(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 647 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/66
C 04 B 35/56
C 04 B 35/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 04 B / 264 972 2 (22) 06.07.84 (44) 08.08.91

(71) siehe (73)
(72) Bauer, Fritz; Funke, Dieter, DE
(73) VE Wissenschaftlich-Technischer Betrieb Keramik, Ossietzkystraße 37a, O - 8250 Meißen, DE

(54) Feuerfestes Erzeugnis mit geringem SiC-Gehalt

(55) feuerfeste Erzeugnisse mit geringem SiC-Gehalt eignen sich für Anwendungen, die eine besonders ausgeprägte Temperaturwechselbeständigkeit erfordern, wie z. B. pyrotechnische Anlagen mit mittleren und hohen Temperaturen und Brennhilfsmittel der keramischen Industrie.

(57) Erfindungsgemäß werden derartige feuerfeste Erzeugnisse erhalten, wenn das Bindemittel des späteren Versatzes aus Kaolin, vorzugsweise feinkörnigem SiC und vorzugsweise feinkörniger Tieftemperaturmullitschamotte zusammengesetzt ist und mittels Mischmahlung hergestellt wird. Das Bindemittel hat Siebrückstände max. 10% größer 63 µm. Erfindungsgemäß enthält der Versatz Bindemittel und ausschließlich Tieftemperaturmullitschamotte. Tieftemperaturmullitschamotte ist eine bei ca. 1500°C gebrannte Mullitschamotte. Die Tieftemperaturmullitschamotte hat einen Al_2O_3-Gehalt ≥ 65% und einen offenen Porenraum > 30%. Überraschenderweise verschlechtert der hohe Porenraumanteil die Temperaturwechselbeständigkeit der feuerfesten Erzeugnisse nicht.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Feuerfeste Erzeugnisse mit geringem SiC-Gehalt, **gekennzeichnet dadurch,** daß im Bindemittel des Versatzes Kaolin, SiC, vorzugsweise feinkörnig, und Tieftemperaturmullitschamotte, vorzugsweise feinkörnig, oder andere stoffeigene aktive Alumosilikate, vorzugsweise feinkörnig, enthalten sind und im Versatz Bindemittel und ausschließlich Tieftemperaturmullitschamotte enthalten sind.
2. Feuerfestes Erzeugnis gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Bindemittel durch Mischmahlung hergestellt wird und die Siebrückstände max. 10% größer 63 µm betragen.
3. Feuerfestes Erzeugnis gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Tieftemperaturmullitschamotte einen Al_2O_3-Gehalt von ≧65% und einen offenen Porenraum >30% hat.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Feuerfeste Erzeugnisse mit geringem SiC-Gehalt finden Anwendung für Erzeugnisse mit besonders ausgeprägter Temperaturwechselbeständigkeit, z. B. pyrotechnische Anlagen mit mittleren und hohen Temperaturen und Brennhilfsmittel der keramischen Industrie.

