

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 997

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01)
C04B 24/28 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-507**
(22) Přihlášeno: **28.06.2013**
(40) Zveřejněno: **07.01.2015**
(Věstník č. 1/2015)
(47) Uděleno: **04.02.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **18.03.2015**
(Věstník č. 11/2015)

(56) Relevantní dokumenty:

CN 101 857 388 A; CN 101 851 072 A.

(73) Majitel patentu:

Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Čáslav - Nové Město,
CZ

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Popůvky, CZ

Ing. Radoslav Novotný, Jabloňov, CZ

Ing. František Šoukal, Ph.D., Oslavice, CZ

Ing. Jiří Másilko, Ph.D., Veselá, CZ

(54) Název vynálezu:

**Tvarový materiál na bázi stroncium
aluminátového cementu a jeho použití**

(57) Anotace:

Popisuje se tvarový materiál vyrobený technologií vysokosmykového zpracování ze stroncium aluminátového cementu, ve vodě rozpustného polymeru, plastifikátoru, vody a volitelně z žáruvzdorného mikroplniva. Tento tvarový materiál je využitelný pro konstrukční a technické aplikace. Počáteční plasticita materiálu umožňuje snadnou přípravu tvarově složitých tenkostěnných výrobků a skořepin a vysoká žáruvzdornost činí použití tohoto materiálu výhodným zejména pro žáruvzdorné aplikace.

CZ 304997 B6

Tvarový materiál na bázi stroncium aluminátového cementu a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká tvarového materiálu vyráběného technologií vysokosmykového zpracování ze stroncium aluminátového cementu, ve vodě rozpustného polymeru, plastifikátoru, vody a volitelně žáruvzdorného mikro-plniva a jeho použití pro konstrukční a technické aplikace za běžných a zvýšených teplot nebo pro aplikace žáruvzdorné.

Dosavadní stav techniky

Žáruvzdorné materiály používané v současné době lze rozdělit do dvou typů dle způsobu aplikace. Jednak jsou to tvarové žáruvzdorné materiály nejčastěji s keramickou vazbou vytvořenou slinováním a jednak netvarové žáruvzdorné materiály (sytké hmoty) využívané pro monolitické vyzdívky a opravy na bázi organické a/nebo anorganické vazby.

Tvarové žáruvzdorné materiály jsou vyráběny keramickými technologiemi, které po utvoření keramické vazby v materiálu využívají tepelného zpracování. Materiál je zahříván až na teplotu slinování. Tento energeticky náročný proces je spojený většinou i s produkcí skleníkových plynů vznikajících při spalování fosilních paliv, např. zemního plynu. Před výpalem na teplotu slinování jsou tyto žáruvzdorné materiály tvarovány několika možnými technologiemi – lisováním, litím, injekčním vstřikováním a extruzním vytlačováním.

Netvarové žáruvzdorné materiály jsou tvarovány po rozmíchání s vytvrzovací složkou (většinou vodou) až na místě instalace vyzdívky a získaný tvar si zachovávají pomocí anorganické a/nebo organické vazby, jejichž úlohu může během provozu vysokoteplotního zařízení působením vysoké teploty přebrat vazba keramická.

Typickým příkladem netvarových žáruvzdorných materiálů s anorganickou vazbou jsou hlinitanové cementy. Po rozmíchání hlinitanového cementu s vodou dochází k jeho uhnutí a tvrdnutí v důsledku hydratačních reakcí slínkových minerálů, zejména minerálů CaO , Al_2O_3 a $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, za vzniku krystalických hlinitanových hydrátů hexagonálního (např. $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{--}19\text{H}_2\text{O}$) a později kubického charakteru ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Po zatvrdnutí je tento hydratovaný systém vystaven vysokým teplotám při samotném plnění funkce žáruvzdorného materiálu. Všechny uvedené hlinitanové hydráty při teplotách 100 až 350 °C postupně dehydratují, což je spojeno s výrazným zmenšením objemu.

To vede k tvorbě lokálních napětí v materiálu, která jsou uvolňována vznikem a šířením trhlin. Kompaktnost a funkce těchto materiálů je tak výrazně narušena.

