
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 3

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

ANDRZEJ ŁOSIEWICZ*
TADEUSZ JAKUBIUK**

Dobór środków uplastyczniających do ekstruzyjnego formowania wyrobów ceramiki technicznej

W artykule przedstawiono sposób opracowania masy plastycznej do ekstrudowania wyrobów ceramiki technicznej. Zaprezentowano najczęściej stosowane substancje organiczne, które jako kleje i plastyfikatory służą do plastyfikacji proszków. Przedstawiono wyniki pracy sprawdzającej możliwość ekstruzyjnego formowania wyrobów o strukturze plastra miodu wykonanych z katalitycznej masy cerowej.

1. Wstęp

Ekstruzja jest jedną z częściej stosowanych w ceramice technicznej metod formowania wyrobów. Ograniczeniem tej metody jest możliwość formowania jedynie prostych kształtów (skomplikowanych tylko w jednej płaszczyźnie) tak zwanych profili jednokierunkowych (ryc. 1).



Ryc. 1. Przykładowe wyroby formowane techniką ekstruzji

* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

Ekstruzja lub **ekstrudowanie** – oznacza proces wytłaczania przez wylotnik (kształtownik) pasma z tworzywa plastycznego [1]. Z podanej definicji wynika, że dla właściwej ekstruzji masy ceramicznej, w wyniku której otrzymuje się wyrób spełniający założone wymagania techniczne, potrzebna jest wcześniej przygotowana masa plastyczna o określonych właściwościach reologicznych. Masę taką zazwyczaj sporządza się z odpowiednio rozdrobnionego zestawu proszków ceramicznych z dodatkiem środków uplastyczniających. Dodatki te to:

- środki wiążące (polimery) nadające masie odpowiednią reologię podczas wytłaczania przez wylotnik (kształtownik) zamontowany na prasie, oraz wymaganą wytrzymałość pasma po wysuszeniu;
- środki poślizgowe obniżające tarcie na styku masa – forma;
- woda.

Dodatki i ich ilość nie są uniwersalne i w dużym stopniu zależą od właściwości proszków, zawartości składników ilastych w masie, a także od samego procesu ekstruzji – rozmiaru i kształtu formowanego wyrobu oraz od rodzaju prasy tłoczącej, zastosowanej do formowania. Niniejszy artykuł podaje metodykę oraz praktyczny sposób wytworzenia poprawnej masy plastycznej do ekstruzji.

2. Wytyczne do przygotowania mas

W pierwszej kolejności przygotowujemy jest zestaw surowcowy tworzywa do uplastycznienia. Zestaw poddawany jest obróbce technologicznej, prowadzonej w celu uzyskania jednorodnego proszku o zbliżonym uziarnieniu wszystkich składników. Skład i parametry proszku determinowane są właściwościami końcowymi wyrobów. Należy przy tym mieć na uwadze, że im większe rozdrobnienie materiału wyjściowego, tym więcej środków klejących należy wprowadzić do masy. Następnym krokiem jest wybór środków organicznych, które zastosujemy do uplastycznienia proszku.

Najczęściej stosowane do wytwarzania mas plastycznych środki wiążące to:

- tyloza MH 300,
- culminal MC 6000,
- dekstryna;

a środki poślizgowe to:

- ciekła parafina,
- oleina D,
- woda.

Ze względu na brak szczegółowych wytycznych i sformalizowanych właściwości klasyfikujących masę pod względem plastyczności, warunki oceny w trakcie sporządzania masy mają charakter praktyczny, wynikający z doświadczenia technologa przygotowującego tę masę. Autorzy stopień uplastycznienia masy ocenili organoleptycznie, wykorzystując swoje doświadczenie zdobyte podczas wytłaczania mas kordierytowych, alundowych, mulitowych i węglkowych.

