



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 285 028 2	(22)	23.12.85	(44)	25.03.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Silikatwerk Brandis, 7253 Brandis, Grimmaische Straße 20, DD
(72)	Gerstner, Bernd, Dr.-Ing.; Häwecker, Manfred, Dipl.-Ing.; Höer, Hans, Dipl.-Ing., DD

(54)	Deformationsarmer spinellhaltiger Korundfeuerbeton
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Gemenge von spinellhaltigem ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) Korundfeuerbeton und seine Verarbeitung für pyrotechnische Anlagen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, deformationsarmes Feuerfestmaterial mit insbesondere vorteilhaften Materialeigenschaften für den Temperaturübergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung bereitzustellen. Erfindungsgemäß wird das mit einem Trockengemenge aus einem Tonerdezementanteil von etwa 6 bis 12 %, wobei der Al_2O_3 -Gehalt etwa 70 % ist, einem Spinellanteil von vorzugsweise 4 bis 7 %, wobei der Spinellanteil eine spezifische Oberfläche größer $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (nach Blaine) bei einem Feinstoffanteil kleiner $0,040 \text{ mm}$ größer 85 % hat, und Korundzuschlagstoffe bis vorzugsweise 4 mm erreicht, wobei die Korngruppenanteile des Korunds näherungsweise ein Masseverhältnis von $M_{0,25-4 \text{ mm}} : M_{0,09-0,25 \text{ mm}} : M_{0,09-0,04 \text{ mm}} = 9:1:0,5$ haben. Dieses Gemenge wird mit einem Wasser-Zement-Wert von etwa 1,0 und Zementgehalten von etwa 200 bis 250 kg/m^3 mittels Vibrationsverdichtung verarbeitet.

Erfindungsanspruch:

1. Deformationsarmer spinellhaltiger Korundfeuerbeton im Übergangstemperaturbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung, **gekennzeichnet dadurch**, daß sein Trockengemenge aus Tonerdezement mit einem Al_2O_3 -Gehalt von ca. 70%, aus feinstgemahlenem Spinell mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von größer $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ und einem Feinstoffanteil kleiner $0,040\text{ mm}$ größer 85% und Korundzuschlagstoffen mit Korngruppen von vorzugsweise bis 4 mm besteht, und die Korngruppenanteile näherungsweise das Verhältnis

$$M_{0,25-4\text{ mm}}:M_{0,09-0,25\text{ mm}}:M_{0,09-0,04\text{ mm}} = 9:1:0,5$$

haben, wobei der Zementanteil im Gemenge kleiner 12%, vorzugsweise 6 bis 10%, und das Verhältnis von Zement und Spinellmehl 0,6 bis 1,0 ist.

2. Deformationsarmer spinellhaltiger Korundfeuerbeton nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mit einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 und Zementgehalten kleiner 300 kg pro m^3 Frischbeton, vorzugsweise aber 200 bis 250 kg/m^3 , vibrationsverdichtet wird.
3. Deformationsarmer spinellhaltiger Korundfeuerbeton nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß er vor seinem Einsatz bei Temperaturen kleiner 1200°C thermisch behandelt wird.
4. Deformationsarmer spinellhaltiger Korundfeuerbeton nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß er in an sich bekannten mehrschichtigen Feuerbeton bzw. Feuerbetonelementen verarbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Gemenge eines deformationsarmen spinellhaltigen Korundfeuerbetons und seine Verarbeitung, das in pyrotechnischen Anlagen als Auskleidungsmaterial mit insbesondere vorteilhaften Materialeigenschaften für den Temperaturübergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung eingesetzt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In wärmetechnischen Anlagen werden tonerdezementgebundene Feuerbetone mit Korund als Zuschlagstoff für Temperaturen bis 1800°C seit über 20 Jahren eingesetzt.

Für vibrationsverdichtete Betone ist ein Zementzusatz von 15 bis 20% üblich, wobei für hohe Anwendungstemperaturen geringere Aluminatzement-Gehalte und für niedrigere Anwendungstemperaturen (ca. 1200 bis 1400°C) höhere (ca. 20 bis 30%) genannt werden.

