

(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
23. November 2017 (23.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/198377 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/10 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
C04B 35/101 (2006.01) C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01) F27D 1/00 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/056998

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. März 2017 (23.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 109 254.1
19. Mai 2016 (19.05.2016) DE

(71) Anmelder: REFRATECHNIK HOLDING GMBH
[DE/DE]; Adalperostrasse 82, 85737 Ismaning (DE).

(72) Erfinder: LIEVER, Heinrich; In der Tweer 9, 37127 Dransfeld (DE). SCHULZE-BERGMANN, Hilmar; 748 Redoubt Road, Flat Bush, Auckland 2016 (NZ). VELLMER, Carsten; Böttingerstrasse 2a, 37073 Göttingen (DE).

(74) Anwalt: DR. SOLF & ZAPF PATENT- UND RECHTSANWÄLTE; Candidplatz 15, 81543 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SPINEL REFRACTORY GRANULATES WHICH ARE SUITABLE FOR ELASTICIZING HEAVY-CLAY REFRACTORY PRODUCTS, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUR ELASTIFIZIERUNG VON GROBKERAMISCHEN FEUERFESTERZEUGNISSEN GEEIGNETE FEUERFESTE SPINELLGRANULATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

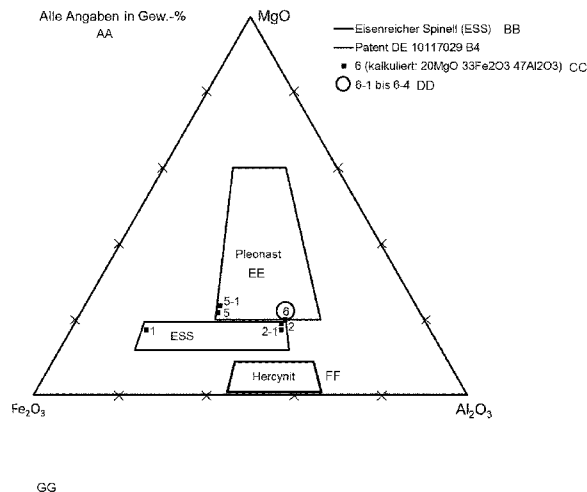


Fig. 1: System MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃ (Darstellung in Gew.-%) mit dem beanspruchten Bereich der vorliegenden Erfindung (ESS) sowie des Patent DE 10117029 B4 (Pleonast) und dem Bereich des Hercynit-Elastifizierers (DE 44 03 869 C2).

AA All indications in wt.-%
BB Iron-rich spinel (ESS)
CC 6 (calculated: 20MgO 33Fe₂O₃ 47Al₂O₃)
DD 6-1 to 6-4
EE Pleonast
FF Hercynite
GG Fig. 1: System (MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃ (shown in wt.-%) in the claimed range according to the invention (ESS) and according to patent DE 10117029 B4 (pleonast) and the range of the hercynite elastizierer (DE 44 03 869 C2).

(57) Abstract: The invention relates to a granular refractory mineral elasticizing granulate for refractory products, in particular for basic refractory products, wherein the minerals consist of monophase sintered spinel mixed crystals of the ternary system MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃ of the composition range MgO: 12 to 19.5, in particular 15 to 17 wt.-%, remainder: Fe₂O₃ and Al₂O₃ in a quantity ratio range of Fe₂O₃ to Al₂O₃ between 80 to 20 and 40 to 60 wt.-%, the respective mixed crystals having an Fe₂O₃ and Al₂O₃ content, starting from an MgO content between 12 and 19.5 wt.-%, from the limited ranges indicated for each case, to obtain 100% in the total composition. The invention also relates to a method for producing said elasticizing granulate and to the use of the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein körniges feuerfestes mineralisches Elastifiziererganulat für Feuerfesterzeugnisse, insbesondere für basische Feuerfesterzeugnisse, mineralisch bestehend jeweils aus einem monphasigen Sinterspinellmischkristall des Dreistoffsystems MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃ aus dem Zusammensetzungsbereich MgO: 12 bis 19,5, insbesondere 15 bis 17 Gew.-% Rest: Fe₂O₃ und Al₂O₃ im Mengenverhältnissbereich Fe₂O₃ zu Al₂O₃ zwischen 80 zu 20 und 40 zu 60 Gew.-% wobei ausgehend von einem MgO-Gehalt zwischen 12 bis 19,5 Gew.-% die jeweiligen Mischkristalle jeweils einen Fe₂O₃- und Al₂O₃-Gehalt in fester Lösung aus den dafür jeweils angegebenen begrenzten Bereichen derart enthalten, dass sich eine Gesamtzusammensetzung zu 100 % ergibt. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des Elastifiziererganulats sowie dessen Verwendung.

