

C23C 20/08 (2006.01)
C09D 1/04 (2006.01)
C04B 12/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-137
(22) Přihlášeno: 28.03.2022
(40) Zveřejněno: 26.04.2023
(Věstník č. 17/2023)
(47) Uděleno: 18.05.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 28.06.2023
(Věstník č. 26/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
Djobo Jean Noël Yankwa, Nkwaju Rachel Yanou. Preparation of acid aluminum phosphate solutions for metakaolin phosphate geopolymer binder. RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 30.09.2021, 2021, Vol. 11, ISSN 2046-2069, str. 32258 až 32268. CZ 309317 B6; CN 114409286 A; AU 2015238291 A1; CN 113831102 A; CN 111118490 A.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad
Labem, Ústí nad Labem, Ústí nad Labem-centrum,
CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Štefan Michna, Ph.D., Děčín, Děčín
XXXII-Boletice nad Labem, CZ
PhDr. Jan Novotný, Ph.D., Ústí nad Labem, Ústí
nad Labem-centrum, CZ
Ing. Martin Jaskevič, Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ
Ing. Zbyněk Černý, Husinec, CZ
Pavčina Rosypal, Husinec, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Václav Kratochvíl, Husníková 2086/22, 158 00
Praha 5, Stodůlky

(54) Název vynálezu:
**Geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro
tepelně odolné povlaky a způsob její výroby**

(57) Anotace:
Řešení se týká geopolymerní suspenze pro tepelně odolné
povlaky, která obsahuje 20 až 25 % hmotn. vodného
roztoku 80 až 90% kyseliny fosforečné, 25 až 30 %
hmotn. hlinitokřemičitanu, 4,6 až 5,2 % hmotn. grafitu, 5
až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do
90 nm a zbytek izopropylalkohol. Dále se týká způsobu
přípravy geopolymerní suspenze, při kterém se do 100 ml
izopropylalkoholu přidá vodný roztok 80 až 90%
kyseliny fosforečné a za míchání při laboratorní teplotě
po dobu 8 až 15 min. se postupně přidává
hlinitokřemičitan, a po 9 až 15 min. se za míchání
jednorázově přidá grafit a nanočástice oxidu hlinitého s
velikostí do 90 nm jako aditivum a výsledná směs se
homogenizuje dalších 18 až 25 min.

Geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky a způsob její výroby

Oblast techniky

5

Vynález se týká geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky a způsobu její výroby.

10

Dosavadní stav techniky

Anorganické povlaky na kovových materiálech se připravují mnoha fyzikálními, elektrolytickými nebo chemickými způsoby. Technologie žárového nebo plasmového nanášení jsou sice vysoce účinné jako vrchní ochranná vrstva, ale jejich aplikace je vysoce energeticky náročná a u některých materiálů může dojít k ovlivnění struktury vlivem zahřívání materiálu při aplikaci a nejsou tedy pro takové materiály vhodné. Dále existují sofistikované techniky tvorby povlaků difusními procesy nebo napařování vrstev z plynné fáze. Mezi nejběžnější elektrolytické způsoby patří proces galvanizace. K běžným úpravám povrchů kovových materiálů povlaky a smalty se používají různé technologie nanášení vodních suspenzí s jejich následným výpalem.

20

K jednoznačným nevýhodám všech výše uvedených procesů patří jejich technologická a zejména energetická náročnost. Technologická náročnost daná nutností drahých zařízení a energetická náročnost se promítá do ceny výrobků, kdy rentabilita výroby většinou vyžaduje rozsáhlou sériovou výrobu.

25

K nejjednodušším a nejlacinějším způsobům přípravy povlaků v omezeném rozsahu aplikací představuje jejich přímé nanášení natíráním nebo sprejováním suspenzí. Takto se připravují především organické povlaky, které však mají omezenou teplotní stabilitu a velmi krátkou dobu expirace. Jejich výroba a následná likvidace je však velmi ekologicky, a tedy i finančně náročná a je nutné dbát také na ochranu zdraví osob jak při výrobě, tak především i při aplikaci. Anorganické povlaky se tímto jednoduchým způsobem připravují zejména pro estetické a protikorozi účely. Anorganické povlaky pro vysokoteplotní aplikace jsou připravovány většinou na silikátové nebo silikonové bázi. Silikonové barvy na bázi siloxanů jsou aplikačně jednoduché s typickými aplikacemi do max. 400 až 500 °C, avšak jejich cena je v porovnání s ostatními anorganickými povlaky vysoká.

35

Podstata vynálezu

40

Výše uvedené nedostatky jsou do značné míry odstraněny geopolymerní suspenzí s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky, podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je to, že obsahuje 20 až 25 % hmotn. vodného roztoku 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné, 25 % hmotn. hlinitokřemičitanu, 4,6 až 5,2 % hmotn. grafitu, 5 až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do 90 µm a zbytek izopropylalkohol.

45

Hlinitokřemičitan je s výhodou plavený kaolin a/nebo metakaolin. Poměr množství kyseliny fosforečné k množství hlinitokřemičitanu je ve výhodném provedení 1,1 až 1,35.

50

Další podstatou vynálezu je způsob přípravy geopolymerní suspenze podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je to, že do 100 ml izopropylalkoholu se přidá vodný roztok 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné a za míchání při laboratorní teplotě po dobu 8 až 15 min. se postupně přidává hlinitokřemičitan, a po 9 až 15 min. se za míchání jednorázově přidá 4,6 až 5,2 % hmotn. grafitu a 5 až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do 90 µm jako aditivum a výsledná směs se homogenizuje dalších 18 až 25 min.

55

Geopolymerní suspenze tedy sestává z kyselé základní matrice hlinitokřemičitanu (vodný roztok s H^+), roztoku kyseliny fosforečné (H_3PO_4), malého množství grafitu (aditivum a izopropylalkoholu (C_3H_8O)). Tato směs je pak navíc modifikovaná nanočásticemi oxidu hlinitého (Al_2O_3).

5

Vodné suspenze směsi kyseliny fosforečné představují levnou, ekologickou a velmi jednoduchou aplikaci povrchové ochrany vhodných pro přípravu funkčních povlaků na kovové materiály. Do suspenzí lze snadno dispergovat široké spektrum aditiv, které pak povlakům zaručují variabilitu v jejich vlastnostech. Tato flexibilita složení povlaků propůjčuje výsledným kompozitům nové funkční vlastnosti, zejména v oblasti adheze a tribologie a zároveň umožňuje rozšířit rozsah aplikací. V tomto případě například obsažené nanočástice oxidu hlinitého velmi značně snižují tření oproti povrchu bez povlaku, zvyšují teplotní stabilitu a snižují opotřebení. Suspenze vykazuje výbornou adhezi ke kovovým materiálům a lze ji nanášet nátěrem nebo sprejem bez nutnosti jejich výpalu při vysoké teplotě. Geopolymer je však po aplikaci na povrch potřeba vysušit za určité teploty - 180 až 200 °C, tzv. setovat, kdy dojde k tepelné stabilizaci emulze. Po setování je výsledný povrch bezúdržbový a stabilizovanou emulzi lze odstranit pouze mechanicky.

15

Takto stabilizovaný povlak můžeme využít pro dlouhodobou tepelnou ochranu při 500 °C minimálně 50 hod. a pro teplotu 800 °C minimálně 60 min. Suspenze jsou ekologické, dlouhodobě stabilní a cenově dostupné. Povlaky na kovových substrátech umožňují zejména povrchové úpravy kluzných, tribologických a tepelných vlastností výsledných povrchů a rozšiřují tak jejich funkční, tj. aplikační možnosti.

20

Velkou výhodou geopolymerní emulze je její dlouhá skladovatelnost, která je v porovnání s ostatními emulgemi až 10x delší. U suspenze dochází v malé míře k částečnému oddělení složek, ale následná homogenizace směsi, tj. rozmíchání, je velmi snadná. Ve směsi nedochází k degradaci jednotlivých složek, a to ani při skladování při pokojové teplotě. Zaručená expirační doba je min. 6 měsíců při pokojové teplotě, kdy nedošlo k žádné výrazné degradaci směsi, dá se předpokládat, že celková doba expirace bude mnohem vyšší. Dobu expirace u geopolymerních suspenzí lze dále prodloužit vhodným skladováním při nízké teplotě cca 4 °C, případně vytvořením jednotlivých složek, které se smíchají těsně před samotnou aplikací do výsledné směsi.

25

30

Velká výhoda této suspenze spočívá v možnostech nanášení na povrch, kdy není potřeba povrch nijak chemicky či mechanicky předupravovat, tzn. odmašťovat, máčet, tryskat, přehřívat apod. Izopropylalkohol, který je součástí emulze, působí jako účinné odmašťovadlo a kyselina fosforečná způsobí mírné naleptání povrchu a lepší přilnavost povlaku k podkladnímu substrátu. Nicméně předúprava povrchu, např. odmaštěním organickým rozpouštědlem, bude mít pozitivní vliv na konečné vlastnosti povrchu, jako jsou přilnavost, vzhled apod.