Za dobrą masę uznać można taką, która:

- ma skład dający wyrobom końcowym pożądane właściwości fizyczne;
- podczas zarabiania ze związkami organicznymi w mieszadle na koniec procesu zbija się w duże „kęsy” i bardzo dobrze odchodzi od ścian mieszadła – nie klei się do „zetów” (elementów roboczych mieszadła), w praktyce prawie nie brudzi rąk przy rozładowaniu mieszadła;
- jest stosunkowo sztywna, zwarta, według oceny manualnej (zbyt miękka masa będzie wyłaczać się przy niższym ciśnieniu i trudno będzie zachować stabilność wymiarową pasma – wystąpi zjawisko tzw. falowanie pasma);
- ma wilgotność końcową na poziomie 12–18%.

Metoda oceny manualnej polegała na ręcznym uformowaniu kuli średnicy 20 mm. Kulka nie powinna mieć spękań. Następnie kulkę poddaje się obciążeniu płytką o wadze 0,2 kg przez 10 min [2]. Dobra masa nie powinna w tym czasie ulec rozwarstwieniu. Odpowiednia spoiistość świadczy o dobrze dobranej ilości spoiwa. Spłaszczenie kulki mniejsze niż połowa wysokości świadczy o dobrej twardości masy, pozwalającej zachować stabilność wymiarową pasma.

Przeważnie dobry efekt uplastycznienia uzyskuje się stosując wagowo ok. 2% spoiwa i ok. 3–6% substancji poślizgowych [3, 4, 5]. Dokładne składy optymalizuje się na podstawie prób technologicznych wykonywanych na kilku wytypowanych składach.

Przygotowanie masy do wytłaczania powinno być przeprowadzane w dwuwałowym mieszadle zetowym. Konstrukcja zetów takiego mieszadła powoduje doskonale mieszanie i wyrabianie masy plastycznej w całej objętości, co jest podstawą dobrych efektów formowania pasma w trakcie dalszych operacji technologicznych.

Kolejność dodawania składników w celu otrzymania plastycznej masy jest następująca. W pierwszym etapie do mieszadła wsypywany jest proszek ceramiczny, potem dodawane jest spoiwo i całość należy mieszać przez minimum 10 min. Następnie dodawana jest połowa założonej ilości wody i po kolejnych 10 min pracy mieszadła dolewana jest małymi porcjami pozostała część wody. Na koniec dokładana jest cała ilość środków poślizgowych. Masę należy wyrobić do konsystencji plasteliny, obserwując zachowanie „kęsów masy” w komorze mieszarki. W miarę potrzeby można dolewać do zestawu dodatkową niewielką ilość wody, aby uzyskać pożądane właściwości masy. Cały cykl zarabiania i ujednorodniania masy w mieszadle powinien zajmować ok. 40 min.

Przygotowaną masę trzeba umieścić w szczelnych pojemnikach i pozostawić do ujednorodnienia wilgotności (jednorodność wilgotności masy znacząco wpływa na jakość formowanego pasma). Zwykle po 2–3 dniach masa jest gotowa do dalszych prób. Ujednorodnioną masę należy następnie odpowietrzyć (pozbyć się powietrza z masy), aby w trakcie ekstruzji nie występowały nieciągłości formo-

wanego pasma. Operację tę wykonuje się zazwyczaj z wykorzystaniem prasy ślimakowej z próżniową komorą odpowietrzającą. Odpowietrzona masa jest gotowa do wstępnych prób formowania pasma.

Podczas opracowywania masy plastycznej do sprawdzenia jakości formowania pasma najlepiej użyć prostych form – wypotników, np. kształtujących walec. W czasie prób formowania należy ocenić ciśnienie, przy którym masa zaczyna wpływać przez ustnik formy, jakość powierzchni, deformację i stabilność wymiarową uzyskanego pasma. Wady krytyczne dyskwalifikujące masę to:

- duża deformacja kształtu,
- spękania pasma,
- niestabilność wymiarowa (np. falowanie pasma).

W dalszej kolejności pasmo poddaje się suszeniu. Wskazane jest, aby w trakcie prób pasmo wstępnie suszyć na powietrzu, a później dosuszać w suszarni. Po tym etapie również weryfikuje się jakość wytłoczonego pasma. Sprawdzana jest skurczliwość, deformacja kształtu oraz stabilność wymiarowa pasma. Skurcz podczas suszenia powinien być jak najmniejszy, co przy formowaniu właściwych wyrobów będzie skutkowało mniejszymi wadami powstałymi w trakcie tej operacji.

