

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

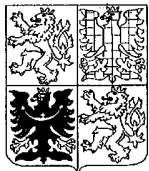
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2694

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19835143**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.03.2000**
(Věstník č. 3/2000)

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 33/22

C 04 B 35/10

C 04 B 35/14

C 04 B 35/18

(71) Přihlašovatel:

VGT INDUSTRIEKERAMIK GMBH,
Grossalmerode, DE;

(72) Původce:

Petschauer Hans, Grossalmerode, DE;
Gebhardt Franz, Wuerselen, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel JUDr., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Šamotová cihla velkého formátu a způsob její
výroby**

(57) Anotace:

Šamotová cihla velkého formátu, zejména cihla pro cínové lázně, sestávající z materiálu systému Al_2O_3 - SiO_2 a tvořena blokovým tělesem s povrchem přicházejícím do styku s cínovou lázní. Materiál vykazuje oblast jemného zrna $< 0,075$ mm s > 65 % hmotnostními SiO_2 a < 35 % hmotnostními Al_2O_3 , která prostřednictvím zmenšeného podílu Al_2O_3 a zvětšeného podílu alkalických a křemičitých kyselin slouží k vytvoření skleněné fáze v této oblasti jemného zrna, a materiál má oblast hrubého zrna $> 1,500$ mm s < 65 % hmotnostními SiO_2 a > 35 % hmotnostními Al_2O_3 .

01-1690-99-Če

Šamotová cihla velkého formátu a způsob její výroby

Oblast techniky

Vynález se týká šamotové cihly velkého formátu, zejména cihly pro cínové lázně z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, z blokového tělesa s povrchem přicházejícím do styku s cínovou lázní. Taková šamotová cihla velkého formátu má přísně kvádrový tvar s jednou stranou povrchu odvrácenou od cínové lázně, čtyřmi bočními stranami a s jednou stranou povrchu přicházející do styku s cínovou lázní. Všech šest ploch této šamotové cihly velkého formátu se po vypálení opracovává broušením na konečný rozměr, čímž se získají požadované rozměry.

Dosavadní stav techniky

Takové šamotové cihly velkého formátu, které slouží jako vyzdívka pro vany cínových lázní a sestávají z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ jsou známy ze spisu DE 42 06 734 C2. Cihla pro cínové lázně má 33 až 43 % hmotnostních Al_2O_3 , 1 až 3 % hmotnostní alkalioxidu, pevnost v tlaku od 35 do 60 N/mm^2 , modul pružnosti v tlaku od 3000 do 10000 N/mm^2 , otevřenou poréznost od 19,7 do 25 % objemového, propustnost plynů pod 3 nPm a difúzi vodíku od $< 1.471,5$ Pa. Část zařízení na výrobu skla, o kterou se jedná, má ve spodní oblasti ocelovou vanu, která je vyložena šamotovými cihlami velkého formátu. Vzniká tak vana, která se plní tekutým cínem. Na cín se vylévá roztavené tekuté sklo, které vytéká na povrch cínové lázně a stahuje se přes cínovou lázeň jako tenký, široký pás. Tímto způsobem se vyrábí jak známo, ploché sklo. Ploché sklo obsahuje až 15 % Na_2O . Na

dotykové ploše mezi sklem a tekutým cínem difunduje Na_2O v tekutý kov. V cínové lázni se nyní rozpouští sodík a atomární kyslík. Rozpustnost sodíku a atomárního kyslíku v cínu je funkcí teploty. Při výrobě plochého skla panují podle měřicího místa v zařízení teploty v hodnotách od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$. Na základě termicky a mechanicky indikovaných proudění tekutého cínu v cínové lázni se sodíkem nasycené objemové díly cínu nanášejí na povrch těles šamotových cihel, který přichází do styku s cínovou lázní. Tak dochází k výměně sodíku mezi cínem a žáruvzdorným materiálem šamotových cihel. Atomární sodík proniká do žáruvzdorného materiálu a reaguje tam nejprve s dioxidem křemičitým skleněné fáze šamotových cihel, při tvoření oxidu sodíku. Redukcí fází obsahujících dioxid křemičitý dochází u omezeného podílu šamotových cihel k šedému až černému zabarvení.