35

Před aplikací je nutné emulzi dobře zhomogenizovat promícháním či protřepáním. Dále je nutné suspenzi při aplikaci natíráním, např. štětcem, důkladně rozetřít po povrchu a dosáhnout tak velmi tenké vrstvy. To je velmi výhodné, neboť tak dochází ke snížení spotřeby v porovnání s jinými druhy povlaků, jako jsou zejména organické nátěry. Bylo ověřeno, že ještě při tloušťce vrstvy, 40 μm nedochází k degradaci povrchu. Průměrná tloušťka vrstvy se pohybuje mezi 5 až 20 μm v závislosti na technice aplikace při natírání. V porovnání s jinými běžnými typy povlaků je tloušťka výsledné vrstvy cca 10x slabší. Organické povlaky běžně dosahují tloušťek 100 až 200 μm.

40

45

Možnosti aplikace na povrch materiálu jsou stejné jako u běžných organických sloučenin, tedy např. natírání běžnými štětci, stříkání vzduchem stříkáci pistolí nebo sprejem atd. Suspenze po setování nevykazuje žádné zabarvení a je průhledná. Při aplikaci nástřikem dále dojde ke zvýšení estetičnosti výsledného pohledového povrchu, ale již aplikace natíráním dosahuje velmi dobrých estetických výsledků konečného povrchu a povrch lze použít i jako pohledový. Další výhodou je velká jednoduchost aplikace způsobem natírání. Pro pohledovou aplikaci lze suspenzi dále aditivovat barevnými pigmenty.

50

55

Podstatnými výhodami jsou následující skutečnosti:

- Výhodné složení výsledné geopolymerní suspenze. Tepelná ochrana povrchu součástí strojů apod. až do 800 °C po dobu až 1 hod. Zde lze s výhodou využít nízkou tloušťku vrstvy 5 až 10 μm, která výrazně neovlivňuje výsledné rozměry součástí. Tepelná ochrana může být dále zlepšena vrstvením jednotlivých vrstev či vhodnou volbou aditiv přidaných do suspenze a lze tak vytvořit nátěr s vlastnostmi odpovídající konkrétní aplikaci. Dlouhodobá tepelná ochrana při 500 °C minimálně 50 hod. a pro teplotu 800 °C minimálně 60 min. Snížení tření a zvýšení ořezuvzdornosti částí strojů, vstřikovacích forem, lisovacích forem apod. Protipožární ochrana konstrukčních materiálů ve stavebnictví, např. ocelové nosníky apod., při havarijních scénářích či samotných součástí strojů až do 800 °C po dobu 0,5 až 1 hod. Zlepšení celkových mechanických vlastností součástí strojů. Suspenze je ekologická, dlouhodobě stabilní ke skladování až 10x delší oproti ostatním emulzím a použitelná k aplikaci. Zaručená expirační doba je min. 6 měsíců při pokojové teplotě.

Objasnění výkresů

- Geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky podle tohoto vynálezu bude podrobněji popsána na konkrétních příkladech provedení s pomocí přiložených výkresů. Povrch můžeme vidět na obr. 1 při zvětšení 200x a na detailu při zvětšení 500x na obr. 2. Na obr. 3 je metalografický výbrus základního materiálu bez povlaku v řezu při zvětšení 200x, na obr. 4 je detail při zvětšení 500x. Analýza povrchu suspenze je zobrazena na obr. 5 při různých zvětšeních. Na obr. 6 je detail řezu geopolymerní vrstvy při zvětšení 500x. Obr. 7 je SEM analýza vrstvy, na obrázku vlevo je detail jednotlivých vrstev a vpravo poté podobný snímek s naměřenou tloušťkou vrstvy. Na obr. 8 je detail silné vrstvy při zvětšení 500x. SEM analýza z obr. 9 potvrzuje velmi dobré propojení vrstvy a podkladního substrátu. Následná lineární EDS analýza potvrdila složení vrstev, viz obr. 10. Geopolymerní vrstvu lze potvrdit především dle přítomného obsahu hliníku a fosforu. Na snímcích z laserového mikroskopu na obr. 11 je vidět stopa, kterou zanechala kulička po testu na Tribolabu. Na obr. 12 vidíme povrch vzorku s tenkou vrstvou geopolymerní suspenze po tepelné zátěži. 3D scan povrchu na obr. 13 vpravo a detail řezu vrstvy obr. 14. Na obr. 15 je povrch se silnou vrstvou suspenze a obr. 16 vpravo ukazuje 3D scan povrchu. Na obr. 17 je řez vrstvy, kde lze ověřit stále dokonalé přilnutí vrstvy k podkladnímu substrátu. Na obr. 18 vidíme povrch vzorku s tenkou vrstvou suspenze po tepelné zátěži. Na obr. 19 vpravo je 3D scan povrchu. Na obr. 20 poté detail vrstvy v řezu. Na obr. 21 je povrch se silnou vrstvou suspenze a na obr. 22 vpravo je 3D scan povrchu. Neporušení celistvosti a přilnavosti vrstvy lze pozorovat i na detailu řezu vrstvy z obr. 23. Na obr. 24 je povrch vzorku s tenkou vrstvou geopolymerní, kde je patrné, že ani při velmi vysokém výkonu hořáku a vysoké teplotě nedošlo k porušení integrity vrstvy. Obr. 25 ukazuje povrch vzorku se silnou vrstvou. Obr. 26 znázorňuje detail vrstvy v řezu a 3D scan vpravo. Na obr. 27 je referenční vzorek bez povlaku. Na obr. 28 je vzorek s tenkou vrstvou geopolymerní. Obr. 29 ukazuje vzorek se silnou vrstvou suspenze. Na obr. 30 je referenční vzorek po 60 min tepelné zátěže. Na obr. 31 je vzorek s tenkou vrstvou geopolymerní. Na obr. 32 je vzorek se silnou vrstvou geopolymerní. Na obr. 33 je povlak po velmi dlouhé době tepelné zátěže při vysoké teplotě. Na obr. 34 je graf 1 znázorňující průběh koeficientu tření. Na obr. 35 je graf 2 znázorňující závislost teploty a času. Na obr. 36 je další graf 3 znázorňující závislost teploty a času.

Příklady uskutečnění vynálezu

- Příkladná geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky obsahuje 20 až 25 % hmotn. vodného roztoku 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné, 25 % hmotn. hlinitokřemičitanu, 4,6 až 5,2 % hmotn. grafitu, 5 až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do 90 nm a zbytek izopropylalkohol. Hlinitokřemičitan je plavený kaolin. Poměr množství kyseliny fosforečné k množství hlinitokřemičitanu je 1,1 až 1,35.

Při příkladném způsobu přípravy geopolymerní suspenze se do 100 ml izopropylalkoholu přidá vodný roztok 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné a za míchání při laboratorní teplotě po dobu 8 až 15 min. se postupně přidává hlinitokřemičitan a po 9 až 15 min. se za míchání jednorázově
 5 přidá grafit a 5 až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do 90 µm jako aditivum a výsledná směs se homogenizuje dalších 18 až 25 min.

Dále jsou popsány zkoušky teplotní a časové stability suspenze, tj. zpracovatelnost, aplikace suspenze a úprava povrchu, analýzy povrchu nanesené vrstvy, teplotní testy, požární testy
 10 a tribometrická měření.

Pro zjištění stability suspenze a možností její skladovatelnosti v běžných podmínkách byly testovány dvě teploty:

- 15 4 °C – lednice,
- 22 °C – běžná pokojová teplota.

Vzorky byly vyhodnoceny po 1, 30, 90 a 180 dnech. U každého vzorku byla ověřena zpracovatelnost a vlastnosti při aplikaci na podkladní substrát.

- 20 1) Stáří emulze 1 den.

Barva emulze je jasně bílá, má vyšší viskozitu v podobě gelu a neobsahuje žádné usazeniny. Aplikace na podkladní substrát je velmi snadná, dobře se roztírá a lze vytvořit velmi tenkou vrstvu.
 25 Obsažený izopropylalkohol je velmi těkavý a v kombinaci s tenkou vrstvou způsobuje velmi rychlé zasychání emulze do cca 5 min.

- 2) Stáří emulze 30 dnů, tj. 1 měsíc,
- 30 Skladování při 4 °C.

Barva emulze je jasně bílá, má stejnou, tj. vyšší viskozitu a neobsahuje žádné usazeniny. Došlo k oddělení čiré tekuté složky, která je patrná na povrchu – cca 1/6 celkového objemu. Emulzi lze velmi snadno rozmíchat, např. skleněnou tyčinkou, zpět do homogenní konzistence. Aplikace na
 35 podkladní substrát je velmi snadná.

Skladování při 22 °C.

