

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 014**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-05-09**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-11-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2022-12-27**

(73) Patento savininkas:
**VšĮ Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT**
(72) Išradėjas:
**Renata BORIS, LT
Valentin ANTONOVIČ, LT
Rimvydas STONYS, LT**

LT 6965 B

(54) Pavadinimas:

Cementinio ugniai atsparaus betono su mikro ir nanostruktūros modifikatoriais sudėtis

(57) Referatas:

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai ir gali būti pritaikytas įvairių šiluminių įrenginių išklojų ir kitų dalių įrengimui. Išradimo tikslas yra sukurti mažacemenčio ugniai atsparaus betono sudėtį naudojant įvairius mikro ir nanostruktūros modifikatorius, pagerinti fizikines, mechanines bei termines savybes. Parinkta ugniai atsparaus betono sudėtis masės %: aliuminatinis cementas ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$) 4–6; silicio dioksido mikrodulkės 4–6; boksito užpildas (Al_2O_3 75–90%, fr. 0-1 ir 1-3) 60–70; reaktyvusis Al_2O_3 20–25; ceolitinė medžiaga ($\text{SiO}_2 \sim 50\%$; Al_2O_3 35–45 %; diametras–50 μm) 1–2 %; nano- SiO_2 (diametras 10–30 nm) 0,4–1,6 %; mišrus deflokuliantas 0,1–0,25; vanduo ≤ 5 . Naujo ugniai atsparaus betono, išdegto 100 °C, 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose: gniuždomasis stipris – 151,5; 213,3; 205,1 MPa, poringumas ~20 %, susitraukimo vertės ne daugiau nei 0,2 %, aukštas terminis atsparumas ciklais (950 °C) – 8. Ši nauja medžiaga gali ženkliai padidinti energetinių įrenginių išklojos konstrukcijų ilgaalaikiškumą. Esminis siūlomos kompozicijos privalumas – geros technologinės savybės, užtikrinančios kokybiško betono pagaminimą. Siūloma gaminti kompozicija tinka naudoti šiluminiuose įrenginiuose ekstremaliomis eksploatacijos sąlygomis (iki 1200 °C).

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai ir gali būti pritaikytas įvairių šiluminių įrenginių išklojų ir kitų dalių įrengimui. Ugniai atspari medžiaga yra tam tikros rūšies keramika, vadinama „pramonine“. Ugniai atsparus betonas susideda iš stambaus užpildo dalelių, kurios yra surišamos rišamąja dalimi. Bendrai ugniai atsparaus kompozito struktūroje nanostruktūros formavimasis turi įtakos savybėms, t.y. tankiui, gniuždymo stipriui, poringumui ir terminiam patvarumui.

Tradicinių aliumosilikatinių ugniai atsparių betonų, (su šamoto užpildu, kai Al_2O_3 25–45%) eksploatuojamų tokiomis sąlygomis, kai yra aukšta temperatūra (iki 1200 °C), temperatūros pokyčiai, agresyvus cheminis, dujų ir kietųjų dalelių srauto bei mechaninis poveikiai, ilgalaikiškumas nėra pakankamas, dėl nedidelio iki 67 MPa gniuždymo stiprio.

Didėjant biokuro, medicininių ir komunalinių atliekų deginimui bei įdiegiant efektyvius degimo procesus (pvz. „verdančio sluoksnio“), naujų medžiagų kūrimas galėtų užtikrinti efektyvią šiluminių įrenginių eksploataciją Lietuvoje ir visame pasaulyje. Be to, yra aktualu modernizuoti ir senus naftos, chemijos, keramikos, medienos ir kitų pramonės šakų šiluminius įrenginius, taikant naujas tvarias ilgaamžes ugniai atsparias medžiagas. Siekiant pagerinti ugniai atsparaus betono savybes ir pailginti jų eksploatavimo trukmę naudojami kiti – aliumosilikatiniai užpildai (Al_2O_3 kiekis ≥ 75 %) ir įvairūs mikro ir nanostruktūros modifikatoriai, t.y. ceolitinės medžiagos ir nano- SiO_2 priedai.

Išnagrinėti keli ugniai atsparaus betono išradimai.

Žinoma ugniai atsparaus betono sudėtis, kuris pasižymi mažesniu dujų pralaidumu ir atsparumu šlakų poveikiui yra apibūdinama patente RU2579092, kur betono savybėms pagerinti naudojami špinelis (fr. 3–8 μm ; 1–1 mm), įvairūs pelenai (sausų pelenų 20–30 %, lakiųjų pelenų 15–20%, silicinių pelenų 9–16 %), boksito užpildo 11–15 %, aluminatinio cemento 17–23 %, skysto stiklo 11–12%, ir plastiklio 0,6–0,9% (polikarboksilatinis). Pateikta sudėtis nors ir įgauna mažesnę dujų pralaidumą bei atsparumą šlakų poveikiui tačiau tokių charakteristikų nepakanka medžiagos ilgalaikiškumo prognozavimui, nes nėra nurodomas šios medžiagos stipris ir terminis patvarumas.