Známé šamotové cihly, které se používají u takových zařízení na výrobu skla, mohou mít délku 1000 mm, šířku 600 mm a výšku 300 mm. Sestávají z šamotových zrn s různým rozptýlením, hlíny a alkalického silikátu. Po vypálení je mineralogicky pozorovatelný zejména mulit (žáruvzdorná hmota), částečně kristobalit a skleněná fáze. Podíl na skleněné fázi takové šamotové cihly se určuje prostřednictvím obsahu oxidů sodíku a draslíku. Stejně tak tyto oxidy podstatně ovlivňují chemické složení skleněné fáze. Poměr Al_2O_3 k SiO_2 v šamotové cihle rozhoduje o tom, které alkalické silikáty - nefelín nebo albit - se tvoří při působení kovového sodíku ve vrstvách blízkých povrchu šamotové cihly. Teplotní koeficient roztažnosti nefelínu je asi třikrát větší než koeficient roztažnosti mulitu. Dochází proto ke zvětšování a k růstu vrstev v šamotové cihle, které sousedí s povrchem přicházejícím do styku s cínovou lázní. Přitom se tyto vrstvy o sebe opírají v důsledku přísně kvádrového tvaru šamotové cihly a vzájemně spojují. Vznikají odpovídající tlaky.

Na druhé straně je žádoucí udržovat spáry ve vazbě mezi šamotovými cihlami v oblasti bočních ploch jejich hladce broušených povrchů pokud možno malé a tím těsné, aby tekutý cín nevytékal těmito spárami dolů, přičemž by mohlo dojít ke zničení ocelové vany vyložené šamotovými cihlami. Protože se nelze ve všech případech bezpečně vyhnout úniku tekutého cínu spárami, ocelová vana se z vnějšku chladí, aby se pronikající cín převedl do tuhého stavu.

Zvětšováním objemu vrstev v oblasti povrchu šamotové cihly, který přichází do styku s cínovou lázní, dochází k odlupování v oblasti těchto vrstev, které se tvoří především v místech rohů a hran, kde se povrch dostává do styku s cínovou lázní. Protože keramický materiál šamotové cihly má menší specifickou hmotnost než cín, dochází k vyplavování těchto odloupaných částí šamotové cihly v cínové lázni. To může vést ke značným výpadkům při výrobě skla.

Ze spisu DE 195 49 057 C1 je známa šamotová cihla, která má na povrchu tělesa přicházejícím do styku s cínovou lázní polevu obsahující alkalický silikát, aby se v polevě v porovnání s materiálem šamotové cihly zmenšením podílu Al_2O_3 a zvětšením podílu alkálií a kyseliny křemičité a jako substrát reakce sodíku působícího z cínové lázně vytvořila na povrchu tělesa těsnicí vrstva podobající se glazuře. Tím se tvoření živců nebo zástupců živců značně redukuje, aby se zabránilo jevu odlupování při jejich použití jako obložení pro cínovou lázeň. Rozložením povlaku na povrchu tělesa přicházejícím do styku s cínovou lázní, tedy alespoň na horní straně hlavní plochy a případně také v oblasti bočních ploch tělesa, se nakonec vytvoří z povlaku tenká glazura. Alkálie se používají jako tekutý prostředek, zejména ve vazbě se zvýšeným podílem SiO_2 . Povlak se může skládat v nejjednodušší formě z jednoho nátěru, jednoho konečného nánosu stěrkové hmoty, postřiku nebo podobně. Glazura vytvořená z povlaku má tloušťku jen

zlomek milimetru ale na druhé straně je v pórech povrchu pevně ukotvena. Vytváření glazury se zvyhodňuje, respektive umožňuje přebytkem alkálií a kyseliny křemičité v tenké vrstvě povlaku a glazura tak sama dosahuje také jen nepatrné tloušťky, která je dost malá na to, aby se v cínové lázni odstranily jevy jako odlupování a vyplavování kousků glazury, tak zvané pulce. Povlak a z něho se tvořící glazura působí jako substrát reakce a vytvářejí těsnicí vrstvu zpomalující reakci atomárního sodíku, takže ten sice difunduje ve vrstvě povlaku nebo glazury, ne však z hlouběji ležící matriční oblasti materiálu tělesa. Účinek těsnicí vrstvy spočívá také v tom, že se při nanášení povlaku zaplňují otevřené póry povrchu tělesa a tak se dosáhne mechanického těsnicího účinku. Současně se tím povlak pevně zakotví v pórech povrchu tělesa. Omezením povlaku na jednu tenkou vrstvu se rozměry vrstvy uspoří, jak je typické pro odloupnuté a vyplavené kousky vrstvy při dosavadním stavu techniky. Nános povlaku představuje ale dodatečnou pracovní operaci, která výrobu šamotových cihel prodražuje. Je také obtížné zvládnout tloušťku vzniklé vrstvy glazury.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je připravit šamotovou cihlu velkého formátu způsobem popsaným v úvodu, při kterém je dále omezen sklon k jevům jako je odlupování a vyplavování kousků glazury, tak zvaným pulcům, takže je umožněno, aby šamotová cihla měla v porovnání s dosavadním stavem techniky prodlouženou životnost. Podle vynálezu je to šamotová cihla velkého formátu, zejména cihla pro cínové lázně, z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, z blokového tělesa s povrchem přicházejícím do styku s cínovou lázní, s materiálem který má oblast jemnosti zrna od $< 0,075 \text{ mm}$ s $> 65 \%$ hmotnostními SiO_2 a $< 35 \%$ hmotnostními Al_2O_3 , který pomocí zmenšeného podílu Al_2O_3 a