Při skladování emulze v pokojové teplotě nedošlo po 30 dnech k žádným viditelným změnám
 40 oproti skladování v lednici, viz obr. 3. Rozmíchání i aplikace je také shodná se vzorkem z lednice.

- 3) Stáří emulze 90 dnů, tj. cca 3 měsíce.
- 45 Skladování při 4 °C.

Oproti předešlým vzorkům nedošlo při stáří emulze k žádným viditelným změnám. Barva emulze se nezměnila a je jasně bílá, má vyšší viskozitu a neobsahuje žádné usazeniny. Opět je zde oddělená čirá tekutá složka, která je patrná na povrchu – cca 1/6 celkového objemu. Emulzi lze velmi snadno rozmíchat zpět do homogenní konzistence. Aplikace na podkladní substrát je velmi snadná,
 50 a i v tomto případě lze vytvořit potřebnou tenkou vrstvu.

Skladování při 22 °C.

Opět nedošlo k žádné významné změně ve vzhledu emulze. I zde je patrná oddělená čirá složka na povrchu. Na dně nádoby se dále objevila tenká vrstva usazeniny. Homogenizace i aplikace směsi je i nadále snadná.

- 5 4) Stáří emulze 180 dnů, tj. cca 6 měsíců.

Skladování při 4 °C.

- 10 Vzhled emulze je stejný jako v předešlých případech. I zde je oddělená složka, kterou lze velmi snadno rozmíchat do homogenní směsi. Na dně se nenachází žádné usazeniny a viskozita je stejná, tj. gel. Aplikace a tvorba tenké vrstvy je i nadále na vynikající úrovni.

Skladování při 22 °C.

- 15 Po 150 dnech skladování při pokojové teplotě jsou již vidět změny ve vzhledu emulze. Oddělená čirá složka se zvětšila na cca 1/4 až 1/3 objemu. Na dně je opět patrná tenká vrstva usazeniny s charakterem velmi jemného písku. Rozmíchání je však i zde snadné, a to i následná aplikace na podkladní substrát, kterou lze provést v požadované tloušťce.

- 20 Doba expirace suspenze je minimálně 6 měsíců, a to i při skladování při pokojové teplotě 22 °C. Vzorky po 6 měsících při skladování v lednici nevykazovaly žádné změny v barvě, konzistenci ani při následné aplikaci natíráním oproti původní čerstvě namíchané směsi. Dá se předpokládat, že takto skladovaná emulze bude mít mnohem delší expirační dobu bez změny výsledných vlastností.

- 25 U vzorků skladovaných při 4 °C byly po 6 měsících pozorovány mírné změny – větší oddělení složek o cca 20 %, tenká usazenina na dně nádoby, ale po homogenizaci směsi, která proběhla bez problému, byla i následná aplikace na podkladní substrát velmi snadná a nelišila se od aplikace čerstvě namíchaného vzorku. I při skladování při pokojové teplotě se dá předpokládat mnohem vyšší expirační doba než 6 měsíců. Teplota při skladování nemá během prvních 6 měsíců žádný
30 vliv na výsledné vlastnosti směsi při aplikaci na podkladní substrát. Skladovat lze emulzi bez problémů při pokojové teplotě, což vede spolu i s velmi dlouhou expirační dobou.

Podkladní substrát

- 35 Jako podkladní substrát byla použita běžná konstrukční ocel ČSN 11375 dle ČSN 411375. Jedná se o za tepla válcovanou nelegovanou konstrukční ocel vhodnou ke svařování, na součásti konstrukcí a strojů středních tlouštěk tavně svařované, namáhané staticky i dynamicky. Ekvivalentní označení S235JRG2. Tato ocel byla zvolena i z důvodu pozdější možné aplikace jako protipožární ochrana ocelových nosníků a armatur budov a jiné infrastruktury.

- 40 Úprava povrchu

- Aplikace nátěru proběhla na mechanicky neupravený povrch, kdy byla na povrchu ponechána přirozená oxidační vrstva. Tato metoda byla zvolena z důvodu ověření možnosti aplikace na
45 neupravený povrch, a tedy pro zvýšení ekonomičnosti aplikace, jelikož mechanické či chemické úpravy povrchu jsou velmi časově i finančně náročné. Povrch substrátu byl zbaven hrubých nečistot a odmaštěn běžným organickým rozpouštědlem, obvykle acetonem. Je ověřeno, že pokud není povrch silně znečištěn mastnotou, není v takovém případě nutné odmašťovat povrch organickými či jinými rozpouštědly, jelikož izopropylalkohol přítomný ve směsi dokáže velmi
50 dobře odmastit povrch při samotné aplikaci suspenze, což vede k dalšímu zekonomičnění provozu. Mechanická či chemická předúprava povrchu zajistí další zlepšení mechanických vlastností povlaku, tj. přilnavost povlaku, vzhled atd. Zde již záleží na výsledném konkrétním použití povrchu/součásti.

- 55 Aplikace suspenze

Před aplikací emulze je nutná dobrá homogenizace směsi rozmícháním, protřepáním apod., aby došlo ke spojení případných oddělených složek. Suspenze se aplikuje pomocí štětce. Suspenze se opakovanými tahy štětce důkladně rozetře po povrchu, aby došlo k vytvoření jednotné tenké vrstvy geopolymeru na povrchu substrátu, je dobré štětec namáčet velmi málo, aby nedošlo k vytvoření příliš silné vrstvy a pozdějšímu popraskání při setování. Rozdíl mezi čistým a napovlakovaným substrátem je díky průhlednosti geopolymerní suspenze těžko postřehnutelný.

Zaschnutí suspenze trvá při běžné pokojové teplotě cca 5 min, ale zaschnutí není podmínkou a ihned po aplikaci se může přejít ke stabilizaci povlaku.

Setování suspenze

Pro získání konečných vlastností povlaku je nutné suspenzi na povrchu substrátu tepelně stabilizovat – setovat. Setování probíhá po určitou dobu při dané teplotě dle schématu:

- 1) Předehřev sušárny/pece na 30 °C.
- 2) Vložení napovlakovaných vzorků/součástí do předehřáté sušárny.
- 3) Zvýšení teploty na 170 °C. Teplotní gradient, tj. rychlost nárůstu teploty, musí být maximálně 5 °C/min. Během ohřevu na konečnou teplotu dochází k odpařování vody ze suspenze a chemickým reakcím, které vedou ke geopolymerizaci vrstvy a získání konečných vlastností. Pokud by byl nárůst teploty příliš vysoký, voda se nebude dostatečně odpařovat a následná zbytková voda naruší v pozdější fázi geopolymerizaci a může dojít k znehodnocení, např. nižší přilnavost, popraskání, zpěnění, výsledného povlaku a tím ke snížení funkčnosti. Proto je nutné vkládat napovlakované součásti do mírně předehřáté pece a není možné vkládat součásti do již nahřáté pece na konečnou teplotu 170 °C.
- 4) Výdrž na teplotě 170 °C po dobu 2 h.
- 5) Vyndání součástí ze sušárny, přičemž je možné nechat vzorky zchladnout v sušárně, ale není to podmínka.
- 6) Vytvořený stabilizovaný geopolymerizovaný povlak na povrchu součástí. Vrstva je nerozpustná a odstranitelná pouze mechanickou cestou.

Vzhledem k průhlednosti povlaku je přítomnost povlaku těžko viditelná, přičemž lze spatřit jemné tahy štětcem.

Pro vytvoření vícevrstvého povlaku se postup setování musí opakovat pro každou jednotlivou vrstvu.

Pro detailní analýzy povrchů a vrstev byl použit laserový mikroskop LEXT OLS 500 a elektronový skenovací mikroskop Tescan Vega 3 s SEM analyzátozem. Makroskopicky je výsledná setovaná vrstva celistvá, bez viditelných poruch či prasklin, dokonale kopíruje podkladní substrát a díky velmi malé tloušťce a průhlednosti těžko viditelná.

Analýza povrchu substrátu

Povrch podkladního substrátu je mechanicky nepracovaný s nerovnostmi po válcování. Povrch je možné vidět na obr. 1 při zvětšení 200x a na detailu při zvětšení 500x na obr. 2.

Analýza řezu substrátu

- Na obr. 3 je metalografický výbrus základního materiálu bez povlaku v řezu při zvětšení 200x. Můžeme pozorovat oxidovou vrstvu na povrchu materiálu, která dosahuje tloušťky průměrně 10 až 20 μm . V detailu při zvětšení 500x na obr. 4 vlevo je vidět tloušťka oxidové vrstvy a koroze podkladního substrátu, která není v celé ploše vzorku, ale jen v určitých místech pro porovnání přilnavosti suspenze na zoxidovaný i částečně zkorodovaný povrch. Na obr. 4 vpravo je detail a tloušťka oxidové vrstvy ze SEM analýzy provedené na elektronovém rastrovacím mikroskopu.

