

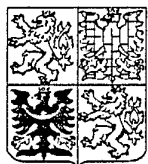
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 849

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1639-89**

(22) Přihlášeno: 16. 03. 89

(40) Zveřejněno: 15. 09. 91

(47) Uděleno: 28. 04. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 06. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

C 03 B 5/43

(73) Majitel patentu:

Sklárny Kavalier a. s., Sázava, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Bubeník Jiří ing., Sázava, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob úpravy povrchu
zirkonsilikátového žáromateriálu**

(57) Anotace:

Způsob úpravy zirkonsilikátového žáromateriálu za účelem omezení tvorby bublin na rozhraní žáromateriálu se sklovinou při provozních teplotách při výrobě skla, při kterém se na povrch žáromateriálu nanese redukující látka ve formě roztoku nebo suspence v roztoku alkalického nebo bezalkalického křemičitanu a touto redukující látkou se působí při koncentraci 0,02 až 0,1 mol redukujícího prvku na 0,01 m² povrchu žáromateriálu. Redukující látkou je jednotlivě nebo v kombinaci hořčík, hliník, křemík, železo, cín a mangan a to buď jako samotný prvek a/nebo ve formě oxidů či solí, obsahujících redukující prvek v co nejnižším oxidačním stupni.

CZ 277 849 B6

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu úpravy povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu k omezení tvorby bublin, které vznikají na rozhraní zirkonsilikátového žáromateriálu se sklovinou při provozních teplotách při výrobě skla. Při tomto způsobu úpravy zirkonsilikátového žáromateriálu se na něj nanese redukující látka, která se následně vysuší.

Dosavadní stav

Firma Corhart Refractories ve svých firemních materiálech "Slip - cast and isostatically - pressed dense zircon refractories and applications" uvádí způsob, vedoucí k omezení vzniku bublin na povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu. Uváděný způsob spočívá v impregnaci žáromateriálu dvacetiprocentním roztokem sody před nasazením do pece, čili před vlastním použitím žáromateriálu, kdy při vysokých provozních teplotách dochází ke vzniku bublin, které znehodnocují sklovinu. Doba impregnace závisí na tloušťce žáromateriálu a na jeho porositě.

P. Bedroš a M. Fojtková se zabývají tímto problémem v článku "Tvorba bublin na zirkonsilikátovém žáromateriálu ve skle Simax" uveřejněném v časopise Sklár a keramik č. 12, 1984, str. 349 až 355. Tito autoři prováděli rozsáhlé laboratorní zkoušky a testy, které svědčí pro difusi alkalií ze skloviny do žárovzdorného materiálu. Uvádějí, že podmínkou dlouhodobého uvolňování bublin ze žáromateriálu do skloviny není pouze difuze alkalií do žáromateriálu, ale i doprovodná oxidoredukční reakce železa, eventuálně titanu. Dlouhodobé uvolňování bublin je možno podle autorů odstranit poškozením menších kusů žáromateriálu v nasyceném roztoku sody, u větších kusů, u kterých by to nebylo možné, opakovaným potíráním styčné plochy se sklem horkým roztokem sody.

F. G. Baucke a G. Röth v časopise Glastechnische Berichte 61, 1968, č. 5 se zabývají problémem tvorby bublin na rozhraní žáromateriálu a skloviny v článku "Electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation at the interface between oxidic melts and zirconium silicate refractories". Na základě výsledků měření dospěli autoři k vypracování schématu, podle něhož dochází ke vzniku kyslíkových bublin na rozhraní skloviny a žáromateriálu, tedy ke vzniku elementárního kyslíku. Studium elektrochemického mechanismu těchto dějů ukazuje, že podstatou děje je redukce trojmocného železa v žáromateriálu na dvojmocné železo a difuze kladných jednomocných iontů do žáromateriálu.