Weiterhin ist bekannt, die Feuerfestigkeit von Tonerdezementen durch Magnesium-Aluminat-Spinellanteile zu erhöhen (Silikatechnik 27 [1976] 7, 224–226), um damit eine Anwendung bei 1800°C zu stabilisieren bzw. die Einsatzgrenze über 1800°C zu erweitern. Die Spinellanteile in den feuerfesten Zementen differieren und betragen je nach Anwendungsfall bis zu 30% (HS-Patent 3748158). Der Spinellanteil kann in den Tonerdezement über eine entsprechende Zusammensetzung des Rohmehls und nachfolgendem Brand oder durch Zumahlung bzw. Mischung eines separat hergestellten Spinells eingetragen werden (DE-Patent 1646756, DE-Patent 1150612).

Weiterhin ist aus Werbematerialien von Feuerbeton erzeugenden Firmen die Herstellung von Spinell-Feuerbetonen bekannt. Spinell wird dabei in wesentlich höheren Prozentgehalten als der Zement, vermutlich auch in Korngruppen größer $0,04\text{ mm}$, dem Betongemenge zugesetzt mit dem Ziel, die Anwendungstemperatur tonerdezementgebundener Betone zu erhöhen. Ferner zielen hohe Spinellanteile auf eine verbesserte chemische Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren und basischen Schlacken (RILEM, Karlovy Vary 1971) und eine höhere Beständigkeit gegenüber einer Alkalisierungswirkung (Giesserei 71 [1984], 10, 414).

Die Orientierung an hohen Spinellanteilen ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) im Feuerbeton ist zwangsläufig mit höheren Aufwendungen verbunden, da der Energiebedarf zur Spinellherstellung größer als der des calciumaluminatreichen Tonerdezements ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) und des Korunds ist (Al_2O_3), was aus den Schmelzpunkten dieser Verbindungen bereits ersichtlich wird (Schmelzpunkt $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3:1605^\circ\text{C}$ inkoterm, $\text{Al}_2\text{O}_3:2050^\circ\text{C}$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3:2135^\circ\text{C}$).

Unbefriedigend bei tonerdezementreichem Feuerbeton ist ihr negatives Verhalten im sogenannten kritischen Temperaturbereich, d. h., beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 800°C bis 1200°C . In diesem Temperaturbereich vollziehen sich beim Übergang von der hydraulischen zur keramischen Bindung stärkere Deformationen im Beton. Trotz hoher Feuerbeständigkeit der eingesetzten Stoffe sind häufig Rißbildungen und Abplatzungen zu beachten. Kostenaufwendige Neuzustellungen zw. Anlagenausfälle sind die Folge.

Zur Minderung dieser Nachteile wurden zementarme abriebsbeständige dichte Feuerbetone entwickelt, die beim Aufheizen explosionsfrei sind, d. h., unter entwässern der Wasserdampfspannung nicht zertreiben. Diese Feuerbetone enthalten Anteile von 2,5 bis 8% Calciumaluminat-Zement, Feinstoffe mit hoher spezifischer Oberfläche und oberflächenaktive organische Stoffe (US-Patent 3803894, US-Patent 4244745, SW-Patent 7807178-4).

Nachteil dieser explosionsfreien hydraulisch gebundenen Feuerbetone ist der Aufwand für kostenhohe Zusätze, die die Aufwendungen für die Gemengeherstellung und Verarbeitung erhöhen.

Insgesamt ist aus dem bekannten Stand der Technik zu tonerdezementgebundenen Spinell-Feuerbetonen eine Entwicklung zu abriebsfesten, explosionsfreien, hochtemperatur- und korrosionsbeständigen Feuerbetonmengen zu erkennen, ohne daß dabei das häufig negative Deformationsverhalten im Übergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung Beachtung findet.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, deformationsarme spinellhaltige Korundfeuerbetone mit verbesserter Haltbarkeit im Übergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, hochtemperaturbeständige spinellhaltige Korundfeuerbetone mit geringer Deformation und verbesserter Standzeit effektiv zu nutzen.

Es wurde gefunden, daß feingemahlener $MgO \cdot Al_2O_3$ -Spinell mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von größer $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ und einem Feinstoffgehalt von mindestens 85% kleiner $0,040 \text{ mm}$ problemlos ohne oberflächenaktive Zusätze oder vorheriger Disperzierung in Wasser mit einer geeigneten Zusammensetzung an Korundzuschlagstoffen und einem geringeren als bisher üblichen Zementanteil zu deformationsarmen Beton verarbeitet werden kann.