Analýza povrchu vrstvy

- SEM analýza povrchu suspenze je zobrazena na obr. 5 při různých zvětšeních. Výsledná vrstva je viditelně celistvá bez poškození, odlupků, puchýřů či prasklin a dokonale kopíruje podkladní povrch.

Analýza řezu vrstvy

- Pro následné požární testy a analýzy byly vytvořeny dvě různé tloušťky geopolymerní vrstvy.

Tenká vrstva, tj. tloušťka vrstvy 5 až 10 μm

- Na obr. 6 vlevo vidíme detail řezu geopolymerní vrstvy při zvětšení 500x. Lze pozorovat, že vrstva je celistvá a dokonale přilnutá k podkladnímu substrátu. Vpravo je naměřená tloušťka vrstvy, která má na snímku průměrně 6,8 μm . Obecně se tloušťka tenké vrstvy pohybuje mezi 5 μm a 10 μm , v případě tenké vrstvy.

- Obr. 7 je SEM analýza vrstvy. Na obrázku vlevo je detail jednotlivých vrstev – podkladní ocelový substrát, oxidová vrstva a geopolymerní vrstva, kde lze vidět strukturu vrstvy a její dokonalé přilnutí k povrchu. Vpravo poté podobný snímek s naměřenou tloušťkou vrstvy.

Silná vrstva, tj. tloušťka vrstvy 10 až 30 μm .

- Na dalším snímku obr. 8 je detail silné vrstvy při zvětšení 500x. Lze zde pozorovat opět dobré přilnutí vrstvy k podkladu a tloušťku vrstvy, která je v tomto případě 26,2 μm . Obecně se tloušťka silné vrstvy pohybuje v rozmezí 10 μm až 30 μm .

- SEM analýza z obr. 9 potvrzuje velmi dobré propojení vrstvy a podkladního substrátu.

Následná lineární EDS analýza potvrdila složení vrstev, viz obr 10. Geopolymerní vrstvu lze potvrdit především dle přítomného obsahu hliníku a fosforu.

Tribologie

- Tribologická měření byla provedena na přístroji UMT TriboLab od firmy Bruker. Geopolymer byl nanesen na předem připravená zkušební tělíska v podobě ocelového kotouče, která byla předupravena dle požadavků přístroje. Pro porovnání byl jako referenční vzorek zvolen kotouč bez geopolymerního povlaku.

Podmínky měření

- Měřicí metoda: ball on disc.
- Celková doba měření: 10 min.
- Rychlost otáčení kotouče: 10 ot.min⁻¹.
- Obvodová rychlost: 0,014 m.s⁻¹.
- Celková měřená dráha: 8,2 m.
- Zatížení: 10 N.

- Teplota: 22 °C.

Výsledky měření

- 5 • Čistá ocel
Koeficient tření: 0,1009.
Směrodatná odchylka: 0,0063.
- 10 • Geopolymerní suspenze – tenká vrstva
Koeficient tření: 0,0482.
Směrodatná odchylka: 0,0124.

Průběh koeficientu tření je patrný z grafu 1, kde modrá křivka značí čistou nepovlakovanou ocel a černá křivka je naměřený průběh pro ocel s povlakem geopolymerní suspenze.

- 15 Z naměřených hodnot koeficientu tření je vidět, že povlakovaná ocel má více než 2x nižší koeficient tření než čistá ocel bez povlaku. Na snímcích z laserového mikroskopu na obr. 11 je vidět stopa, kterou zanechala kulička po testu na Tribolabu. Její šířka je cca 250 µm a, jak je vidět ze snímků, je jen velmi málo znatelná, což značí, že nedošlo téměř k žádnému poškození povlaku a nedošlo ani k porušení povlaku na základní substrát, což značí i odolnost vůči opotřebení třením.

- 25 Naměřené hodnoty koeficientu tření, které jsou více než 2x nižší u povlakované součásti než u součásti bez povlaku, předurčují povlak k použití v aplikacích, které vyžadují snížení tření a zvýšení odolnosti proti opotřebení, např. pohyblivé strojní součásti strojů. Značné snížení tření a zvýšení oteruvzdornosti nátěru je způsobeno nanočásticemi oxidu hlinitého přidaného do směsi jako aditivum.

- 30 Požární testy otevřeným ohněm byly provedeny na obou tloušťkách vrstvy – tenká i silná, pro vzájemné porovnání a s referenčním nepovlakovaným vzorkem. Jako zdroj ohně byl použit propanbutanový hořák, jehož plamen byl namířen v určité vzdálenosti na stranu s geopolymerním nátěrem a na druhé straně byla měřena teplota, tj. měřicí termočlánek typu K. Výkon hořáku a teplota plamene byla regulována podle požadavku konkrétního testování.

- 35 a) Testování otevřeným ohněm

- Bylo provedeno několik analýz pro různé teploty a výkony pro zjištění tepelné a požární odolnosti povlaku:

- 40 1) Výkon hořáku: nízký

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm, doba testu: 4 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 530 °C.

- 45 2) Výkon hořáku: střední

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm, doba testu: 6 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 620 °C.

- 50 3) Výkon hořáku: vysoký

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm, doba testu: 15 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 800 °C.

- 55 4) Výkon hořáku: střední

Vzdálenost hořák – vzorek: 4 cm, doba testu: 30 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 850 °C.

5) Výkon hořáku: střední

Vzdálenost hořák – vzorek: 4 cm, doba testu: 60 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 850 °C.

b) Dlouhodobá tepelná zátěž

Jako doplňkový test byla zvolena dlouhodobí tepelná zátěž v kalici peci s následujícími podmínkami: doba testu: 48 h, teplota: 500 °C.

a) Testování otevřeným ohněm

Výkon hořáku: nízký.

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm, doba testu: 4 min., dosažená teplota na nepovlakované straně: 530 °C. Test byl zvolen pro analýzu prostupu tepla přes geopolymerní vrstvu a ocelový podklad při nižším tepelném výkonu, tj. nižší tepelné zatížení. Plamen hořáku byl namířen přímo na stranu s povlakem a na druhé straně vzorku byla zaznamenávána dosažená teplota v závislosti na čase pomocí termočlánku. Jak je vidět z grafu, průměrná dosažená teplota byla u vzorku s povlakem nižší než u referenčního nepovlakovaného vzorku. Výsledná dosažená teplota po 4 minutách byla u referenčního vzorku cca 530 °C. Vzorek s tenkou vrstvou geopolymerního dosáhl teploty cca 527 °C. Zajímavého výsledku dosáhl i vzorek se silnější vrstvou suspenze, který retardoval dosaženou teplotu lépe. Dosažená teplota po 4 minutách je cca 513 °C, což je snížení teploty o 17 °C oproti referenčnímu vzorku. Shrnutí dosažených průměrných výsledků ukazuje graf 2.

Na obr. 12 vidíme povrch vzorku s tenkou vrstvou geopolymerní suspenze po tepelné zátěži. Jak je vidět, nedošlo k žádnému poškození vrstvy, loupání či oprýskání, což dokazuje i 3D scan povrchu na obr. 13 vpravo a detail řezu vrstvy obr. 14.

Na obr. 15 je povrch se silnou vrstvou suspenze a obr. 16 vpravo ukazuje 3D scan povrchu. I zde lze pozorovat, že nedošlo k žádnému poškození adheze vrstvy k podkladu. Na obr. 17 je řez vrstvy, kde lze ověřit stále dokonalé přilnutí vrstvy k podkladnímu substrátu.

1) Výkon hořáku: střední.

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm.

Doba testu: 6 min.

Dosažená teplota na nepovlakované straně: 620 °C.

Využití: analýza prostupu tepla, základní izolační vlastnosti povlaku.

Test byl jako v předchozím případě zvolen pro analýzu prostupu tepla přes geopolymerní vrstvu a ocelový podklad při vyšší tepelné zátěži, tj. vyšší výkon hořáku.

Shrnutí dosažených průměrných výsledků ukazuje graf 3.

Jak je vidět z grafu, opět byla průměrná dosažená teplota byla u vzorku s povlakem nižší než u referenčního nepovlakovaného vzorku. Výsledná dosažená teplota po 6 minutách byla u referenčního vzorku cca 619 °C. Vzorek s tenkou vrstvou geopolymerního dosáhl teploty cca 616 °C a vzorek se silnější vrstvou suspenze poté cca 614 °C, což je snížení teploty o 5 °C oproti referenčnímu vzorku.

Na obr. 18 vidíme povrch vzorku s tenkou vrstvou suspenze po tepelné zátěži. Ani při vyšší tepelné zátěži a vyšší teplotě nedošlo k žádnému poškození vrstvy. Na obr. 19 vpravo je 3D scan povrchu. Na obr. 20 poté detail vrstvy v řezu, a i zde lze pozorovat, že nedošlo k žádnému poškození adheze vrstvy k podkladu.

5

Na obr. 21 je povrch se silnou vrstvou suspenze a na obr. 22 vpravo je 3D scan povrchu. Opět ani zde není patrné poškození vrstvy přímým ohněm s vyšší teplotou. Neporušení celistvosti a přilnavosti vrstvy lze pozorovat i na detailu řezu vrstvy z obr. 23.

