



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772471 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 200880020375.7

C04B 28/18 (2006.01)

(22) 申请日 2008.06.13

(30) 优先权数据

102007027653.4 2007.06.15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.12.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/004785 2008.06.13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/151825 DE 2008.12.18

(71) 申请人 ACICO 工业公司

地址 科威特沙加

(72) 发明人 H·帕克尔瓦尔德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C04B 35/22 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

陶瓷防火板及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于硅酸氢钙的耐热材料，所述耐热材料的制造方法和它作为防火材料或隔离材料的用途。

1. 用于制造耐热材料的方法,包括下列步骤:
 - i) 提供水性混合物,其包含羧甲基纤维素的碱金属盐、 SiO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硅酸钠和有机纤维;
 - ii) 在 11 至 13 巴,优选约 12 巴的饱和蒸汽压下加热所述混合物 10 至 28 小时,优选 14 至 24 小时至 160 至 250°C,优选 180 至 220°C 的温度;
 - iii) 在最高 300°C,优选 180 至 200°C 的温度下干燥 ii) 中所得的材料。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 i) 包括下列步骤:
 - a) 提供由 SiO_2 和水组成的混合物,
 - b) 补充 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硅酸钠、羧甲基纤维素的碱金属盐水溶液和有机纤维的水性悬浮液,且
 - c) 将所述组分混合成均匀的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中
 - 以 0.3 至 3,优选 0.5 至 1.3,优选约 0.65 至 0.75 的对应 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 的比例的量添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 ;
 - 以 0.1 至 5 重量%,优选 0.1 至 1 重量%的量添加硅酸钠,以固体成分的总量计;
 - 所述混合物包含 0.1 至 5 重量%,优选 0.1 至 1 重量%,更优选约 0.3 至 0.8 重量%的羧甲基纤维素的碱金属盐,以所有固体成分的总量计;
 - 以 2.5 至 7.5 重量%,优选约 3.5 至 5.5 重量%的量添加有机纤维,以所有固体成分的总量计。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述有机纤维是纤维素纤维和 / 或木质纤维。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中向步骤 i) 的混合物中另外添加水泥,优选以 0.01 至 10 重量%,优选 0.01 至 5 重量%,还优选 0.1 至 1 重量%的量添加,以所有固体成分的总量计。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中向步骤 i) 的混合物中另外添加一种或多种盐,如 NaCl 、 MgCl_2 和 / 或 MgCO_3 ,优选以 0.1 至 10 重量%,优选 0.5 至 8 重量%或 0.1 至 5 重量%的量添加,以所有固体成分的总量计。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中另外添加 NaOH ,优选以 0.01 至 0.3 重量%的量添加,以所有固体成分的总量计。
8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 i) 中使用羧甲基纤维素钠。
9. 基于硅酸氢钙的耐热材料,其可以通过根据权利要求 1-8 中任一项的方法获得。
10. 根据权利要求 9 的材料,其特征在于,所述材料主要具有雪硅钙石结构。
11. 根据权利要求 9 或 10 的材料,其特征在于,所述材料在室温下在 5% 变形时的抗压强度为至少 8.0MPa,优选至少 8.4MPa,并且直至最大破坏的抗压强度为至少 10.0MPa。
12. 根据权利要求 9-11 中任一项的材料,其特征在于,所述材料在室温下的抗弯强度为至少 3.5MPa,优选至少 3.9MPa。
13. 根据权利要求 9-12 中任一项的材料,其特征在于,所述材料以层的形式,作为块、板、颗粒或以粉末状存在。
14. 用于施加耐热涂层的方法,其特征在于,将根据权利要求 9-13 中任一项的材料以