zvýšeného podílu alkalických a křemičitých kyselin slouží k vytvoření skleněné fáze v této oblasti jemného zrna a materiál má oblast hrubého zrna od $> 1,500 \text{ mm}$ s $< 65 \%$ hmotnostními SiO_2 a $> 35 \%$ hmotnostními Al_2O_3 aby se v hrubém zrně dosáhlo snížení tvorby skleněné fáze.

Materiál může mít zejména oblast jemného zrna v podílu od $> 50 \%$ hmotnostních s asi 65 až 95% hmotnostními SiO_2 a asi 35 až 5% hmotnostních Al_2O_3 . Zejména může mít materiál oblast hrubého zrna s asi 35 až 65% hmotnostními SiO_2 a asi 65 až 35% hmotnostními Al_2O_3 . Rozumí se, že znečištění jsou nevyhnutelná a musí se odpovídajícím způsobem zohlednit.

Vynález vychází z myšlenky, že při výrobě šamotových cihel se vyskytují dvě rozdílné frakce, které se nejdříve vyrábějí odděleně od sebe. Na jedné straně se jedná o oblast jemného zrna a na straně druhé o oblast hrubého zrna. Obě tyto frakce reagují rozdílně na sodík difundující při provozu v šamotové cihle:

V oblasti jemného zrna je podíl SiO_2 relativně vysoký a podíl Al_2O_3 relativně nízký. Zde se vědomě usiluje o tvorbu albitu ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \cdot \text{SiO}_2$), aby se využil jeho poměrně nízký koeficient roztažnosti ($7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Za odpovídajícího působení teploty v provozu sklářské vanové pece se vytváří skleněná fáze, tedy glazura, která se objevuje nejen na povrchu cihly ale také uvnitř. V oblasti jemného zrna se podporuje vytváření albitu a potlačuje se, případně zpomaluje tvorba nefelínu. Jemné zrno obklopuje hrubé zrno a s jeho skleněnou fází vytváří albitický obal hrubého zrna, který zpomaluje za provozních podmínek difúzi sodíku do hrubého zrna. Albitický obal vytváří také těsnící mikrovrstvu. Protože bod tání albitu je 1118°C , dosahuje se skleněné fáze v cihle za provozních podmínek na mnoha

místech, na jiných místech nikoliv. Na místech, ve kterých je albit tekutý, to tak jako tak nepřekáží. Na jiných místech se získávají výhodnější vlastnosti než má nefelín.

Zakládá se hrubé zrno, které má poměrně vyšší obsah Al_2O_3 a poměrně nižší obsah SiO_2 . Na povrchu hrubého zrna se podle složení vytváří nefelín ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a to při zvětšování objemu a odpovídajících projevů tepelné roztažnosti. Na základě poměrně vysokého koeficientu roztažnosti ($17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) je tvorba nefelínu sama o sobě nežádoucí, ale nakonec se jí za podmínek dlouhého časového intervalu nelze vyhnout. Pomocí albitické těsnicí mikrovrstvy, která obklopuje hrubé zrno, se difúze sodíku v hrubém zrně silně zpomaluje. Těsnicí mikrovrstvou obalené hrubé zrno je ale chráněno proti difúzi sodíku. Kromě toho se hrubé zrno zachycuje na jemném zrně, takže je bráněno odlupávání a vyplavování. Nadto existují albit a nefelín, které se za podmínek dlouhého časového intervalu přece jen tvoří, vedle sebe. Tím se koeficienty roztažnosti, které leží poměrně blízko u sebe, využívají k potlačení odlupování.

