

(19)



(10) **LT 5834 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5834**

(51) Int. Cl. (2011.01): **C04B 33/00**

(21) Paraiškos numeris: **2010 046**

(22) Paraiškos padavimo data: **2010 06 10**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2011 12 27**

(45) Patent paskelbimo data: **2012 05 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Romualdas MAČIULAITIS, LT
Jurgita MALAIŠKIENĖ, LT

(73) Patent savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, LT-10223
Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Klinkerinė keramika ir jos gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas gali būti pritaikytas sieninių keraminių dirbinių gamybai, skirtų fasadams, ypač tiems fasadams, kurie eksploatuojami agresyviomis sąlygomis (pvz., pajūrio zonoje), mūryti. Sieninių keraminių dirbinių formavimo masė buvo paruošta iš tokių smulkiadispersinių komponentų: molio, kvarcinio smėlio ir šamoto. Suformavus ir išdegus bandinius atitinkamu režimu (kai maksimali degimo temperatūra yra 1075-1090 °C), gauta keraminė šukė, kurios prognozuojamasis eksploatacinis atsparumas šalčiui daugiau kaip 1000 ciklų (prognozavimo metodika sudaryta pagal LST 1413.12: 1998), vidutinis gniuždomasis stipris 25 MPa, tankis 2092 kg/m³, vandens įmirkis, nustatytas normaliomis sąlygomis po 72 valandų 2,1 %, poringos erdvės rezervas 59,7 %.

Išradimas priklauso klinkerinių keramikos gaminių sričiai ir gali būti pritaikytas apdailos dirbiniais, pavyzdžiui, plytoms ar plytelėms gaminti. Šie dirbiniai pasižymi itin mažu vandens įmirkiu ir dideliu eksploataciniu atsparumu šalčiui, todėl gali būti naudojamos agresyviomis aplinkos sąlygomis (pajūrio zonoje), kur vyrauja drėgni šalti vėjuoti orai.

Tarptautinėje paraiškoje PCT/RU2008/0060 pateikta keramikos sudėtis yra molis 75–81 %, metilmetakrilatas 1–3 % ir vanduo. Paruošti pusgaminiai buvo išdegti esant maksimaliai 800 °C temperatūrai. Visas degimo procesas truko 20 valandų. Autoriai teigia, kad metilmetakrilato įvedimas į formavimo masę jiems leido sumažinti degimo temperatūrą 120 °C ir gauti analogiškas keramikos savybes. Pavyzdžiui, tokių bandinių gniuždomasis stipris siekia 30 MPa, bet vandens įmirkis gautas apie 19 %.

Patento RU2358943 autorė J. A. Shchepochkina keramikos plytų gamybai panaudojo popieriaus, pjuvenų, stiklo atliekas ir trepelį. Bandiniai buvo išdegti 1000 °C temperatūroje. Gautas gaminių gniuždomasis stipris 8–10 MPa. Tos pačios mokslininkės patente RU2358947 pateikta keramikos sudėtis: 43–48 % molio, nikelio gamybos šlakas 36–38 %, švino atlieka 8–10 % ir vanduo 6–11 %. Tokia masė buvo išdegta 900 °C temperatūroje ir gauta padidinto atsparumo šalčiui keramika (220 ciklų).

Tarptautinėje paraiškoje WO0021902 parodyta, kaip galima gauti sukepusiąją keramiką. Čia formavimo mišinio sudėčiai paruošti naudojamas molis, pelenai ir sunkiųjų metalų oksidai (40 %), o degimo temperatūra yra 1150–1200 °C. Gautos keramikos tankis 2,68–2,85 g/cm³. Kai naudojamas plieno šlakas, kurio dedama 50 % į formavimo masę ir degama 1200 °C temperatūroje, gaunamas gaminių tankis iki 3 g/cm³, o gniuždomasis stipris siekia 6 MPa.

