują w przybliżeniu łączną zawartość kwarcu mieszaniny surowcowej w niezmienionej postaci, co można stwierdzić badaniami rentgenowskimi i mikroskopowymi. Badania rentgenograficzne potwierdzają zgodność zawartości z mieszaniną wyjściową, a badania mikroskopowe wykazują, że postać ziaren kwarcu i ich rozmieszczenie w spieku odpowiada tej mieszaninie. W otrzymanych według wynalazku nieporowatych kształtkach spiekanych, ilość fazy szklistej jest tak duża, że całkowicie wypełnia wszystkie przestrzenie pomiędzy ziarnami kwarcu. Wyższa zawartość szkła jest dopuszczalna z uwagi na spiekanie, jednak gdy jest zbyt duża obniża wytrzymałość kształtek.

Istotne dla uzyskania wysokiej wytrzymałości mechanicznej wyrobów wytworzonych sposobem według wynalazku jest zastosowanie składnika fluorku glinu, co powoduje ogólne zwiększanie wytrzymałości mechanicznej w stosunku do kształtek spiekanych bez tego dodatku.

Badania nad kompleksowym działaniem składni-

ka fluorowego zostały przeprowadzone również z innymi dodatkami, przykładowo z fluorkiem wapnia. Ten ostatni powoduje podobne nowe formy krystaliczne w spieku, nie daje jednak zadowalającej jakości produktu.

Zbyt mała zawartość fluorku glinu nie wywołuje odpowiedniego efektu w wystarczającym stopniu, zaś zbyt wysokie dodatki psują spiekanie przez przykładowo niedostateczną ścisłość lub stałość kształtu podczas spiekania.

Przedmioty wytwarzane sposobem według wynalazku pokrywane są szkliwem w celu uszlachetnienia powierzchni.

Istotną zaletą wynalazku polega w szczególności na tym, że umożliwia on wytwarzania nieporowatych kształtek o odporności ceramicznej, odpowiadających dobrej porcelanie i wytrzymałości przewyższającej wytrzymałość porcelany z układu kwarc-skaleń-kaolin/glina, spiekanych w temperaturze poniżej 900°C, a więc oszczędnie, z tanich surowców. Przedmioty takie mogą mieć uszlachetnioną powierzchnię przez glazurowanie i dekorowanie sposobami stosowanymi do wyrobów ceramicznych.

Dalszą zaletą przedmiotów wytworzonych sposobem według wynalazku jest ich współczynnik rozszerzalności cieplnej, który umożliwia ich łączenie z materiałami metalicznymi, korzystnie żelaznymi.

Przykład I. Surowcami są piasek kwarcowy z miejscowości Hohenbocka zawierający więcej niż 90% SiO₂ i złom szkła płaskiego o składzie tlenkowym (w % wagowych) SiO₂ — 71,8, Al₂O₃ — 1,01, Fe₂O₃ — 0,12, TiO₂ — 0,83, CaO — 7,74, MgO — 4,39, K₂O — 0,13 i Na₂O — 13,5. Szkło płaskie ma temperaturę przemiany aleotropowej wynoszącą 528°C i współczynnik cieplnej wydłużalności liniowej 50—500°C = 8,9 · 10⁻⁶ na

rozdrobnionego szkła miele się razem z dodatkiem 1,5 g AlF₃ · 1/2 H₂O na sucho i miesza przez 10 minut w młynie tarczowo-udarowym. Tak przygotowana mieszanina ma następującą granulację: 99,5% wagowych ziarn poniżej 60 μ, 98,5% wagowych ziarn poniżej 40 μ, 90% wagowych ziarn poniżej 20 μ, 75% wagowych ziarn poniżej 10 μ.

Następnie dodaje się do rozdrobnionej mieszaniny wodę w ilości 0,08 jej części wagowej oraz 0,008 części wagowej rozpuszczalnego w wodzie alkoholu poliwinylowego i miesza starannie, a następnie przepuszcza przez sito 0,5 mm uzyskując dalsze zwiększenie jednorodności mieszaniny. Mieszaninę prasuje się w prasie hydraulicznej z naciskiem 300 kpcm⁻² w kształtki tarczowe, ponownie rozdrabnia i przesiewa przez sito 0,5 mm. Tak granulowaną mieszaninę prasuje się na sucho naciskiem 600 kpcm⁻² w kształtki cylindryczne i pręty. Osiągnięta gęstość wynosi 62—65% teoretycznej.