Patente RU2616199C1 apibūdintas ugniai atsparus kompozitas, pagamintas

iš karbonatinių uolienų skaldos (fr. 5-10 mm) 33–40 %, katalizatoriaus atliekos 10–15 % ir metalo pramonės atliekų 24-30 % ir šlakų (fr. 5-40 mm) 10-13 % bei fosforo rūgšties rišiklio 10–15 %. Gautų medžiagų gniuždymo stipris po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje yra 61,9–62,4 MPa, maksimali panaudojimo temperatūra iki maždaug 1600 °C, tačiau nėra nurodomos kitos šios medžiagos savybės. Pateiktos sudėties betonas nors ir įgauna didesnę maksimalią panaudojimo temperatūrą, lyginant su nagrinėjamais analogais, bet nepasižymi pakankamomis mechaninėmis savybėmis.

Žinomas ugniai atsparus betonas (LT5741B), kur betono savybėms pagerinti buvo naudojamas katalizatoriaus atliekos priedas 2-10 % bei kitos žaliavos: aliuminatinis cementas 8-12 %, silicio dioksido mikrodulkės 2-10 %, reaktyvusis aliuminio oksidas 3-6 %, maltas šamotas 5-20 %, užpildas 50-65 %, cheminiai priedai 0,05-0,35 % ir vanduo. Tokio betono stipris gniuždant yra 30-46 MPa, priklausomai nuo terminio apdorojimo temperatūros. Pateiktos sudėties betono stipris nėra pakankamas siekiant padidinti ugniai atsparaus betono ilgalaikiškumą.

Patente RO128299A2 nagrinėjamas ugniai atsparaus kompozitas aliuminio oksido rišiklio pagrindu, į kurio sudėtį įeina: aliuminio oksido nanodalelės (diametras 50–60 nm) iki 2 %. Tokios medžiagos tankis 2700 kg/cm³, gniuždymo stipris 360-375 MPa, santykinis plėtimasis siekia net 27-30 %, nėra nurodyta kokioje temperatūroje nustatytos savybės.

Ugniai atsparus betonas, atsparesnis anglies monoksido poveikiui temperatūrose 482 ir 538 °C ir pasižymintis mažesniu susitraukimu, apibūdinamas patente US3649313A, kur betono savybėms pagerinti naudojami boksito užpildo 50–80 %, kalcinuoto aliuminio oksido 5,5 %, grafito 2-20 %, aliuminio fosfato 1-20 %, metilceliuliozės priedo 0,1-1 % ir vandens 5-15 %, tačiau nėra nurodomos šių medžiagų fizikinės ir mechaninės savybės aukštesnėje eksploatavimo temperatūroje.

Žinoma ugniai atsparaus betono sudėtis (AU735130B2), kur naudojamas boksito arba andaluzito užpildas, reaktyvusis aliuminio oksidas, silicio karbidas, itin smulkus silicio dioksido priedas, molis, aliuminatinis cementas ir vanduo. Nurodytos medžiagos savybės: tankis 2820-2850 kg/m³ ir gniuždymo stipris 23,6-28,5 MPa po terminio apdorojimo 110 °C temperatūroje, tačiau nėra nurodytos kitos savybės ir po terminio apdorojimo aukštesnėje eksploatacijos temperatūrose.

Ugniai atsparus betonas (US3810768A) susideda iš boksito užpildo 18,3 %; grafito 18,3 %; šamoto 18,3 %; akmens anglies degimo atliekų 8,3 % ir priedų lignino 1,8 % bei silicio pagrindu 9,2 %. Pateiktos sudėties betonas nors ir yra naudojamas iki 1400 °C, ir įgauna 2,7-5,5 MPa lenkimo stiprį, tačiau jo susitraukimas yra labai aukštas (viršija 1 %) ir yra 1,33 %, tačiau taip pat nėra nurodytas gniuždomasis stipris.

Žinomas ugniai atsparus betonas (PL357063), kuris yra atsparus šlakų korozijai, sudarytas iš aluminatinio užpildo (fr. $\leq 0,1$ mm), silicio dioksido, aluminatinio cemento ir plastiklio. Užpildo dalis sudaryta iš korundo-mulito klinkerio, kurio sudėtyje yra ≤ 78 % Al_2O_3 , matricos dalis yra 25–40%, į kurios sudėtį įeina chromo oksido ir (arba) cirkonio oksido, aluminatinis cementas ir reaktyvusis aliuminio dioksidas.