Labai atspari šalčiui keramika aprašyta patente SU1675275. Jos atsparumas šalčiui, nustatytas, naudojantis seniai negaliojančiais standartais siekia 2600 ciklų, tačiau vandens įmirkis yra net 13 %. Tokių charakteristikų gaminiai buvo gauti naudojant tokią formavimo mišinio sudėtį: molio mineralai 21–30 %, 0,005–0,05 mm dalelių dydžio kvarcas ir 0,05–1,25 mm dalelių dydžio kvarcinis smėlis.

Patente LT3792 pateiktas šalčiui atsparios keramikos mišinys (molis 66–86 %, smėlis 10–20 %, antracitas, kurio dispersiškumas mažiau už 0,005 mm 0,5–4 % ir kalcitas, arba dolomitas, arba magnezitas, kurių dispersiškumas mažiau už 0,05–0,01 mm). Šiame patente viena iš formavimo masių gali būti laikoma mūsų išradimo prototipu, nes ji buvo gauta iš analogiško molio 85 % ir smėlio 15 %. Tokia masė buvo formuojama plastiniu būdu,

išdžiovinti pusgaminiai buvo išdegti 960 °C temperatūroje. Gautų bandinių įmirkis siekia 15 %, o atsparumas šalčiui net 350 ciklų.

Klinkerinės keramikos gavimo būdas aprašytas patente RU2148564, jos vandens įmirkis mažesnis, kaip 2 %. Tačiau į formavimo masę be molio ir kvarcinio smėlio įvedama kalkių šlamo 20–30 % ir nefelino-sienito 3–5 %. Bandiniai buvo išdegti 920–950 °C temperatūroje.

Kaip išradimo analogas buvo pasirinktas patentas RU2137731.. Čia aprašyti klinkerinių plytų ir grindų plytelių gavimo būdai ir charakteristikos. Klinkerinės plytos buvo gautos naudojant molį 40–60 % ir granodioritą (lauko špatas) 40–60 %. Tokie ruošiniai buvo išdegti 1210 °C temperatūroje. Nustatytas vandens įmirkis 1,2–1,4 %, tačiau atsparumas šalčiui tik 60 ciklų. Grindų plytelių formavimo masė buvo 52,5–60 % molio, 20–30 % granodiorito ir 17,5–20 % kaolino. Tokios formavimo masės bandiniai buvo išdegti 1150–1180 °C temperatūroje. Gautos keramikos vandens įmirkis 2,8–3,2 %, gniuždomasis stipris 34–36 MPa, o atsparumas šalčiui 40 ciklų.

Išradimo tikslas – gauti klinkerinę (vandens įmirkis, nustatytas po 72 valandų yra mažesnis, kaip 3 %) atsparią šalčiui keramiką.

Siūloma klinkerinė keramika, (nustatytas vandens įmirkis po 72 valandų yra mažesnis, kaip 3 %), yra nauja savo formavimo mišinio sudėties komponentais, jų kiekiais, dispersiškumu ir degimo sąlygomis. Formavimo mišiniui buvo naudota: 76–84 % molio, 12–18 % kvarcinio smėlio, 4–6 % šamoto. Gaminant klinkerinę keramiką degimas vykdomas 1075–1090 °C temperatūroje. Gauta klinkerinė keramika skiriasi priedų ir savo mineralogine sudėtimi. Nustatyti pagamintos keramikos mineralai yra kvarcas, hematitas, anortitas, diopsidas, mulitas, o prieduose rasta kvarco, mulito, kristabolito ir kordierito.

Išradimo esmei paaiškinti pateikti brėžiniai, kuriuose:

1 fig. pateikta molio rentgenograma (X – chloritas, K – kaolinitas, I – ilitas, Do – dolomitas, C – kalcitas, Q – kvarcas);

2 fig. – šamoto rentgenograma (M – mulitas, Kr – kristobalitas, Co – kordieritas);

3 fig. – gautos klinkerinės keramikos bandinio rentgenograma (Q – kvarcas, H – hematitas, A – anortitas, D – diopsidas, M – mulitas).

