



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00767

(22) Data de depozit: 28.09.2009

(41) Data publicării cererii:  
30.03.2011 BOPI nr. 3/2011

(71) Solicitant:  
• VULTURUL S.A., STR. REPUBLICII NR.4,  
COMARNIC, PH, RO

(72) Inventatori:  
• RUS IOIL, STR. POIANA NR.474,  
COMARNIC, PH, RO;  
• ANGELESCU NICOLAE, STR.CUPOLEI  
NR.2-4, BL.102, SC.1, AP.22, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• BRÂNZĂ MIHAI, STR. IASOMIEI NR.5,  
BL.O6, SC.F, AP.53, GALAȚI, GL, RO;  
• ITTU CONSTANȚA, STR. VIRTUȚII NR.13,  
BL.R5B, SC.2, AP.51, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• GRECICOSEI CONSTANȚA,  
STR. PĂRĂLUȚELOR NR. 13, BL. P46,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CONSTANTIN NICOLAE,  
STR. SERG. MAJ. NEDELEANU ION NR.10,  
BL.P60, SC.2, AP.41, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE SPECIALĂ DE BETOANE REFRACTARE  
PENTRU OȚELĂRII

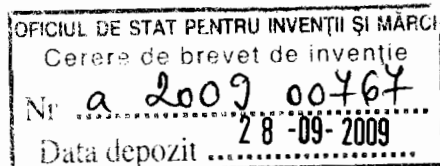
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de beton pentru oțelării. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 2...7% ciment aluminos, 85...95% agregat refractar, constând din alumină tubulară sau corindon, până la 8% adaosuri specifice, cu rol de îmbunătățire a tixotropiei amestecului, constând din carbonat de litiu sau potasiu 1,5...5% față de cantitatea

de ciment, alumină hidratată reactivă, maximum 3%, silice amorfă cu granulație mai mică de 40 μm, respectiv, 3% tripolifosfat de potasiu, 3% și 0,1...2% metaborat de calciu, față de cantitatea de ciment.

Revendicări: 4





## COMPOZIȚIE SPECIALA DE BETOANE REFRACTARE PENTRU OTELARII

Prezenta invenție se referă la o compoziție specială de betoane refractare cu agregat integral din alumină tabulară sau corindon (veral) ori corindon normal și ciment aluminos de tip CA+CA<sub>2</sub>, compoziție destinată a fi utilizată la termoprotecția agregatelor termotehnologice de elaborat sau tratare a oțelului și anume aceste materiale funcționează în contact direct cu astfel de topituri metalice și, implicit, cu zgurile tehnologice prezente la aceste procese.

Compoziția de betoane refractare speciale care face obiectul prezentei propuneri de invenție se caracterizează printr-o tixotropie avansată. Înaltele proprietăți tixotropice sunt necesare în scopul realizării unei structuri de întărire cu rezistență mecanică ridicată, de mare densitate și compactitate. Această cerință este impusă de necesitatea împiedicării patrunderii metalului lichid și a zgurii topite în structura materialului refractar aflat în serviciul tehnologic.

Se cunosc compoziții de betoane refractare cu agregate refractare oxidice (alumina, magnezită, samotă etc. cu principalii componente oxidici: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> etc.) și dozaj normal (20%) de ciment aluminos (pe bază de aluminați de calciu CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CA și CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CA<sub>2</sub>), care funcționează, în bune condiții, la temperaturi ridicate însă în mediu obișnuit. În schimb, aceste compoziții de betoane refractare se caracterizează prin refractaritate cu valori relativ scăzute și porozitate înaltă și continuă, datorită conținutului înalt de ciment și a necesarului mare de apă de lucru, necesar cerut de proporția ridicată de ciment aluminos. Din acest motiv, în contact cu topituri metalice și zgura lichidă, aceste betoane nu se comportă bine deoarece, în astfel de condiții, topiturile respective patrund cu ușurință prin rețeaua continuă de pori (care reprezintă “poarta” de acces a agenților agresivi în material) în

structura întărită a betonului proces care are ca efect deprecierea calitativă a materialului.

În asemenea circumstanțe, pentru ca un beton refractar să reziste în exploatare în contact cu topituri metalice și zgură lichidă ar trebui să fie preparat din agregate refractare nobile (cu înalt conținut în alumina cum sunt cele menționate), dar totodată conținutul de ciment trebuie să fie redus la valori foarte scăzute, din motivul arătat mai sus.

Reducerea drastică a dozajului de ciment are însă consecințe nefavorabile asupra lucrabilității amestecului proaspăt de beton precum și, de asemenea, asupra rezistenței mecanice a acestuia.

