

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32504

Kl. 80 b, 12/15

Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart

Coyle 80/00

Sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych

Zgłoszono 17 kwietnia 1941

Udzielono 22 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1940 (Niemcy)

Znane są wyroby ceramiczne o przeważającej zawartości glinki, zawierające topniki, jak również zawierające spoiwa. Wyroby pierwszego rodzaju są wytwarzane, jak wiadomo, w znany sposób przez stłaczanie. W przeciwieństwie do tego wyroby ceramiczne drugiego rodzaju wytwarza się prawie wyłącznie przez odlewanie.

Wiadomo dalej, że wytwarzanie wyrobów ceramicznych z czystej glinki przez odlewanie jest stosunkowo drogie albo co najmniej droższe od wytwarzania wyrobów tłoczonych, zawierających środek spiekający. Mimo to jednak lane wyroby ceramiczne wolne od topników lub spoiwa znalazły zastosowanie w technice, ponieważ właściwości czystej glinki, np. przewodnictwo ciepła lub zdolność izolowania elek-

trycznego, są w takich wyrobach największe i w wielu przypadkach zaledwie nieznacznie różnią się od odpowiednich wartości, wykazywanych przez samą glinę. W przeciwieństwie do tego powyższe właściwości glinki w wyrobach ceramicznych zawierających topniki albo spoiwa, nawet jeżeli glina stanowi w nich składnik przeważający, są mniej lub bardziej osłabione wskutek obecności dodatku topnika zależnie od rodzaju i ilości użytego topnika lub środka wiążącego.

Stwierdzono, że np. kamienie do świec zapłonowych, odlane z czystej glinki, jeżeli idzie o ich wytrzymałość na zmiany temperatury, wykazują wartości nielepsze, a raczej gorsze, niż izolatory, zawierające topniki lub spoiwa, składające się np.

z 95% glinki i 5% metakrzemianu magnezowego. Taki pierwotnie nieoczekiwany wynik udało się z dostateczną pewnością wyjaśnić w ten sposób, że w porównaniu z kamieniami do świec zapłonowych, zawierającymi topniki albo spoiwa, zmniejszona wytrzymałość na zmiany temperatury kamieni z czystej glinki jest związana z obecnością wielu drobniotkłych rys, tak zwanych pęknięć włóskowatych, jakie stwierdzono w budowie tych kamieni. Czy obecność rys w porównywanych próbkach zależy w mniejszym lub większym stopniu od nadzwyczaj wysokich temperatur wypalania albo od prawie całkowitego braku topnika, albo od specjalnego procesu wytwarzania itd., nie udało się jeszcze dotychczas z całą pewnością wyjaśnić na podstawie przeprowadzonych doświadczeń.

Wynalazek niniejszy dotyczy procesu wytwarzania wyrobów ceramicznych przez stłaczanie, wykazujących zawartość glinki, zależnie od wypalania ceramicznego, przewyższającą 98%, w których składnik topnikowy wynosi poniżej 1%. Reszta do 100% przypada na zanieczyszczenia już uprzednio obecne w glince lub zanieczyszczenia, które się mogły do niej dostać ewentualnie podczas procesu wytwarzania.

Zgodnie z wynalazkiem wyroby surowe, potrzebne do wytwarzania wyrobów ceramicznych o tak wysokiej zawartości glinki, otrzymuje się przez stłaczanie glinki na sucho. Wiadomo, że czysta glinka nie daje się stłaczać na sucho, aby więc, stosując czystą glinkę do wytwarzania wyrobów surowych, móc wykonać stłaczanie według wynalazku na sucho, należy tę czystą glinkę najpierw przeprowadzić w stan odpowiedni do stłaczania na sucho. Zgodnie z wynalazkiem można to osiągnąć w następujący sposób.