Uvedená studie mechanismu vzniku kyslíkových bublin byla prováděna na materiálu určitého složení a typu firmy Corhart Refractories, USA, např. žáromateriálu o zdánlivé porositě 0,5 % a obsahu oxidu železitého 0,12 a oxidu titaničitého 1,28 % hmotnostních. Jiný uváděný typ žáromateriálu měl zdánlivou porositu 2,9 až 3,4 %, obsah oxidu železitého 0,08 % a oxidu titaničitého 0,25 % hmotnostních.

Ke stejnému jevu, tj. nežádoucí tvorbě bublin dochází i u zirkonsilikátového žáromateriálu jiného typu (výrobce) o složení 0,08 % oxidu železitého a oxidu titaničitého 0,5 % hmotnostních a zdánlivé porositě 18 %. U tohoto zirkonsilikátového žáromateriálu však dosud užívané i doporučované impregnace sodíkovými ionty selhávají.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody se odstraní, nebo podstatně omezí způsobem úpravy povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na povrch zirkonsilikátového žáromateriálu se působí redukující látkou, která se nanese na povrch žáromateriálu buď ve formě roztoku nebo ve formě suspence v roztoku alkalického nebo bezalkalického křemičitanu. Touto redukující látkou je jednotlivě nebo v kombinaci hořčík, hliník, křemík, železo, cín, mangan a to buď jako samotný prvek a/nebo ve formě oxidů či solí obsahujících redukující prvek v co nejnižším oxidačním stupni. Koncentrace redukující látky je 0,02 až 0,1 mol redukujícího prvku na 0,01 m² povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu.

Hlavní výhodou tohoto řešení je zásadní omezení tvorby bublin na rozhraní mezi zirkonsilikátovým žáromateriálem a sklovinou.

Stupeň účinnosti je možno ovlivnit volbou redukující látky podle její redukční schopnosti a oxidačního stupně. Přednostně je možno volit ty prvky, nebo jejich sloučeniny, které neovlivňují barvu skloviny.

Další možností ovlivnit stupeň účinnosti je použití odstupňované koncentrace a to podle počtu nátěrů.

Výběr redukujících látek byl nalezen experimentálně a to s ohledem na jejich oxidoredukční chování. Některé prvky je výhodnější použít jako elementární, např. hliník nebo zinek, některé ve formě oxidů, např. oxid cínatý, oxid manganatý a další ve formě anorganických solí, např. ve formě chloridů a síranů.

Důležité je, pokud se použijí prvky ve formě sloučenin, aby bylo použito co nejnižší mocenství příslušného prvku a to z toho důvodu, aby se dosáhlo dostatečného efektu narušení reakce vedoucí k tvorbě bublin.

Rozmezí koncentrací 0,02 až 0,1 mol redukujícího prvku na 0,01 m² povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu vyhovuje pro různé typy sklovin především s ohledem na obsah alkalických prvků ve sklovině.

Experimentálně bylo ověřeno, že vyššího účinku redukující látky se docílí jejím nanášením ve formě suspence, vzhledem k možnosti volby širšího rozsahu koncentrace nátěru, na rozdíl od roztoků, kde lze použít nanejvýš nasyceného roztoku redukující látky.

Použití suspence v roztoku alkalického nebo bezalkalického křemičitanu je výhodná i proto, že nanesená vrstva má dobré mechanické vlastnosti, tj. mechanickou odolnost a dobrou adhesi k žáromateriálu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Použije se tvarovky zirkonsilikátového žáromateriálu určené pro žlaby nebo hlavy feedrů pro zpracování borosilikátové skloviny typu Simax a to o tloušťce 50 až 100 mm, měrné hmotnosti 3 600 až 3 800 kg.m⁻³, zdánlivé porositě 18 % a obsahu oxidu železitého 0,08 % a oxidu titaničitého 0,5 % hmotnostních. Na povrch tvarovky, který přichází do styku se sklovinou se nanese vrstva suspence oxidu cínatého ve vodním skle o koncentraci kysličníku cínatého 30 % hmotnostních, zbytek je vodní sklo. Tloušťka nanesené vrstvy je 0,5 až 2 mm, takže dávka účinné redukující látky, tj. oxidu cínatého je 0,03 mol na 0,01 m² povrchu tvarovky. Tato vrstva se nechá buď volně vysušit přibližně 48 hodin, nebo podle potřeby při teplotě do 60 °C.