Învenția de față înlătură aceste neajunsuri prin aceea că utilizează ciment aluminos de tip CA + CA<sub>2</sub> la un dozaj de 2 - 7%, agregat refractar (din cele menționate) în proporție de 85 - 95% și adaosuri specifice, în proporție de max. 0 - 8%, care au rolul de a îmbunătăți tixotropia amestecului proaspăt, în condițiile reducerii dozajului de ciment și, implicit, și diminuării necesarului apei de lucru, precum și în privința dezvoltării unui sistem complex de liere care să suplinească diminuarea dozajului de ciment. În acest scop se folosesc carbonatul de litiu, alumina hidratată reactivă, silicea amorfă și tripolifosfatul de sodiu.

Carbonatul de litiu sau carbonatul de potasiu, folosite în proporție de 1,5 - 5% din cantitatea de ciment prezentă în compoziția betonului refractar, are calitatea de a îmbunătăți proprietățile reologice ale amestecului umed de beton prin faptul că reacționează cu hidroxidul de calciu care se formează în etapa inițială de hidratare a cimentului aluminos. În urma acestei reacții se formează carbonatul de calciu în stare gelică, care alături de neoformările gelice de hidroaluminati de calciu, rezultate în urma procesului de hidratare - hidroliză a cimentului aluminos, induce proprietăți tixotropice superioare amestecurilor proaspete ale compoziției speciale de beton refractar. Carbonatul de litiu se folosește pentru realizarea efectului menționat, în

corelatie, sau nu, cu substante fluidificatoare - cu efect accelerator de priza, ca de exemplu clorura de calciu sau trietanolamina, sau chiar cu fluidificatori - care au efect intarziator de priza cum ar fi carboximetil celuloza sau lignosulfonatul de calciu. Proportia in care se folosesc aceste substante fluidificatoare are valori cuprinse in intervalul 0,1 – 0,25% din cantitatea de ciment prezenta in compozitia betonului refractar.

Adaosurile care constau din alumina hidratată reactivă si silicea amorfă folosite in proportie de max. 6% au rolul de a dezvolta o noua forma de liere, prin coagulare care actioneaza alaturi de cea hidraulica (prezenta, totusi in mai mica masura, avand in vedere diminuarea dozajului de ciment).

Tripolifosfatul de sodiu (max 3%) joaca rol de liant chimic.

Metaboratul de calciu ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ) se utilizeaza in proportie de 0,1 -2% din cantitatea de ciment, cu scopul de a imbunatati proprietatile mecanostructurale (rezistenta mecanica si porozitatea) a noului beton la temperaturi de incalzire cu valori relativ scazute (400 -1000°C) domeniu in care lierea ceramica inca nu s-a format.

Stabilirea conditiilor tehnologice de realizarea a unui amestec lucrabil (cu proprietati tixotropice inalte) in conditiile utilizarii unui dozaj redus de ciment si a unui necesar al apei de lucru cu valoare redusa, cu formare si dezvoltare a unei matrice liante, densa si rezistenta, aflata in corelatie sinergica cu agregatul inalt aluminos si care dezvolta punți de legătură puternice matrice-agregat, prin utilizarea unor adaosuri compatibile cu acesta, este o solutie tehnica absolut noua.

Inventia prezenta propune solutionarea acestor probleme prin dezvoltarea “in situ” a unor formatiuni gelice de carbonat de calciu care contribuie la imbunatatirea radicala a tixotropiei amestecului proaspat (crud) de beton, a unui sistem de intarire complex, cu afinitate compozitionala si epitaxiala (datorita prezentei in sistem a aluminei hidratată reactivă care determina formarea nanoparticulelor de alumina coloidala in conditiile specifice de pH existente in sistemul in curs de intarire) fata de

agregatul refractar inalt aluminos - corelat cu prezenta simultana a altor forme de liere (de coagulare si chimic), compatibile cu cel hidraulic si care actioneaza complementar cu acesta.

Astfel în asemenea context general rezultă, betoane cu rezistență mecanică de înaltă performanță și de mare densitate, fără reducere a proprietăților mecanice în “intervalul critic” de temperatură, dense și de mare rezistență la funcționare în contact cu metale în stare lichida (de exemplu otel și zguri topite).

Deci noul tip de betoane se caracterizează prin următoarele avantaje față de betoanele refractare obisnuite cu dozaj normal (20%) de ciment:

- rezistența mecanică este mai mare cu 30%;
- porozitatea este mai mică cu până la 35%;
- nu prezintă pierderi de rezistență mecanică în intervalul critic de temperatură 400 -1000°C;
- folosirea acestor materiale nu crează probleme ecologice; ci, dimpotrivă, prin folosirea lor la realizarea noilor căptușeli refractare contribuie la ecologizarea mediului ambiant, tinand seama ca de exemplu silicea amorfa rezulta ca subprodus în diverse procese metalurgice și care nefiind utilizata se arunca la halda;
- conține adaosuri specifice care determină dezvoltarea altor forme de liere care sunt compatibile cu lierea hidraulică și, totodată, generează nanocoloizi care “activează” suprafața relativ inertă a agregatului refractar și au afinitate expitaxială față de granulele de agregat;

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a compoziției prevazuta în prezenta propunere și în conformitate cu datele din tabelul de mai jos:

