

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225141**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417539**

(22) Data zgłoszenia: **27.06.2012**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
399695

(51) Int.Cl.

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 22/16 (2006.01)

(54)

Niskocementowy beton wysokoglinowy

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.04.2013 BUP 07/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2017 WUP 02/17

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

LUCJANA MANDECKA-KAMIEŃ, Rudawa, PL

PL 225141 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest niskocementowy beton wysokoglinowy, stosowany zwłaszcza jako wyłożenie robocze urządzeń cieplnych przemysłu metalurgicznego.

Korzystne właściwości betonów niskocementowych są znane z wielu publikacji i opisów patentowych. Ich podstawowymi komponentami są kruszywo glinokrzemianowe np. palonka wysokoglinowa lub kruszywo szamotowe, dodawane zazwyczaj w ilości 70–90% oraz drobnoziarniste składniki w ilości 10–30%, w tym ograniczona do kilku procent zawartość cementu glinowego, a także dodatki i woda. Podczas gdy tradycyjne betony ogniotrwałe zawierają 10–25% cementu glinowego, to betony niskocementowe zawierają jedynie około 2–10%, przy czym równocześnie wprowadza się do masy betonowej drobnoziarniste proszki takie jak kalcynowane tlenki glinowe, mikrokrzemionka i surowce glinokrzemianowe. Dodatek tych proszków wpływa na lepsze wypełnienie przestrzeni pomiędzy dużymi ziarnami kruszywa, co znacznie zwiększa wytrzymałość betonów po wypaleniu. Z polskiego opisu patentowego nr PL192859 znana jest ogniotrwała masa betonowa składająca się z kruszywa glinokrzemianowego w ilości 80–90% wagowych, mieszanki drobnoziarnistych składników o uziarnieniu poniżej 4 μm w postaci andalazytu i/lub sylimanitu i/lub kaolinu w ilości 5–10% wagowych oraz cementu glinowego w ilości 5–10% wagowych. Z kolei w polskim zgłoszeniu nr 357063 ujawniono beton ogniotrwały odporny na korozyjne działanie płynnych metali i żużli, składający się z kruszywa w postaci klinkieru korundowo–mullitowego, zawierającego, co najmniej 78% wagowych Al_2O_3 i mieszanki drobnoziarnistych składników, w skład której wchodzi frakcja o wymiarach poniżej 0,1 mm materiału kruszywa, krzemionka reaktywna, cement wysokoglinowy i dodatek zmniejszający zwilżalność. Udział mieszanki drobnoziarnistych składników wynosi od 25 do 40% wagowych, a w jej skład wchodzi dodatkowo tlenek chromu i/lub tlenek cyrkonu, w ilości od 15 do 70% wagowych w stosunku do sumarycznej zawartości cementu wysokoglinowego i krzemionki reaktywnej. Inna znana z rosyjskiego opisu patentowego nr RU2239612 masa betonowa stosowana jako wyłożenia wysokotemperaturowe składa się z mieszaniny różnych frakcji kruszywa glinowego tj. frakcji o uziarnieniu 3–6 mm w ilości 15–22% wagowych, frakcji o uziarnieniu 0,1–0,3 mm w ilości 8–20% wagowych, frakcji o uziarnieniu poniżej 1 mm lub mieszaniny frakcji o uziarnieniu poniżej 0,5 mm i 0,5–1 mm w ilości 13–27% wagowych, a także węgla krzemu w ilości 13–27% wagowych oraz z mieszaniny składników drobnoziarnistych w ilości 14–24% wagowych, w tym cementu wysokoglinowego w ilości 7–16% wagowych. Masa zawiera także dodatki w ilości 0,03–0,55% wagowych, które stanowi trójpolifosforan sodu lub mieszanina kwasu borowego, kwasu cytrynowego, sody i węgla litu lub włókna organiczne. Sposób wytwarzania niskocementowych betonów ogniotrwałych znany jest między innymi z polskiego opisu patentowego nr PL164260. Polega on na tym, że do kruszywa w postaci palonki szamotowej albo wysokoglinowej albo korundu spiekanego albo elektrokorundu, o uziarnieniu poniżej 10 mm, korzystnie poniżej 5 mm wprowadza się, obok ograniczonej zawartości cementu glinowego do ilości 2–10% wagowych aktywne mikropyły w ilości poniżej 10% wagowych w postaci pyłu kalcynowanego, technicznego tlenku glinu lub korundu spiekanego o zawartości Al_2O_3 minimum 97% i co najmniej 95% wagowych ziaren poniżej 60 μm , w tym minimum 50% ziaren poniżej 5 μm oraz 2–7% pyłu krzemionki bezpostaciowej, powstającej przy produkcji krzemu krystalicznego lub żelazokrzemu, o zawartości minimum 88% SiO_2 i o uziarnieniu minimum 95% wagowych ziaren poniżej 60 μm , w tym minimum 50% poniżej 2 μm . Następnie po wymieszaniu składników zarabia się mieszanekę wodnym roztworem trójpolifosforanu sodu w ilości 0,1–0,2% wagowych suchego fosforanu na 100% suchej mieszanki, po czym dodaje wodę, aż do uzyskania jednorodnej masy betonowej o wilgotności 4,5–6,5%.