Czystą glinkę o zawartości 99,4—99,7% Al_2O_3 miele się miało w stanie suchym. Celowo stosuje się tutaj młyny z kulkami mielącymi z czystego korundu. Otrzymana

maczkę glinkową traktuje się następnie rozcieńczonym kwasem, którego ilość zależy od jego rodzaju. Tak więc np. w przypadku kwasu solnego dobrze jest na 100 kg maczki glinkowej stosować 7,7 litra rozcieńzonego kwasu solnego. Zamiast kwasu solnego można również stosować inny odpowiedni nieorganiczny albo organiczny kwas, jednakże zgodnie z dotychczas otrzymanymi rezultatami kwas solny daje wyniki najlepsze. Również i ze względów gospodarczych kwas solny jest szczególnie korzystny.

Przez dodanie kwasu glinka zostaje roztworzona czyli zaktywowana. W jakim stopniu ma to miejsce, zależy zarówno od stężenia użytego kwasu oraz stopnia jego dysocjacji elektrolitycznej, jak i od miążkości maczki glinkowej. Jednakże decydujące znaczenie dla aktywacji glinki ma przede wszystkim czas działania na nią kwasu. Przeprowadzenie praktycznie nierozpuszczalnej samej przez się w wodzie i w rozcieńczonych kwasach glinki w roztwór mniej lub bardziej koloidalny, to znaczy w roztwór niewłaściwy — w tym przypadku poprzez chlorek glinu w wodorotlenek glinowy, stanowi reakcję długotrwałą, która zachodzi jedynie stopniowo dopiero po wielodniowym działaniu kwasu na maczkę glinkową.

Po znanej aktywacji glinki następuje zgodnie z wynalazkiem hydroliza glinki, dzięki znacznemu rozcieńczeniu papki, np. w stosunku 1 : 2. Następnie, celowo po upływie pewnego okresu czasu, zgodnie z wynalazkiem koloidalny rozcieńczony roztwór odparowuje się o tyle, żeby zagęszczona pozostałość łatwo dała się sproszkować. Sproszkowana glinka daje się wtedy bez dalszego dodatku materiałów plastycznych lub nabierających plastyczności podczas stłaczania zupełnie dobrze stłaczać na sucho. Z wyrobów surowych, otrzymywanych przez stłaczanie glinki na sucho, wytwarza się przez zwykłą obróbkę

kształtki gotowe do wypalania, które wypala się w temperaturach około 1800°C.

Stwierdzono jednak, że w procesie rekryształizacji glinki dającej się stłaczać według wynalazku na sucho, podczas wypalania ceramicznego proces rekryształizacji zdaje się być zapoczątkowany zgodnie z poczynionymi spostrzeżeniami zarówno w przypadku tej czystej glinki, jak również w przypadku wyrobów lanych, przez drobne zanieczyszczenia, np. związki żelaza, przy czym poszczególne kryształy rozrastają się nadmiernie kosztem innych. Ponieważ zjawisko to wpływa ujemnie na właściwości wyrobu wypalonego, więc jest nie tylko celowe, lecz nawet konieczne stosowanie środka spiekającego, przyspieszającego spiekanie glinki stłaczalnej na sucho. Takie środki spiekające są znane. Jednakże dla glinki dającej się stłaczać na sucho szczególnie odpowiednim środkiem spiekającym okazał się chlorek żelaza, który celowo dodaje się do glinki łącznie z kwasem solnym albo który powstaje w niej przez traktowanie kwasem solnym glinki, zawierającej nieco żelaza metalicznego. Nie jest wyłączone, że chlorek żelaza, dodawany jednocześnie z kwasem, przyspiesza również katalitycznie aktywację glinki, niewątpliwie jednak bierze on udział w procesie hydrolizy glinki. Dzięki temu otrzymuje się samorzutnie nadzwyczaj dokładne, a przede wszystkim równomierne rozprowadzenie środka spiekającego w glince stłaczalnej na sucho. Nadzwyczaj dokładne rozprowadzenie środka spiekającego wpływa korzystnie przy wypalaniu ceramicznym na bardziej równomierną rekryształizację glinki.