微粒状态与水和糊混合,并且施加到待涂敷的结构上。

15. 根据权利要求 14 的方法,其特征在于,作为糊使用羧甲基纤维素钠,任选地与水溶性碱金属硅酸盐组合使用。

16. 根据权利要求 14 或 15 中任一项的方法,其特征在于,将所述材料喷涂或涂抹到构造上,如钢载体或混凝土载体、管、导线槽或通风道等。

17. 根据权利要求 9-13 中任一项的材料作为防火材料和 / 或用于与热、声音、振动或电磁辐射隔离的用途。

陶瓷防火板及其制造方法

[0001] 本发明涉及一种基于硅酸氢钙的耐热材料,所述耐热材料的制造方法和它作为防火材料或隔离材料的用途。

[0002] 基于硅酸氢钙的材料用于隔热和作为防火材料的用途在本领域已经是公知的。欧洲专利 BP 0 220 219 描述了一种硅酸氢钙材料,其主要具有纤维状的硅酸氢钙结构。所述材料可以通过水热方法由以 0.73 至 0.76 重量%的比例包含溶解的石灰和 SiO_2 以及无机或有机纤维的组合物获得。然而,EP 0 220 219 中描述的材料缺点是它相对低的机械强度。抗压强度为约 1.4 至 1.9MPa 且抗弯强度为最大 0.98MPa。

[0003] 对建筑材料的机械强度提出的高要求使材料的进一步发展成为必需。为了获得基于硅酸氢钙-雪硅钙石的、具有改进的强度的耐热材料,在 EP 0 404 196 中使用具有变化的组成的混合物来制造,其中 0.60 至 0.735 重量%的 CaO 与 SiO_2 的比例包含熟石灰和石英粉末。由此制造的材料具有 0.91MPa 的抗弯强度和在室温下 1.6MPa 的抗压强度。

[0004] 现有技术材料,在它们的建筑物理 (bauphysikalischen) 性能方面还总是不充分。特别是在持续较长时间的热作用下,所述防火材料的强度大大降低。

[0005] 因此,本发明的目的在于,从已知的材料出发,提供一种具有改进的耐热性和改进的建筑物理性能的耐热材料。

[0006] 在这个目标设定下发现,可以得到具有极好机械性能的耐热材料,如果使用除了现有技术中所述组分之外还包含硅酸钠的混合物作为原材料。

[0007] 本发明在第一方面涉及一种用于制造耐热材料的方法,所述方法包括下列步骤:

[0008] i) 提供水性混合物,其包含羧甲基纤维素的碱金属盐、 SiO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硅酸钠和有机纤维;

[0009] ii) 在 11 至 13 巴的饱和蒸汽压下加热所述混合物 14 至 28 小时至 190 至 200°C 的温度;

[0010] iii) 在最高 250°C 的温度下干燥 ii) 中所得的材料。

[0011] 这样制造的材料基本上具有类似珊瑚的雪硅钙石结构。根据本发明发现,向来自步骤 i) 的混合物中添加硅酸钠有利于雪硅钙石结构的形成。可溶于水的硅酸钠与氢氧化钙反应结合生成不溶于水的硅酸钙,其覆盖了有机纤维的表面。在随后的步骤 ii) 中的水热处理时,这样形成的硅酸钙作为进一步形成硅酸氢钙的晶核起作用。在此过程中形成了特别有规律的、类似珊瑚的雪硅钙石结构。这种结构的特征在于高孔体积和同时出人意料地高的强度。

[0012] 所用的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 的量优选这样选择,使得它们对应约 0.3 至 3,优选 0.5 至 2 或 0.5 至 1.3 的 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 的重量比。例如所述比例可以为约 0.65 至 0.75。可例如以石英砂的形式添加 SiO_2 。石英砂可以在使用前研磨成期望的颗粒尺寸分布。

[0013] 可以以 0.1 至 5 重量%,优选 0.1 至 1 重量%的量添加硅酸钠,以固体成分的总量计。

[0014] 优选以 0.1 至 5 重量%,优选 0.1 至 1 重量%,更优选约 0.3 至 0.8 重量%的量使用羧甲基纤维素的碱金属盐,以所有固体成分的总量计。特别优选使用羧甲基纤维素钠。