Darbo tikslas buvo pasiektas, naudojant tokią formavimo mišinio sudėtį:

- 1) molis (persijotas per 0,63 mm akučių sieta) 76–84 %
- 2) kvarcinis smėlis (persijotas per 0,63 mm akučių sieta) 12–18 %
- 3) šamotas (persijotas per 1,25 mm akučių sieta) 4–6 %

Molio cheminė sudėtis yra pateikta 1 lentelėje, o granuliometrinė sudėtis – 2 lentelėje.

1 lentelė. Molio vidutinė cheminė sudėtis

Telkinys	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Kaitmenys
Dynos	51,63	20,09	7,56	5,45	1,46	3,35	1,15	9,1

2 lentelė. Molio vidutinė granulimetrinė sudėtis

Telkinys	Smėlingosios frakcijos kiekis (dalelės didesnės už 0,05 mm), %	Dulkingosios frakcijos kiekis (dalelės, kurių dydis nuo 0,05 iki 0,005 mm), %	Molingosios frakcijos kiekis (dalelės mažesnės už 0,005 mm), %
Dynos	1,76	16,34	81,90

Atlikus molio rentgenofazinę analizę, gauta rentgenograma (1 fig.).

Pagal molio rentgenografinę analizę (1 fig.) matyti, kad molio mineralai yra tokie: kaolinitas *K* (0,716, 0,450, 0,356) nm, chloritas *X* (1,420, 0,716, 0,356) nm, kvarcas *Q* (0,426, 0,335, 0,246, 0,228, 0,213, 0,182, 0,167) nm, dolomitas *Do* (0,289, 0,240, 0,219) nm, kalcitas *C* (0,385, 0,304, 0,209, 0,191, 0,187) nm, ilitas (0,998, 0,500,) ir šiek tiek lauko špatų *F* (0,324 nm). Išdegant tokios sudėties molį iš pradinių molio mineralų susidaro: hematitas *F* (Fe₂O₃), gelenitas *G* (2CaO·Al₂O₃·SiO₂), anortitas *A* (CaO·Al₂O₃·2SiO₂), diopsidas *D* (CaO·MgO·2SiO₂), kristobalitas *Kr* (SiO₂), mulitas (3Al₂O₃·2SiO₂), stiklo fazė.

Naudoto kvarcinio smėlio cheminė sudėtis pateikta 3 lentelėje.

3 lentelė. Vidutinė kvarcinio smėlio cheminė sudėtis

Cheminė sudėtis, %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Kaitmenys
88,16	3,85	0,75	3,20	0,49	1,4	2,15

2 fig. pateikta šamoto rentgenograma.

Iš šamoto rentgenogramos matyti, kad dominuojantis mineralas yra mulitas (0,542, 0,378, 0,339, 0,290, 0,270, 0,256, 0,243, 0,234, 0,230, 0,221, 0,213, 0,209, 0,189, 0,185, 0,180, 0,172, 0,170, 0,161, 0,158, 0,153, 0,146, 0,145, 0,141) nm. Mulitas ir kristobalitas (SiO₂) yra termodinamiškai pastovūs mineralai, todėl į mišinį įvedus šamoto iš tokių mineralų, turi pagerėti galutinės keramikos savybės, ypač, eksploatacinis atsparumas šalčiui. Taip pat šamote rasta kordierito (2MgO 2Al₂O₃ 5SiO₂), kuris yra pakankamai inertiškas temperatūrinei plėtrai.

Gautos keramikos bandiniams buvo atlikta rentgenografinė analizė ir nustatyta jų fazinė sudėtis su difraktometru DRON-7 (3 fig. pateikta rentgenograma).