Charakterisierung des bekannten Standes der Technik

Bekannte Materialien für feuerfeste Erzeugnisse mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit sind solche, welche mit hohem Anteil Siliciumcarbid aufgebaut sind. SiC ist kein natürlicher Rohstoff, sondern wird durch ein sehr energieintensives Verfahren hergestellt. Daher wurde versucht, den Anteil von SiC in den Versätzen zu senken.
Diese Tatsache erklärt den Einsatz SiC-freier Materialien. Es ist bekannt und üblich, daß bei auf Temperaturwechsel beanspruchten feuerfesten Erzeugnissen auf SiC-Basis dieses teilweise durch Alumosilikate ersetzt wird, die charakterisiert sind durch eine sehr niedrige Wasseraufnahme und dadurch bedingt auch eine niedrige Porosität. Derartige Alumosilikate sind bekannterweise dichtgebrannte Kaoline, d. h. Kaolinschamotte und dichtgebrannter Mullit. Nachteilig wirkt sich bei den Alumosilikaten der sehr hohe Zerkleinerungsaufwand zur Erzielung definierter Korngrößen aus.
Der hohe Glasphasenanteil ist dafür die Ursache. Der hohe Glasphasenanteil beeinflußt jedoch die Temperaturwechselbeständigkeit der feuerfesten Erzeugnisse negativ.
Es ist auch bekannt, alumosilikatischen Preßgemengen magnesiahaltige Zusätze in bestimmten Mengen zuzusetzen, um eine Cordieritbildung im Erstbrand zu erreichen. Derartige Cordierit-Produkte bestehen hauptsächlich aus einer Mullit-Schamotte, die in eine Matrix von Cordierit eingebettet ist oder aus Indialith-Kristalliten und einer eutektischen Glasphase.
Cordierithaltige feuerfeste Erzeugnisse haben aber neben den Vorteilen der guten Temperaturwechselbeständigkeit und des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten den Nachteil, daß sie nur bis zu Temperaturen von max. 1320°C einsetzbar sind. Bei hohen Anwendungstemperaturen kommt es zu einem schnellen Abbau des Cordierits und somit zu niedrigeren Einsatzzeiten als bei SiC-haltigen Materialien.
Bei beiden bekannten Erzeugnisgruppen, SiC-haltige und Cordierit-Mullit-haltige Materialien, werden als Bindemittel ausnahmslos geschlämmte Kaoline und/oder feuerfeste Bindetone eingesetzt. Zum Einsatz kommen für die Bindemittel sowohl die Trocken- als auch die Schlickertechnologie. Das SiC-haltige Material bringt hohen Verschleiß bei Preßwerkzeugen und fordert entsprechend hohe Stahlqualitäten für Werkzeuge.
In Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre tritt ein Zerfall des SiC ein.
Die Einsatztemperaturen liegen bei 1480°C.
Bekannte Cordierit-Mullit-haltige Erzeugnisse sind SiC-frei. Der Mg-Träger kann in verschiedenen Arten eingebracht werden. Der Verschleiß der Preßwerkzeuge ist niedriger als bei SiC-haltigen Erzeugnissen, aber die Anwendungstemperaturen liegen bei noch vertretbaren Einsatzdauern bzw. Belastungszyklen bei max. 1320°C.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse mit verringertem SiC-Gehalt unter Beibehaltung der guten Temperaturwechselbeständigkeit und Erhöhung der Anzahl der Anwendungsbrände bis 1480°C.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist, durch gezielten Einsatz stofflich und physikalisch definierter Alumosilikate den SiC-Gehalt der feuerfesten Erzeugnisse zu reduzieren, ohne die vorhandene gute Temperaturwechselbeständigkeit der feuerfesten Erzeugnisse auf SiC-Basis wesentlich zu verschlechtern und außerdem den Gebrauchswert der feuerfesten Erzeugnisse zu erhöhen, d. h., die Anzahl der Anwendungsbrände bis 1480°C. Erfindungsgemäß wird dazu Tieftemperaturmullitschamotte, d. h., bei ca. 1500°C gebrannte Mullitschamotte, eingesetzt. Die Tieftemperaturschamotte