Ostateczna weryfikacja mas przeprowadzana jest w trakcie badania parametrów tworzywa po końcowym wypaleniu, czyli obróbce termicznej wyrobów. Wtedy, po analizie danych ze wszystkich etapów, wybiera się najlepszy zestaw uplastyczniający, który w zależności od parametrów właściwej ekstruzji (rodzaj ekstrudera, kształt i właściwości wyrobu) może być jeszcze dalej optymalizowany.

Poniżej opisano przebieg prac zrealizowany w Zakładzie Technologii Ceramiki w Warszawie. Praca polegała na sprawdzeniu możliwości otrzymywania masy plastycznej z katalitycznego proszku tlenku ceru [5]. Pracę zrealizowano według opisanego wcześniej schematu. Celem było wytworzenie metodą ekstruzji kształtek katalizatora typu „Honeycomb”.

3. Opracowanie masy plastycznej z katalitycznego proszku cerowego

Standardowy zestaw surowcowy katalizatora cerowego został rozdrobniony do ustalonego rozdrobnienia $d_{90} < 5\mu\text{m}$. Następnie do prób technologicznych wytypowano 6 składów wagowych (tab. 1). Przedstawione w tabeli 1 zestawy zawierały 2%_{wag} kleju i 6%_{wag} środków poślizgowych. Ze względu na objętość komory mieszadła zestawy policzone były na 8 kg otrzymanej masy.

T a b e l a 1

Zestawy składników do zarabiania masy plastycznej katalizatora cerowego

Zestaw	Składnik masy [g]					
	proszek	tyloza	culminal	parafina	oleina	woda
I	5 920	160	–	480	–	1440+40
II	5 920	–	160	480	–	1440+140
III	5 920	106	53	384	96	1440+70
IV	5 920	160	–	384	96	1440+60
V	5 920	–	160	288	192	1440+130
VI	5 920	53	106	384	96	1440+130

Końcowa wilgotność masy w trakcie zarabiania w mieszadle była korygowana dodatkiem niewielkiej ilości wody.

Zestawy mas o zadanym składzie wagowym zarabiano w mieszadle zetowym. Ocenę właściwości otrzymanych mas plastycznych przedstawia tabela 2.

T a b e l a 2

Opis właściwości otrzymanych mas plastycznych

Zestaw	Twardość*	Klejenie do ścian
I	+	+ -
II	+	+ nie klei
III	+	+ -
IV	+	+ -
V	+	+ nie klei
VI	+	+ nie klei

* Twardość podlegała ocenie manualnej metodą kuli: + masa oceniona pozytywnie, - masa oceniona negatywnie, + - masa pośrednia.

Masy po uśrednieniu wilgotności odpowietrzano w ślimakowej prasie Netsch typ V5, z której otrzymywano odpowietrzone płoski. Każdą masę odpowietrzano dwukrotnie. Do formowania i oceny jakości ekstruzji mas zastosowano tłokową hydrauliczną prasę typ PYTE z przystawką do ekstruzyjnego formowania wyrobów. Prasa ta pozwalała na płynną regulację siły wyciskania tworzywa w zakresie 0–20000 N. Jako głowicę formującą zastosowano wylotnik kształtujący walec o średnicy 12 mm. Oceniano jakość i stabilność wymiarową uzyskanego pasma. Zbadano również minimalny nacisk, przy którym masa zaczynała wypływać z głowicy formującej. Uformowane pasmo długości ok. 700 mm odbierano na drewniane listwy. Uzyskane w trakcie tych działań informacje dotyczące mas zestawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Dane uzyskane w trakcie ekstruzji

Zestaw	Minimalny nacisk [N] [t]	Ciągłość pasma*	Stabilność wymiarowa
I	6 000	+ -	lekko pofalowane
II	8 000	+	dobra
III	7 000	+ -	lekko pofalowane
IV	6 000	+ -	lekko pofalowane
V	8 000	+	dobra
VI	7 000	+	dobra

* + pasmo ciągłe, +- pasmo ciągłe z zadziorami, - pasmo rwane.