WO 2017/198377 A1

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Zur Elastifizierung von grobkeramischen Feuerfesterzeugnissen geeignete feuerfeste Spinellgranulate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft zur Elastifizierung von grobkeramischen, insbesondere basischen, feuerfesten Erzeugnissen geeignete feuerfeste Spinellelastifizierergranulate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Spinellelastifizierer haltigen, grobkeramischen, insbesondere basischen Feuerfesterzeugnissen.

Keramische Feuerfesterzeugnisse basieren auf feuerfesten Werkstoffen, z. B. auf basischen feuerfesten Werkstoffen. Feuerfeste basische Werkstoffe sind Werkstoffe, in denen die Summe der Oxide MgO und CaO deutlich überwiegt. Sie sind z. B. in den Tabellen 4.26 und 4.27 im „Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow, Vulkan-Verlag, 5. Auflage“ aufgelistet.

Elastifizierende Spinellgranulate – im Folgenden auch nur „Spinellelastifizierer“ oder „Elastifizierer“ genannt, die üblicherweise in Form von grobkörnigen Granulaten eingesetzt werden – in einem grobkeramischen, als sogenannte Hauptkomponente mindestens ein feuerfestes mineralisches Feuerfestwerkstoffgranulat aufweisenden, z. B. basischen, Feuerfesterzeugnis sind mit einem jeweils geeigneten Gehalt den Feuerfesterzeugnissen beigemengte, statistisch im Feuerfesterzeugnisgefüge verteilte, körnig vorliegende, eine im Vergleich zur Hauptkomponente andere mineralische Zusammensetzung aufweisende Feuerfestwerkstoffgranulate, die im Vergleich zur Hauptkomponente z. B. einen anderen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen und die das Gefüge des Feuerfesterzeugnisses durch Herabsetzung des E- und G-Moduls elastifizieren bzw. die Sprödigkeit des Feuerfesterzeugnisses vermindern und dadurch, z. B. infolge Mikrorissbildung, die Temperaturwechselbeständigkeit bzw. die Temperaturschockbeständigkeit erhöhen. In der Regel

bestimmen sie das physikalische bzw. mechanische und thermomechanische Verhalten eines z. B. basischen Feuerfesterzeugnisses, das als Hauptkomponente mindestens einen körnigen, z. B. basischen, feuerfesten mineralischen Werkstoff aufweist. Derartige Elastifizierer sind z.B. MA-Spinell, Hercynit, Galaxit, Pleonast aber auch Chromit, Pikrochromit. Sie werden z. B. im oben genannten Taschenbuch im Kapitel 4.2 im Zusammenhang mit verschiedenen, z. B. basischen grobkeramischen Feuerfesterzeugnissen beschrieben.