Visose partijose nustatyti šie mineralai: kvarcas Q ((SiO_2) 0,154, 0,167, 0,182, 0,198, 0,213, 0,229, 0,246, 0,335, 0,424) nm), hematitas H ((Fe_2O_3) 0,157, 0,170, 0,184, 0,220, 0,251, 0,270) nm), anortitas A ($(\text{CaO}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ arba $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) 0,251, 0,321, 0,324, 0,370, 0,376, 0,406) nm), diopsidas D ($(\text{CaO}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2)$ 0,204, 0,289, 0,298) nm), mulitas M ($(3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2)$ 0,342, 0,540 nm) (3 fig.).

Klinkerinės keramikos gavimo būdas:

- 1) žaliavų paruošimas (smulkinimas, sijojimas),
- 2) komponentų maišymas,
- 3) mišinio drėkinimas arba džiovinimas iki tinkamos formuoti drėgmės,
- 4) pusgaminių formavimas,
- 5) džiovinimas ir degimas optimaliu laiko ir temperatūros režimu.

Pagrindinės klinkerinės keramikos ir prototipo bei analogų charakteristikos pateiktos 4 lentelėje. Mūsų tyrimų atveju, eksploatacinis atsparumas šalčiui buvo prognozuotas pagal struktūros rodiklių metodiką (Мачюлайтис, Р. 1997. *Морозостойкость и долговечность изделий фасадной керамики*. Vilnius: Technika, 307 psl.), kalibruotą pagal LST 1413.12:1998 (Statybinis skiedinys. Bandymo metodai. Tinko ir kitokios apdailos atsparumo šalčiui nustatymas vieno pusio šaldymo būdu). Eksploatacinį atsparumą šalčiui, kaip fasadinės keramikos fizikinį rodiklį, galima apibūdinti jos geba pasipriešinti defektų prisipildymui vandens dėl migracijos procesų.

Analogo atveju, atsparumas šalčiui buvo nustatytas tūriniu metodu, o prototipo pagal GOST 7025-91 2-ą punktą. Tūrinis metodas neatitinka eksploatacinių sąlygų ir dažnai rezultatai yra nepatikimi, nes esant kryptiniam šaldymui (kaip ir eksploatacijos metu) priklausomai nuo bandinių struktūros, keramika gali greičiau suirti, nei šaldant ją tolygiai iš visų pusių.

4 lentelė. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai

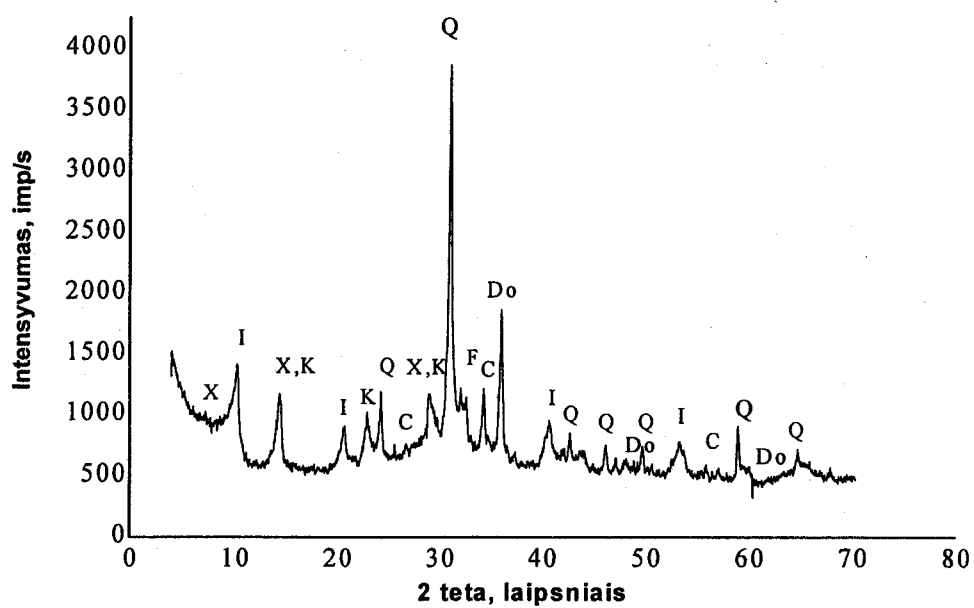
	Maksimali degimo temperatūra, °C	Formavimo mišinio sudėtis					Bendras susitraukimas	Vidutinis vandens įmirkis, %	Vidutinis atsparumas šalčiui, ciklais
		Molio kiekis, %	Kvarcinio smėlio kiekis, %	Šamoto kiekis, %	Granadiorito kiekis, %	Kaolino kiekis, %			
Siūlomas variantas	1075–1090	76–84	12–18	4–6	–	–	14,8	2,1	1067
Prototipas	960	85	15	–	–	–	–	15,72	350
Analogas1	1210	40–60	–	–	40–60	–	14	1,3	60
Analogas2	1180	52,5–60	–	–	20–30	17,5–20	6,5	2,8	40