wird zerkleinert, fraktioniert und in best. Fraktionen anstelle verschiedener SiC-Körnungen verwendet. Eine andere Möglichkeit besteht erfindungsgemäß darin, daß anfallende feinkörnige Tieftemperaturmullitschamotte unter Zusatz feuerfester Kaoline und anfallendes feinkörniges SiC gemeinsam zu einem Bindemittel, mit einem Siebrückstand bei 63 µm von max. 10%, aufgemahlen wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Tieftemperaturmullischamotte ist charakterisiert durch einen Al_2O_3-Gehalt ≧65%, einer Sintertemperatur von mind. 1450°C und einer Volumenkonstanz trotz des hohen offenen Porenraumes von >30% bei Einsatztemperaturen der feuerfesten Erzeugnisse von 1450°C. Die Tieftemperaturmullitschamotte hat einen minimalen Glasphaseanteil, was zum wesentlichen Erhalt der Temperaturwechselbeständigkeit der Tieftemperaturmullitschamotte und des feuerfesten Erzeugnisses führt. Überraschenderweise wird auch durch den hohen Porenraumanteil der Tieftemperaturmullitschamotte, bei deren erfindungsgemäßer Verwendung als Gerüstkomponente im Versatz, die Temperaturwechselbeständigkeit der feuerfesten Erzeugnisse nicht verschlechtert. Diese Korrelation war auf Grund der bisherigen theoretischen Kenntnisse nicht zu erwarten.
Zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse mit verringertem SiC-Gehalt wird die Tieftemperaturmullitschamottekörnung mit Schlicker und/oder organischem Bindemittel, z.B. Dextrin, CMC, Sulfitablaugewassergemisch, benetzt, homogenisiert und anschließend mit dem Mischmahlungsbindemittel versetzt. Bei z.B. dünnwandigen Erzeugnissen beträgt das Verhältnis Tieftemperaturmullitschamotte:Mischmahlungsbindemittel 1,5:1. Nach bekannten Verfahren werden die feuerfesten Erzeugnisse geformt, getrocknet und gebrannt.
Erfindungsgemäß kann anstelle der Tieftemperaturmullitschamotte bei der Bindemittelaufbereitung auch ein anderes aktives Alumosilikat, z.B. Schleifmehl von der Herstellung hochtonerdehaltiger Leichtsteine, eingesetzt werden.
Die erfindungsgemäßen Vorteile bestehen in der maximalen Substituierung von SiC-Körnungen bei gleichzeitig verbesserter Reaktion der Bindemittelkomponenten untereinander und mit der Tieftemperaturmullitschamottekörnung. Die Bindemittelart gewährleistet ferner, bei Temperaturen um 1200°C bis 1450°C eine schmelzphasenarme Matrix, weshalb die thermomechanischen Eigenschaften primär auf die vorteilhaften kristallinen Phasenneubildungen zurückzuführen sind. Ferner werden die bei der Preßformgebung unter Zugrundelegung der bisherigen Koalinbildung auftretenden Preßschwierigkeiten durch die ausgeprägte Plättchenstruktur des Kaolines weitestgehend eliminiert. Weiterhin ist von Vorteil, daß die Tieftemperaturmullitschamottekörnung durch ihren relativ hohen Porenraum zur Elastizität des Werkstoffes bei Temperaturwechsel beiträgt.
Von besonderer verfahrenstechnischer Bedeutung sind die günstigeren Zerkleinerungseigenschaften der Tieftemperaturmullitschamotte durch den Mikroporenraum und das Fehlen der Glasphase. Die zweckmäßige Einführung der bei der Zerkleinerung anfallenden feinkörnigen Fraktion, z.B. kleiner 0,5mm, für die Bindemittelherstellung ist ebenfalls positiv zu bewerten. Ein weiterer Vorteil ist auch darin zu sehen, daß durch die hohe Porosität der Tieftemperaturmullitschamotte und damit des späteren Scherbens in einer Brennkapsel sehr schnell ein Atmosphärenausgleich zustande kommt.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen für feuerfeste Erzeugnisse mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit näher erläutert.