Übliche Körnungen von körnigen Spinellelastifizierergranulaten liegen bekanntlich hauptsächlich z. B. zwischen 0 und 4 mm, insbesondere zwischen 1 und 3 mm. Die Körnungen der Hauptkomponenten der Feuerfesterzeugnisse aus feuerfesten, z. B. basischen Werkstoffen liegen bekanntlich hauptsächlich z. B. zwischen 0 und 7 mm, insbesondere zwischen 0 und 4 mm. Der Begriff „körnig“ wird im Folgenden grundsätzlich im Gegensatz zu den Begriffen Mehl oder Pulver bzw. mehlfein oder pulverfein verwendet, wobei unter Mehl oder Feinanteile oder feinteilig Körnungen unter 1 mm, insbesondere unter 0,1 mm verstanden werden soll. Hauptsächlich meint, dass jeder Elastifizierer untergeordnete Mehlanteile und Gröberes aufweisen kann. Aber auch jede Hauptkomponente kann Mehl- bzw. Pulveranteile bis z.B. 35 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und untergeordnet Gröberes enthalten. Denn es handelt sich um industriell erzeugte Produkte, die nur mit begrenzten Genauigkeiten erzeugbar sind.

Grobkeramische Feuerfesterzeugnisse sind hauptsächlich geformte und ungeformte keramisch gebrannte oder ungebrannte Erzeugnisse, die durch ein grobkeramisches Herstellungsverfahren unter Verwendung von Korngrößen der feuerfesten Komponenten z. B. bis 6 mm oder 8 mm oder 12 mm hergestellt sind (Taschenbuch, Seite 21/22).

Die feuerfeste Hauptkomponente - auch Resistor genannt - bzw. die feuerfesten Hauptkomponenten derartiger z. B. basischer Feuerfesterzeugnisse gewährleisten im Wesentlichen die gewünschte Feuerfestigkeit sowie mechani-

sche bzw. physikalische und chemische Resistenz, während die Elastifizierer neben ihrer elastifizierenden Wirkung ebenfalls zumindest unterstützend die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften, aber auch ggf. die Korrosionsbeständigkeit sowie eine chemische Beständigkeit z. B. gegen Alkalien und Salze gewährleisten sollen. In der Regel überwiegt der Anteil der feuerfesten Hauptkomponente, d. h. er beträgt über 50 Masse-% im Feuerfesterzeugnis, so dass demgemäß der Gehalt an Elastifizierer in der Regel bei unter 50 Masse-% liegt.

Feuerfeste Elastifizierer - auch Mikrorissbilder genannt - werden für grobkeramische Feuerfesterzeugnisse z. B. in DE 35 27 789 C3, DE 44 03 869 C2, DE 101 17 026 B4 beschrieben. Es sind demnach feuerfeste Werkstoffe, die die Resistenz des Gefüges der feuerfesten, z. B. basischen Erzeugnisse gegen mechanische und thermomechanische Belastungen, insbesondere durch Herabsetzung des E-Moduls erhöhen und die Resistenz gegen chemische Angriffe, z. B. gegen Schlackenangriffe, sowie Salz- und Alkalienangriffe zumindest nicht verschlechtern. In der Regel sind Ursache für die Elastifizierung Gefügestörungen wie Verspannungen und/oder Mikrorisse, die dazu führen, dass von außen eingetragene Spannungen abgebaut werden können.

Bekannt ist, dass Aluminiumoxid enthaltende basische Feuerfesterzeugnisse für den Gebrauch z. B. in der Zement-, Kalk- oder Dolomitindustrie bei hohen Betriebstemperaturen um die 1.500 °C im Allgemeinen ausreichende mechanische sowie thermomechanische Eigenschaften besitzen. Diese Erzeugnisse werden gewöhnlich durch die Zugabe von Aluminiumoxid und/oder Magnesiumaluminat-Spinell (MA-Spinell) zu gebrannter Magnesia bzw. Schmelzmagnesia elastifiziert. Solcherart Feuerfesterzeugnisse auf der Basis von Magnesia erfordern niedrige Calciumoxid-Gehalte (CaO), was nur durch gut aufbereitete, teure Rohstoffe möglich ist. Im Beisein von Calciumoxid bilden Aluminiumoxid und MA-Spinell CaO-Al₂O₃-Schmelzen und beeinflussen damit die Sprödigkeit der keramischen Erzeugnisse negativ.