Wyroby ceramiczne, wytworzone zgodnie z wynalazkiem z dodatkiem chlorku żelaza, jako środka spiekającego, składają się po wypaleniu ceramicznym z glinki kryształicznej z małymi dodatkami związków żelaza (poniżej 1%). Te ostatnie re-

agują z reguły ze zwykłymi zanieczyszczeniami glinki, tworząc przeważnie krzemiany żelazo-glinowe. Jednakże większa część chlorku żelaza, stosowana jako środek spiekający, ulega podczas wypalania ceramicznego sublimacji względnie wyparowaniu.

Glinka dająca się stłaczać na sucho, spieczona z małą ilością topnika, daje wyroby różniące się bardzo korzystnie zarówno od wyrobów, wytwarzanych z czystej lanej glinki, pomimo, że składem swym odpowiadają one na ogół tym wyrobom, jak również i od wyrobów ceramicznych, zawierających większe ilości spoiwa i wytwarzanych przy użyciu tylko przeważającej ilości glinki, jako materiału podstawowego. Dotyczy to zwłaszcza wytrzymałości na duże zmiany temperatury.

Dotychczas stosowane w ceramice środki spiekające różniły się zawsze pod względem materiału od przeznaczonej do spiekania części masy ceramicznej. Dalej wykryto, że glinka dająca się stłaczać na sucho, wytworzona według wynalazku, da się jeszcze ulepszyć za pomocą środka dodatkowego, złożonego zasadniczo z takiego samego materiału, jak ona sama. Takim środkiem spiekającym, złożonym z materiału jednakowego z glinką stłaczalną na sucho jest kryształiczny korund, czyli stopiona glinka o zawartości 99,5—99,7% Al_2O_3 . Do tego celu jednak trzeba kryształiczny korund dodawać w stanie bardzo miałko zmielonym do glinki stłaczalnej na sucho według wynalazku i bardzo dokładnie zmieszać go z nią. Korzystnie osiąga się to wprowadzając mączkę korundową do zagęszczonej pozostałości glinkowej w obecności niewielkich ilości związków żelaza. Można jednak dodawać korund również do już sproszkowanej pozostałości. Ilość środka spiekającego, nie różniącego się materiałem od glinki stłaczalnej na sucho według wynalazku, może wynosić do 50% wagowych.

Bardzo miałko zmielony korund, zastosowany zgodnie z wynalazkiem w glince dającej się stłaczać na sucho, wytworzonej według wynalazku i zmieszanej najdokładniej z mączką korundową, jako środkiem spiekającym, podczas ceramicznego wypalania kształtek zgodnie z wszelkimi pozorami działa jako środek, powodujący krystalizację. Dzięki miałkości zmielonego korundu powstaje w ten sposób wewnątrz masy ceramicznej mnóstwo zarodki krystalizacyjnych. Jest to zjawisko korzystne, ponieważ dzięki mnóstwu zarodki krystalizacyjnych osiąga się znacznie szybszą rekrystalizację glinki stłaczalnej na sucho, a przede wszystkim zapobiega się nierównomiernemu rozrostowi jednych kryształów kosztem innych. Prócz tego kryształy korundu, jako takie, działają już mechanicznie wzmacniając na budowę wypalonego wyrobu ceramicznego. Dalej zauważono jeszcze, że przez dodatek bardzo miałko zmielonego korundu stłaczalność glinki dającej się stłaczać na sucho nie zostaje obniżona, a przeciwnie nawet jeszcze się znacznie polepsza, a prócz tego przeróbka zagęszczonej glinki staje się jeszcze bardziej ułatwiona.

Dodatek bardzo miałko zmielonego korundu przy jednoczesnej obecności $FeCl_3$ daje jeszcze tę nieprzewidzianą korzyść, że czas wypalania kształtek można znacznie skrócić, nawet w pewnych okolicznościach, obniżając nieco maksymalną temperaturę wypalania.