Takto připravená tvarovka se zabuduje na příslušné místo do feedru a běžným způsobem se vytemperuje a zaplní sklovinou. Vlastní reakční mechanismus, potlačující tvorbu bublin probíhá jak v průběhu temperování žáromateriálu, tak při provozní teplotě feedru po jeho naplnění sklovinou.

Při laboratorních a poloprovozních zkouškách bylo ověřeno, že takto ošetřený žáromateriál výrazně potlačuje tvorbu kyslíkových bublin při provozních teplotách, tj. při teplotách 1280 až 1430 °C.

Příklad 2

Použije se stejná tvarovka jako v příkladu 1 a nanese se na její pracovní plochu suspence práškového hliníku v roztoku bezalkalického křemičitanu o koncentraci hliníku 40 % hmotnostních, zbytek je roztok křemičitanu a to v dávce 0,1 mol hliníku na 0,01 m² povrchu tvarovky.

Po dokonalém vysušení se provede předběžný výpal při teplotě 700 až 800 °C po dobu 4 hodin. Po zchladnutí se vypálená tvarovka zabuduje do feedru a provede se temperace a uvedení do provozu způsobem předepsaným pro příslušný feedr.

Příklad 3

Použije se výtoková miska dávkovače feedru o měrné hmotnosti 3 600 až 3 800 kg.m⁻³, zdánlivé porositě 16 %, obsahu oxidu železitého 0,08 % a oxidu titaničitého 0,5 % hmotnostních. Miska se předehřeje na 40 až 50 °C a její pracovní plocha se potírá opakovaně roztokem chloridu cínatého o koncentraci 0,5 mol.dm⁻³, ohřátým na 60 až 70 °C. Dávka roztoku činila 50 cm³ na 0,01 m². Po provedení nátěru se výtoková miska dokonale vysuší a nasadí se na hlavu feedru běžným způsobem.

Průmyslová využitelnost

Zirkonsilikátový žáromateriál má oproti jiným žáromateriálům řadu vynikajících technologických předností při použití řadu vynikajících technologických předností při použití zejména na stavbu feedrů, především pro borosilikátové skloviny. Většina těchto materiálů však vykazuje tvorbu bublin na rozhraní žáromateriálu se sklovinou a tím je jejich použitelnost silně omezena. Uvedeným způsobem úpravy povrchu se tvorba bublin vyloučí, případně silně omezí, takže je možno využít jeho předností jako je odolnost vůči teplotním změnám, vysoká korozivzdornost, malá elektrická vodivost a pod. Způsob úpravy byl odzkoušen za provozních podmínek na výtokových miskách feedru pro borosilikátovou sklovinu Simax.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob úpravy povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu proti tvorbě bublin na rozhraní žáromateriálu se sklovinou, vznikajících při provozních teplotách, při němž se na povrch žáromateriálu nanese redukující látka, která se následně vysuší, vyznačující se tím, že redukující látkou je jednotlivě nebo v kombinaci hořčík, hliník, křemík, železo, cín a mangan a to buď jako samotný prvek a/nebo ve formě oxidů či solí obsahujících redukující prvek v co nejnižším oxidačním stupni, přičemž touto redukující látkou se působí při koncentraci 0,02 až 0,1 mol redukujícího prvku na $0,01 \text{ m}^2$ povrchu zirkonsilikátového žáromateriálu, na jehož povrch se redukující látka nanese buď jako roztok nebo suspence v roztoku alkalického nebo bezalkalického křemičitanu.

Konec dokumentu