Pasirinktas patentas prototipas US5066624, nes mūsų naudojama ugniai atsparaus betono sudėtis ir panaudojimo temperatūra yra artimiausia. Prototipe pateikta tokia ugniai atsparaus betono kompozicija masės %: boksito užpildo (fr. 0,06-5,00 mm; 80–90 % Al_2O_3) 25-50 %; aliuminio oksido 1-10 %; amorfinio silicio dioksido 0,1-3,0 % ir kalio silikato priedai 0,5-4,0 %; aliuminio metafosfato plastiklis 0,3-1,0 %. Tokio betono gniuždymo stipris 49 MPa, susitraukimas 0,52 % po terminio apdorojimo 1000 °C temperatūroje. Šios betono kompozicijos trūkumas yra didelis 0,52 % susitraukimas ir mažas stipris, todėl būtų itin aktualu patobulinti naujai gaminamo betono sudėtį.

Kaip analogas pasirinkta patente (LT6242B) pateikta ugniai atsparaus betono sudėtis yra panaši mūsų naudojamai sudėčiai masės %: aluminatinis cementas 8-12 %, dispersinis užpildas 10 %, kalcio aluminatinis užpildas 60-80 %, silicio dioksidas 3-7 %, reaktyvusis Al_2O_3 3-7 %, plastikliai 0,15-0,25 %, mikro priedas 0,01-0,03 % ir vanduo $\leq 5\%$. Tokio betono išdegto 1100 ir 1200 °C temperatūrose vidutinis gniuždymo stipris 100-115 MPa, jis atlaiko 7-10 terminių ciklą o susitraukimas $\leq 0,3\%$. Kaip teigiama tankus kalcio aluminatinis užpildas ženkliai padidino stiprį gniuždant ir sumažino susitraukimą.

Ugniai atsparaus betono fizikines, mechanines ir termines savybes galima būtų pagerinti mažinant aluminatinio cemento kiekį (nuo 12 iki 6 %), didinant reaktyvaus Al_2O_3 kiekį (nuo 12 iki 25 %) ir taikant nanotechnologijų principus įvedant įvairius mikro ir nanostruktūros modifikatorius (ceolitinę medžiagą, nano- SiO_2 , natrio silikato ir polikarboksilato esterio priedus) tankesnės struktūros formavimuisi.

BREŽINIŲ APRAŠYMAS

1 pav. Ugniai atsparios rišamosios dalies mikrostruktūros nuotraukos ($\times 10000$ kartų): a) be nano-SiO₂, b) su nano-SiO₂.

IŠRADIMO APRAŠYMAS

Išradimo tikslas yra sukurti mažacemenčio ugniai atsparaus betono sudėtį naudojant įvairius mikro ir nanostruktūros modifikatorius, pagerinti fizikines, mechanines bei termines savybes.

Šis tikslas buvo pasiektas naudojant aliuminatinį užpildą, aliuminatinį cementą, reaktyvųjį aliuminio oksidą, o kompozicija papildomai apima silicio dioksido mikrodulkes bei ceolitinės medžiagos, nano-SiO₂ ir mišraus deflokulianto mišinį bei bandinius apdorojant 950 °C, 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose.

Naujasis mažacementis ugniai atsparus betonas su padidintu reaktyvaus Al₂O₃ kiekiu bei įvairių mikro ir nanostruktūros modifikatorių mišiniu (ceolitinės medžiagos, nano-SiO₂ ir mišraus deflokulianto) po degimo aukštose temperatūrose yra beveik trigubai stipresnis nei ugniai atsparus betonas su klinkeriniu kalcio aliuminatinio užpildu, mažo poringumo ir mažo susitraukimo, tai gali ženkliai iki 30 % padidinti energetinių įrenginių išklojos konstrukcijų ilgalaikiškumą. Taip pat nanostruktūrų formavimo reguliavimui naudojamas mišrus deflokuliantas (natrio tripolifosfato ir polikarboksilatinio esterio priedai). Esminis siūlomos kompozicijos privalumas – geros technologinės savybės, užtikrinančios kokybiško betono pagaminimą, naudojant ≤ 5 % vandens kiekį.

Šis tikslas pasiekiamas tuo, kai į ugniai atsparaus betono kompoziciją, įeina masės %: aliuminatis cementas (Al₂O₃ > 70 %) 4–6; silicio dioksido mikrodulkės 3–7; boksito užpildas (Al₂O₃ 75–90%, fr. 0-1 ir 1-3) 60–70; reaktyvusis Al₂O₃ 20–25; ceolitinė medžiaga (SiO₂ apie 50 %; Al₂O₃ 35–45 %; diametras apie 50 μ m) 1–2 %; nano-SiO₂ (diametras 10–30 nm) 0,4–1,6 %; mišrus deflokuliantas 0,1–0,25; vanduo ≤ 5 . Tokios kompozicijos betonas buvo termiškai apdorotas 950, 1100 ir 1200 °C temperatūrose, kaip nurodyta LST EN ISO 1927-(5-6):2013 ir GOST 20910-90:1991.