W dalszej kolejności wyformowane pasmo poddano suszeniu. Zastosowano dwuetapowe suszenie. W pierwszym pasmo wysychało 24 godziny w temperaturze otoczenia – leżąc na drewnianych listwach. Drugi etap suszenia prowadzono w suszarni komorowej 24h/80°C. Po każdym etapie suszenia oceniano stopień deformacji pasma (spękania, błędy geometrii). Na koniec suszenia określono całkowitą skurczliwość na przekroju poprzecznym, policzoną ze średnicy kształtki do średnicy wylotnika, oraz końcową wilgotność pasma (wyznaczoną wagosuszarką). Wyniki dla poszczególnych mas przedstawia tabela 4.

T a b e l a 4

Ocena jakości suszenia

Zestaw	Skurczliwość [%]	Wilgotność [%]	Deformacje suszenia
I	3,6	0,29	niewielkie
II	3,2	0,30	brak
III	3,5	0,29	niewielkie
IV	3,6	0,23	niewielkie
V	3,3	0,26	brak
VI	3,2	0,29	brak

3.1. Wybór masy plastycznej do oceny parametrów końcowych wyrobów i prób formowania kształtek typu „Honeycomb”

Z danych zestawionych w tabeli 4 wynika, że pod względem skurczliwości suszenia i wilgotności końcowej masy wykazują bardzo zbliżone parametry, to jest wilgotność końcową w zakresie 0,23–0,30% i skurczliwość suszenia na poziomie 3,2–3,6%.

Nieznaczne deformacje suszenia pojawiły się w masach o większej skurczliwości. Generalnie, wszystkie sporządzone masy można uznać za poprawne, jednakże pewne wady mas, takie jak delikatne klejenie do ścian mieszadła, niestabilność wymiarową pasma i wspomniane wcześniej deformacje przy suszeniu zaobserwowano dla mas sporządzonych z tylozą jako głównym składnikiem klejącym.

Dla mas sporządzonych z udziałem kulminalu najlepsza, w opinii zespołu realizującego, była masa oznaczona jako zestaw VI, w którym zastosowano 2/3 kulminalu i 1/3 tylozy jako środki wiążące, a jako środki poślizgowe użyto mieszaniny ciekłej parafiny z oleiną w stosunku 4:1. Masa ta podczas zarabiania bardzo dobrze odchodziła zarówno od zetów, jak i ścian mieszadła, zbijała się w duże „kęsy” i była stosunkowo twarda (sztywna, zwarta), a jednocześnie plastyczna przy dodatku 130 g wody. Dlatego w dalszej części pracy zestaw ten został wykorzystany do określenia parametrów tworzywa w wyrobie końcowym (na kształtkach walcowych) i próby wytworzenia kształtki katalizatora typu „Honeycomb”.

3.2. Ocena parametrów tworzywa wyrobu końcowego

Pasmo otrzymane z zestawu VI wysuszone i pocięto na kształtki, używając piły diamentowej. Wałki ułożono obok siebie na płycie ogniotrwałej i wypalono w piecu komorowym według standardowej krzywej stosowanej do obróbki termicznej katalizatorów cerowych.

Wypalone kształtki poddano badaniu podstawowych właściwości fizycznych tworzywa. Oznaczono gęstość pozorną i porowatość (metodą ważenia hydrostatycznego), siłę niszczącą oraz skurczliwość całkowitą (od formowania do wyrobu gotowego) i zawartość węgla w tworzywie. Średnie wartości otrzymane z wyników (tab. 5) wskazują, że tworzywo formowane ekstruzją nie odbiega parametrami od tworzywa cerowego formowanego techniką prasowania osiowego.