Materiál může mít oblast jemného zrna v podílu od 50 do 65 % hmotnostních, zejména asi 60 % hmotnostních. Jak je patrné, je tak zvolen relativně vysoký podíl jemného zrna. Normálně obsahuje šamotová cihla asi 30 až 35 % hmotnostních podílu jemného zrna. S vědomím zvoleného vysokého podílu jemného zrna je k dispozici větší potenciál pro skleněnou fázi, aby mohla pro sodík déle působit jako těsnicí mikrovrstva. Z toho vyplývá zvýšení trvanlivosti šamotové cihly. Je však důležité nasazovat podíl jemného zrna vždy v souvislosti s podílem hrubého zrna. Není nutné také rezignovat na hrubé zrno.

Materiál může mít oblast středního zrna $> 0,075 \text{ mm}$ a $< 1,500 \text{ mm}$ v podílu až do 15 % hmotnostních, zejména 6 % hmotnostních.

Ačkoliv podle vynálezu záleží v podstatě na souhře oblastí jemného a hrubého zrna, není použití oblasti středního zrna na závadu. Tato oblast středního zrna se může tvořit z větší frakce podílu jemného zrna a z menší, podsítné frakce podílu zrna hrubého. Oblast středního zrna má však mít co nejmenší trvanlivost, aby se kombinace oblastí jemného zrna s oblastí hrubého zrna mohla zřetelně vytříbit.

Materiál může mít v oblasti středního zrna $> 0,075$ mm a $< 1,500$ mm podíl od 40 do 65 % hmotnostních SiO_2 a 60 až 35 % hmotnostních Al_2O_3 . Oblast středního zrna se vytváří podobně nebo stejně jako oblast hrubého zrna. Oblast středního zrna směřuje ke zlepšení pevnosti a poréznosti. Oblast středního zrna slouží jako regulátor nebo přechodová oblast mezi oblastí jemného zrna a oblastí zrna hrubého.

Oblast jemného zrna materiálu může být syntetizována alespoň ze dvou surovinových komponentů. Jeden surovinový komponent může sestávat zejména z hlíny bohaté na SiO_2 a jiné komponenty z alkalického silikátu. Mohou být ale také smysluplně vzájemně kombinovány jiné suroviny.

Obsahuje-li oblast jemného zrna doplňkově amorfni SiO_2 ve formě jemného podílu, zvýhodňuje to tvorbu skleněné fáze bohaté na SiO_2 .

Způsob výroby šamotové cihly podle vynálezu upravuje, že blokové těleso z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ se formuje, suší, vypaluje a brousí na konečný rozměr, přičemž materiál se zpracovává z nejprve odděleně připravené oblasti jemného zrna a stejně tak nejprve oddělené oblasti hrubého zrna a potom homogenně mísí. Nasazuje se sypná hmotnost:

hlína ≥ 500 g/l,
živec ≥ 700 g/l a
mikrosilikát ≥ 300 g/l.

Příklady provedení vynálezu

Vynález se dále blíže vysvětluje v následující tabulce. V příkladu provedení 1 je 21% podíl Al_2O_3 v jemném zrně relativně malý a příslušný 78% podíl SiO_2 relativně vysoký. Znečištění je zhruba 5%. V oblasti hrubého zrna je 36% podíl Al_2O_3 zvolen poměrně vysoký. Poměr podílu jemného zrna a podílu hrubého zrna je 61:34. Takto vyrobená cihla má vynikající pevnost v tlaku (KDF). 25% podíl Al_2O_3 v celé cihle je relativně nízký. Sklon k odlupování je nepatrný.

V příkladu 2 je použit v oblasti jemného zrna ještě poměrně vyšší, 23% obsah Al_2O_3 . V oblasti hrubého zrna je podíl Al_2O_3 relativně vysoký tak, že cihla celkem obsahuje asi 35% Al_2O_3 .

V příkladu provedení 3 se nasazují oblast jemného zrna a oblast hrubého zrna asi v přibližně stejném poměru. Podíl Al_2O_3 v cihle se udává asi 40%. Podíl SiO_2 se nachází v této cihle ve spodní oblasti. Také u této cihly se výhodně zvětšuje možnost použití.