Išradimo esmė yra ta, kad mažacemenčio betono sudėtyje galima sumažinti vandens kiekį iki ≤ 5 % nebloginant technologinių betono mišinio charakteristikų.

Optimalūs komponentų, įeinančių į kompozicijos sudėtį, kiekiai, nustatyti atliekant eksperimentus. Pirmiausiai buvo tiriamas betonas be nano-SiO₂ (10 ugniai atsparaus betono pavyzdys), toliau buvo tiriami betonai su nano-SiO₂ (0,4–1,6 %; 11, 12 ir 13 ugniai atsparaus betono pavyzdžiai).

Betonų fizikiniai, mechaniniai ir terminiai rodikliai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai

Savybės	Sąlygos	10 pavyzdys	11 pavyzdys	12*siūlomas betonas	13 pavyzdys
Tankis, kg/m ³	100 °C	2710	2715	2720	2720
	1100 °C	2670	2670	2680	2680
	1200 °C	2630	2660	2670	2670
Ultragarso impulso greitis, m/s	100 °C	5230	5340	5440	5350
	1100 °C	5200	5260	5300	5300
	1200 °C	4490	4760	5110	4800
Gniuždymo stipris, MPa	100 °C	120,9	120,9	151,5	140,4
	1100 °C	184,7	205,5	213,3	166,1
	1200 °C	164,2	179,0	205,1	199,8
Susitraukimas, %	1100 °C	0,30	0,26	0,20	0,21
	1200 °C	0,19	0,27	0,14	0,20
Terminis patvarumas, vnt ciklų	950 °C/ vanduo	5	6	8	5
Įmirkis, %	1200 °C	8,5	7,9	7,5	7,8
Bendrasis poringumas, %	1200 °C	22,8	21,3	20,4	21,2

* - patentuojama

Panaudoti mikro nanostruktūros modifikatoriai (ceolitinės medžiagos, nano-SiO₂, natrio tripolifosfato ir polikarboksilatinio esterio priedai) pasižymi struktūros modifikavimo savybėmis. Nano dalelės padeda sujungti cemento ir užpildo grūdelius, pagerina mišinio klijumą, užpildo tuštumas tarp cemento grūdelių, veikia kaip kristalizacijos centrai bei pagerina užpildų kontaktinių zonų struktūrą, pagerina cementinių medžiagų stiprumines savybes. Kietėjimo metu rišamosios dalies struktūra sutankinama (1 pav.), keičiasi hidratų kiekis, dėl to gaunamas gaunamas fizikinių ir mechaninių savybių padidėjimas.

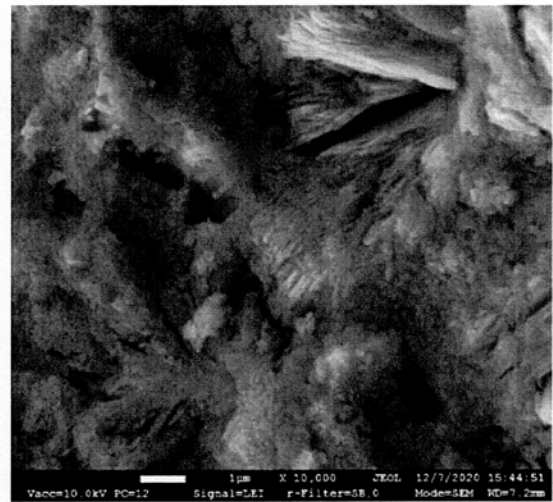
Pareikštas ugniai atsparus betonas pasižymi geromis technologinėmis, ypatingai aukštomis mechaninėmis ir eksploatacinėmis savybėmis, galimybe valdyti betono rišamosios dalies struktūrą, atsižvelgiant į darbo sąlygas arba prognozuoti betono struktūros savybes.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Pagerintų mechaninių savybių ir atsparumo terminiam patvarumui mažacemenčio ugniai atsparaus betono sudėtis sudaryta iš aliuminatinio cemento, mikro silicio dioksido, boksito, deflokulių, besiskirianti tuo, kad betone papildomai panaudoti mikro ir nanostruktūros modifikatoriai ir tokio betono sudėtis masės % yra: aliuminatis cementas: 5–7; silicio dioksido mikrodulkės 3–7, reaktyvusis Al_2O_3 20–25; boksitas 60–70; mišrus deflokuliantas 0,15–0,25, vanduo ≤ 5 ; nano- SiO_2 0,4 – 1,6; ceolitinė medžiaga 1–2%.



a)



b)

1 pav.