Der Zementanteil im Gemenge ist kleiner 12%, vorzugsweise 6 bis 12%, und das Verhältnis von Zement und Spinellmehl 0,6 bis 1,0. Die Korundzuschlagstoffe, die ein Größtkorn bis vorzugsweise 4 mm enthalten, sind durch folgende annähernde Korngruppenverhältnisse bis $0,04 \text{ mm}$ gekennzeichnet:

$$M_{0,25-4 \text{ mm}} : M_{0,09-0,25 \text{ mm}} : M_{0,09-0,04 \text{ mm}} = 9:1:0,5$$

Das erfindungsgemäße Gemenge für gering deformierbare Betone wird zweckmäßigerweise vibrationsverdichtet und mit Wasser-Zement-Werten von ca. 1,0 verarbeitet. Die Zementgehalte pro m^3 Frischbeton sind kleiner als 300 kg .

Die geringe Deformationsneigung dieses Betons kann weiter dadurch reduziert werden, daß man die Betone bzw.

Betonfertigteile in an sich bekannter Weise vorbrennt, wobei gefunden wurde, daß die Vorbrandtemperatur wesentlich unter der Einsatztemperatur gehalten und mit 1200°C begrenzt werden kann.

Vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Gemenge auch in mehrschichtigen Feuerbetonelementen einsetzen. Dabei stabilisieren sich insbesondere die Deformationsverhältnisse im Temperaturbereich zwischen 800 bis 1200°C .

Ausführungsbeispiel

Im folgenden Beispiel werden die Vorteile des erfindungsgemäßen deformationsarmen spinellhaltigen Korundfeuerbetons verdeutlicht, wobei die ermittelten Gütewerte einem herkömmlichen Feuerbeton mit einer Anwendungstemperatur von 1700°C gegenüber gestellt werden:

Merkmale		üblicher Korund- Feuerbeton	erfindungsgemäßer spinellhaltiger Korund- Feuerbeton
Korngruppen	mm		
der Korundzu-	0,25-4	89	76
schlagstoffe	0,09-0,25	7	9
(in %)	0,04-0,09	3	3
Korundfeinmehl	0,04	1	1
Spinellfeinmehl	0,04	—	9
Spinell	0,04	—	1
% Zement im Gemenge		20	8
Verhältnis Spinellfeinmehl zu Zement (im Gemenge)		—	1,035:1
Wasser-Zement- Wert (bei gleicher Verarbeitung)		0,53	1,0
auf den Zementge- halt bezogene Kalt- druckfestigkeit in	7 d	2,5	4,8
MPa pro %	105°	2,4	3,4
	1000°	1,6	2,1
	1200°	1,4	2,0
lineare Längen- änderung in %	1000°	+0,2	-0,1
	1200°	+0,4	+0,18
Kriechgeschwin- digkeit (%/Std.)	1. Aufheiz.	0,058	-0,02
bis 24 Std. bei 1000°C	2. Aufheiz.	0,023	-0,02

Merkmale		üblicher Kurund- Feuerbeton	erfindungsgemäßer spinellhaltiger Korund Feuerbeton
Kriechmaß nach	1. Aufheiz.	1,39	–0,06
24 Std. in % mit	2. Aufheiz.	0,56	–0,06
Belastung von 1 MPa			

Ohne eine Verringerung der auf den Zementgehalt bezogenen Festigkeit verminderte sich die prozentuale Längenänderung im kritischen Temperaturbereich um mehr als 200% des Ursprungswertes.

Kriechgeschwindigkeit und Kriechmaß bei 1 100°C reduzierten sich bei einer Belastung von 1 MPa um mehr als eine Zehnerpotenz. Vorteilhaft erweist sich eine thermische Vorbehandlung des aus dem erfindungsgemäßen Gemenge hergestellten Betons, wie aus den Werten der 2. Aufheizung ersichtlich ist.

Die vorteilhafte geringe Formänderung der erfindungsgemäßen Feuerbetongemenge ermöglicht den Spannungsabbau im Feuerbeton, erhöhen den Erzeugnisgebrauchswert und reduzieren den Zementeinsatz. Die vorteilhafte Verarbeitung ermöglicht den Einbau des beschriebenen Feuerbetongemenges bzw. seine Kombination in an sich bekannten Mehrschicht-Feuerbetonelementen.

Der erfindungsgemäße feine Spinellanteil in der Feuerbetonmatrix verbessert weiterhin vorteilhaft die Korrosions- und Feuerbeständigkeit der Feuerbetone.