Materii prime	I	II	III
Alumina tabulară, %	94,25	88,73	85,21
Ciment aluminos tip CA + CA <sub>2</sub> , %	2	5	7
Alumină hidratată reactivă, %	1,25	2	3
Silice amorfă, %	2	3	3
Tripolifosfat de sodiu, %	0,4	1	1,4
Carbonatul de litiu, %	0,06	0,17	0,24
Metaboratul de calciu, %	0,04	0,1	0,15

\*) Proportiile componentilor sunt raportate la masa de amestec uscat a betonului

### Exemplu 1

Intr-un amestecător se dozează amestecul format din agregat refractar, ciment, alumina hidratată, silice amorfă, tripolifosfat de sodiu, grafit, carbonatul de litiu și metaboratul de calciu, în proporțiile precizate în tabelul de mai sus. Șarja astfel dozată se amestecă timp de maximum 5 minute pentru o realizarea unei mase uscate cât mai omogenă. Șarja, astfel obținută, se depozitează în saci de hârtie ermetizați și hidrofobizați.

La locul de punere în operă, amestecului uscat, realizat în acest mod, i se adaugă apa de lucru, după care urmează o altă etapă de omogenizare, într-un amestecător, pe cale umedă.

### Exemplu 2

Cimentul aluminos, alumina hidratată reactivă, silicea amorfă, tripolifosfatul de sodiu, carbonatul de litiu și metaboratul de calciu (corespunzătoare matricei liante) se dozează și omogenizează intim separat, în prealabil, iar apoi amestecul pulverulent, astfel obținut, se adaugă proporției corespunzătoare de agregat refractar, în scopul obținerii amestecului final, după o altă etapă de omogenizare.

Timpu de omogenizare este de maximum 5 minute atat pentru amestecul corespunzator matricei liante cat si, respectiv, pentru amestecul uscat de beton. Șarja astfel obținută se depozitează în saci de hârtie hidrofobizați și ermetizați.

La locul de punere în operă, amestecului uscat, realizat în modul descris, i se adaugă apa de lucru, după care urmează o nouă etapă de omogenizare, pe cale umedă.

### REVENDICĂRI

1. Compoziție de betoane refractare rezistente în medii reducătoare, pe bază de agregat refractar neoxidic înalt aluminos, cu proporție redusă de ciment aluminos și adaosuri specifice care au un rol determinant în realizarea unei tixotropii avansate, caracterizată prin aceea că este constituită din 2-7% ciment aluminos (tip  $CA+CA_2$ ), 85 - 95% agregat refractar (constituit integral din alumină tabulară, corindon nobil sau corindon normal) și carbonatul de litiu sau carbonatul de potasiu în proporție de 1,5 - 5% din cantitatea de ciment.
2. Compoziție, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării unor alte forme de liere compatibile și complementare cu lierea hidraulică și anume lierea prin coagulare, cuprinde alumină hidratată reactivă - în proporție de max. 3% și silice amorfă - în proporție de max. 3% sub formă de pulberi de mare finețe cu granulație sub 40  $\mu m$ .
3. Compoziție, conform revendicărilor 1 și 2, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării lierii chimice, compatibilă și complementară cu formele liante hidraulică și de coagulare, conține max 3% tripolifosfatul de sodiu.
4. Compoziție, conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării unui schelet structural de rezistență la temperaturi de încălzire cu valori relativ scăzute (400 -1000°C) cuprinde metaborat de calciu în proporție de 0,1 -2% din cantitatea de ciment

## REVENDICĂRI

1. Compoziție de betoane refractare rezistente în medii reducătoare, pe bază de agregat refractar neoxidic înalt aluminos, cu proporție redusă de ciment aluminos și adaosuri specifice care au un rol determinant în realizarea unei tixotropii avansate, caracterizată prin aceea că este constituită din 2-7% ciment aluminos (tip CA+CA<sub>2</sub>), 85 - 95% agregat refractar (constituit integral din alumină tabulară, corindon nobil sau corindon normal) și carbonatul de litiu sau carbonatul de potasiu în proporție de 1,5 - 5% din cantitatea de ciment.
2. Compoziție, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării unor alte forme de liere compatibile și complementare cu lierea hidraulică și anume lierea prin coagulare, cuprinde alumină hidratată reactivă - în proporție de max. 3% și silice amorfă - în proporție de max. 3% sub formă de pulberi de mare finețe cu granulație sub 40 μm.
3. Compoziție, conform revendicărilor 1 și 2, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării lierii chimice, compatibilă și complementară cu formele liante hidraulică și de coagulare, conține max 3% tripolifosfatul de sodiu.
4. Compoziție, conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizată prin aceea că în scopul dezvoltării unui schelet structural de rezistență la temperaturi de încălzire cu valori relativ scăzute (400 -1000°C) cuprinde metaborat de calciu în proporție de 0,1 -2% din cantitatea de ciment