[0015] 另外,步骤 i) 中的水性混合物包含有机纤维,例如纤维素纤维和/或木质纤维。适合的纤维量例如为约 2.5 至 7.5 重量%,优选约 3.5 至 5.5 重量%,以固体成分的总量计。有机纤维可以例如以水性悬浮液的形式添加。

[0016] 初始混合物的水含量优选为至少 20%,更优选至少 40%、50% 或 75%,以总质量计。

[0017] 在根据本发明的方法中,步骤 i) 中水性混合物的制备优选以如下方式来进行:

[0018] a) 提供由 SiO_2 和水组成的混合物,

[0019] b) 补充 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、硅酸钠、羧甲基纤维素的碱金属盐水溶液和有机纤维的水性悬浮液,且

[0020] c) 将所述组分混合成均匀的混合物。

[0021] 从步骤 i) 中获得的水性混合物出发,在步骤 ii) 中实施水热方法。加热所述水性混合物 10 至 28 小时,优选 14 至 24 小时,例如 16 至 20 小时,至约 160 至 250°C,优选 180 至 220°C,更优选 190 至 200°C 的温度。这种加热在约 11 至 13 巴,优选约 11.5 至 12.5 巴的饱和蒸汽压下进行。对于在步骤 ii) 中水热方法的实施,可以将所述水性混合物浇铸到模型中并且然后在蒸汽压例如在高压釜中加热。所用的模型在此过程中可以相应于耐热材料以后想要的应用目的来选择。

[0022] 在水热处理之后,将所得的产品任选地从模型中取出并且随后在步骤 ii) 中干燥。所述干燥在最高至 300°C,例如在 170 至 250°C,优选约 180 至 200°C 的温度下实施。

[0023] 通过上述方法获得主要具有雪硅钙石结构的硅酸氢钙材料,其中晶体结构与来自 EP 0 220 219 或 EP 0 404 196 的材料相比具有改进的内聚性 (Zusammenhalt)。材料的机械性能例如抗压强度和抗弯强度基本上好于现有技术材料,且在较长时间的热作用之后所述材料仍保持其机械强度。与来自 EP 0 220 219 或 EP 0 404 196 的不用硅酸钠制备的材料相比,达到了大约双倍那么高的抗压强度和抗弯强度。

[0024] 为了改变耐热材料的性能,可以添加其它组成成分。

[0025] 根据本发明发现,向步骤 i) 的初始混合物添加水泥起到基本上改进单个组分内聚性的作用。水泥起到粘合剂作用并且导致产生具有更进一步改进的抗压强度和抗弯强度的硅酸氢钙材料。

[0026] 化学上看,水泥由约 58 至 66% 的氧化钙 (CaO), 18 至 26% 的二氧化硅 (SiO_2), 4 至 10% 的氧化铝 (Al_2O_3) 和 2 至 5% 的氧化铁 (Fe_2O_3) 构成。这些主要组成成分在水泥中首先以硅酸三钙 ($3 \text{CaO} \times \text{SiO}_2$), 硅酸二钙 ($2 \text{CaO} \times \text{SiO}_2$), 铝酸三钙 ($3 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$) 和铝铁酸四钙 ($4 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$) 的形式存在。除了化学和矿物组成外,水泥的细度也影响其性能。在本发明的范围内可以使用任意一种水泥,例如硅酸盐水泥、硅酸盐复合水泥、高炉水泥、火山灰水泥或复合水泥。根据本发明优选使用硅酸盐水泥。

[0027] 在一种优选的实施方式中,来自步骤 i) 的水性混合物以优选 0.01 至 10 重量%的量包含水泥,以所有固体成分的总量计。特别优选水泥的量为 0.01 至 5 重量%,以所有固体成分的总量计。

