

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12.07.78
(21) (PV 4657-78)

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 30.09.83

199466

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 23 D 5/00

(75)
Autor vynálezu

Krajina Antonín ing.CSc., Danielka Jindřich a
Zvolánková Růžena ing., Chotěboř

(54)

FRITA PRO VÝROBU PŘÍMÝCH NÍZKOVYPALOVANÝCH SKELNÝCH SMALTŮ

Vynález se týká frity pro výrobu přímých nízkovypalovaných skelných smaltů.

Pro povrchovou ochranu nádrží z oceli pro potravinářské účely se používá organických povlaků (většinou na bázi epoxidových pryskyřic) nebo smaltu. Použití smaltu má řadu výhod. Jsou to zejména podstatně delší životnost, vyšší technická odolnost, vyšší a univerzální chemická odolnost, hladký a tvrdý povrch, snadná čistitelnost a možnost použití účinných sanitačních postupů bez poškození povrchové ochrany.

Známa povrchová ochrana smaltováním výrobků z ocelových plechů pro potravinářské účely se aplikuje systémem základní smalt + několik vrstev funkčního smaltu. Nevýhodou známých přímých smaltů používaných pro jiné účely je, že před jejich nanesením je třeba ocel povrchově upravit např. oduhliččením, nánosem niklu nebo použít speciální ocel stabilizovanou titanem nebo niobem. Další nevýhodou známých smaltů je jejich poměrně vysoká vypalovací teplota, která činí u základních smaltů 860 až 910 °C a u funkčních smaltů 840 až 860 °C.

Tyto nevýhody odstraňuje fritu pro výrobu přímých nízkovypalovaných skelných smaltů podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje

48 až 58 hmot. % kysličníku křemičitého, 8 až 14 hmot. % kysličníku boritého, celkem 16 až 21 hmot. % kysličníků alkalických kovů jako kysličníku litného a/nebo kysličníku sodného a/nebo kysličníku draselného, 2 až 7 hmot. % kysličníku titaničitého, 0,6 až 1,2 hmot. % kysličníku kobaltitého, 0,4 až 1,2 hmot. % kysličníku nikelnatého, 1 až 4 hmot. % fluoru a dále modifikující přísadu v množství 1 až 15 hmot. %.

S výhodou modifikující přísadou je jeden nebo více následujících kysličníků, jejichž maximální množství ve fritě činí 3 hmot. % kysličníku hlinitého, 2 hmot. % kysličníku barnatého, 4 hmot. % kysličníku vápenatého, 0,5 hmot. % kysličníku molybdenového, 1 hmot. % kysličníku vanadičného, 2 hmot. % kysličníku manganatého, 6 hmot. % kysličníku ziskoničitého, 1,5 hmot. % kysličníku železnatého, 2 hmot. % kysličníku ciničitého.

Proti známým smaltům mají smalty, jejichž základem je jedna nebo více modifikací frity podél vynálezu podstatně nižší vypalovací teplotu, která činí v průměru 750 až 790 °C podle druhu výrobku, tloušťky a pořadí vrstvy. V důsledku menších tepelných deformací při vypalování lze na výrobcích používat menších tloušťek plechu. Další výhodou je, že smalt lze nanášet přímo na ocel s obsahem uhlíku až 0,12 %, jejíž povrch byl otryskán nebo mořen, bez speciálních úprav povrchu a bez použití základního smaltu. Smalt také toleruje menší závady v povrchové jakosti plechů a svarů a lze jej použít i při vypuštění operace žíhání výrobků před smaltováním. Počet vypalovaných vrstev se sníží o 50 až 70 %. Smalt lze nanášet ve velkém rozsahu tloušťek, podle jakosti povrchu oceli nebo funkce výrobku. Tloušťka vypáleného nánosu pro první vrstvu je 0,05 až 0,3 mm, max. tloušťka při vícevrstevním nanášení může být až 1,2 mm.

Fyzikální vlastnosti smaltu, jehož základem je jedna nebo více modifikací frity podle vynálezu umožňují smaltování menších rádiusů. Vysoká chemická odolnost a zdravotní nezávislost smaltu zaručuje intaktnost skladovaných nebo zpracovávaných potravinářských produktů, u nichž nedochází k žádným senzorickým změnám v důsledku styku s povlakem.

