

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241007**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **439485**

(22) Data zgłoszenia: **17.02.2017**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
420577

(51) Int.Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/105 (2006.01)

C04B 35/106 (2006.01)

C04B 35/03 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

(54)

Ogniotrwały beton i prefabrykat betonowy wytwarzany z tego betonu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

27.08.2018 BUP 18/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.07.2022 WUP 28/22

(73) Uprawniony z patentu:

ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE
SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ZBIGNIEW CZAPKA,
Sędziszów Małopolski, PL
ROBERT ŚWIERSZCZ, Rzeszów, PL
RENATA CZAPKA, Sędziszów Małopolski, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Małgorzata Chrzanowska

PL 241007 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ogniotrwały beton i prefabrykat betonowy, wytwarzany z tego betonu, otrzymywany w postaci sypkich mieszanek lub gotowych prefabrykatów na wiązaniu cementu glinowo-wapniowego, znajdujących zastosowanie zwłaszcza do wykonywania monolitycznych wyłożeń ogniotrwałych króćców RH i wyłożeń monolitycznych kadzi stalowniczych oraz do wytwarzania kształtek układów wylewowych kadzi stalowniczych, sklepień elektrycznych pieców łukowych, rynien spustowych pieców stalowniczych oraz kształtek podstrumieniowych stosowanych w miejscach uderzenia ciekłego metalu, jak również do wytwarzania innych prefabrykowanych wyrobów ogniotrwałych.

Pod pojęciem betonów ogniotrwałych są rozumiane masy ogniotrwałe, uzyskiwane przez wymieszanie suchych składników z wodą zarobową lub z roztworem zarobowym, które mieszane w formach odlewniczych twardnieją pod wpływem zachodzących reakcji chemicznych i wiązania ogniotrwałego cementu wapniowo-glinowego, stanowiąc w wyniku tego wytrzymały i ogniotrwały budowlany prefabrykat konstrukcyjny.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 190654 ogniotrwały, zasadowy beton samolejny, stosowany do monolitycznego wyłożenia ogniotrwałego oraz do wytwarzania ogniotrwałych wyrobów prefabrykowanych na bazie MgO i/lub chromu, zawierający:

- 35,0 do 85,0% wagowych materiału ogniotrwałego na bazie MgO i/lub rudy chromowej o wielkości ziarna od 0,045 do 15,0 mm;
- 15,0 do 50,0% wagowych wspierającego dylatację materiału ogniotrwałego na bazie MgO i/lub rudy chromowej o wielkości ziarna od 0,1 do 45,0 μm ;
- 0,1 do 4,0% wagowych co najmniej jednego dyspergatora i środka zwilżającego oraz 5,0 do 10% wagowych wody zarobowej, w odniesieniu do fazy stałej;
- 0,1 do 15,0% wagowych co najmniej jednego środka wiążącego lub
- do 6,5% wagowych co najmniej jednego dodatku ogniotrwałego na bazie Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrC_2 , TiO_2 , SiC, proszków metali, nośników węgla o wielkości ziarna do 3,0 mm.

W innym korzystnym wariantcie realizacji beton według tego wynalazku może zawierać także, jako dodatki włókna organiczne i/lub włókna stalowe i/lub kuliste, wyparowujące lub dające się usunąć podczas wypalania materiałów o średnicy 5 do 80 μm mające zróżnicowane działanie na przykład włókna organiczne mogą zapobiec powstawaniu rysy schnięcia podczas procesu rozgrzewania, a włókna stalowe przyczyniają się do poprawy odporności na szok termiczny zasadowego betonu samolejnego.

Znany z europejskiego opisu patentowego nr EP0525394A1 kwaśny beton ogniotrwały związany spoiwem hydraulicznym zawiera:

- 65,0 do 87,0% wagowych materiału ogniotrwałego na bazie Al_2O_3 , ZrO_2 i/lub Cr_2O_3 o wielkości ziarna od 0,05 do 10,0 μm ;
- 7,0 do 22,0% wagowych reaktywnego ogniotrwałego składnika na bazie Cr_2O_3 o wielkości ziarna od 0,1 do 10,0 μm ;
- 0,5 do 10,0% wagowych spoiwa hydraulicznego o zawartości ponad 68,0% wagowych Al_2O_3 , oraz
- 0,2 do 6,5% wagowych jednego lub kilku dodatków zwiększających stabilność betonu i/lub zmniejszających zapotrzebowanie na wodę,

który po dodaniu 3,5 do 7,0 części wagowych wody zarobowej na 100 części wagowych tej fazy stałej jest betonem samolejnym.