[0028] 根据本发明另外发现,通过向初始混合物中额外补充一种或多种盐如钠盐或镁盐,可以进一步改进硅酸氢钙材料的耐热性。在此证实氯化镁是特别适合的,由于其具有约 1412°C 的高沸点。但是还可以使用其它盐,如硅酸镁或碳酸镁。

[0029] 优选以 0.1 至 10 重量%，优选 0.5 至 8 重量%或 0.1 至 5 重量%的量使用盐，以固体成分的总量计。通过盐可以在硅酸氢钙材料中储存明显更多的水量。一般认为，盐在雪硅钙石晶体中具有空腔并且将水装入到晶格结构中。

[0030] 此外可以添加 Na(OH)，优选以 0.01 至 0.03 重量%的比例添加，以 Ca(OH)₂ 和 SiO₂ 的总量计。

[0031] 根据本发明的材料包含相对高的水含量。在用作防火材料时，水量是起决定性作用的，因为在火灾情况下通过加热逐渐地放出所述水量。如果水越来越多地从晶体结构漏出，材料的稳定性将越来越低并且最终分解。对于根据本发明的材料，水被封闭雪硅钙石结构中并且还可以在加热时不漏出。

[0032] 根据本发明的材料的特征在于在高温下的高稳定性并且在最高至 1100°C 下是耐热的。它满足了对用于居住房屋、公共建筑物和公共交通工具的耐火材料最严格的规定。在这种情况下，材料的改进的稳定性对强的温差也是有利的。在冷却试验中，所述材料自身在将加热至 1100°C 的材料在冷水 (20°C) 中冷却的情况下是稳定的。

[0033] 所述材料还拥有普遍的隔离特性，并且因此可以例如作为对抗电磁辐射、热或声音的屏蔽。根据本发明的材料的电阻在材料厚度为 0.5mm 时优选为至少约 15MΩ，特别优选为至少约 20MΩ。在厚度为 10mm 时，电阻优选为至少约 150000MΩ，特别优选为至少约 200000MΩ。

[0034] 所述材料此外还具有非常好的机械强度和抗冲击性 (Schockresistenz)。在室温下，材料的抗压强度在 5% 的变形时在优选的实施方式中为至少 8.0MPa，优选至少 8.4MPa，直至最大破坏的抗压强度为优选至少 10.0MPa。根据本发明的材料的抗弯强度明显大于现有技术已知的耐火材料。优选抗弯强度在室温时为至少 3.5MPa，特别优选为至少 3.9MPa。

[0035] 根据本发明的材料的螺栓承受能力 (**Schraubentragfähigkeit**) 在优选的实施方式中在室温下为至少 0.4kN，特别优选为至少 0.47kN 或至少 0.48kN。

[0036] 根据本发明的材料相对于变形是极其稳定的。在一个优选的实施方式中，在室温下弹性模量为至少约 1.4GPa，优选至少 1.5GPa 或至少 1.6GPa。即使经过较长时间的加热之后所述材料仍保持其形状。

[0037] 所述材料的导热性极其低。即使在 900°C 下热处理 (加热至 900°C 1 个小时) 之后，导热性优选小于 0.2W/K，特别优选小于约 0.12W/K。

[0038] 根据本发明的材料是不可燃的，并且对于与热气或熔融金属直接接触是稳定的。所述材料对于酸和水是稳定的。

[0039] 由于根据本发明的材料的上述有利的物理性能，其有很多技术上的应用可能性。其例如可以用作建筑物、地下建筑、船舶、飞机、轨道运输工具和道路运输工具，在化学工业和金属工业中的防火材料。由于其隔离特性，它还可以用于隔离热、振动、声音或电磁辐射。

[0040] 在根据本发明的材料方面所用的形状可以视想要的应用而定任意地改变。例如可以以板的形状安装在建筑物部分上用作防火。为了这个目的，所述材料还可以被构造成块，随后可以直接在各个使用地点例如建筑工地上切割成所需形状，如板。