Większe partie kształtek umieszcza się w ogrzewanym elektrycznie piecu komorowym ograniczonym do temperatury 600°C i po czasie 30—60 minut przewidzianym dla wyrównania temperatury w piecu ogrzewa się dalej z prędkością 2°C na minutę do niżej podanych temperatur, w których dla spiekania przetrzymuje się kształtki przez podany czas.

	temperatura spieku	czas spieku
Wypał 1	800°C	2 godziny
Wypał 2	800°C	7 godzin
Wypał 3	850°C	1 godzina
Wypał 4	850°C	2 godziny

Po ochłodzeniu pieca kształtki poddane takiej obróbce termicznej nie wykazują żadnych odkształceń i mają następujące własności:

	Wypał 1	Wypał 2	Wypał 3	Wypał 4
skurcz liniowy w stosunku do surowej kształtki	10,2	10,8	10,2	10,7
gęstość materiału w % gęstości teoretycznej	92	93,5	93,5	94
badanie porowatości roztworem fuksyny	ściśle	ściśle	ściśle	ściśle
Wytrzymałość na zginanie wartość średnia 10 prętów w kpcm ⁻²	1580	1600	1500	1020
współczynnik cieplnej wydłużalności liniowej α _{50-400°C} na °C	13,2 · 10 ⁻⁶	13,5 · 10 ⁻⁶	13,4 · 10 ⁻⁶	13,2 · 10 ⁻⁶

°C. Piasek kwarcowy rozdrabnia się wstępnie przez mielenie w ciągu 10 minut w młynie tarczowo-udarowym do średniej granulacji 30 μ.

Złom szkła płaskiego rozdrabnia się za pomocą kruszarki szczękowej do granulacji poniżej 0,8 mm i uwalnia od cząstek żelaza pochodzących z kruszarki za pomocą chwytника magnetycznego. Każde 35 g rozdrobnionego piasku kwarcowego i 40 g

Kształtki prętowe o składzie jak wyżej bez dodatku fluorku glinu mają po optymalnym spieczeniu przez 4 godziny w temperaturze 750°C wytrzymałość na zginanie średnie 980 kpcm⁻².

Przykład II. Surowcami są piasek stosowany w przykładzie I i złom szkła płaskiego (mieszanina różnych gatunków szkła płaskiego ciągnionego mechanicznie) o składzie tlenkowym (w %

wagowych) SiO_2 — 72,2, Al_2O_3 — 0,6, Fe_2O_3 — 0,1, CaO — 10,6, MgO — 2,7, Na_2O — 13,4. Złom szklany ma temperaturę przemiany 525°C i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha_{50-500^\circ\text{C}} = 9,0 \cdot 10^{-6}$ na $^\circ\text{C}$.

Przygotowanie i rozdrobnienie dokonuje się jak w przykładzie I. Do każdego 30 g rozdrobnionego wstępnie piasku dodaje się 45 g rozdrobnionego wstępnie szkła i wraz z dodatkiem 1,5 g $\text{AlF}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ miele się w młynie tarczowo-udarowym w ciągu 10 minut. Granulacja odpowiada podanej w przykładzie I, według którego dokonuje się przygotowania półproduktu i prasowanie kształtek. Spiek prowadzi się w elektrycznym piecu komorowym, ogrzany wstępnie do temperatury 600°C . Po 60 minutach przewidzianych dla wyrównania temperatury piec ogrzewa się do temperatury 775°C z prędkością 2°C na minutę. Wypał 1 trwa 2 godziny, a wypał 2 — 4 godziny.

Po ochłodzeniu stwierdzono następujące własności:

	Wypał 1	Wypał 2
Liniowy skurcz w stosunku do surowej kształtki w %	10,8	10,8
gęstość materiału w % gęstości teoretycznej	93,8	94,0
badanie porowatości roztworem fuksyny	ścisle	ścisle
wytrzymałość na zginanie (wartość średnia 10 prętów) w kpcm^{-2}	1480	1500
liniowy współczynnik wydłużalności cieplnej α_{50-400} na $^\circ\text{C}$	$12,8 \cdot 10^{-6}$	$12,7 \cdot 10^{-6}$

Przykład III. Surowcami są pozostałości w hydrocyklonie po przerobieniu kaolinu (tzw. mułek suszony) o składzie tlenkowym (w % wagowych) SiO_2 — 4,9, Al_2O_3 — 3,26, Fe_2O_3 — 0,12, TiO_2 — 0,2, CaO — 0,006, K_2O — 0,06, Na_2O — 0,04 oraz składzie mineralnym, kwarc 91,4% wagowych, kaolinit 8,0% wagowych oraz złom szkła płaskiego według przykładu I. Mułek jako surowiec bogaty w kwarc miele się przez 24 godziny na sucho w laboratoryjnym młynie kałowo-wibracyjnym.