Z polskiego opisu patentowego nr PL171435 znany jest ogniotrwały beton magnezjowy składający się z wysokoprażonego tlenku magnezu zwanego klinkierem magnezjowym o uziarnieniu powyżej 0,3 mm w ilości 80–90% wagowych, szybkosprawnego cementu portlandzkiego o wysokim module krzemianowym powyżej 3,3 i ograniczonej do 5% zawartości związków żelaza w ilości 3–8% wagowych oraz 5–10% wagowych krzemianu dwuwapniowego o uziarnieniu do 4 μm , przy czym w celu nawilżenia masy wprowadza się 5–7% wody w stosunku wagowym lub też korzystnie stosuje się dodatki środków upłynniających masę betonową w ilości do 4% wagowych.

Znane są także z opisów patentowych nr WO 99/28267 oraz WO 99/58468 betony ultrawysokowartościowe zawierające w swych składach recepturowych także włókna metalowe lub włókna mineralne w postaci cząstek iglastych z boksytu, mulitu, tytanianu potasu lub też włókna organiczne otrzymywane z celulozy. Opisane wyżej betony ultrawysokowartościowe pomimo ich dobrych właściwości mechanicznych, odznaczają się jednak niewystarczającą odpornością ogniową, co wyraża się wyraźnie przez wykruszanie się konstrukcji wystawionych na działanie ognia.

Z kolei znany z polskiego opisu patentowego nr PL 202841 ognioodporny beton ultrawysokowartościowy składa się ze stwardniałej matrycy cementowej, w której rozproszone są włókna metalowe, otrzymywanej przez wymieszanie z wodą kompozycji, która poza tymi włóknami zawiera: cement, cząstki kruszywa o wielkości frakcji D_{90} co najwyżej 10 mm, cząstki aktywne pucolanowe o jednostkowym wymiarze w zakresie pomiędzy 0,1 μm do 100 μm , przynajmniej jeden środek dyspergujący oraz włókna organiczne o temperaturze topnienia poniżej 200°C, średniej długości powyżej 1 mm oraz o średnicy do 200 μm w ilości takiej, że ich objętość wynosi od 0,1 do 3% objętości betonu po stwardnieniu.

Celem wynalazku jest opracowanie składu jakościowo-ilościowego ogniotrwałego betonu korundowo-magnezowo-chromowego na wiązaniu cementowym oraz wytworzonych z niego prefabrykatów cechujących się wysoką odpornością korozyjną na działanie żużli metalurgicznych i ciekłych metali w wysokich temperaturach wynoszących powyżej 1500°C oraz o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i termomechanicznej. Dalszym celem wynalazku jest opracowanie składu recepturowego betonu ogniotrwałego z zastosowaniem surowców i dodatków, których jednoczesne użycie do wykonania mieszanki betonowej zawierać będzie następujące metale:

- w postaci tlenkowej: Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , CaO ;
- w postaci spinelu: MgAl_2O_4 ;
- w postaci glinianów wapnia: CaAl_2O_4 , wprowadzanych z cementem glinowo-wapniowym z zachowaniem warunku, że głównym składnikiem tego betonu w postaci tlenkowej będzie Al_2O_3 , który będzie mógł być wprowadzany z surowcem korundowym typu Al_2O_3 , w postaci spinelowej – MgAl_2O_4 z cementem glinowo-wapniowym (CaAl_2O_4), przy czym składnik MgO będzie mógł być wprowadzany wraz z surowcem peryklezowym i spinelowym (MgAl_2O_4), a składnik CaO wraz z cementem glinowo-wapniowym (CaAl_2O_4) oraz w postaci domieszek mogących wystąpić w pozostałych surowcach.

Poza tym celem wynalazku było zastosowanie w składzie recepturowym betonu ogniotrwałego także innych tlenków metali i dodatków zwłaszcza SiO_2 , ZrO_2 .

Istota ogniotrwałego betonu w postaci suchej mieszanki według wynalazku polega na tym, że w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawiera on tlenki metali w postaci:

- metale w postaci tlenkowej, które stanowią: Al_2O_3 w ilości 70% wagowych, MgO w ilości 2% wagowych, Cr_2O_3 w ilości 5% wagowych,
- metal w postaci spinelowej, który stanowi MgAl_2O_4 w ilości 8% wagowych,
- tlenki metali jako dodatki, które stanowią ZrO_2 w ilości 5% wagowych i SiO_2 w ilości 2% wagowych,

oraz cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych.

