



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80369 (13) C2
 (51) МПК (2006)
 C04B 35/66
 C04B 35/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
 І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ВОГНЕТРИВКА МАСА

1

2

(21) а200605903

(22) 29.05.2006

(24) 10.09.2007

(46) 10.09.2007, Бюл. №14, 2007р.

(72) Вернигора Наталія Костянтинівна, Логвінков Сергій Михайлович, Тищенко Сергій Васильович, Цапко Наталія Сергіївна, Корогодська Алла Миколаївна, Шаповалов Віталій Петрович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA 45983, C2, 15.05.2002

UA 46039, C2, 15.05.2002

UA 51201, C2, 15.04.2005

SU 1154238, A, 07.05.1985

SU 767059, 30.09.1980

RU 2214983, C1, 27.10.2003

EP 0037165, B1, 02.05.1984

GB 1139205, 19.05.1998

JP 10167791, 23.06.1998

(57) Вогнетривка маса, що включає алюмосилікатний заповнювач, високоглиноземистий цемент та воду, яка **відрізняється** тим, що додатково містить комплексну добавку - суміш гексаметафосфату натрію, казеїну та триполіфосфату натрію у співвідношенні 1:1:2 відповідно, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

| | |
|----------------------------|---------|
| алюмосилікатний заповнювач | 70-82,5 |
| високоглиноземистий цемент | 6-18 |
| комплексна добавка | 0,5-3 |
| вода | решта. |

Винахід, що пропонується, належить до виробництва вогнетривів і може бути використаний як неформована маса для виготовлення футеровок теплових агрегатів та їх ремонту, а також для одержання вогнетривких і тугоплавких виробів, конкретно, тиглів.

Відомий склад шихти для виготовлення керамічного вогнетривкового матеріалу, що вміщує, мас. %: електрокорунд - 30 - 45; вогнетривку глину - 12 - 17; алюмохромфосфатне зв'язуюче або алюмоборфосфатний концентрат - 9 - 13; алюмосилікатний мертель або випалений каолін - 32 - 45 [1].

Недоліком відомого складу є низькі експлуатаційні показники при застосуванні його для виробництва тиглів, в першу чергу, низька корозійна стійкість до розплавів емалевих фритт в результаті утворення багатокомпонентних евтектичних композицій в системі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ та їх розчинності у розплаві, а також великі значення поруватості та низькі показники термостійкості.

Відомий, також, склад шихти для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів, що містить, мас. %: високоглиноземистий цемент - 15 - 20; глину - 2 - 6; титановий шлак - 0,3 - 0,5 й електрокорунд - решта [2].

Недоліком цього відомого складу є низька корозійна стійкість до розплавів емалевих фритт, особливо в інтервалі температур 900 - 1000°C та висока поруватість, які також обумовлені його хімічним складом, що не дозволяє виключати можливість евтектичної взаємодії між компонентами в багатокомпонентній системі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$.

Найбільш близьким до заявляемого по технічній суті і призначенню є склад вогнетривкової маси, що включає, мас. %: алюмосилікатний заповнювач - 57 - 80,9; високоглиноземистий цемент - 10 - 30; алкіларілсульфонат - 0,1 - 0,3; воду - 9 - 12,7 [3].

Цей склад у порівнянні з аналогами має менше компонентів ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$) та характеризується більш високими експлуатаційними властивостями при застосуванні його в якості маси для виготовлення вогнетривких тиглів.

Основним і суттєвим недоліком складу-прототипу є низька корозійна стійкість, висока поруватість та недостатня міцність при стиску, в т.ч. при підвищених температурах, що призводить до зниження терміну служби тиглів.