10 2) Výkon hořáku: vysoký.

Vzdálenost hořák – vzorek: 8 cm.

Doba testu: 15 min.

Dosažená teplota na nepovlakované straně: 800 °C.

15 Využití: test protipožární odolnosti.

Pro další test byl zvolen vysoký výkon hořáku, aby teplota na zadní nepovlakované straně dosáhla minimálně: 800 °C, a to po dobu 15 min. z důvodu testování protipožární odolnosti.

20 Z obr. 24, kde je povrch vzorku s tenkou vrstvou geopolymery, je patrné, že ani při velmi vysokém výkonu hořáku a vysoké teplotě nedošlo k porušení integrity vrstvy.

Obr. 25 ukazuje povrch vzorku se silnou vrstvou a jako v předešlém případě je vidět, že povlak odolal tepelné zátěži a nedošlo k odlupování či popraskání, což detailně dokazuje i další obr. 26 spolu s detailem vrstvy v řezu a 3D scanem vpravo.

25

Následující testy byly zvoleny pro zjištění dlouhodobé tepelné odolnosti otevřeným ohněm. Byla snížena vzdálenost hořáku od povlaku a tím zvýšena teplota plamene ovlivňující povlak. Byla zvýšena doba testování na 30 min a 60 min, jelikož některé protipožární aplikace vyžadují déle delší dobu ochrany.

30

3) Výkon hořáku: střední.

Vzdálenost hořák – vzorek: 4 cm.

35 Doba testu: 30 min.

Dosažená teplota na nepovlakované straně: 850 °C.

Využití: dlouhodobý test protipožární odolnosti, tj. vyšší teplota.

Z obr. 27, na kterém je referenční vzorek bez povlaku, je patrná silně ovlivněná oblast.

40

Na dalším obr. 28, kde vidíme vzorek s tenkou vrstvou geopolymery. Nedošlo k žádnému poškození vrstvy popraskáním či odloupnutím, mírné poškození v pravé části vzorku je způsobeno nečistotou na povrchu substrátu při aplikaci suspenze, či odpaření vrstvy a vrstva je na vzorku stále patrná, přičemž lze pozorovat jemné linky způsobené štětcem při natírání.

45

Obr. 29 ukazuje vzorek se silnou vrstvou suspenze. Tepelně ovlivněná oblast je patrná. K poškození vrstvy nedošlo a je na vzorku stále dobře viditelná – usměrněná struktura po nátěru.

Výkon hořáku: střední.

50 Vzdálenost hořák – vzorek: 4 cm.

Doba testu: 60 min.

Dosažená teplota na nepovlakované straně: 850 °C.

Využití: dlouhodobý test protipožární odolnosti, tj. vyšší teplota.

55 Referenční vzorek po 60 min tepelné zátěže vidíme na obr. 30.

Na obr. 31 vidíme vzorek s tenkou vrstvou geopolymery. Ani zde po 60 min nedošlo k poškození geopolymerního povlaku a povlak stále vykazuje velmi dobrou přilnavost k podkladnímu substrátu.

5

U vzorku se silnou vrstvou geopolymery z obr. 32 je situace obdobná a nelze pozorovat žádné viditelné poškození. Vrstva je na vzorku stále velmi dobře patrná s velmi dobrou adhezí k povrchu substrátu.

- 10 Dlouhodobé testy tepelné zátěže otevřeným ohněm po dobu 30 min. a 60 min. potvrdily výbornou odolnost otevřenému ohni, kdy ani po 60 min. nedošlo k viditelné destrukci povlaku. Povlak není popraskaný ani nedošlo k žádnému odprýsknutí či loupání vrstvy. Dále i po 60 min. vystavení otevřenému ohni nevykazuje povlak ztrátu adheze k podkladnímu substrátu. Lze tedy předpokládat, že doba potřebná k destrukci povlaku otevřeným ohněm bude mnohonásobně vyšší
- 15 a bude zapotřebí i vyšší dosažené teploty.

b) Dlouhodobá tepelná zátěž

Doba testu: 48 h.

20 Teplota: 500 °C.

Využití: dlouhodobý test odolnosti proti tepelné zátěži.

- 25 Test byl proveden v kalici peci, kdy byly napovlakované vzorky s tenkou vrstvou geopolymery zahřáty během 2 h na teplotu 500 °C a poté následovala výdrž na této teplotě po dobu 48 h. Jak je vidět z obr. 33, povlak odolal i velmi dlouhé době tepelné zátěže při vysoké teplotě. Došlo k určitému zmatnění vzhledu povrchu povlaku, ale integrita a přilnavost zůstala beze změn. Nelze pozorovat praskliny ani odlupování povlaku.

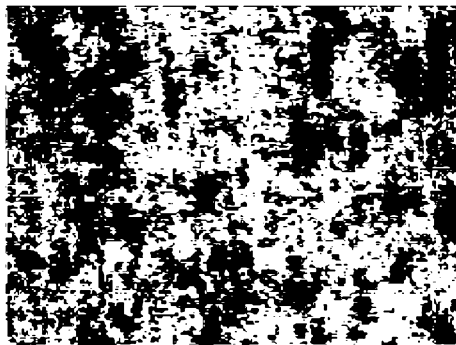
30 Průmyslová využitelnost

Kompozity s upraveným povrchem lze použít pro snížení adheze povrchu oceli při vysokoteplotních aplikacích, teplotní a korozní ochrana kovových konstrukcí proti teplotě ve stavebnictví a strojírenství atd.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Geopolymerní suspenze s nanočásticemi pro tepelně odolné povlaky, **vyznačující se tím**, že obsahuje 20 až 25 % hmotn. vodného roztoku 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné, 25 % hmotn. hlinitokřemičitanu, 4,6 až 5,2 % hmotn. grafitu, 5 až 7 % hmotn. nanočástic oxidu hlinitého s velikostí do 90 nm a zbytek izopropylalkohol.
2. Geopolymerní suspenze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hlinitokřemičitan je plavený kaolin a/nebo metakaolin.
- 10 3. Geopolymerní suspenze podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že poměr množství kyseliny fosforečné k množství hlinitokřemičitanu je 1,1 až 1,35.
- 15 4. Způsob přípravy geopolymerní suspenze podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že do 100 ml izopropylalkoholu se přidá vodný roztok 80 až 90 procentní kyseliny fosforečné a za míchání při laboratorní teplotě po dobu 8 až 15 min. se postupně přidává hlinitokřemičitan, a po 9 až 15 min. se za míchání jednorázově přidá grafit a nanočástice oxidu hlinitého s velikostí do 90 μm jako aditivum a výsledná směs se homogenizuje dalších 18 až 25 min.