Z kolei istota ogniotrwałego prefabrykatu betonowego według wynalazku polega na tym, że w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawiera on:

- 70% wagowych Al_2O_3
- 2% wagowych MgO
- 5% wagowych Cr_2O_3
- 8% wagowych MgAl_2O_4
- ZrO_2 w ilości 5% wagowych
- SiO_2 w ilości 2% wagowych
- cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych, stanowiących suchą mieszankę oraz
- 8% wagowych wody i środków upłynniających na 100% wagowych tej suchej mieszanki betonowej.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w przykładach jego wykonania, a mianowicie:

Przykład 1

Ogniotrwały beton w postaci jego suchej mieszanki betonowej w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawierał:

- Al_2O_3 w ilości 70% wagowych
- MgO w ilości 2% wagowych
- MgAl_2O_4 w ilości 8% wagowych

- Cr_2O_3 w ilości 5% wagowych
- ZrO_2 w ilości 5% wagowych
- SiO_2 w ilości 2% wagowych
- cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych,

Przykład 2

Ogniotrwały prefabrykat betonowy w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawierał suchą mieszankę betonową o składzie:

- Al_2O_3 w ilości 70% wagowych
- MgO w ilości 2% wagowych
- MgAl_2O_4 w ilości 8% wagowych
- Cr_2O_3 w ilości 5% wagowych
- ZrO_2 w ilości 5% wagowych
- SiO_2 w ilości 2% wagowych
- cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych, oraz
- 8% wody i środków upłynniających na 100% wagowych tej suchej mieszanki betonowej, w których zarobiono tę suchą masę betonową i przeznaczono ją do odlewania w formie profilu tego prefabrykatu oraz do wykonania obmurza ogniotrwałego.

Przeprowadzone badania laboratoryjne wytworzonego prefabrykatu ogniotrwałego otrzymanego z betonu zawierającego skład recepturowy jakościowo-ilościowy przedstawiony w przykładach 1–2 wykazały, że posiadał on parametry fizyczne przedstawione poniżej w tabeli.

Próbki prefabrykatów poddanych badaniom po uprzednio przeprowadzonych czynnościach technologicznych	Porowatość otwarta [%]	Gęstość pozorna [g/cm^3]	Wytrzymałość na ściskanie na zimno [MPa]	Uzyskana ognioodporność w $^\circ\text{C}$
Po wysuszeniu prefabrykaty w 110°C	8 - 20	2,80 - 3,30	40 - 200	_____
Po wypaleniu prefabrykatu w 1500°C	10 - 25	2.80 - 3,35	80 - 250	1550 – 1700

Do zalet wynalazku oprócz przedstawionych w tabeli należy zaliczyć także to, że odporność korozyjna prefabrykatu ogniotrwałego wytwarzanego z betonu według wynalazku na działanie żużli zasadowych w temperaturach $1550\text{--}1770^\circ\text{C}$ jest około 40% wyższa w porównaniu do stosowanych betonów korondowych oraz o 30% wyższa od betonów korondowo-spinelowych i o 20% wyższa od betonów korondowo-chromowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ogniotrwały beton w postaci suchej mieszanki betonowej, **znamienny tym**, że w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawiera:
 - metale w postaci tlenkowej, które stanowią: Al_2O_3 w ilości 70% wagowych, MgO w ilości 2% wagowych, Cr_2O_3 w ilości 5% wagowych,
 - metal w postaci spinelowej, który stanowi MgAl_2O_4 w ilości 8% wagowych,
 - tlenki metali jako dodatki, które stanowią ZrO_2 w ilości 5% wagowych i SiO_2 w ilości 2% wagowych,
 - oraz cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych.

2. Ogniotrwały prefabrykat betonowy zawierający w swym składzie recepturowym metale w postaci tlenkowej i spinelowej oraz cement glinowo-wapniowy, **znamienny tym**, że w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym zawiera:
- 70% wagowych Al_2O_3
 - 2% wagowych MgO
 - 5% wagowych Cr_2O_3
 - 8% wagowych MgAl_2O_4
 - ZrO_2 w ilości 5% wagowych
 - SiO_2 w ilości 2% wagowych
 - cement glinowo-wapniowy w ilości 8% wagowych, zawierający w swym składzie CaO w ilości 2,4% wagowych, stanowiących suchą mieszankę
- oraz
- 8% wagowych wody i środków upłynniających na 100% wagowych tej suchej mieszanki betonowej.