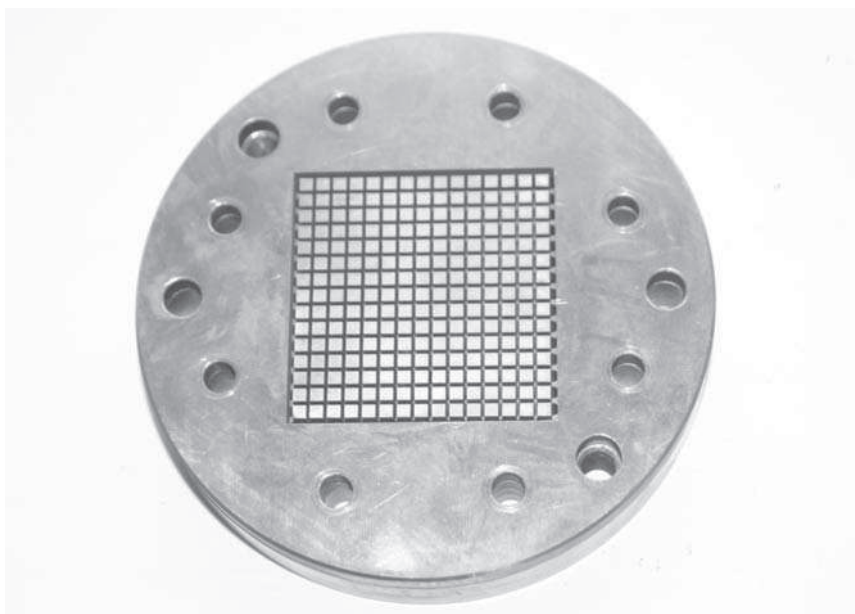
T a b e l a 5

Właściwości wypalonego tworzywa

Parametr	Skurczliwość [%]	Siła niszcząca [N]	Porowatość [%]	Gęstość [g/cm ³]	Zawartość węgla [%]
Ekstruzja	19	64	49,6	3,52	0,03
Prasowanie osiowe	14	60	53,4	3,43	0,02

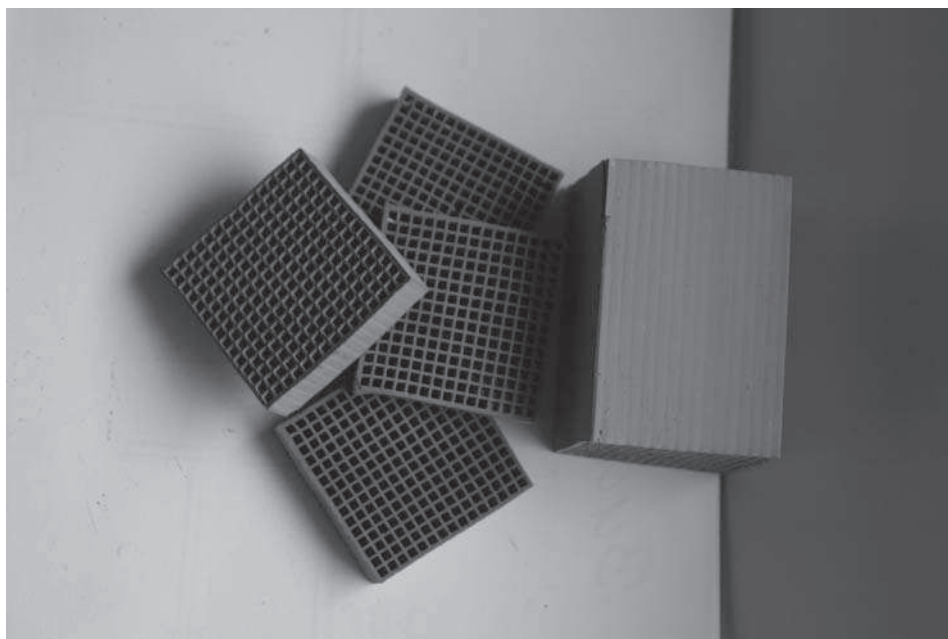
3.3. Próba wytworzenia kształtki katalizatora typu „Honeycomb”

Do próby formowania kształtek ponownie zarobiono w mieszadle zetowym zestaw VI. Ze względu na specyfikę formowanego kształtu (wylotnik formujący pasmo o strukturze plastra miodu – ryc. 2) postanowiono zarobić masę plastyczną nieco mniej twardą niż w poprzednich próbach. W związku z tym do standardowego zestawu VI dodano nie 130 g nadmiarowej wody a 280 g, co dawało końcową wilgotność masy trochę większą niż pierwotnie zakładano.