Reference

Odler, I.: Special inorganic cements. 1st edition. London: E & FN Spon, 2000, p. 227 až 243, ISBN: 0-419-22790-3

Šoukal, F.; Brandštetr, J.; Havlica, J.; Odler, I.: Macrodefect-free (MDF) cementy – review. Silika. 2007. 17(1-2). p. 45 až 50. ISSN 1213-3930.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu přípravy a použití alkalicky MDF kompozitů na bázi stroncium aluminátového cementu bez nebo s použitím mikro-ostřiva (kameniva) nebo plniva, jehož obsah

v kompozitu může dosahovat až 80 %. Mikroplniva také umožňují zvýšit pevnost a žáruvzdornost materiálu. Technologie zpracování používá vysokosmykového zpracování směsi stroncium aluminátového cementu, ve vodě rozpustného polymeru, plastifikátoru a vody.

5 Předmětem vynálezu je tvarový materiál sestávající ze stroncium aluminátového cementu v množství 50 až 85 % hmotn., ve vodě rozpustného polymeru v množství 2 až 10 % hmotn., plastifikátoru v množství 0 až 3 % hmotn. a vody v množství 10 až 20 % hmotn. a volitelně z žáruvzdorného mikroplniva v množství 0 až 20 % hmotn. Polymerem je výhodně podle vynálezu polyvinylalkoholacetát a plastifikátorem je glycerol.

10

Předmětem vynálezu je také způsob výroby tvarového materiálu spočívající v tom, že se složky v příslušných hmotn. % smíchají, sypká hmota se následně zhomogenizuje a propracuje mícháním na zařízení vyvíjejícím vysoké smykové síly na směs až do dosažení soudržné, nekuté hmoty plastické konzistence, kterou lze deformovat bez jejího porušení vznikem trhlin. Tvarový materiál je možné použít pro konstrukční, technické nebo žáruvzdorné aplikace.

15

Materiál vyrobený způsobem podle vynálezu je možné plastickým tvarováním zpracovávat za studena, volitelně deformací do potřebného tvaru a samovolným vytvrdnutím po dobu 24 až 48 hodin při vysoké teplotě 0 až 80 °C, například do podoby velkoplošné desky tloušťky 2 až 20 mm, volitelně vytvarované.

20

Materiál vyrobený způsobem podle vynálezu je možné také zpracovávat vysokotlakými metodami, volitelně deformací do potřebného tvaru a samovolným vytvrdnutím po dobu 24 až 48 hodin při teplotě od 0 do 80 °C, například do podoby plných profilů nebo dutých profilů, konstrukčních profilů, volitelně vytvarovaných.

25

Hydratací a následným hydraulickým tuhnutím hlavní slínkové fáze stroncium aluminátového cementu, kterou je SrAl_2O_4 , vzniká hydraulická vazba udílející materiálu pevnost za běžné teploty. Tyto hydráty se v průběhu tepelného zpracování rozkládají a při dalším nárůstu teploty dochází ke slinutí, tj. vzniká vazba keramická. Vysoká žáruvzdornost a snadná příprava tenkostěnných a tvarově složitých profilů a skořepin činí použití tohoto materiálu výhodným zejména pro žáruvzdorné aplikace (kelímky, pouzdra, výlevky, potrubí, opláštění pecí...).

30

Žáruvzdornost stroncium-aluminátového cementu složením odpovídajícím SrAl_2O_4 může dosáhnout teploty ekvivalentní žároměrce 179, tj. 1790 °C. Výrazně se však zvyšuje použitím korundového nebo vysocehlinitého ostríva (např. mulitu) a mohou tak být připraveny žáruvzdorné materiály s teplotou použití nad 2000 °C.

35

Vzniklý kompaktní materiál podle vynálezu lze dále tvarovat také vysokotlakými technikami (např. kalandrováním, vstříko-lisováním nebo extruzí) do potřebného tvaru podle zamýšlené aplikace (např. deska nebo nosný profil). Tento výrobek je možné dále plasticky deformovat do potřebného tvaru (např. navíjet na profil na buben) po dobu několika minut. Takto připravený výrobek komplexem hydratačních reakcí bez nutnosti tepelného zpracování se nechá samovolně tvrdnout 24 až 48 hodin při teplotě od 0 do 80 °C, přičemž nabývá výrazných pevností zejména v tahu za ohybu i více než 50 MPa. Výrobky získané z materiálu a způsobem podle vynálezu jsou využitelné pro žáruvzdorné aplikace. Takovýto výrobek lze buď přímo instalovat do vysokoteplotního zařízení jako žáruvzdorný prvek, nebo použít až po výpalu do slinutí.