13 výkresů



Obr. 1



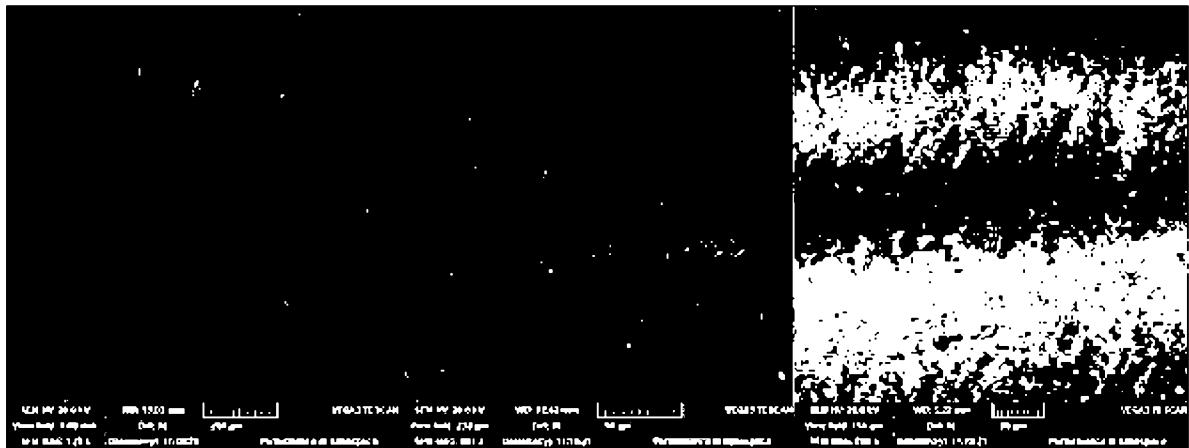
Obr. 2



Obr. 3



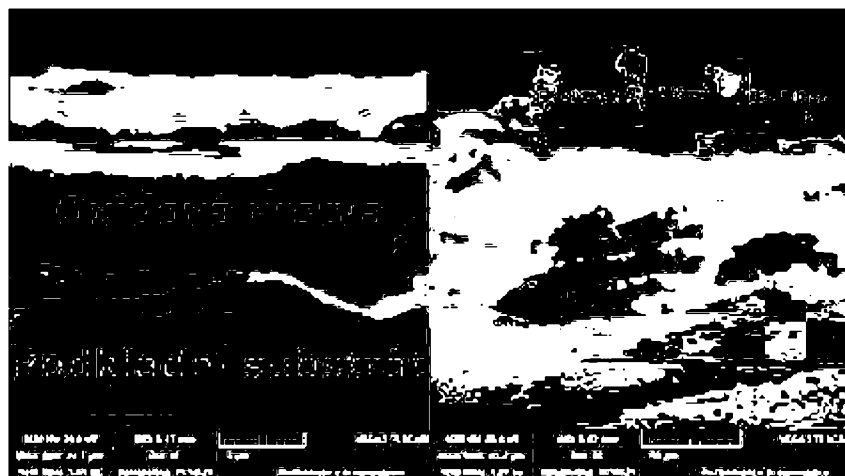
Obr. 4



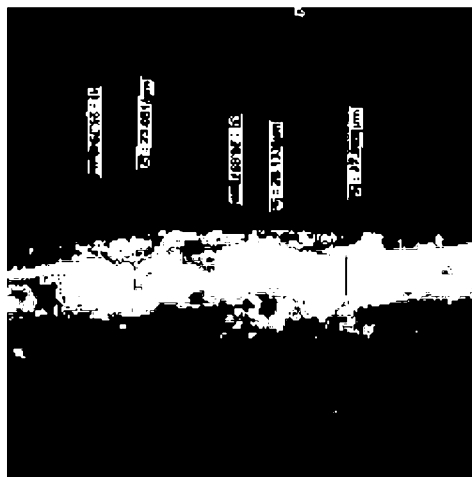
Obr. 5



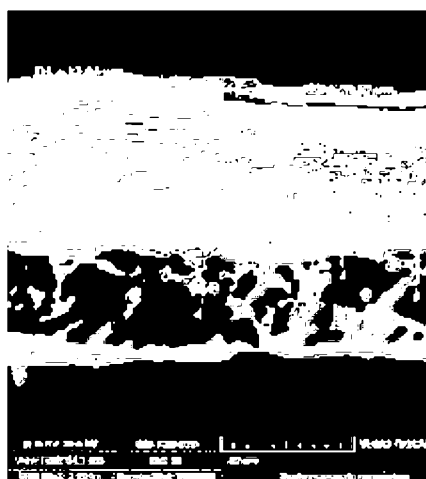
Obr. 6



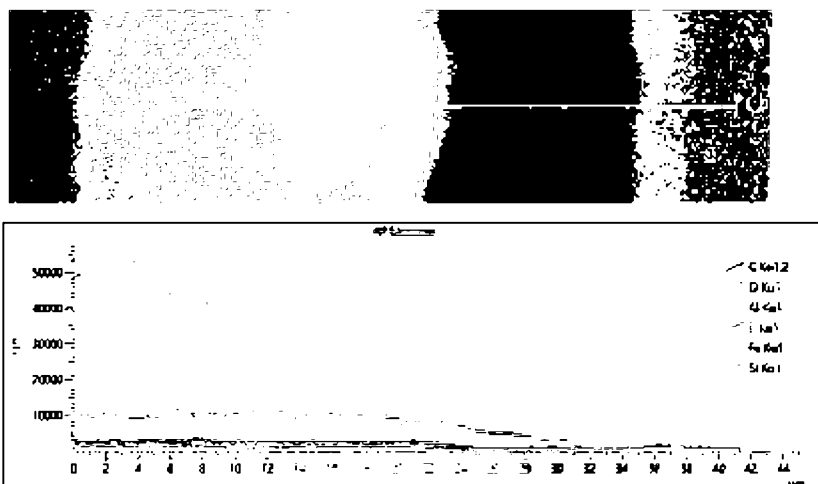
Obr. 7



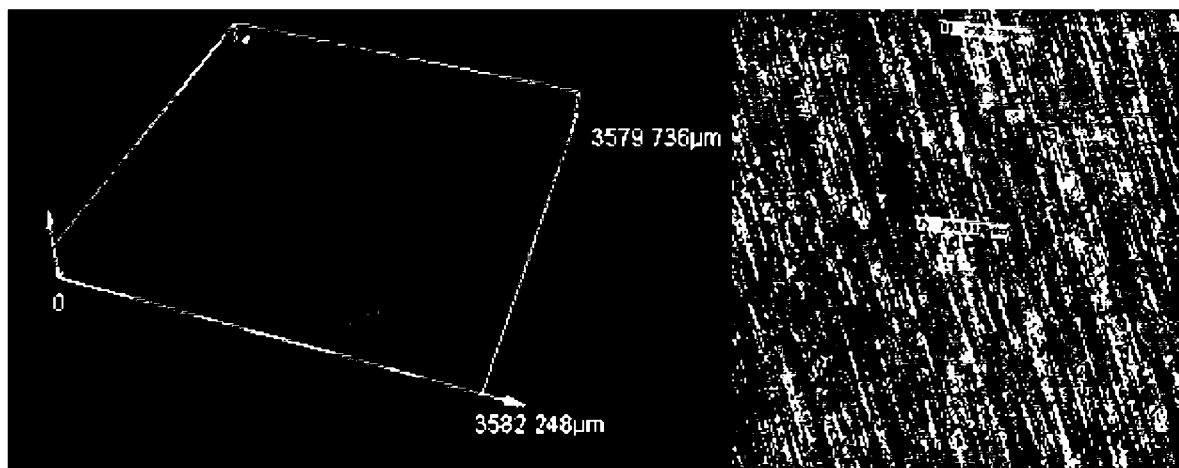
Obr. 8



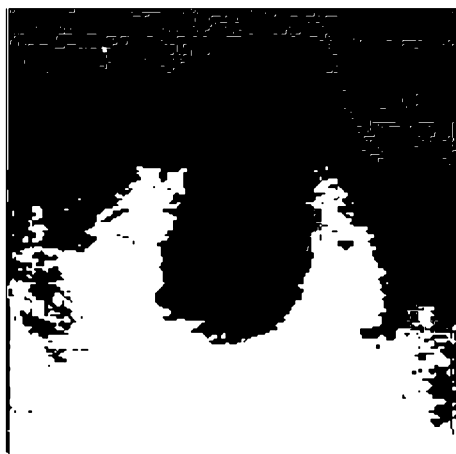
Obr. 9