Frita podle vynálezu se připravuje obvyklým způsobem, tj. tavením kmene ve vanové nebo rotační peci při 1150 až 1250 °C a fritováním do vody. Frita podle vynálezu obsahuje ve všech svých modifikacích dále uvedené složky, přičemž jejich obsah ve fritě leží v uvedeném rozmezí. Jsou to kysličník křemičitý 48 až 58 hmot. %, kysličník boritý 8 až 14 hmot. %, kysličníky alkalických kovů jako kysličník litný a/nebo kysličník sodný a/nebo kysličník draselný celkem 16 až 21 hmot. %, kysličník titaničitý 2 až 7 hmot. %, kysličník kobaltitý 0,6 až 1,2 hmot. %, kysličník nikelnatý 0,4 až 1,2 hmot. % a fluor 1 až 4 hmot. %. Dále každá modifikace frity podle vynálezu obsahuje modifikující přísadu v celkovém množství 1 až 15 hmot. %. Modifikující přísada je tvořena jednou nebo více z dále uvedených sloučenin. U jednotlivých sloučenin je uveden maximální obsah sloučeniny ve fritě. Jsou to kysličník hlinitý 3 hmot. %, kysličník barnatý 2 hmot. %, kysličník vápenatý 4 hmot. %, kysličník molybdenový 1 hmot. %, kysličník vanadičný 2 hmot. %, kysličník manganatý 6 hmot. %, kysličník ziskoničitý 1,5 hmot. %, kysličník železnatý 2 hmot. %, kysličník ciničitý 2 hmot. %.

kysličník molybdenový 0,5 hmot. %, kysličník vanadičný 1 hmot. %, kysličník manganatý 2 hmot. %, kysličník zirkoničitý 6 hmot. %, kysličník železnatý 1,5 hmot. %, kysličník ciničitý 2 hmot. %. Příklady složení modifikací frity podle vynálezu a jejich fyzikální vlastnosti:

Frita A:

kysličník křemičitý 50,96 hmot. %, kysličník boritý 12,15 hmot. %, kysličník sodný 15,18 hmot. %, kysličník draselný 1,51 hmot. %, kysličník litný 2,02 hmot. %, kysličník titaničitý 6,57 hmot. %, kysličník kobaltitý 0,61 hmot. %, kysličník nikelnatý 1,21 hmot. %, fluorid vápenatý 5,92 hmot. %, kysličník hlinitý 0,82 hmot. %, kysličník manganatý 1,62 hmot. %, kysličník zirkoničitý 0,41 hmot. %, kysličník železnatý 1,02 hmot. %;

Litt-letonáv bod 593 °C
Povrchové napětí 0,26 N/m
Bod vnoření (viskozita $10^{3,75}$ cP) 782 °C

Frita B:

kysličník křemičitý 54,00 hmot. %, kysličník boritý 13,00 hmot. %, kysličník sodný 11,00 hmot. %, kysličník litný 6,00 hmot. %, kysličník titaničitý 5,00 hmot. %, kysličník kobaltitý 0,80 hmot. %, kysličník hlinitý 2,50 hmot. %, kysličník nikelnatý 0,50 hmot. %, fluor 2,50 hmot. %, kysličník manganatý 0,50 hmot. %, kysličník zirkoničitý 3,00 hmot. %, kysličník vápenatý 0,20 hmot. %, kysličník molybdenový 0,50 hmot. %, kysličník vanadičný 0,50 hmot. %;

Littletonáv bod 592 °C
Povrchové napětí 0,27 N/m
Dilatace 3 $262 \cdot 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$

Frita C:

kysličník křemičitý 50,20 hmot. %, kysličník boritý 10,20 hmot. %, kysličník sodný 14,20 hmot. %, kysličník draselný 1,00 hmot. %, kysličník litný 4,00 hmot. %, kysličník titaničitý 6,50 hmot. %, kysličník kobaltitý 1,20 hmot. %, kysličník nikelnatý 0,40 hmot. %, fluor 1,00 hmot. %, kysličník zirkoničitý 4,90 hmot. %, kysličník vápenatý 0,80 hmot. %, kysličník vanadičný 0,50 hmot. %, kysličník barnatý 2,00 hmot. %, kysličník hlinitý 2,50 hmot. %, kysličník železnatý 0,10 hmot. %, kysličník ciničitý 0,50 hmot. %;