	1	2	3
Jemné zrno 78% SiO ₂ 21% Al ₂ O ₃	61	-	-
Hrubé zrno 62% SiO ₂ 36% Al ₂ O ₃	34	-	-
Jemné zrno 76% SiO ₂ 23% Al ₂ O ₃	-	61	-
Hrubé zrno 39% SiO ₂ 60% Al ₂ O ₃	-	35	-
Jemné zrno 75% SiO ₂ 24% Al ₂ O ₃	-	-	52
Hrubé zrno 39% SiO ₂ 61% Al ₂ O ₃	-	-	45
Hustota materiálu (g/cm ³)	2,05	2,10	2,12
Otevřené póry (Vol %)	21	22	24
KDF (pevnost v tlaku) (Mpa)	45	35	40
GDL (propustnost plynů) (nPm)	1,5	2,5	2,0
Youngův modul (CPa)	0,50	0,40	0,45
Al ₂ O ₃	25,2	35,3	39,6
SiO ₂	68,5	59,7	55,9
TiO ₂	2,0	2,1	2,1
Fe ₂ O ₃	1,7	0,3	0,3
Na ₂ O	0,5	0,5	0,5
K ₂ O	0,9	0,4	0,3
CaO	0,3	0,2	0,2
MgO	0,5	0,2	0,2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Šamotová cihla velkého formátu, zejména cihla pro cínové lázně, z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, z blokového základního tělesa s povrchem přicházejícím do styku s cínovou lázní, **vyznačující se tím**, že materiál má oblast jemného zrna od $< 0,075 \text{ mm}$ s $> 65 \%$ hmotnostními SiO_2 a $< 35 \%$ hmotnostními Al_2O_3 , která pomocí zmenšeného podílu Al_2O_3 a zvýšeného podílu alkalických a křemičitých kyselin slouží k vytvoření skleněné fáze v této oblasti jemného zrna, a že materiál má oblast hrubého zrna od $> 1,500 \text{ mm}$ s $< 65 \%$ hmotnostními SiO_2 a $> 35 \%$ hmotnostními Al_2O_3 .

2. Šamotová cihla podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiál má oblast jemného zrna v podílu od 50 do 65 % hmotnostních, zejména asi 60 % hmotnostních.

3. Šamotová cihla podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že materiál má oblast jemného zrna v podílu od $> 50 \%$ hmotnostních s asi 65 až 95 % hmotnostními SiO_2 a 35 až 5 % hmotnostními Al_2O_3 a oblast hrubého zrna s asi 35 až 65 % hmotnostními SiO_2 a asi 65 až 35 % hmotnostními Al_2O_3 .

4. Šamotová cihla podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že materiál má oblast středního zrna $> 0,075 \text{ mm}$ a $< 1,500 \text{ mm}$ v podílu až do 15 % hmotnostních, zejména 6 % hmotnostních.

5. Šamotová cihla podle nároku 4, vyznačující se tím, že materiál v oblasti středního zrna $> 0,075$ mm a $< 1,500$ mm má podíl od 40 do 65 % hmotnostních SiO_2 a 60 až 35 % hmotnostních Al_2O_3 .

6. Šamotová cihla podle jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že oblast jemného zrna materiálu sestává alespoň ze dvou surovinových komponentů.

7. Šamotová cihla podle nároku 6, vyznačující se tím, že surovinové komponenty se skládají z hlíny bohaté na SiO_2 a ostatní surovinové komponenty z alkalického silikátu.

8. Šamotová cihla podle nároku 7, vyznačující se tím, že oblast jemného zrna obsahuje dodatekový amorfnní SiO_2 v jemně rozdělené formě.

9. Způsob výroby šamotové cihly podle jednoho nebo více nároků 1 až 8, tak že se blokové těleso formuje z materiálu systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, vysouší, vypaluje a brousí na konečný rozměr, vyznačující se tím, že materiál se skládá z nejprve odděleně připravené oblasti jemného zrna od $< 0,075$ mm s > 65 % hmotnostními SiO_2 a < 35 % hmotnostními Al_2O_3 a nejprve právě tak odděleně připravené oblasti hrubého zrna od $> 1,500$ mm s < 65 % hmotnostními SiO_2 a > 35 % hmotnostními Al_2O_3 a potom se homogenně smísí.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že sypná hmotnost se stanoví

hlína	≥ 500 g/l,
živec	≥ 700 g/l a
mikrosilikát	≥ 300 g/l.