40

45

Materiál podle vynálezu může být pro použití v žáruvzdorných aplikacích tvarován do profilů (plné profily, duté profily, konstrukční profily tvaru „I“, „T“, „C“...) pomocí šnekového extrudéru nebo kalandrováním zpracováván do velkoplošných desek tloušťky 2 až 10 mm a po vyseknutí požadovaného formátu dílu ještě v plastickém stavu následně vytvarován na kopytu. Tyto vytvarované díly je možné po ztvrdnutí přímo aplikovat s tím, že se počítá s poklesem pevností v intervalu teplot cca 200 až 1500 °C před slinováním a vytvořením keramické vazby. V případě, že je

50

pokles pevností nepřijatelný, vytvářené a vytvrzené díly se vypálí až do slinutí v tunelové nebo komorové peci a instalovány do žáruvzdorné aplikace jsou až poté.

5 Dílce z toho materiálu tvářené extruzí mohou být tedy použity například jako konstrukční prvky v konstrukcích tunelových pecí a jiných vysokoteplotních agregátů. Tenkostěnné velkoplošné dílce vyráběné kalandrováním s následným lisováním lze použít například jako nosné desky pro vláknové izolační žáruvzdorné materiály (vaty, plsti, foukané materiály). V případě styku materiálu s korozním prostředím (plyny, taveniny) je možné jej vzhledem k chemickému složení použít pro styk s bazickým korozním prostředím.

10

Příklad uskutečnění vynálezu

15 Příklad 1

Příprava tvarového materiálu na bázi stroncium aluminátového cementu

20 Tvarový žáruvzdorný materiál se připravil předmícháním stroncium aluminátového cementu (136 g) s polyvinylalkoholacetátem (5 g) v klasické planetové míchačce tak, aby byla dosažená dostatečná distribuce obou složek. Poté se přidala záměsová voda (31 ml) společně s glycerolem (2 ml) za vytvoření sypké, jemně zvlhčené směsi. Tento krok netrval déle než 1 minutu po přidavku vody. Pak se provedlo zpracování na vysoko–smykovém mísiči, tzv. twin–roll mixeru skládajícího se ze dvou souběžných válců, otáčejících se proti sobě různou obvodovou rychlostí.

25 Sypká směs se postupně sypala shora do mezery mezi válci, kde byla působením vysokého tečného napětí zpracována do kompaktní pasty. Tento krok trvá přibližně 5 minut v závislosti na použitém vodním součiniteli a na rychlosti hydratace cementu. Poté se provedlo zalisování vzniklé kompaktní pasty na hydraulickém lisu na hodnotu okolo 10 MPa a pak následovalo vytvrzování za běžné teploty.

30

Průmyslová využitelnost

35 Tvarový materiál vyrobený ze stroncium aluminátového cementu podle vynálezu je využitelný pro konstrukční a technické aplikace. Umožňuje snadnou přípravu tvarově složitých tenkostěnných výtvořků a skořepin, jejichž tvářením dovoluje počáteční plasticita materiálu. Vysoká žáruvzdornost činí použití tohoto materiálu výhodným zejména pro žáruvzdorné aplikace (kelímky, pouzdra, výlevky, potrubí, opláštění pecí).

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 **1.** Tvarový materiál, **vyznačující se tím**, že sestává ze stroncium aluminátového cementu v množství 50 až 85 % hmotn., ve vodě rozpustného polymeru v množství 2 až 10 % hmotn., plastifikátoru v množství 0 až 3 % hmotn. a vody v množství 10 až 20 % hmotn., a volitelně z žáruvzdorného mikro-plniva v množství 0 až 20 % hmotn.
- 10 **2.** Tvarový materiál podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerem je polyvinylalkoholacetát a plastifikátorem je glycerol.
- 15 **3.** Způsob výroby tvarového materiálu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se složky v % hmotn. podle nároku 1 smíchají, sypká hmota se následně zhomogenizuje a zpracovává se mícháním na zařízení vyvíjejícím vysoké smykové síly na směs až do dosažení soudržné, nekuté hmoty plastické konzistence, kterou lze deformovat bez jejího porušení vznikem trhlin.

20

Konec dokumentu