Rozdrabnianie wstępne szkła wykonuje się tak jak według przykładu I. Do każdego 204 części wagowych zmielonego wstępnie mułku dodaje się 196 części wagowych rozdrobnionego wstępnie szkła i wraz z 2 częściami wagowymi $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ miele przez 24 godziny na sucho w młynie wibracyjno-kulowym. Tak przygotowana mieszanina ma następującą granulację: 99,5% wagowych poniżej 40 μ , 93% wagowych poniżej 20 μ , 72% wagowych poniżej 10 μ .

Przygotowanie półproduktu do tłoczenia kształ-

tek oraz ich wykonawstwo prowadzi się jak w przykładzie I.

Większe ilości wyprasek wypala się w elektrycznym piecu komorowym w niżej podanych temperaturach i czasach, z podanymi w przykładzie I warunkami ogrzewania i chłodzenia.

	Wypał 1 1—4 godzin	Wypał 2 1—4 godzin	Wypał 3 1—7 godzin
liniowy skurcz w stosunku do surowej kształtki w %	11,4	11,5	11,6
gęstość materiału w % gęstości teoretycznej	93,4	94,0	95,0
badanie porowatości roztworem fuksyny	ścisle	ścisle	ścisle
wytrzymałość na zginanie (średnio dla 10 prętów) w kpcm^{-2}	1450	1500	1466
liniowy współczynnik wydłużalności cieplnej $\alpha_{50-400^\circ\text{C}}$ na $^\circ\text{C}$	$13,1 \cdot 10^{-6}$	$13,1 \cdot 10^{-6}$	$13,2 \cdot 10^{-6}$

Pręty wykonane z mieszaniny według tego przykładu są bez dodatku fluorku glinu spieczone w warunkach optymalnych przy 825°C w ciągu 1—7 godzin i mają średnią wartość współczynnika wytrzymałości na zginanie 850 kpcm^{-2} .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania szklących się, nieporowatych przedmiotów ceramicznych, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, z surowców bogatych w kwarc i ze szkła zawierającego SiO_2 , spiekanych w temperaturze poniżej 900°C , znamienne tym, że mieszaninę składającą się z 40—55% wagowych rozdrobnionego surowca bogatego w kwarc, zawierającego SiO_2 w ilości co najmniej 90% wagowych, Al_2O_3 w ilości co najwyżej 5% wagowych, Fe_2O_3 w ilości co najwyżej 0,4% wagowych, tlenki metali alkalicznych w ilości co najwyżej 1% wagowych, przy czym ilość surowców o ziarnie mniejszym niż 60 μ wynosi ponad 98% wagowych, surowców o ziarnie mniejszym niż 20 μ wynosi ponad 75% wagowych i surowców o ziarnie mniej-

szym niż 10 μ wynosi ponad 50% wagowych, w ilości 60% wagowych rozdrobnionego szkła, bogatego w kwarc, o średniej granulacji nie większej niż granulacja bogatego w kwarc surowca w ilości 0,4—4,0% wagowych rozdrobnionego fluorku glinu lub odpowiedniej ilości związku tworzącego fluorek glinu, przy czym rozdrobniony fluorek glinu lub związek tworzący fluorek glinu dodaje się również równomiernie do przygotowanej mieszanki, ewentualnie z dodatkiem środków formujących,

formuje się, a uformowane kształtki spieka się w temperaturze 700—900° C., ewentualnie uprzednio poddając je obróbce termicznej w temperaturze od 100 do 200°C niższej niż temperatura spiekania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że surowce bogate w kwarc i szkło rozdrabnia się jedno- lub wielostopniowo, a fluorek glinu lub związek tworzący fluorek glinu dodaje się przed ostatnim stopniem rozdrabniania.