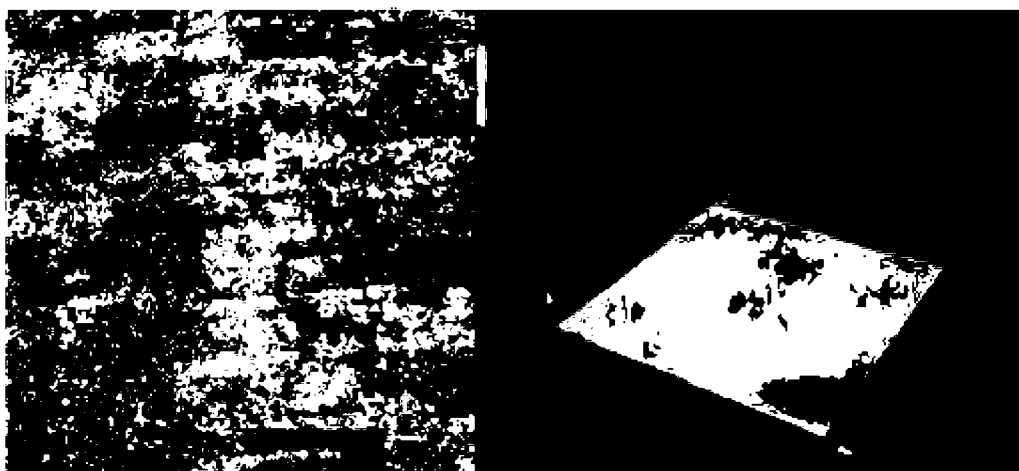
Obr. 10



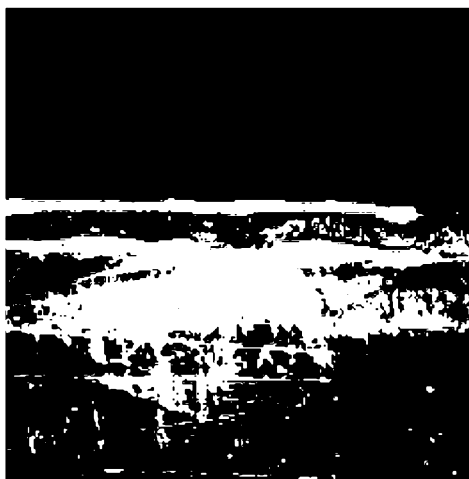
Obr. 11



Obr. 12



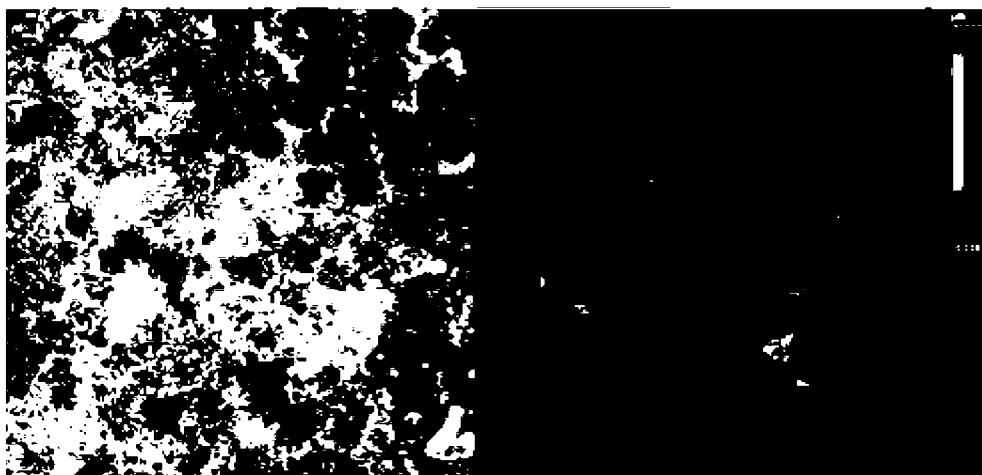
Obr. 13



Obr. 14



Obr. 15



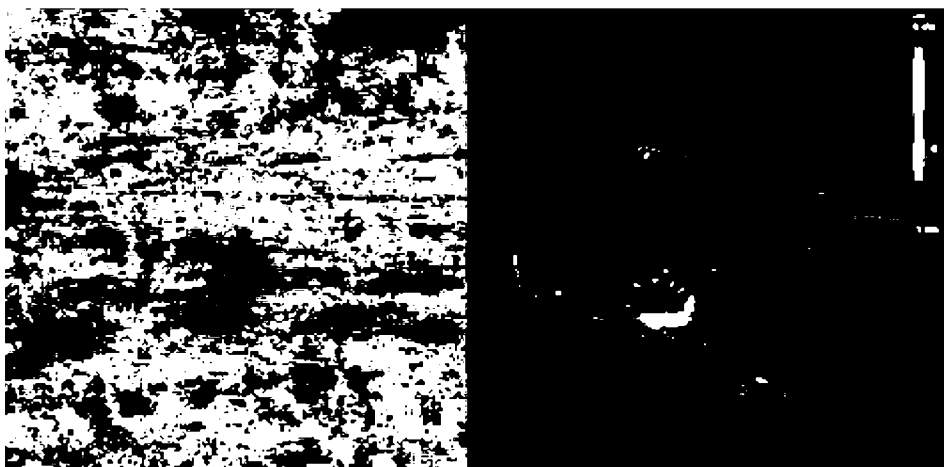
Obr. 16



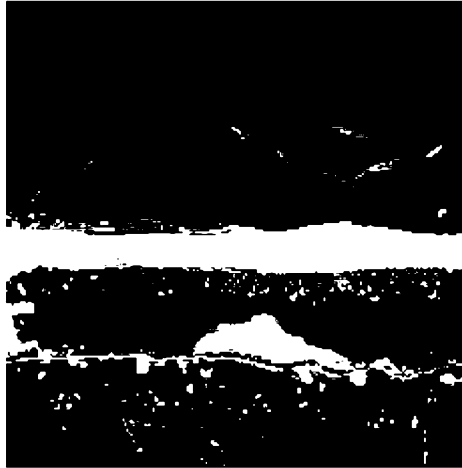
Obr. 17



Obr. 18



Obr. 19



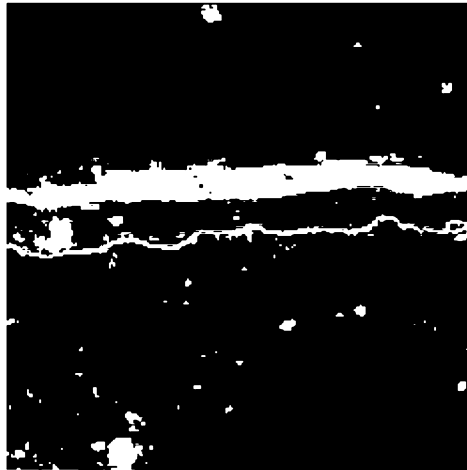
Obr. 20



Obr. 21



Obr. 22



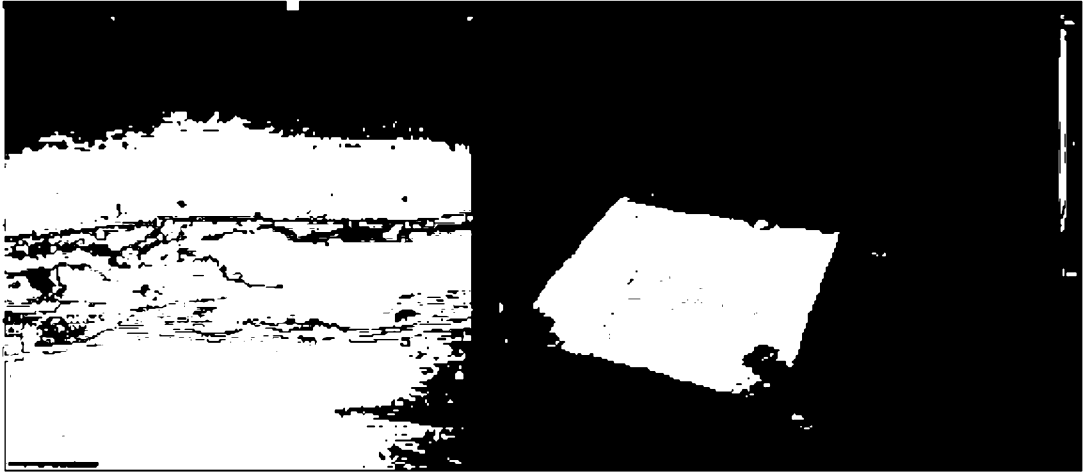