Zusätzlich entstehen in industriellen Ofenaggregaten, z. B. in Zementöfen, bei hohen Temperaturen Reaktionen zwischen Aluminiumoxid, in-situ-Spinell oder MA-Spinell und der CaO enthaltenden Zementklinkerschmelze Minerale, z. B. Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) und/oder Ye'elimit ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$), die zu einem vorzeitigen Verschleiß der Ofenauskleidung führen können. Darüber hinaus neigen dichte und niedrig-poröse Magnesiaspinell-Steine, die als elastifizierende Komponenten entweder gesinterte oder geschmolzene MA-Spinelle (Magnesiumaluminatspinelle) enthalten, nur wenig zur Ausbildung einer stabilen Ansatzschicht, die sich aus Zementklinkerschmelzen während des Betriebs auf der feuerfesten Auskleidung aufbaut und im Zementdrehrohröfen erwünscht ist.

Diese Nachteile haben dazu geführt, Hercynit (FeAl_2O_4) als Elastifizierer einzusetzen, und zwar in Feuerfesterzeugnissen für die Brennzonen in Zementdrehrohröfen, die aufgrund der Eisengehalte des Elastifizierers ein deutlich verbessertes Ansatzvermögen aufweisen und im Falle von synthetischem Hercynit (DE 44 03 869 C2) oder Eisenoxid-Aluminiumoxid-Granulat (DE 101 17 026 A1) der keramischen Versatzmasse des Feuerfesterzeugnisses zugegeben werden.

Variierende Redoxbedingungen, die z. B. in Öfen der Zement-, Dolomit-, Kalk und Magnesitindustrie auftreten, führen bei Hercynit enthaltenden Auskleidungssteinen allerdings zu einem nachteiligen Austausch von Aluminium- und Eisenionen bei hohen Temperaturen. Oberhalb von 800 °C kann eine komplette feste Lösung innerhalb des Stoff-Systems FeAl_2O_4 (Hercynit)- Fe_3O_4 (Magnetit) im Hercynitkristall stattfinden, wobei sich unterhalb von 800 °C ein Zweiphasensystem mit ausgeschiedenem Magnetit bildet, was eine unerwünschte chemische und physikalische Angreifbarkeit von Hercynit in Feuerfesterzeugnissen unter bestimmten Redoxbedingungen zur Folge hat.

Der Einsatz alternativer Brennstoffe und Rohstoffe in modernen Drehrohröfen

z. B. der Zement-, Kalk-, Dolomit- oder Magnesitindustrie verursacht in deren Atmosphäre beträchtliche Konzentrationen von Alkalien und Salzen verschiedener Provenienz. Hercynit zersetzt sich bekanntlich bei typischen Betriebstemperaturen unter Sauerstoffzutritt und/oder Luftzutritt zu FeAlO_3 und Al_2O_3 . Diese mehrphasigen Reaktionsprodukte reagieren mit alkalischen Verbindungen und Salzen zu weiteren Sekundärphasen, die wiederum zu einer Versprödung des Feuerfesterzeugnisses führen und dessen Einsatz limitieren.

Eine derartige Mehrphasigkeit entsteht aber auch bereits bei der Herstellung von Hercynit während des Sinterns oder Schmelzens, und zwar beim Abkühlen durch Oxidation. Nach dem Abkühlen liegt ein mehrphasiges Produkt mit Hercynit als Hauptphase vor und zudem sind sogenannte Nebenphasen vorhanden. Im Einsatz von Hercynit als Elastifizierer enthaltenden Feuerfesterzeugnissen, d. h. in situ z. B. in betriebenen Zementdrehrohröfen, wirken auch die herstellungsbedingten Nebenphasen wie die oben beschriebenen, bei Betriebstemperaturen aus Hercynit entstehenden Nebenphasen verspröndend.

Zur Vermeidung der Oxidation ist gemäß CN 101 82 38 72 A vorgeschlagen worden, Hercynit monophasig herzustellen, indem das keramische Brennen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. Diese Maßnahme ist sehr aufwändig und kann zwar eine Monophase des Hercynits gewährleisten, diese ist aber dennoch in situ instabil und weist mangelnde Beständigkeit unter oxidierenden Bedingungen in einem Ofenaggregat auf.