Wyroby ceramiczne, wytworzone zgodnie z wynalazkiem z dającej się stłaczać na sucho czystej glinki, przy użyciu bardzo miałko zmielonego korundu, jako środka spiekającego, albo bez niego, są zgodnie z poczynionymi spostrzeżeniami wolne od rys. Prócz tego wykazują w bardzo dużym stopniu właściwości czystej glinki, a więc jej dobre przewodnictwo ciepła, jej zdolność izolowania elektryczności itd. Przede wszystkim jednak wykazują największą

wytrzymałość na zmiany temperatury, zwłaszcza zaś maksimum wytrzymałości na duże zmiany temperatury. Dzięki temu takie stłaczalne masy ceramiczne według wynalazku są szczególnie odpowiednie do wytwarzania wyrobów ceramicznych, które podczas ich użycia podlegają dużym zmianom temperatury, jak to ma miejsce np. w przypadku izolatorów do świec zapłonowych.

Zgodnie z wynalazkiem możliwą jest obecnie stłaczanie na sucho glinki czystej bez dodatku materiałów plastycznych lub materiałów, nabierających plastyczności podczas stłaczania. W razie potrzeby można sposobem według wynalazku wytwarzać również materiały ceramiczne praktycznie bez udziału związków żelaza, jeżeli oczywiście nie brać pod uwagę nieuniknionego zanieczyszczenia czystej glinki związkami żelaza, których stosunkową zawartość można z łatwością jeszcze podnieść sposobami technicznymi. Jednakże nawet i te stosunkowo bardzo małe ilości związków żelaza ulegają podczas wypalania ceramicznego znacznemu obniżeniu dzięki wyparowaniu względnie sublimacji. Im mniejsza jest zawartość związków żelaza w wyrobie wypalonym, tym większą wykazuje on zdolność izolowania elektrycznego. Stwierdzono, że przy użyciu bardzo miałko zmielonej mączki korundowej wyroby, wytworzone zgodnie z wynalazkiem z glinki, której nadano stłaczalność na sucho, wykazują zdolność izolowania elektrycznego, przewyższającą liczbowo wszelkie znane wartości, wykazywane przez wyroby o takim samym składzie, lecz wytworzone innymi sposobami.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych z czystej glinki o zawartości tej ostatniej w stanie wypalonym, wynoszącej przeszło 98%, znamienny tym, że surowe

wyroby wytwarza się przez stłaczanie na sucho czystej glinki, a następnie wypala je w temperaturach około 1800°C, celowo przy użyciu małych ilości chlorku żelaza, jako środka spiekającego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zdolność stłaczania na sucho czystej glinki osiąga się przez zmielenie czystej glinki na mialki proszek, przez zaktywowanie mialko zmielonej glinki za pomocą rozcienczonych kwasów, przez silne rozcienczenie otrzymanej papki wodą i przez zagęszczenie dobrze rozprowadzonego roztworu glinki aż do nadania jej zdatności do proszkowania.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że aktywację glinki osiąga się za pomocą kwasu solnego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że glinę dającą się stłaczać na sucho miesza się ze środkami spiekającymi, które nie różnią się od glinki pod

względem materiału, a następnie spieka się ją.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako środek spiekający, nie różniący się od glinki pod względem materiału, stosuje się bardzo mialko zmielony krystaliczny korund, tj. stopioną glinę, zawierającą na wagę 99,5—99,7% Al_2O_3 .

6. Sposób według zastrz. 4, 5, znamienny tym, że środek spiekający dla glinki dającej się stłaczać na sucho, nie różniący się od niej pod względem materiału, stosuje się w ilości do 50%.

7. Sposób według zastrz. 4—6, znamienny tym, że środek spiekający dodaje się do zagęszczonej papki glinowej, zawierającej przeważnie czystą glinę w stanie zaktywowanym względnie zhydrolizowanym.

Robert Bosch G. m. b. H.

Zastępca: inż. Cz. Raczyński
rzecznik patentowy