Littletonáv bod 595 °C
Povrchové napětí 0,28 N/m
Dilatace 3 $294 \cdot 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$

Frita D:

kysličník křemičitý 58,08 hmot. %, kysličník boritý 12 hmot. %, kysličník sodný 10,40 hmot. %, kysličník litný 7,12 hmot. %, kysličník tita-
ničitý 7,00 hmot. %, kysličník kobaltitý 0,79 hmot. %, kysličník nikel-
natý 0,44 hmot. %, fluor 1,04 hmot. %, kysličník zirkoničitý 3,13
hmot. %;

Littletonův bod
Povrchové napětí
Dilatace 3 α

604 °C
0,26 N/m
278 · 10⁻⁷ 1/°C

Příklad výroby smaltu, jehož základem je frita podle vynálezu:
V kulovém mlýnu byla za mokra s použitím obvyklých přísad (křemen, jííl, elektrolyt) umleta frita A.

Příklad mlýnské receptury:

frita	100 hmot. dílů
křemen	6 hmot. dílů
jííl	6 hmot. dílů
dusitan sodný	0,05 hmot. dílů
voda	50 hmot. dílů

Jemnost mletí 5 až 10° Bayera.

Smalt byl nanesen stříkáním na ocel, jejíž povrch byl otryskán. Po usu-
šení nánosu byl výrobek vypálen v peci. Tloušťka vypáleného nánosu činila
0,6 mm při dvou vrstvách.

Vlastnosti:

Vypalovací teplota: 750 až 790 °C
Chemická odolnost podle ISO 2743 1,6 g/m²

Obdobně lze připravit další smalty. Vlastnosti smaltu, jehož základem
je frita B:

vypalovací teplota: 780 až 790 °C
Chemická odolnost podle ISO 2743 2 g/m²

Vlastnosti smaltu, jehož základem je frita C:

Vypalovací teplota: 780 až 790 °C
Chemická odolnost podle ISO 2743 4 g/m²

Vlastnosti smaltu, jehož základem je frita D:

Vypalovací teplota: 760 až 790 °C
Chemická odolnost podle ISO 2743 4 g/m²

Pro přípravu smaltu lze rovněž použít dvě nebo více modifikací frity
podle vynálezu.

Přímé nízkovypalované skelné smalty, jejichž základem je jedna nebo více modifikací frity podle vynálezu pro své aplikační vlastnosti, chemickou odolnost, hygienickou nezávadnost a další funkční vlastnosti jsou vhodné pro smaltování oceli, zejména pro potravinářství, např. pro zpracování a skladování piva, vína, lihovin, ovocných šťáv, mléka a mléčných výrobků a pod., ale i pro jiné účely, např. v chemickém průmyslu.

Předmět vynálezu

1. Frita pro výrobu přímých nízkovypalovaných skelných smaltů, vyznačená tím, že obsahuje 48 až 58 hmot. % kysličníku křemičitého, 8 až 14 hmot. % kysličníku boritého, celkem 16 až 21 hmot. % kysličníku alkalických kovů jako kysličníku litného a/nebo kysličníku sodného a/nebo kysličníku draselného, 2 až 7 hmot. % kysličníku titaničitého, 0,6 až 1,2 hmot. % kysličníku kobaltitého, 0,4 až 1,2 hmot. % kysličníku nikelnatého, 1 až 4 hmot. % fluoru a dále modifikující přísadu v množství 1 až 15 hmot. %.

2. Frita podle bodu 1, vyznačená tím, že modifikující přísadou je jeden nebo více z následujících kysličníků, jejichž maximální množství ve fritě činí 3 hmot. % kysličníku hlinitého, 2 hmot. % kysličníku barnatého, 4 hmot. % kysličníku vápenatého, 0,5 hmot. % kysličníku molybdenového, 1 hmot. % kysličníku vanadičného, 2 hmot. % kysličníku manganatého, 6 hmot. % kysličníku zirkoničitého, 1,5 hmot. % kysličníku železnatého, 2 hmot. % kysličníku ciničitého.