Die Erfindung nach DE 101 17 026 B4 beschreibt eine Alternative zum Hercynit, indem als Elastifizierer ein synthetischer Feuerfestwerkstoff vom Typ pleonastischer Spinell mit der Mischkristallzusammensetzung $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ und MgO-Gehalten von 20 bis 60 Gew.-% vorgeschlagen wird. In der Literatur wird der kontinuierliche Austausch von Mg^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen beim Übergang vom Spinell sensu stricto (ss) MgAl_2O_4 bis hin zum Hercynit (FeAl_2O_4) beschrieben, wobei Mitglieder dieser Reihe mit $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnissen von 1 bis 3 als Pleonast bezeichnet werden (Deer et al., 1985

Introduction to the rock forming minerals). Verglichen mit Sinter- oder Schmelzhercynit zeigen diese Elastifizierer eine verbesserte Alkali- bzw. Klinkerschmelzen-Resistenz (Klischat et al., 2013, Smart refractory solution for stress-loaded rotary kilns, ZKG 66, Seite 54-60).

Im Falle des aus der Schmelze resultierenden Pleonasts oder pleonastischen Spinells mit 20-60 Gew.-% MgO sind z. B. die drei Mineralphasen MgFe_2O_4 ss, MgAl_2O_4 und Periklas präsent. Die Existenz dieser Mineralphasen resultiert aus einem Energie intensiven Herstellungsprozess aus Komponenten aus dem ternären Stoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit störenden Nebenphasen. Das Sintern bzw. Schmelzen in einem Schmelzaggregat, z. B. in einem elektrischen Lichtbogenofen, führt zu beträchtlichen Mengen an Nebenphasen wie gelöstem FeO in MgO (MgOss, Magnesiowüstit) und resultiert in einem komplexen Gemisch aus mehreren Mineralphasen.

DE 101 17 026 B4 beschreibt, dass der Elastizitätsmodul (E-Modul) untersuchter feuerfester Steine mit steigenden MgO-Gehalten des in ihnen eingesetzten pleonastischen Spinells direkt proportional ist. Die Erhöhung von 20 auf 50 Gew.-% MgO in den Beispielen lässt den E-Modul von 25,1 auf 28,6 GPa ansteigen. Die hierbei gewählten Mengen an pleonastischem Spinell bedingen in vielen Fällen gleichzeitig die Präsenz von Mineralphasen wie Periklas (MgO), Magnesiowüstit (MgO ss) und Magnesioferrit (MgFe_2O_3), die als inhärente Bestandteile den Längenausdehnungskoeffizienten des Spinells beeinflussen und sich nachteilig auf die Sprödigkeit des den Spinell enthaltenden feuerfesten Erzeugnisses auswirken können.

Bei Glühverlustbestimmung gemäß DIN EN ISO 26845:2008-06 bei 1.025°C weisen Hercynit und Pleonast einen Glühgewinn von bis zu 4 % bzw. bis zu 2 % auf. Unter oxidierenden Bedingungen und entsprechenden Temperaturen zerfällt das Kristallgitter des Hercynits. Beim Pleonast wird der Magnesiowüstit in Magnesioferrit überführt.

Aufgabe der Erfindung ist, ein niedrigeres Oxidationspotential aufweisende bzw. oxidationsbeständigere, insbesondere in basischen Feuerfesterzeugnissen besser und dauerhafter elastifizierend wirkende Spinellelastifizierer zu schaffen, die vorzugsweise neben der guten Elastifizierung auch eine gute thermochemische und thermomechanische Resistenz und eine gleiche Elastifizierung bei im Vergleich z. B. zu Hercynit- oder Pleonastgehalten relativ geringeren Gehalten in insbesondere basischen Feuerfesterzeugnissen gewährleisten, insbesondere im Falle der Verwendung der sie enthaltenden Feuerfesterzeugnisse in Zementdrehrohröfen, wobei sie dabei zudem eine gute Ansatzbildung bewirken sollen. Aufgabe der Erfindung ist auch, grobkeramische basische Feuerfesterzeugnisse und Verwendungen dafür zu schaffen, die durch einen Gehalt mindestens eines Elastifizierergranulats des erfindungsgemäßen Typs den bekannten grobkeramischen, insbesondere basischen Feuerfesterzeugnissen hinsichtlich Oxidationsbeständigkeit sowie thermochemischer und thermomechanischer Resistenz und Ansatzbildung in situ überlegen sind.