Ryc. 2. Wylotnik (konstrukcja ISCMOIB) formujący kształtkę typu „Honeycomb”

Analogicznie jak w przypadku wcześniejszych prób, masę po zarobieniu pozostawiono na 72 godziny dla ujednorodnienia wilgotności, a następnie odpowietrzono i ekstrudowano przy użyciu poziomej prasy tłokowej firmy MAROPAC. Formowane pasmo przechodziło płynnie przez ustnik, ściany zewnętrzne pasma nie wykazywały zniekształceń, pęknięć ani innych wad. Wewnętrzna powierzchnia również pozbawiona była wad. Otrzymane pasmo pocięto na kształtki o długości 100–120 mm i wysuszono w suszarce mikrofalowej. Wyszuszone kształtki wypalano w piecu komorowym i pocięto piłą diamentową na 10 mm plastry (ryc. 3), które powszechnie stosowane są w reaktorach chemicznych, instalacjach katalitycznych oraz dopalaczach gazów odlotowych.



Ryc. 3. Kształtki o strukturze plastra miodu wykonane z katalitycznej masy cerowej

4. Podsumowanie

Z przygotowanych zestawów masy z różnymi wariantami plastyfikatorów i środków poślizgowych, zestaw oznaczony jako VI najlepiej spełnił wymagania stawiane masom plastycznym do formowania wyrobów metodą ekstruzji.

Zestaw ten zawierał:

- proszek katalizatora - 72,8%,
- spoiwa: culminal MC 6000 - 1,3%,
tyloza MH 300 - 0,7%,
- środki poślizgowe: parafina ciekła - 4,7%,
oleina D - 1,2%,
- woda - 19,3%.

Uzyskane właściwości fizyczne zbliżone do parametrów katalizatorów formowanych metodą prasowania osiowego pozwalają przypuszczać, że metodą ekstruzji można będzie formować katalizatory na bazie dwutlenku ceru o różnych kształtach, w zależności od potrzeb ich zastosowania.

Opisana metoda posłużyła autorom do opracowania mas plastycznych dla wielu różnych proszków wykorzystywanych w ceramice technicznej. Tą metodą opracowano podstawowe składy uplastyczniające mas plastycznych z kordierytu, mulitu, korundu, a także dla mas węglkowych i opisanych z tlenku ceru.

Literatura

- [1] Wikipedia [<http://pl.wikipedia.org>].
- [2] R u s i e c k i A., R a a b e J., *Pracownia technologiczna ceramiki*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Katowice 1982.
- [3] „Opracowanie tworzywa ceramicznego na gazoprzepuszczalne osłony elektrod”. Sprawozdania ISiC, Warszawa 2004.
- [4] „Opracowanie parametrów masy mulitowej do ekstruzyjnego formowania wyrobów”. Sprawozdania ISiC, Warszawa 2006.
- [5] „Opracowanie warunków plastyfikacji katalitycznego proszku cerowego do formowania metodą ekstruzji”. Sprawozdania ISCMOiB, Warszawa 2008.

ANDRZEJ ŁOSIEWICZ
TADEUSZ JAKUBIUK

THE SELECTION PLASTICIZATION MEANS FOR FORMING EXTRUSION OF TECHNICAL CERAMIC PRODUCT

In this paper we present manner of composition plastic mass which could useful to extruding. We present the most often used organic substances, which as glues and plasticity serve to plasticization of powders. We present too result of work which had on a aim check possibility of extrusion forming products which have honeycomb structure and made from catalyst cerium mass.