Istota niskocementowego betonu wysokoglinowego, składającego się z kruszywa wysokoglinowego o uziarnieniu 0,1–6,0 mm w ilości 70–75% masowych, mieszanki drobnoziarnistych składników w ilości 25–30% masowych, w tym surowca wysokoglinowego o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, mikrokrzemionki, aktywnego tlenku glinu, cementu wysokoglinowego w ilości 4–8% masowych oraz dodatków i wody charakteryzuje się tym, że zawiera dodatek w postaci kwasu ortofosforowego w ilości 6–8% w stosunku do masy suchych składników.

Wprowadzenie dodatku kwasu fosforowego do niskocementowego betonu wysokoglinowego poprawia jego właściwości mechaniczne w zakresie temperatur 20–1500°C. Nie obserwuje się także spadku wytrzymałości w czasie ogrzewania w temperaturach pośrednich (400–1000°C), ponieważ stosowany dodatek powoduje zagęszczenie tekstury betonu i stabilizację wytrzymałości mechanicznej. W betonach zawierających tylko cement wysokoglinowy, w czasie ogrzewania w temperaturach pośrednich następuje rozluźnienie tekstury betonu i spadek wytrzymałości mechanicznej na skutek

rozkładu hydratów powstałych w czasie hydratacji cementu. Może to prowadzić do uszkodzenia wyłożenia ogniotrwałego i zmniejszenia jego żywotności w czasie pracy w urządzeniach cieplnych. Po prażeniu masy w temperaturze 1400°C, pod wpływem dodatku powstaje faza $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]$ oraz tworzona przez nadmiarową ilość wapnia faza $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$, która znacznie zwiększa odporność korozyjną betonu pracującego jako wyłożenie w urządzeniach cieplnych. Ponadto powstawanie związków z fosforanami eutektyk w szerokim zakresie temperatur, a szczególnie powyżej 1000°C, wpływa na zmniejszenie porowatości materiału.

Przedmiot wynalazku jest bliżej określony w poniższym przykładzie, nie ograniczającym jego zakresu.

Niskocementowy beton wysokoglinowy składa się z:

75,0% masowych kruszywa wysokoglinowego o zawartości 99,5% Al_2O_3 w postaci tlenku glinu tabularnego o uziarnieniu 0,1–6,0 mm, w skład którego wchodzi 36,5% frakcji 0,1–1 mm, 20,5% frakcji 1–3 mm oraz 20% frakcji 3–6 mm,

25,0% masowych drobnoziarnistych składników o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, w tym:

5,5% masowych tlenku glinu tabularnego o zawartości 99,5% Al_2O_3

5,0% masowych mikrokrzemionki „Silimic”

7,5% masowych aktywnego tlenku glinu CL 370

7,0% masowych cementu „Górkal 70”,

oraz

8,0% masowych w stosunku do masy ww. suchych składników dodatku w postaci kwasu ortofosforowego o stężeniu 85%.

Po zmieszaniu drobnoziarnistych składników, do masy betonowej dodaje się wodę w ilości 5,0% masowych zmieszaną z 1,0% masowym upłynniaczem „Sika ViscoCrete 20 Gold” wytwarzanego na bazie polimerów polikarboksyłanowych, zwykle stosowanego w praktyce przemysłowej dodatku do betonu przyspieszającego twardnienie (Rekomendacja Techniczna IBDiM RT/2010–02–0059) oraz 8,0% masowymi kwasu ortofosforowego. Następnie dodaje się kruszywo i ponownie miesza, po czym instaluje metodą wibrowania jako wyłożenie ogniotrwałe w urządzeniu cieplnym.

Beton charakteryzuje się następującymi właściwościami:

porowatość otwarta po stwardnieniu: 17%

porowatość otwarta po wypaleniu w temperaturze 1500°C: 11%

wytrzymałość na ściskanie po stwardnieniu: 49 MPa

wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu w temperaturze 1500°C 160 MPa

ogniotrwałość pod obciążeniem $T_{0,6}$: 1680°C

Zastrzeżenie patentowe

Niskocementowy beton wysokoglinowy, składający się z kruszywa wysokoglinowego o uziarnieniu 0,1–6,0 mm w ilości 70–75% masowych, mieszanki drobnoziarnistych składników w ilości 25–30% masowych, w tym surowca wysokoglinowego o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, mikrokrzemionki, aktywnego tlenku glinu, cementu wysokoglinowego w ilości 4–8% masowych oraz dodatków i wody, **znamienny tym**, że zawiera dodatek w postaci kwasu ortofosforowego w ilości 6–8% w stosunku do masy suchych składników.