Gautos klinkerinės keramikos yra gana didelis poringos erdvės rezervas – 59,7 % (tuo tarpu prototipo tik 21,4 %), kuris yra pagrindinis eksploatacinio atsparumo šalčiui rodiklis. Jis parodo, kiek yra porų ir kapiliarų į kuriuos labai sunkiai prasiskverbia vanduo. Siūlomos keramikos, nustatytas vidutinis tankis yra 2092 kg/m^3 , o gniuždomasis stipris taip pat gana didelis – 25 MPa.

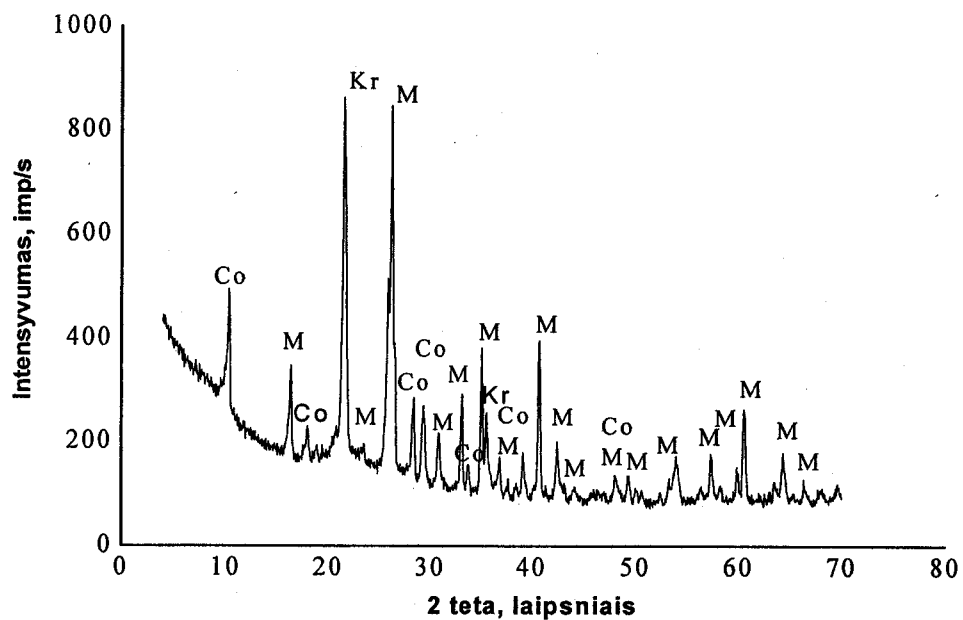
Klinkerinė keramika buvo gauta naudojant įprastas žaliavas ir palyginti su analogu neaukštą degimo temperatūrą. Išradimo analogo mokslininkai klinkerinę keramiką gavo degdami bandinius, esant maksimaliai degimo temperatūrai 1210°C , o mūsų klinkerinė keramika buvo gauta, degant bandinius $1075\text{--}1090^\circ\text{C}$ temperatūroje. Taip yra žymiai sumažinamos energijos sąnaudos. Dar siūloma klinkerinė keramika nuo kitų skiriasi tuo, kad čia buvo panaudotas kvarcinis smėlis ir šamotas, kuris yra atsparus ugniai. Be to, visi komponentai buvo smulkiadispersiniai. Molis ir kvarcinis smėlis, esant aukštai temperatūrai lydėsi ir vyko kietafazis dalyvaujant skystajai fazei sukepimas. Šio sukepimo varomoji jėga buvo lydalo paviršiaus įtempimas, dėl kurio uždaroje poroje atsirado neigiamas slėgis. Veikiant šiam slėgiui keraminės medžiagos poras užpildė lydalas, o grūdeliai suartėjo. Kuo skystos fazės susidaro daugiau, ir kuo žaliavos yra smulkesnės, tuo intensyviau bandinyje vyksta difuzijos procesas. Dėl šio proceso medžiagos grūdeliai persigrupuoja, mažėja atvirų netaisyklingos formos porų, susidaro uždaresnės mažesnės ir taisyklingesnės formos poros. Į tokios struktūros medžiagas sunkiai įsiskverbia vanduo, kintant oro sąlygoms vanduo neturi galimybės keisti savo būsenos, migruoti ir taip sukelti vidinių įtempių bei ardyti medžiagą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