Основною причиною цього є використання алкіларілсульфонату, що не дозволяє забезпечити рівномірну упаковку усіх інгредієнтів шихти в силу того, що алкіларілсульфонат має дуже високу по-

(19) UA (11) 80369 (13) C2

верхню активність, тому, відбираючи на себе воду, він не дозволяє забезпечити максимально повний рівень гідратації усіх фаз цементного клінкеру, що, в свою чергу, призводить до утворення тріщин зсідання при структуроутворенні маси тиглю.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення вогнетривкої маси шляхом введення комплексного додатку, що дозволяє забезпечити підвищену корозійну стійкість, низьку поруватість та більш високі показники міцності, в т.ч. в області температур 700 - 1200°C, що дозволить суттєво збільшити термін служби тиглів.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і яке включає алюмосилікатний заповнювач, високоглиноземистий цемент та воду, відповідно винаходу додатково міститься комплексний добавку - суміш гексаметафосфату натрію, казеїну та триполіфосфату натрію у співвідношенні 1:1:2 відповідно, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: алюмосилікатний заповнювач - 70,0 - 82,5; високоглиноземистий цемент - 6,0 - 18,0; комплексний додаток - 0,5 - 3,0; вода - решта.

Позитивний ефект пояснюється наступним: в результаті використання комплексно підібраного складу інгредієнтів, що пропонується, а також оптимальним пропорціям складових частин забезпечено специфічний прояв дії складових комплексно додатку, що приводить до формування міцної структури матеріалу вогнетривкої маси, в якому механізм зміцнення адаптований до теплових умов експлуатації в широкому інтервалі температур. Механізм дії комплексного додатку пояснюється дією окремих компонентів, які, доповнюючи один одного, дозволяють отримувати не тільки адитивний, а навіть синергетичний ефект.

Гексаметафосфат натрію, являючись електролітом, виконує в складі комплексного додатку, перш за все, функцію пластифікатора. Він знаходиться в розчині у вигляді іонів, діє на в'язуче на молекулярному рівні, тобто впливає на швидкість росту кристалів та на раннє структуроутворення цементного каменю, дозволяє підвищити пластифікуючу дію двох інших додатків внаслідок явища синергізму. Гексаметафосфат натрію сповільнює схоплювання високоглиноземистого цементу, що дозволяє забезпечити максимально повний рівень гідратації усіх фаз цементного клінкеру і запобігти утворенню тріщин зсідання при формуванні коагуляційно-кристалізаційних зв'язків між усіма інгредієнтами при структуроутворенні високоглиноземистого цементу в складі, що забезпечує рівномірну більш щільну упаковку усіх інгредієнтів шихти.

В комплексному додатку проявляється модифікуюча дія казеїну, яка пов'язана зі структурою цього білка (спіральна, високомолекулярна) та його здібністю до гідролітичного розкладання у лужному середовищі зі створенням протеїнів та амінокислот, які вкривають поверхню зерен алюмосилікатного заповнювача, знижуючи міжзеренне тертя, що сприяє більш щільній їх упаковці. Це призводить до підвищення експлуатаційних властивостей маси, що пропонується, в першу чергу, до зниження поруватості. Введення водневого

розчину триполіфосфату натрію у співвідношенні 2:1 з казеїном створює необхідну оптимальну концентрацію лужного середовища, яке дозволяє казеїну проявити свої властивості в напрямку підвищення експлуатаційних характеристик маси.

Завдяки комплексній дії компонентів маса твердіє внаслідок коагуляційно-кристалізаційного механізму структуроутворення, що забезпечує рівномірний розподіл складових та дозволяє регулювати швидкість твердіння та структурно-механічні властивості маси, а також інтенсифікує спікання при випалі чи в умовах експлуатації. Тим самим забезпечується досягнення високої корозійної стійкості, низької поруватості, високої міцності.

Використання рішення, що пропонується, введення комплексного додатку, дозволяє сформувати однорідну субмікроскопічну структуру з максимально рівномірним розподілом в її об'ємі твердої фази, результатом чого є підвищена міцність, в т.ч. високотемпературна, знижена в порівнянні з прототипом поруватість та придбана відсутність сколів в жорстких умовах роботи виробів та висока корозійна стійкість до дії агресивних розплавів.

Приклад

Компоненти вогнетривкої маси: алюмосилікатний заповнювач у кількості 1304 г.; високоглиноземистий цемент у кількості 204г. змішують до утворення однорідної суміші. Комплексний додаток у кількості 22,0г. (гексаметафосфат натрію, казеїну, триполіфосфат натрію, у кількості 5,5; 5,5; 11,0г відповідно) змішують до одержання однорідної маси, розчиняють у воді, що береться у кількості, потрібній для одержання необхідної консистенції (170г). Одержаний розчин додають до раніше приготовленої сухої суміші та ретельно вимішують.