Obr. 23



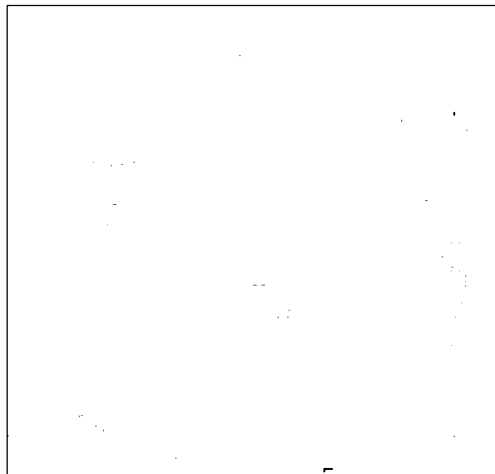
Obr. 24



Obr. 25



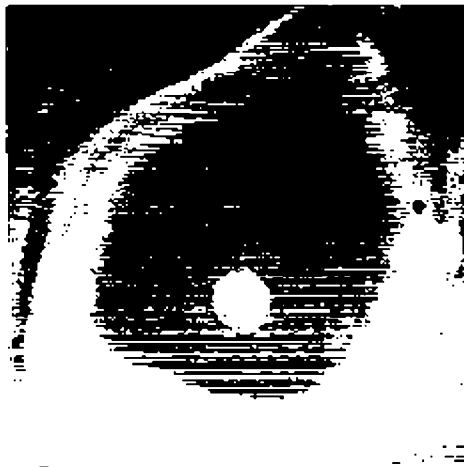
Obr. 26



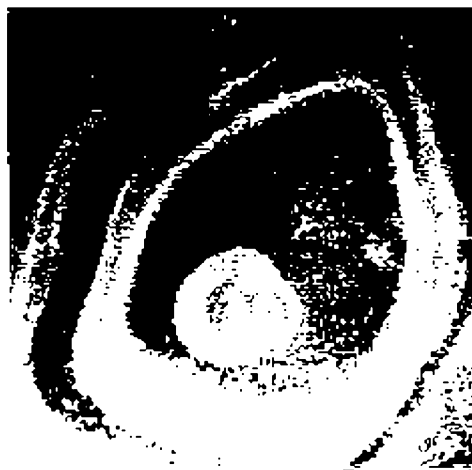
Obr. 27



Obr. 28



Obr. 29



Obr. 30



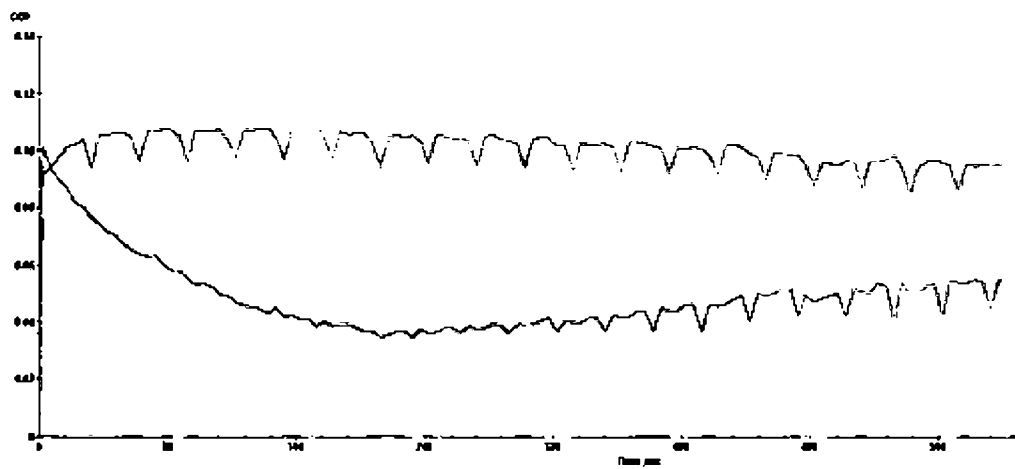
Obr. 31



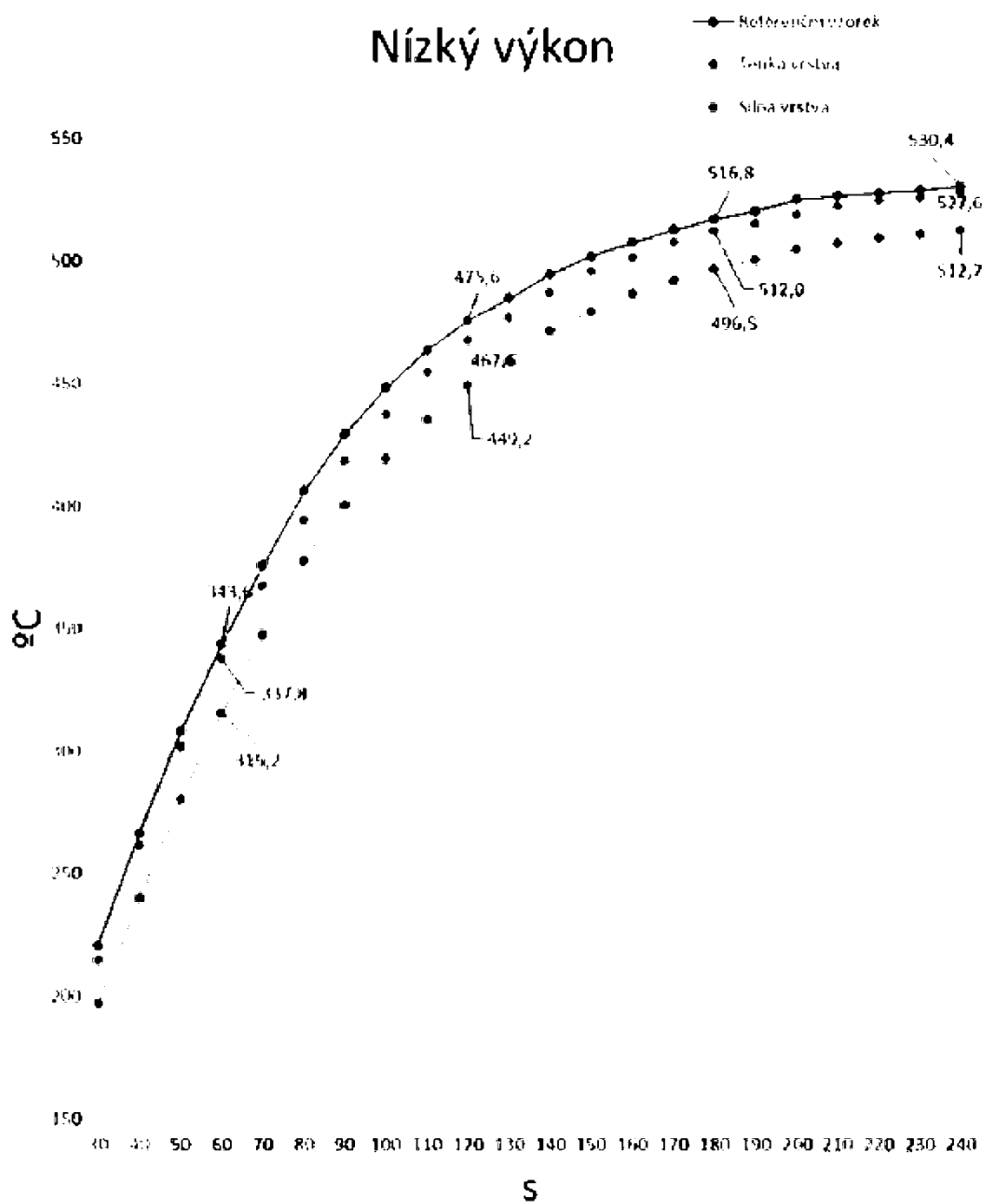
Obr. 32



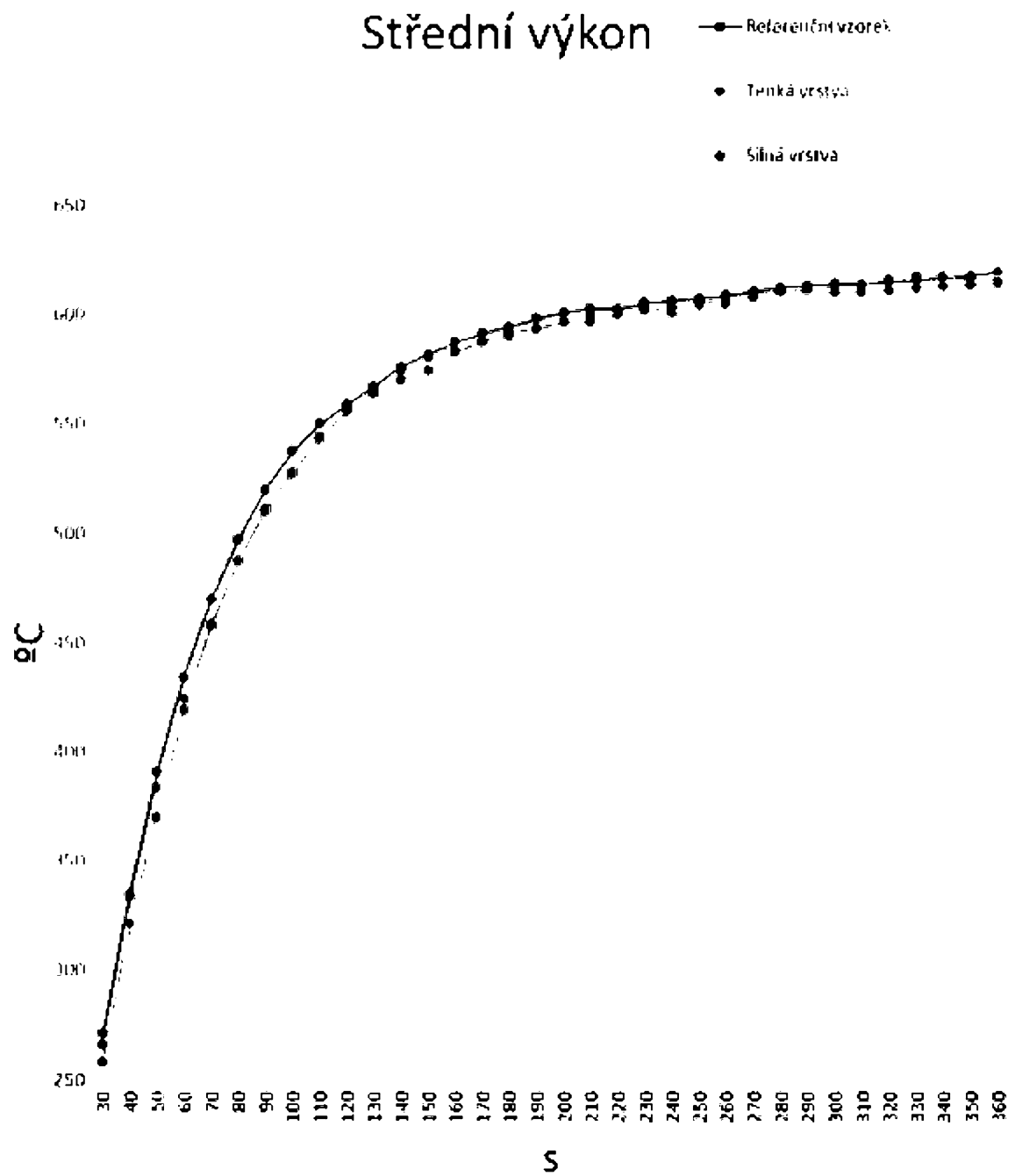
Obr. 33



Obr. 34



Obr. 35



Obr. 36