

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027140 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/04 (2006.01) C04B 35/043 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009305
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2005 (30.08.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 042 742.9
3. September 2004 (03.09.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG** [AT/AT]; Wienerbergstrasse 11, A-1100 Wien (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUCHBERGER, Bernd** [AT/AT]; Neubaugasse 40, A-8793 Trofaiach (AT). **GEITH, Martin** [AT/AT]; Otto-Krischke-Gasse 19, A-8720 Knittelfeld (AT). **HARMUTH, Harald** [AT/AT]; Pichlmayergasse_3, A-8700 Leoben (AT). **MAJCENOVIC, Christian** [AT/AT]; Birkenweg 1, A-8111 Judendorf-Strassengel (AT).
- (74) Anwälte: **BECKER, Thomas, U.** usw.; c/o Becker und Kollegen, 22, Turmstrasse, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FIRED REFRACTORY MOLDED CERAMIC ELEMENT

(54) Bezeichnung: GEBRANNTER FEUERFESTER KERAMISCHER FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a fired refractory molded ceramic element that has the following characteristics: a) an MgO content of more than 62 percent by weight; b) a total CaO and SiO₂ content of less than 15 percent by weight, c1) the ratio CaO/SiO₂ being less than 0.27; and c2) a mixed forsterite crystal [(Mg,Ca)₂SiO₄] is provided as a siliceous secondary phase.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper mit folgenden Merkmalen: a) einem Gehalt an MgO über 62 Gew.%, b) einem Gesamt-Gehalt an CaO und SiO₂ kleiner 15 Gew.%, wobei c1) das Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,27 beträgt und c2) als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg,Ca)₂SiO₄] auftritt.

WO 2006/027140 A1

- 1 -

Gebrannter feuerfester keramischer Formkörper

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper, beispielsweise in Form eines Steins oder konfektioniert in Sonderformaten, wie sogenannten „Topfsteinen“. Derartige Topfsteine werden beispielsweise in Regenerator-Gitterungen von Glaswannenöfen eingesetzt. Weitere Anwendungsbereiche sind beispielhaft: Auskleidung von Schachtöfen in der Kalkindustrie, Gefäße zum Aufschmelzen oder Behandeln von metallurgischen Schmelzen.

- 2 -

Die Anforderungen an das Feuerfestmaterial steigen ständig. Es wird unter anderem eine Temperaturbeständigkeit über 1.500° C, teilweise auch über 1.600° C verlangt. Die feuerfesten Formteile sollen darüber hinaus möglichst beständig gegenüber Angriffen aus der Gasphase oder der Schmelze sein. Hier ist insbesondere ein Angriff durch SO₂ beziehungsweise durch Sulfate sowie ein Angriff von Alkalien, insbesondere von Natrium und Kalium sowie deren Verbindungen, zu nennen. Als zusätzliche Anforderungen können eine gute Temperaturwechselbeständigkeit beziehungsweise Thermoschockbeständigkeit dazukommen.

Zum Stand der Technik gehört die DE 37 20 460 C2. Sie beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines gebrannten feuerfesten Magnesiasteins mit forsteritischer Matrix und geringer Porosität auf der Grundlage von Sintermagnesit und fein verteiltem Zirkon (Zirkoniumsilikat - ZrSiO₄ -).

Diese Steine haben sich grundsätzlich bewährt, ihre Heißfestigkeit und Korrosionsresistenz sowie die Beständigkeit bei Temperaturwechseln und Thermoschocks ist teilweise aber unzureichend.

Sogenannte Spinellsteine auf Basis von MgAl₂O₄ haben sich nur teilweise durchgesetzt, insbesondere aufgrund hoher Rohstoffkosten und Problemen bei der Herstellung. Derartige Spinellprodukte bereiten Schwierigkeiten bei der Sinterung. Hieraus resultieren unzureichende Festigkeiten.

- 3 -

Um die genannten Anforderungen zu erfüllen, sind Magnesiasteine bekannt, also Steine auf Basis MgO, mit einem CaO/SiO₂-Masse-Verhältnis (nachstehend C/S-Verhältnis genannt) unter 0,93. Das C/S-Verhältnis von 0,93 entspricht dem stöchiometrischen Monticellit - CaMgSiO₄ -. Diese Steine erfüllen häufig nicht die an ihre Korrosionsresistenz und Sulfatbeständigkeit gestellten Anforderungen. Der sogenannte „invariante Punkt“, das ist die Temperatur, bei der im Zuge des Aufheizens die erste Schmelze entsteht, ist mit maximal 1.502° C häufig unzureichend. Zur Definition „invarianter Punkt“ siehe: Refractories Handbook, ISBN 4-925133-01-2, Japan, 1998, Seite 54.

Der Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, einen feuerfesten keramischen Formkörper anzubieten, der die eingangs genannten Kriterien in vorteilhafter Weise sämtlich oder zumindest größtenteils erfüllt.

Ausgangspunkt der Erfindung ist ein gebrannter feuerfester keramischer Körper auf Basis Magnesia (MgO). MgO bildet die Voraussetzung für eine hohe Feuerfestigkeit und Resistenz gegenüber chemischen/metallurgischen Angriffen. Für gebrannte Feuerfestprodukte verwendete Magnesia enthält in Abhängigkeit von der Menge der Fremdoxide, insbesondere CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ unterschiedliche MgO-Gehalte. Eisenreiche Sorten weisen oft > 91 Gew.-% MgO auf, eisenarme Sorten oft > 95 Gew.-% MgO. Es existieren auch Sorten mit > 99 Gew.-% MgO. Insbesondere kann SiO₂ neben MgO als weitere Versatzkomponenten bei der Herstellung der Formkörper eingebracht werden, beispielsweise über einen Anteil an Quarzsand oder Quarzgut.

- 4 -

Die Erfindung hat erkannt, dass gebrannte feuerfeste keramische Formkörper mit den gewünschten vorteilhaften Eigenschaften dann erhalten werden, wenn das Produkt folgende Merkmale aufweist:

- einen Gehalt an MgO über 62 Gew.-%, wobei Anteile ≥ 75 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 85 Gew.-% bis hin zu ≥ 90 Gew.-% durchaus vorteilhaft sein können,
- einen Gehalt an CaO und SiO₂ < 15 Gew.-%, wobei dieser Anteil auch ≤ 14 , ≤ 10 , ≤ 8 oder ≤ 7 Gew.-% sein kann, wobei
- das C/S-Verhältnis < 0,27 beträgt und
- als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg,Ca)₂SiO₄] auftritt.

Ein solcher Formkörper kann je nach Zusammensetzung einen invarianten Punkt über 1.500°C aufweisen.

Die Erfindung hat erkannt, dass sich der invariante Punkt durch eine Abstimmung der einzelnen Versatzkomponenten beziehungsweise der entsprechenden Phasen im gebrannten Produkt unter Berücksichtigung des C/S-Verhältnisses und der Bedingung eines Anteils an Forsteritmischkristall auf Temperaturen bis zu 1.800° C und darüber steigern lässt, insbesondere, wenn keine weiteren silikatischen Phasen vorhanden sind.

Wie ausgeführt ist das Grundsystem des genannten Produktes das System CaO-MgO-SiO₂. Der Masseanteil dieser Oxide beträgt nach verschiedenen Ausführungsformen > 77, > 80, > 85, > 90, > 99 Prozent. Der Stand der Technik sieht

- 5 -

beispielsweise für sulfatbeständige Produkte vor, das C/S-Verhältnis $< 0,93$ einzustellen, da dann die Phase Forsterit auftritt, die besonders sulfatbeständig ist. Üblicherweise liegt dann jedoch noch Monticellit vor. Der invariante Punkt beträgt dabei 1.502° C. Monticellit reduziert die Sulfatbeständigkeit. Gleichzeitig wird die Zugabe weiterer Versatzkomponenten praktisch ausgeschlossen, da dies nach bisherigen Erkenntnissen zu einer weiteren Absenkung des invarianten Punktes führt. Beispielsweise ein Zusatz von Al_2O_3 bei einem solchen Produkt würde etwa eine Absenkung des invarianten Punktes auf ca. 1.425° C bewirken.

Bei dem genannten C/S-Verhältnis unter $0,27$ gelingt es, den Monticellit im Forsterit zu lösen, wodurch der genannte Forsteritmischkristall entsteht. Aus den vorstehend genannten Gründen ist es vorteilhaft, das C/S-Verhältnis so einzustellen, dass der Monticellitgehalt so gering wie möglich ist, vorzugsweise 0 .

Solange neben Forsterit noch Monticellit im Gefüge vorliegt, beträgt der invariante Punkt im System Periklas-Forsterit-Monticellit 1502° C, und zwar selbst bei sehr geringen Anteilen an freiem Monticellit. Der invariante Punkt kann durch Vermeidung von freiem Monticellit deutlich erhöht werden, bei gleichzeitiger Herabsetzung des C/S-Verhältnisses im genannten Umfang.

Das C/S-Verhältnis kann $< 0,2$ betragen. In vielen Fällen ist ein C/S-Verhältnis von $0,05$ bis $0,15$ die Grundlage, durch eine entsprechende Produktzusammensetzung eine Kombination hoher Heißfestigkeit mit hoher Korrosionsresistenz gegenüber Sulfaten und guter Thermoschockbeständigkeit zu erreichen. Während die ersten beiden

- 6 -

Eigenschaften vorwiegend durch den Forsteritmischkristall gewährleistet werden, kann die letztgenannte Eigenschaft z.B. durch einen körnigen Korundzusatz zum Versatz erzielt werden. Ein C/S-Verhältnis von $0,11 \pm 0,02$ hat sich insoweit als günstig erwiesen, als eine gewisse Symbiose hinsichtlich der eingangs genannten Kriterien beobachtet wurde.

Bei einem gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ > 98 Gew.-%, dem genannten C/S-Verhältnis von etwa 0,11 oder darunter konnte ein invarianter Punkt deutlich oberhalb der geforderten 1.500° C-Grenze festgestellt werden, bishin zu Werten über 1.800° C.

Je geringer das C/S-Verhältnis, umso höher der invariante Punkt im System MgO-CaO-SiO₂.

Der CaO-Gehalt lässt sich auf $\leq 2,5$, $\leq 1,5$ oder $\leq 1,0$ Gew.-% begrenzen. Der SiO₂-Gehalt kann ≤ 12 , ≤ 10 , ≤ 8 oder ≤ 5 Gew.-% betragen.

Ohne weiteres erlaubt es die Erfindung, andere Versatzkomponenten zuzumischen, die in der Lage sind, dem gebrannten Produkt die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Hierzu gehört Al₂O₃. Dieses kann beispielsweise in Form von kalziniertes Tonerde, Sintertonerde oder Schmelzkorund dem Versatz zugegeben werden. Die Verwendung von kalziniertes Tonerde oder anderer feinkörniger Tonerdeträger führt zu einer Spinellbindung neben der silikatischen Bindung, wodurch die Sulfatbeständigkeit begünstigt wird. Der Al₂O₃-Anteil beträgt beispielsweise 1 - 10 Gew.-%.

- 7 -

Die Al_2O_3 -Komponente kann auch als Spinell (MgAl_2O_4) im Versatz vorhanden sein. Der Versatz kann weitere Spinelle, beispielsweise Hercynit, Galaxit, Jacobsit einzeln oder in Kombination beziehungsweise als Mischspinelle enthalten.

Der erfindungsgemäße Versatz und die daraus hergestellten Produkte sind im Wesentlichen Cr_2O_3 -frei, das heißt, der Cr_2O_3 -Gehalt liegt < 1 , besser $< 0,5$ Gew.-%. Das ist durch den Einsatzzweck des Produktes bedingt. Das Produkt soll sulfatresistent sein und ist häufig dem Angriff von Alkali- oder Erdalkalisulfaten ausgesetzt. Bei ausreichend oxidierenden Verhältnissen kommt es in Gegenwart von Cr_2O_3 -haltigen Verbindungen, insbesondere in Gegenwart von Chromitspinellen, zur Bildung von Alkali- bzw. Erdalkalichromatsulfaten. Diese enthalten sechswertiges Chrom und sind demzufolge toxisch. Es sind daher chromfreie Produkte wünschenswert.

Erfindungsgemäß geht es darum, die Zusammensetzung der Silikatphase gezielt so einzustellen, dass das Produkt die gewünschten Eigenschaften wie Heißfestigkeit und Sulfatresistenz ermöglicht. Dazu trägt auch die Auswahl des genannten C/S-Verhältnisses bei.

Alternativ oder kumulativ können weitere feuerfeste Komponenten im Versatz enthalten sein, beispielsweise auf Basis ZrO_2 in mindestens einer der folgende Formen:

Baddeleyit, stabilisiertes oder teilstabilisiertes ZrO_2 , ZrSiO_4 . Diese Zr-Komponente begünstigt insbesondere die Thermoschockbeständigkeit. Der ZrO_2 -Gehalt kann insbesondere 7 - 13 Gew.-% betragen.

- 8 -

MgO kann als MgO-Sinter eingebracht werden, beispielsweise in einer Kornfraktion < 5 mm, wobei ein sogenannter „Mehlanteil“ (Hauptanteil < 100 µm) die Eigenschaften insgesamt verbessern kann.

Das System CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃ verhält sich weitestgehend analog zum System CaO-MgO-SiO₂, soweit davon auszugehen ist, dass sich das Eisen vor Erreichen des invarianten Punktes in MgO löst. Dies kann durch Abstimmung des Eisengehaltes und des C/S-Verhältnisses erzielt werden. Es lassen sich so Produkte herstellen, bei denen ein Eisengehalt von 2 Masseprozent bei einem C/S-Verhältnis < 0,25 keine weitere Senkung des invarianten Punktes gegenüber einem eisenfreien System bewirkt.

Der Formkörper lässt sich wie folgt herstellen:

Die Rohstoffe (Versatzkomponenten) werden unter Zugabe eines Bindemittels, beispielsweise einer Ligninsulfonat-lösung (alternativ: Detrin, Melasse oder ein Sulfat wie Magnesiumsulfat), gemischt. Anschließend werden Formkörper in bekannter Weise auf einer Presse aus der Versatzmischung geformt und anschließend bei Temperaturen von zumeist über 1.500° C gebrannt. Die Brenntemperatur wird allgemein < 1676° C betragen und typisch im Bereich 1530 - 1660° C liegen.

Beispielhaft werden folgende Formkörper folgender Zusammensetzung genannt:

Formkörper wie vor mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ größer 99 Gew.%.
.

- 9 -

Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MnO, ZrO₂ > 98 %.

Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO > 98 Masse-% und einem C/S-Verhältnis < 0,19.

Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, MnO, SiO₂, Fe₂O₃ > 98 Masse-%.

Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, MnO > 98 Masse-% und einem C/S-Verhältnis < 0,25.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,20,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,13,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
- c) einem invarianten Punkt über 1.800⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,20.

- 10 -

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,12,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
- c) einem invarianten Punkt über 1.650⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,01,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und ZrO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,16,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und ZrO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700⁰C.

- 11 -

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,10,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600⁰C.

Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,02,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700⁰C.

Formkörper wie vor, hergestellt aus einem Versatz, der MgO-Sinter enthält. Das MgO kann im gebrannten Produkt teilweise als freies MgO vorliegen.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche sowie den sonstigen Anmeldeunterlagen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von fünf Beispielen näher erläutert.

In der zugehörigen Tabelle sind die fünf Beispiele mit ihrem jeweiligen Versatz (Rohstoffkomponenten) und ihrer Oxidanalyse angegeben. Die Tabelle enthält auch das jeweilige C/S-Verhältnis sowie die zugehörige Brenntemperatur.

Die Tabelle zeigt, dass der Formkörper gemäß Beispiel 1 die höchste Brenntemperatur aufweist. Das liegt daran, dass bei diesem Versatz auch der höchste invariante Punkt aller Beispiele auftritt. Der Versatz besteht ausschließlich aus MgO-Sinter und Quarzsand. Der Anteil an MgO beträgt über 92 Gew.-%, der an SiO₂ + CaO < 8 Gew.-%.

Die Temperatur, bei der die erste Schmelze gebildet wird, ist bei den Beispielen, die einen Zusatz an Al_2O_3 beziehungsweise ZrO_2 enthalten, etwas geringer. Dafür ist beispielsweise die Sulfatbeständigkeit beim Formkörper gemäß Beispiel 2 besonders hoch, während die Beispiele 3 und 5 sich durch eine überdurchschnittliche Thermoschockbeständigkeit auszeichnen.

Die dargestellten Beispiele können durch Wahl des C/S-Verhältnisses, des verwendeten MgO sowie Varianten weiterer Komponenten verändert werden. Monticellit liegt im gebrannten Produkt nicht vor. Die einzige silikatische Phase besteht aus Forsteritmischkristall.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
MgO-Sinter ($< 5 \text{ mm}$)	93,5	89	86	83	78,5
Quarzsand ($< 100 \text{ }\mu\text{m}$)	6,5	6	6		
kalzinierte Tonerde $< 250 \text{ }\mu\text{m}$		5	3		
Schmelzkorund ($< 1 \text{ mm}$)			5		5
Zirkonsand $< 250 \text{ }\mu\text{m}$				17	16,5
Fe_2O_3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
Al_2O_3	0,0	5,0	8,0	0,0	5,0
SiO_2	6,7	6,2	6,1	5,8	5,6
CaO	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
MgO	92,1	87,7	84,7	81,8	77,3
ZrO_2				11,3	10,9
Rest	0,00	0,02	0,02	0,06	0,07
C/S-Verhältnis	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
Brenntempera- tur $^\circ\text{C}$	1650	1590	1610	1610	1610

- 13 -

Gebrannter feuerfestes keramischer Formkörper

Patentansprüche:

1. Gebrannter feuerfester keramischer Formkörper mit folgenden Merkmalen:
 - a) einem Gehalt an MgO über 62 Gew.%,
 - b) einem Gesamt-Gehalt an CaO und SiO₂ kleiner 15 Gew.%, wobei
 - c1) das Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,27 beträgt und
 - c2) als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg,Ca)₂SiO₄] auftritt.
2. Formkörper nach Anspruch 1 mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ größer 80 Masse-%.
3. Formkörper nach Anspruch 1, mit einem Anteil an freiem MgO (Periklas).
4. Formkörper nach Anspruch 1, der frei von Monticellit ist.
5. Formkörper nach Anspruch 1, der neben dem Forsteritmischkristall keine weiteren silikatischen Nebenphasen aufweist.

6. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der MgO-Sinter enthält.
7. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der Cr₂O₃ in Anteilen < 0,5 Gew.-% enthält.
8. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der ZrO₂ in mindestens einer der folgenden Formen enthält: Baddeleyit, stabilisiertes oder teilstabilisiertes ZrO₂, ZrSiO₄.
9. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der mindestens einen der folgenden Spinelle enthält oder bei dem mindestens einer der folgenden Spinelle beim Brand gebildet wurde: stöchiometrischer MgO-Al₂O₃-Spinell, unstöchiometrischer MgO-Al₂O₃-Spinell, Hercynit, Galaxit oder Mischspinelle daraus.
10. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der Al₂O₃ in mindestens einer der folgenden Formen enthält: kalzinierte Tonerde, Sintertonerde, Schmelzkorund.
11. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der SiO₂ in mindestens einer der folgenden Formen enthält: Quarzsand, reaktive Kieselsäure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/EP2005/009305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C04B35/04 C04B35/043

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 20 460 A1 (DIDIER-WERKE AG; DIDIER-WERKE AG, 6200 WIESBADEN, DE) 29 December 1988 (1988-12-29) cited in the application Beispiel 1, Seite 3, Z. 68; Seite 2, Zeile 60 bis Seite 3, Zeile 68	1-4,6-8
X	US 3 192 059 A (GOOD WILLIAM R ET AL) 29 June 1965 (1965-06-29) Tabelle III; Beispiel H; Tabelle IV, Spalte 6, Z. 20-21; Anspruch 1	1-3,5-8
X	US 5 204 298 A (YAOI ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) Tabelle 1; MgO - Klinker 1 und 2; Tabelle 2, Beispiele 1 und 2; Anspruch 1	1-4,6,7
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2005

Date of mailing of the international search report

30/11/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vathilakis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009305

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 54 125 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH) 23 May 2002 (2002-05-23) Beispiele 7,8; claim 1 -----	1-3,6,9, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 524 (C-1000), 28 October 1992 (1992-10-28) & JP 04 198058 A (UBE CHEM IND CO LTD; others: 03), 17 July 1992 (1992-07-17) abstract; figures 1-5,8 -----	1-5,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 04, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 315913 A (HARIMA CERAMIC CO LTD), 5 December 1995 (1995-12-05) abstract -----	1-6,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009305

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3720460	A1	29-12-1988	AT 394038 B	27-01-1992
			AT 129088 A	15-07-1991
			FR 2616778 A1	23-12-1988
			GB 2206110 A	29-12-1988
			GR 88100300 A	08-03-1989
			IT 1221387 B	27-06-1990
US 3192059	A	29-06-1965	DE 1471232 A1	29-05-1969
			GB 1000080 A	04-08-1965
			NL 6407331 A	29-12-1964
US 5204298	A	20-04-1993	AU 646904 B2	10-03-1994
			AU 8807291 A	11-06-1992
			DE 4139038 A1	04-06-1992
			ES 2034901 A1	01-04-1993
			JP 2010045 C	02-02-1996
			JP 4198064 A	17-07-1992
			JP 7037344 B	26-04-1995
DE 10054125	A1	23-05-2002	NONE	
JP 04198058	A	17-07-1992	JP 2076269 C	25-07-1996
			JP 7094343 B	11-10-1995
JP 07315913	A	05-12-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009305

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C04B35/04 C04B35/043

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 37 20 460 A1 (DIDIER-WERKE AG; DIDIER-WERKE AG, 6200 WIESBADEN, DE) 29. Dezember 1988 (1988-12-29) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1, Seite 3, Z. 68; Seite 2, Zeile 60 bis Seite 3, Zeile 68 -----	1-4,6-8
X	US 3 192 059 A (GOOD WILLIAM R ET AL) 29. Juni 1965 (1965-06-29) Tabelle III; Beispiel H; Tabelle IV, Spalte 6, Z. 20-21; Anspruch 1 -----	1-3,5-8
X	US 5 204 298 A (YAOI ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) Tabelle 1; MgO - Klinker 1 und 2; Tabelle 2, Beispiele 1 und 2; Anspruch 1 ----- -/--	1-4,6,7

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vathilakis, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/009305

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 54 125 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH) 23. Mai 2002 (2002-05-23) Beispiele 7,8; Anspruch 1 -----	1-3,6,9, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 524 (C-1000), 28. Oktober 1992 (1992-10-28) & JP 04 198058 A (UBE CHEM IND CO LTD; others: 03), 17. Juli 1992 (1992-07-17) Zusammenfassung; Abbildungen 1-5,8 -----	1-5,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 04, 30. April 1996 (1996-04-30) & JP 07 315913 A (HARIMA CERAMIC CO LTD), 5. Dezember 1995 (1995-12-05) Zusammenfassung -----	1-6,9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3720460	A1	29-12-1988	AT 394038 B	27-01-1992
			AT 129088 A	15-07-1991
			FR 2616778 A1	23-12-1988
			GB 2206110 A	29-12-1988
			GR 88100300 A	08-03-1989
			IT 1221387 B	27-06-1990

US 3192059	A	29-06-1965	DE 1471232 A1	29-05-1969
			GB 1000080 A	04-08-1965
			NL 6407331 A	29-12-1964

US 5204298	A	20-04-1993	AU 646904 B2	10-03-1994
			AU 8807291 A	11-06-1992
			DE 4139038 A1	04-06-1992
			ES 2034901 A1	01-04-1993
			JP 2010045 C	02-02-1996
			JP 4198064 A	17-07-1992
			JP 7037344 B	26-04-1995

DE 10054125	A1	23-05-2002	KEINE	

JP 04198058	A	17-07-1992	JP 2076269 C	25-07-1996
			JP 7094343 B	11-10-1995

JP 07315913	A	05-12-1995	KEINE	