[0041] 所述材料还可以替代地作为涂层施加在结构元件上。本发明在另一方面涉及一种用于施加耐热涂层的方法，其特征在于，将前面描述的材料以微粒状态使用，并作为与水 and 糊 (Kleister) 混合成的混合物，被施加到待涂敷的结构上。

[0042] 作为糊为此适用的是例如羧甲基纤维素的钠盐,如羧甲基纤维素钠。其任选地可以与水溶性碱金属硅酸盐,例如水玻璃组合使用。

[0043] 作为微粒状材料可以使用根据上述方法得到的颗粒状或粉末状的材料。还可以使用粉碎形式的废旧材料,从而可以循环使用根据本发明的材料。例如可以将由本发明的材料制成的(用过的)防火板粉碎,并且如上所述与水和糊混合。为此还可以使用在将材料切割成板时产生的碎屑(Straub)。

[0044] 所述水性混合物在待涂敷的结构上的施加根据任意方法来进行。例如所述材料可以通过喷涂或涂抹方法来施加。因此还可以例如利用根据本发明的涂层装备建筑结构,例如钢支撑体或混凝土支撑体、管、导线槽或通风道等。

[0045] 在施加之后优选在空气中干燥所述涂层。

[0046] 通过下面的实施例进一步阐述本发明。

实施例:

[0047] 以如下方式获得耐热材料:将下列物质与水(共计 384.00kg 水)混合,

[0048] 270.00kg 砂泥(在水中的经研磨的石英砂)

[0049] 244.00kg 石灰

[0050] 3.20kg 羧甲基纤维素(在水中)

[0051] 38.60kg 纤维素纤维(在水中)

[0052] 1.20kg 氯化镁

[0053] 3.00kg 硅酸钠和

[0054] 40kg 硅酸盐水泥。

[0055] 然后将这样获得的水性混合物在约 12 巴的饱和蒸汽压下加热 20 小时至约 200°C 的温度。随后在约 180°C 的温度下在空气中干燥所获得的材料。

[0056] 对如此制备的材料随后进行不同的试验,来检验它作为防火材料的适合性和建筑物理性能。结果在下面的表中给出。

[0057] 在 900°C 时热处理后的导热性:

[0058]

温度 (°C)			导热性 (W/mK)
在热的一侧上	在冷的一侧上	平均值	
201	27	114	0.118
400	41	220	0.118
800	91	448	0.166

[0059] 比热

[0060]

平均温度 (°C)	65	209	320	427	483
比热 (J/kgK)	721	771	866	894	928

[0061] 抗压强度

[0062]

T(°C)	5%变形时 (MPa)	直至最大损坏 (MPa)
室温下	3.28	4.30
超过 900°C 下	2.42	4.57

[0063] 抗弯强度

[0064]

温度 (°C)	MPa	Psi
室温下	1.48	215
超过 900°C 下	0.61	88

[0065] 螺栓承受能力

[0066]

温度 (°C)	最大负荷 (kg)	最大负荷 (kN)
室温下	32.7	0.32
900°C 下	30.4	0.30

[0067] 耐热冲击性

[0068] 在 1100°C 的温度下调温的材料“承受住了”在冷水中的冷却试验。

[0069] 热冲击阻力参数 Rst 的确定

[0070] 44.80°C /m² 的 Rst 参数值在经过在 900°C 下处理的材料上获得。

[0071] 电阻

[0072]

板厚 (mm)	MΩ
0.5mm	20
10mm	200000

[0073] 弹性模量

[0074]

温度 (°C)	GPa	Psi
室温	1.57	227650
超过 900°C 下	0.74	107300

[0075] 加热 24 小时之后的收缩

[0076]

温度 (°C)	收缩 (%)		
	长度上	宽度上	厚度上
600	1.40	1.97	0.94
800	3.43	2.89	2.55

[0077] 总的开放多孔性为 80%

[0078] 因此示出, 所获得的根据本发明的材料极好地适合用作防火材料并且具有极好的机械稳定性。