Diese Aufgaben werden durch die Merkmale der Ansprüche 1, 7 und 12 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den von diesen Ansprüchen abhängigen Unteransprüchen charakterisiert.

Die Erfindung betrifft durch ein Sinterverfahren in neutraler, insbesondere oxidierender Atmosphäre, insbesondere in einer Luftatmosphäre hergestellte Spinellelastifizierergranulate mit ausgewählten Zusammensetzungen der Spinelle im Dreistoffsystem $MgO-Fe_2O_3-Al_2O_3$. Das Sinterverfahren ist gegenüber dem Schmelzverfahren sehr viel energieeffizienter durchführbar. Außerdem bewirkt das Sinterverfahren im Vergleich zum Schmelzverfahren den überraschenden Effekt, dass sich jeweils eine oxidationsbeständige Spinellmonophase praktisch ohne Nebenphasen ausbildet, die auch in situ resistent ist und somit in einem, einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzten, mindestens einen erfindungsgemäßen Spinell-Elastifizierer z. B. in Form eines Granulats enthaltenden grobkeramischen, insbesondere basischen Feuerfesterzeugnis

stabil bleibt und dessen Elastifizierung gewährleistet sowie auch dessen thermochemische und thermomechanische Beständigkeit unterstützt. Außerdem führt die Spinellmonophase zu einer sehr guten Ansatzbildung in einem Zementdrehrohrofen.

Dass im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein Bereich mit Spinellmonophasen in Form von komplexen ternären Mischkristallen existiert, ist von W. Kwestroo, in J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, Vol. 9, Seite 65 bis 70, anhand von Laborversuchen beschrieben worden. Demnach wurde gemäß Fig. 1 und 2 a.a.O. ein relativ großer Molgewichtsbereich bei in Luft bei den Brenntemperaturen 1.250 und 1.400 °C gebrannten und gemahlene und röntgenographisch analysierten Proben festgestellt, in dem stabile Spinellmonophasen unterschiedlicher Zusammensetzung existieren. Es wurde dabei ermittelt, dass die magnetische Sättigung oder die Curie-Temperatur der jeweiligen Monophase eine Funktion deren chemischer Zusammensetzung sein können. Weitere Eigenschaften der Monophasen wurden nicht untersucht oder angegeben. Die Monophasen wiesen unterschiedliche Mengen von $(\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$ in fester Lösung im Spinellkristall auf.

Im Rahmen der Erfindung konnte im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein engbegrenztes Zusammensetzungsfeld monophasier stabiler Mischkristallspinelle im bekannten weiten Bereichsfeld der Spinellmonophasen aufgefunden werden mit als Elastifizierer geeigneten monophasischen Sinterspinellmischkristallen der folgenden Zusammensetzung gemäß Bereichsfeld Fig. 1:

MgO: 12 bis 19,5, insbesondere 15 bis 17 Gew.-%

Rest: Fe_2O_3 und Al_2O_3 im Mengenverhältnisbereich Fe_2O_3 zu Al_2O_3 zwischen 80 zu 20 und 40 zu 60 Gew.-%.

Das Feld des erfindungsgemäßen ESS ergibt sich wie folgt: Der minimale und maximale MgO-Gehalt wurde im Rahmen der Erfindung mit 12 Gew.-% bzw.

19.5 Gew.-% festgestellt. Die seitlichen Begrenzungen des ESS-Feldes sind jeweils Linien konstanter $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisse (Gew.-%).