Для одержання цього складу вогнетривкої маси застосовувався алюмосилікатний заповнювач марки ШМК - 77 - ТУ 14-8-527-87, високоглиноземистий цемент марки ВГЦ - 600 - ТУ 03-399-78, гексаметафосфат натрію $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ - ГОСТ 201-76, триполіфосфат натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ - ТУ 6-09-03-384-73, казеїн-ГОСТ 17626-81.

Конкретні склади вогнетривкої маси для виготовлення виробів, що пропонується, відомий склад-прототип, а також їх властивості, які визначені на зразках вогнетривкої маси, наведені в таблиці.

При випробуваннях зразків межа міцності при стисненні визначалась відповідно вимогам ДОСТ 4071-80, поруватість ДОСТ 2409-80, корозійна стійкість визначалась тигельним методом [4] по глибині проникнення розплаву покривної емалевої фритти марки ЭСП-117П.

Як видно із даних, що представлені в таблиці, найкращі властивості має склад за № 2. Крім того, цей склад має властивості вищі за показниками, ніж відомий склад-прототип та склади, що виготовлені з відхилом від складу, що пропонується.

Таким чином, винахід, що пропонується, володіє рядом переваг у порівнянні з відомим.

Використання маси, що пропонується, найбільш ефективно для виготовлення тиглів, у яких ведуть варку емалевих фритт, а також для вигото-

влення та ремонту окремих елементів футерівки фриттоварочних барабанів та ін.

Застосування винаходу, що пропонується, забезпечує у порівнянні з відомими такі переваги:

- суттєво збільшує термін придатності виробів за рахунок низької поруватості та високих показників міцності;

- зменшує витрати матеріалу на кількість виплавленої фритти;

- зменшує кількість викидів в атмосферу продуктів взаємодії фритти з матеріалом тиглів завдяки підвищеній корозійній стійкості;

- вироби можна виготовляти пресуванням, віброформуванням, пневмотрамбуванням та набивкою, що дозволяє механізувати процес та знизити долю ручної праці.

У сукупності ці переваги забезпечать значний економічний, соціальний та екологічний ефекти.

Література:

1. №1592305 СССР. МПК⁷ C04B 35/10 // Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-технологический институт электрокерамики. Шихта для изготовления керамического огнеупорного материала. Заявка 4490192/23-33 дата опубликования 15.09.90.

2. №2028282 RU. МПК⁷ C04B 35/10 // Санкт-Петербургский государственный институт научно-исследовательских работ огнеупорной промышленности. Торкрет-масса. Заявка 4828889/33 дата опубликования 09.02.95.

3. №2214984 RU. МПК⁷ C04B 35/622 // ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат»; ООО «Ресурс-СП». Огнеупорная литевая масса. Заявка 2001127099/03 дата опубликования 27.10.03.

4. Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Технический контроль производства огнеупоров. - М.: Металлургия. - 1986. - С.145-146.

Таблица

Склад та властивості шихти для виготовлення тиглів

| Найменування показників | прототип | Параметри шихти | | | | |
|--|----------|-----------------|------|------|------|----------|
| | | Замежеві | 1 | 2 | 3 | Замежеві |
| Компоненти керамічної маси, мас. % | | | | | | |
| мулітокорунд | 59,0 | - | - | - | - | - |
| алюмосилікатний заповнювач | - | 68,5 | 70,0 | 76,7 | 82,5 | 83,6 |
| високоглиноземистий цемент | 30,0 | 20,0 | 18,0 | 12,0 | 6,0 | 4,0 |
| алкіларілсульфонат | 0,3 | - | - | - | - | - |
| комплексний додаток | - | 3,5 | 3,0 | 1,3 | 0,5 | 0,4 |
| вода | 10,7 | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 |
| Властивості керамічної маси | | | | | | |
| Механічна міцність після термообробки (4 години) при 1350°C, МПа | 46,2 | 78,0 | 80,0 | 87,0 | 86,0 | 75,0 |
| Поруватість, % | 17,8 | 7,8 | 7,5 | 7,2 | 7,4 | 8,1 |
| Корозійна стійкість, мм | 3,5 | 2,1 | 1,7 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |