



(51) МПК  
*C04B 35/66* (2006.01)  
*C04B 35/10* (2006.01)  
*B22C 1/18* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C04B 35/66* (2023.08); *C04B 35/10* (2023.08); *B22C 1/167* (2023.08); *B22C 1/181* (2023.08); *C04B 2235/3217* (2023.08); *C04B 2235/5427* (2023.08); *C04B 2235/5436* (2023.08); *C04B 2235/5445* (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2022133517, 20.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.12.2022

Дата регистрации:  
04.12.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2022

(45) Опубликовано: 04.12.2023 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, ФГАОУ  
 ВО "БелГУ", Токтарева Татьяна Михайловна

(72) Автор(ы):

Трубицын Михаил Александрович (RU),  
 Фурда Любовь Владимировна (RU),  
 Воловичева Наталья Александровна (RU),  
 Лисняк Виктория Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Белгородский государственный  
 национальный исследовательский  
 университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: ТРУБИЦЫН М.А и др.  
 "Дефлокуляция высокоглиноземистых  
 матричных систем добавками  
 поликарбоксилатных эфиров", Вестник  
 БелГГУ им. В.Г.Шухова, 2022, N7. RU 2247095  
 C2, 27.02.2005. RU 2579092 C1, 27.03.2016. EA  
 6278 B1, 27.10.2005. JP 7300370 A, 14.11.1995. EP  
 0525394 A1, 04.02/1993. RU 2615007 C1,  
 03.04.2017.

(54) Функциональная матричная система для огнеупорных низкоцементных композиционных материалов

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, а именно составу функциональной матричной системы для низкоцементных литевых теплотехнических композитов, которая в готовом виде представляет собой сухую смесь для производства теплотехнических огнеупорных композиционных материалов нового поколения, таких как огнеупорных бетоны, а также неформованные огнеупоры, огнеупорные растворы и мертели. Состав функциональной матричной смеси содержит следующие

ингредиенты, мас. %: кальцинированный глинозем 20, высокоглиноземистый цемент 10-20, субмикронный активированный альфа-оксид алюминия – остальное, и сверх того дефлокулянт на основе поликарбоксилатных эфиров в количестве 0,17 или 0,34 мас. % от матричной смеси. Техническим результатом является повышение прочностных свойств бетонов и повышение индекса растекаемости матричной смеси, обеспечивающее снижение водопотребности бетонной смеси. 4 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C04B 35/66* (2006.01)  
*C04B 35/10* (2006.01)  
*B22C 1/18* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C04B 35/66* (2023.08); *C04B 35/10* (2023.08); *B22C 1/167* (2023.08); *B22C 1/181* (2023.08); *C04B 2235/3217* (2023.08); *C04B 2235/5427* (2023.08); *C04B 2235/5436* (2023.08); *C04B 2235/5445* (2023.08)

(21)(22) Application: **2022133517, 20.12.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**20.12.2022**

Registration date:  
**04.12.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2022**

(45) Date of publication: **04.12.2023** Bull. № 34

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, FGAOU VO "BelGU", Toktareva Tatyana Mikhajlovna**

(72) Inventor(s):

**Trubitsyn Mikhail Aleksandrovich (RU),  
Furda Liubov Vladimirovna (RU),  
Volovicheva Natalia Aleksandrovna (RU),  
Lisniak Viktoriia Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU "BelGU") (RU)**

(54) **FUNCTIONAL MATRIX SYSTEM FOR REFRACTORY LOW-CEMENT COMPOSITE MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: invention is related to composition of a functional matrix system for low-cement injection moulded thermotechnical composites, which in finished form is a dry mixture for production of new generation thermotechnical refractory composite materials, such as refractory concrete, as well as unmoulded refractories, refractory mortars and mortars. The composition of the functional matrix mixture contains the following ingredients, in wt.%: calcined alumina

20, high-alumina cement 10-20, submicron activated alpha aluminium oxide being the rest, and also a deflocculant based on polycarboxylate ethers in an amount of 0.17 or 0.34 wt.% of the matrix mixture.

EFFECT: increase in the strength properties of concrete and an increase in the spreadability index of the matrix mixture, ensuring a reduction in the water requirement for the concrete mixture.

1 cl, 4 tbl

**RU 2 808 741 C1**

**RU 2 808 741 C1**

Изобретение относится к области химической технологии, а именно составу функциональной матричной системы для низкоцементных литевых теплотехнических композитов, которая в готовом виде представляет собой сухую смесь для производства теплотехнических огнеупорных композиционных материалов нового поколения, таких как огнеупорные бетоны, а также неформованные огнеупоры, огнеупорные растворы и мертели.

Теплотехнические огнеупорные композиционные материалы нового поколения характеризуются высокой полидисперсностью и, как правило, имеют многокомпонентный состав. В зависимости от типа и состава теплотехнического композита содержание этих основных составляющих может быть в пределах: наполнитель – 40-75%; матричная система – 25-60%. Отличительным признаком матрицы для теплотехнических огнеупорных композитов является предельно высокая степень их объемной концентрации, достигаемая за счет плотной укладки полидисперсных частиц твердой фазы, а также за счет оптимальной дефлокуляции, т.е. разжижения.

При приготовлении таких композитных огнеупорных материалов матричная система обычно включает следующие типы сырьевых компонентов: тонкодисперсный кальцинированный глинозем и (или) субмикронный активированный оксид алюминия (по зарубежной терминологии Reactive alumino реактивный глинозем), микрокремнезем, особо чистый высокоглиноземистый цемент и корректирующие функциональные добавки, например, дефлокулянты [Шнабель М., Бур А., Р. Кокегей-Лоренц Р., Шмидтмайер Д, Даттон Д. Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы // Новые огнеупоры. – 2015. - №3. - С. 91–97]. Цемент и тонкодисперсный кальцинированный глинозем (< 45 мкм) имеют сравнительно большой медианный диаметр частиц  $D_{50}$  и характеризуются широким распределением частиц по размерам. Они относятся к крупнодисперсной составляющей матрицы, в то время как активированный оксид алюминия - к тонкодисперсной с  $D_{50} < 1$  мкм [Laurich J. O. Synthetic Alumina Raw Materials —Key Elements for Refractory Innovations / J. O. Laurich, A. Buhr // Proc. of Unitecr.99 Congress, Berlin, Germany. - P. 348–355].

Несмотря на то, что доля матричной системы в составе огнеупорного низкоцементного композита составляет только 25–35%, ее состав определяет основные характеристики данного теплотехнического материала: растекаемость через водопотребность, технологичность в отношении времени замешивания и сроков схватывания, прочность после выдержки при комнатной температуре, сушки при 110°C и высокотемпературную прочность; постоянство объема и износостойкость при температуре службы.

Таким образом, матричная система является ключевым звеном для поиска решений по улучшению качества подобных материалов. Вместе с тем в существующих информационных материалах матричные системы как отдельный продукт не рассматриваются, и предложения на рынке функциональных матричных систем как коммерческого продукта отсутствуют.

Среди патентных источников патенты, описывающие именно матричные системы как самостоятельный продукт, не найдены. В основном матричные системы описываются как составляющие бетонных смесей под названием вяжущее, смесь, сырьевая смесь. (WO2007101961, RU2387623, SU1447791, RU2758050, RU2284971, RU2232140).

Патент RU2284971 (Опубликовано: 10.10.2006) описывает высокоглиноземистое вяжущее, включающее глиноземистый цемент и тонкомолотую добавку на основе оксида алюминия, в качестве тонкомолотой добавки содержит кислородсодержащее

соединение алюминия общей формулы  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , где  $n=0,03-2,0$ , полученное быстрой частичной дегидратацией гидроксида алюминия, при следующем соотношении компонентов, мас. %: глиноземистый цемент 55-90, указанное кислородсодержащее соединение алюминия 10-45. Технический результат - повышение огнеупорности, температуры деформации под нагрузкой, сохранение высокой активности набора марочной прочности в течение трех суток, способность набора марочной прочности как в нормальных условиях, так и при пропарке, а также удешевление вяжущего, расширение сырьевой базы при использовании отходов промышленности. Недостатком является низкий предел прочности при сжатии через 24 часа равный 30 МПа.

Во всех указанных источниках не рассматриваются такие свойства матричных систем, как растекаемость и прочность.

В патенте DE4125511C2 (Germany) описан состав саморастекающегося огнеупорного литьевого композита: плавный глинозем (от 0,05 до 10 мм) 77,00% мас., кальцинированная глина (0,4-8,0 мкм) 20,00% мас., глиноземистый цемент ( $Al_2O_3$ ) 2,00% мас., каолин (<1 мкм) 0,55% мас., кварцевая мука (<1 мкм) 0,30% мас., триполифосфат натрия 0,05% мас., бура 0,05% мас., щавелевая кислота 0,05% мас. На 100 массовых частей смеси добавляют 4,9 массовых частей воды и перемешивают до однородного состояния. Масса начинает схватываться примерно через 60 минут.

Насыпная плотность массы составляет 3,30 г/см<sup>3</sup> Кажущаяся пористость составляет 14,5% по объему. Недостаток – низкая прочность на изгиб в холодном состоянии 3,8 Н/мм<sup>2</sup> и прочность на сжатие в холодном состоянии около 30 Н/мм<sup>2</sup>.

За прототип выбран состав матрицы (статья ДЕФЛОКУЛЯЦИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ ДОБАВКАМИ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЭФИРОВ, Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №7, 2022г., авторы: Трубицын М.А., Лисняк В.В., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Тарасенко Е.А.), включающий 80-90 мас. % субмикронного активированного  $\alpha$ -оксид алюминия (СМАЛОКС-А) и 10-20 мас. % модифицированного высокоглиноземистого цемента (МВГЦ), сверх того, дополнительно содержащий дефлокулянты на основе поликарбоксилатных эфиров в количестве 0,17 или 0,34 мас. %. Приведенные в статье составы матричных смесей демонстрируют индекс растекаемости ниже 300% и при этом нет информации о величинах предела прочности при сжатии для этих смесей.

Технической задачей предлагаемого изобретения является разработка состава функциональной матричной смеси, которая может быть использована для производства теплотехнических огнеупорных композиционных материалов нового поколения: огнеупорных бетонов неформованных огнеупоров, огнеупорных растворов и мертелей.

Техническим результатом является повышение индекса растекаемости матричной смеси, что приводит к снижению водопотребности бетонной смеси, и повышение предела прочности при сжатии матричной смеси, что в сумме приводит к повышению прочностных свойств бетонов, т.к. из уровня техники известно, что уменьшение водопотребности бетонной смеси на 0,5 % предполагает уменьшение открытой пористости бетона на 1,2–1,7 об. % наряду с улучшением прочностных характеристик бетона, стойкости к эрозии и истиранию [Шнабель М., Бур А., Р. Кокегей-Лоренц Р., Шмидтмайер Д, Даттон Д. Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы //Новые огнеупоры. – 2015. - №3. - С. 91 – 97].

Поставленная задача решается путем предложенной функциональной матричной смеси (далее ФМС), включающей субмикронный активированный  $\alpha$ -оксид алюминия (далее РГ), высокоглиноземистый цемент (далее ВГЦ), сверх того дефлокулянт на

основе поликарбоксилатных эфиров в количестве 0,17 или 0,34 мас.% от матричной смеси, отличающийся тем, что состав матричной смеси дополнительно содержит кальцинированный глинозем (далее КГ) в следующих соотношениях, мас.%:

5	кальцинированный глинозем	20
	высокоглиноземистый цемент	10-20

субмикронный активированный  $\alpha$ -оксид алюминия остальное

Неожиданно было установлено, что введение в состав матричной смеси, содержащей субмикронный активированный  $\alpha$ -оксид алюминия (далее РГ) и высокоглиноземистый цемент (далее ВГЦ) 20 мас.% кальцинированного глинозема повышает индекс растекаемости матричной смеси на 2,4 % при введении в состав 0,34 мас.% дефлокулянта и на 3,3% при введении в состав 0,17 мас.% дефлокулянта.

Новизна заявленного изобретения заключается в количественном составе ингредиентов, позволяющем получить повышение индекса растекаемости и значений прочности матрицы, по сравнению с составами, не содержащими кальцинированный глинозем или содержащими его в другом количестве.

Изобретательский уровень заключается в эффекте, возможность достижения которого не вытекает из уровня техники, т.к. из уровня техники известно, что при замещении кальцинированного глинозема на мономодальный реактивный глинозем водопотребность бетона снижается на 0,2% [Шнабель М., Бур А., Р. Кокегей-Лоренц Р., Шмидтмайер Д, Даттон Д. Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы //Новые огнеупоры. – 2015. - №3. - С. 91–97]. В то время, как введение в состав заявленной матрицы кальцинированного глинозема в количестве 20масс% наоборот снижает водопотребность, т.к. повышает индекс растекаемости и при этом повышает прочность матричной смеси на 10-11%, что, несомненно, оказывает положительное влияние на свойства теплотехнических огнеупорных композиционных материалов нового поколения, таких как огнеупорные бетоны, а также неформованные огнеупоры, огнеупорные растворы и мертели. При этом неожиданно то, что введение дефлокулянта в меньшем количестве обеспечивает больший рост индекса растекаемости заявленной матрицы.

Образцы заявленной функциональной матричной смеси готовили следующим образом. Расчетное количество минеральных компонентов взвешивали на техно-химических весах и переносили в емкость. Содержимое перемешивали при помощи верхнеприводного перемешивающего устройства марки ES-8300D со скоростью 45 об/мин в течение 10-15 мин до получения однородной смеси.

Химический состав сырьевых материалов приведен таблице 1. Физические характеристики сырьевых материалов приведены в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Материалы	Массовая доля, %					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
РГ	99,68	0,02	0,03	0,02	-	0,12
ВГЦ	70,50	0,28	0,15	27,85	0,12	0,17

Таблица 2. Физические характеристики сырьевых материалов

Материалы	Гранулометрический состав				
	D <sub>90</sub> , мкм	D <sub>50</sub> , мкм	D <sub>20</sub> , мкм	< 1 мкм, %	S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г
КГ	10,9	4,0	1,5	14,8	0,8
РГ	8,3	2,4	0,9	22,5	1,4

ВГЦ	15,1	5,4	2,4	7,5	0,41
-----	------	-----	-----	-----	------

Было приготовлено 8 образцов с различным содержанием ингредиентов (таблица 3).

Таблица 3. Состав образцов ФМС

Индекс образца	Состав ФМС, мас.%			
	Кальцинированный глинозем, D <sub>50</sub> -4 мкм	Реактивный глинозем D <sub>50</sub> -2,4 мкм	ВГЦ	Дефлокулянт
1	0	80	20	0,34
2	20	60	20	0,34
3	40	40	20	0,34
4	60	20	20	0,34
5	0	90	10	0,17
6	20	70	10	0,17
7	40	50	10	0,17
8	60	30	10	0,17

Образцы 1 и 5 соответствуют составам матричных смесей, приведенным в прототипе. Образцы 2 и 6 содержат по 20 мас.% кальцинированного глинозема, образцы 3 и 7 по 40 мас.%, и образцы 4 и 8 по 60 мас.% кальцинированного глинозема.

Для определения растекаемости на основе полученных смесей готовили образцы литьевых масс влажностью 12%. Каждый образец литьевой массы помещали в форму-миниконус при помощи шпателя через верхнее отверстие до полного заполнения миниконуса. Интервал времени от момента окончания перемешивания литьевой массы до момента начала заполнения им формы-миниконуса не превышал 10 с. После заполнения формы-миниконуса избыток пасты удаляли ножом, расположенным под небольшим углом к торцевой поверхности. Литьевую массу выдерживали в форме-конусе 60±5с. После выдержки форму-миниконус плавно поднимали строго в вертикальном направлении. Диаметр расплыва измеряли штангенциркулем в двух взаимно перпендикулярных направлениях, результат округляли до 1 мм.

За растекаемость принимали среднеарифметическое значение результатов двух измерений, расхождение между которыми не должно быть более 10 мм. Индекс растекаемости (ИР) рассчитывали по формуле:

$$\text{ИР} = [(d_2 - d_1) / d_1] \times 100\%,$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – диаметр нижней части конуса и лепешки после растекания соответственно. (Пивинский Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. Т. 2. СПб.: Стройиздат СПб. 2003. 668 с.) Результаты определения индекса растекаемости полученных образцов приведены в таблице 4.

Для определения прочностных показателей полученных образцов ФМС готовили образцы-кубики из литьевой массы влажностью 12% путем заполнения форм размером 20x20x20 мм. Образцы выдерживали в формах при влажности окружающего воздуха 90% в течении 24 часов, после чего формы разбирали и образцы сушили при 110°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Испытания на предел прочности при сжатии проводили с использованием машины для испытания на сжатие ИП-1А-1000 в соответствии с ГОСТ 4071.1-2021 Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45% Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре.

Результаты измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты испытаний литьевых смесей на растекаемость и предел прочности при сжатии

Индекс образца	Влажность ФМС, мас. %	Индекс растекаемости, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	12	292	121
2	12	299	134
3	12	284	91
4	12	274	82
5	12	296	84
6	12	306	94
7	12	285	67
8	12	278	61

Как видно из таблицы 4, именно образцы 2 и 6, содержащие 20 мас.% кальцинированного глинозема, показывают повышение индекса растекаемости и предела прочности по сравнению с образцами 1 и 5, соответствующие составам, описанным в прототипе. Повышение количества кальцинированного глинозема в составах 3, 4, 7 и 8, приводит к снижению вышеуказанных свойств.

Таким образом, поставленная задача решена, технический результат достигнут - создан новый состав матричной системы, характеризующийся простотой, доступностью ингредиентов и возможностью его использования в качестве самостоятельного коммерческого продукта для производства теплотехнических огнеупорных композиционных материалов нового поколения: огнеупорных бетонов, неформованных огнеупоров, огнеупорных растворов и мертелей, к которым предъявляются повышенные требования в отношении снижения водопотребности при сохранении текучести, а также прочности.

#### (57) Формула изобретения

Функциональная матричная система для огнеупорных низкоцементных композиционных материалов, включающая субмикронный активированный альфа-оксид алюминия, высокоглиноземистый цемент, сверх того дефлокулянт на основе поликарбонатных эфиров в количестве 0,17 или 0,34 мас.% от матричной смеси, отличающийся тем, что состав матричной смеси дополнительно содержит кальцинированный глинозем в следующих соотношениях, мас.%:

кальцинированный глинозем	20
высокоглиноземистый цемент	10-20
субмикронный активированный альфа-оксид алюминия	остальное