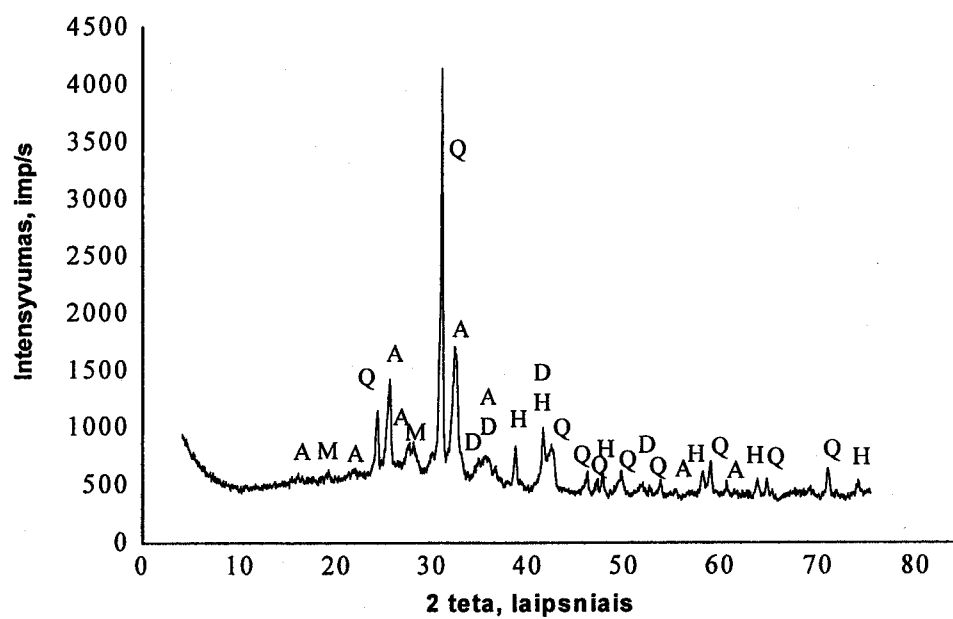
1. Klinkerinė keramika, kurios formavimo mišinio sudėtyje yra molio ir smėlio, **besiskirianti** tuo, kad formavimo mišinį sudaro tokie komponentai ir jų kiekiai: molis – 76–84 %, kvarcinis smėlis – 12–18 %, šamotas – 4–6 %.
2. Klinkerinės keramikos gavimo būdas, apimantis žaliavos paruošimą, komponentų maišymą, pusgaminių formavimą, džiovinimą ir degimą, **besiskiriantis** tuo, kad degimas vyksta, esant 1075–1090 °C.



1 fig.



2 fig.



3 fig.