Beispiel 1
Zur Herstellung des Bindemittels werden in einer Trommelmühle bei den Parametern Mahlkörpermenge zu Substanzmenge von 4:1, Stahlkugeln mit 18–20mm Durchmesser als Mahlkörper und 2stündiger Mahldauer die Bindemittelkomponenten feuerfester Kaolin, SiC in der Körnung 0–0,3mm und Tieftemperaturmullitschamotte in der Körnung kleiner 0,5mm homogenisiert und gleichzeitig bis zu einem Siebrückstand kleiner 63µm aufgemahlen. Der Tieftemperaturbrand der Mullitschamotte erfolgte in einem Tunnelofen bei PK 150. Der Al_2O_3-Gehalt der Tieftemperaturmullitschamotte ist auf 71,8% eingestellt. Die Zusammensetzung des Bindemittels ist auf

5 Ma.-% feuerfester Kaolin
25 Ma.-% SiC 0–0,3mm und
70 Ma.-% Tieftemperaturmullitschamotte kleiner 0,5mm

eingestellt.
Die Siebrückstände des Bindemittels erreichten bei 40µm gleich 13% und bei 63µm gleich 3,4%.
Für die Herstellung des Preßgemenges wurden nach der Zusammensetzung von

40 Ma.-% Bindemittel und
60 Ma.-% Tieftemperaturmullitschamotte Körnung 0,5–2mm

unter Zusatz von 130ml Sulfitlauge-Wasser-Gemisch 1:4 verdünnt pro kg trockenes Preßgemenge aufbereitet.
Nach an sich bekannten Technologien wurden bei 600kp/cm² Preßdruck Formkörper hergestellt, die nach der Trocknung in einem Tunnelofen bei PK148 gebrannt wurden. Die so hergestellten feuerfesten Erzeugnisse zeichnen sich durch folgende Materialkennwerte aus:

Rohdichte	1,96 g/cm³
Wasseraufnahme	17,3 %
Offene Porosität	34 %
Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	43,5 MPa
Temperaturwechselbeständigkeit, Zylindermethode, Temperatur 950 °C/Wasser n	größer 30
Druckfeuerbeständigkeit, $T_{0,6}$ bei 2 kp/cm² Belastung	1 620 °C

Beispiel 2

Die Herstellung des Bindemittels erfolgte nach der Zusammensetzung

5,6 Ma.-% feuerfester Kaolin
32,2 Ma.-% SiC 0–0,3 mm und
62,2 Ma.-% Schleifmehl von der Herstellung hochtonerdehaltiger Schaumleichtsteine.

Dazu wurden die Komponenten satzweise in einer Trommelmühle bei der Homogenisierung und Mischmahlung auf die Siebrückstände von 15,7 % bei 40 µm und 5,9 % bei 63 µm gebracht. Das Verhältnis von Mahlkörper zu den Bindemittelkomponenten betrug ebenfalls 4:1, als Mahlkörper wurden Stahlkugeln mit 18–20 mm Durchmesser eingesetzt. Die Mahldauer bei der satzweisen Mahlung betrug 2 Stunden.

Bei der Herstellung der Tieftemperaturmullitschamotte, die aus dem feuerfesten Kaolin und calzinierter Tonerde – Verhältnis 1:1 – bestand und nach gemeinsamer Aktivierung verziegelt wurde, erfolgte der Tieftemperaturbrand ebenfalls in einem Tunnelofen bei einer Kegeltemperatur von PK 148. Die Zerkleinerung und Fraktionierung der Tieftemperaturmullitschamotte erfolgte nach an sich bekannten Verfahren. Im vorliegenden Fall erfolgte die Herstellung der Fraktion 0,5–2 mm. Der Al_2O_3-Gehalt der Tieftemperaturmullitschamotte lag ebenfalls bei 71,8 %.

Nach der Zusammensetzung von

40 Ma.-% Bindemittel und
60 Ma.-% Tieftemperaturmullitschamotte, Körnung 0,5–2 mm

wurde unter Zusatz von 100 ml Sulfitlauge-Wasser-Gemisch 1:4 verdünnt pro kg trockenes Preßgemenge aufbereitet. Nach wiederum bekannten Technologien wurden bei 600 kp/cm² Preßdruck Formkörper hergestellt, die nach der Trocknung in einem Tunnelofen bei PK 148 gebrannt wurden.

Nachstehende Materialkennwerte wurden erzielt:

Rohdichte	2,00 g/cm³
Wasseraufnahme	17,6 %
Offene Porosität	35 %
Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	48,9 MPa
Temperaturwechselbeständigkeit, Zylindermethode, Temperatur 950 °C/Wasser n	größer 30
Druckfeuerbeständigkeit, $T_{0,6}$ bei 2 kp/cm² Belastung	größer 1 580 °C