Linke Begrenzung: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80/20$

Rechte Begrenzung: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40/60$

Graphisch stellen diese Begrenzungen ein Teilstück der Verbindungslinie von der Spitze des Dreiecks (MgO) zur Basis des Dreiecks dar. Die oben genannten Verhältnisse sind die Koordinaten der Punkte der Basis des Dreiecks.

Ausgehend vom MgO-Gehalt zwischen 12 und 19,5 Gew.-% enthalten die Mischkristalle jeweils einen Fe_2O_3 und Al_2O_3 -Gehalt in fester Lösung aus den dafür jeweils angegebenen begrenzten Bereichen derart, dass sich eine Gesamtzusammensetzung zu 100 Gew.-% errechnet. Die Zusammensetzungen liegen somit bezüglich MgO immer im Spinellfeldbereich des Dreistoffsystems zwischen 12 und 19,5 Gew.-% MgO.

Besonders geeignet als Elastifizierer sind Spinelle aus dem erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich, die in körniger Form Kornrohdichten von mindestens 2,95, insbesondere von mindestens 2,99, vorzugsweise mindestens 3,0 g/cm^3 , insbesondere bis 3,2 g/cm^3 , ganz besonders bis 3,7 g/cm^3 , gemessen nach DIN EN 993-18, aufweisen. Diese Elastifizierer elastifizieren insbesondere damit versetzte grobkeramische basische Feuerfesterzeugnisse optimal.

Monophasig im Sinne der Erfindung meint, dass in den erfindungsgemäßen technischen hergestellten Spinellmischkristallen keine, allenfalls aber weniger als 5, insbesondere weniger als 2 Gew.-% Nebenphasen, z. B. aus Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien stammend, vorliegen.

Vorteilhaft ist, wenn die Korndruckfestigkeiten der Körner des Elastifizierergranulats zwischen 20 MPa und 35 MPa, insbesondere zwischen 25 MPa und 30 MPa liegen (gemessen nach DIN EN 13055 - Anhang C). Die erfindungsge-

mäßen körnigen Spinellelastifizierer werden vorzugsweise mit folgenden Kornverteilungen hergestellt und verwendet (Ermittlung durch Siebung):

0,5-1,0 mm 30-40 Gew.-%

1,0-2,0 mm 50-60 Gew.-%,

dabei können jeweils auch bis 5 Gew.-% Körnungen kleiner 0,5 mm und größer 2 mm vorliegen, die die anderen Körnungen mengenmäßig entsprechend verringern.

Die Körnungen werden mit normalen, üblichen Kornverteilungen, insbesondere Gauß'schen Kornverteilungen, oder mit bestimmten üblichen Kornfraktionen, in denen bestimmte Kornfraktionen fehlen (Ausfallkörnung), verwendet, wie es gängige Praxis ist.

Die erfindungsgemäßen monophasigen Sinterspinellelastifizierer sind mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie eindeutig als ausschließlich monophasig vorhanden identifizierbar, wie weiter unten dargestellt wird.

Außerdem sind die Spinellmonophasen als ausschließlich vorhanden in lichtmikroskopischen Aufnahmen analysierbar und quantitativ ist die Zusammensetzung der Mischkristalle bzw. Monophasen mit einer Röntgenfluoreszenz-Elementaranalyse bestimmbar, z.B. mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer z. B. mit vom Typ Bruker S8 Tiger.

Fig. 1 zeigt im ternären Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Gew.-% den erfindungsgemäß aufgefundenen Zusammensetzungsbereich der als Elastifizierer geeigneten monophasigen Spinellmischkristalle als ESS begrenztes Viereck, während das Zusammensetzungsfeld der bekannten pleonastischen Spinellelastifizierer als Pleonast begrenztes Rechteck eingezeichnet ist. Außerdem ist auf der Zusammensetzungslinie $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ des Dreistoffsystems die typische Spinellelastifizierierzusammensetzung des üblicherweise verwendeten Hercynits als Hercynit begrenztes Rechteck gekennzeichnet.

Die Erfindung betrifft somit eisenreiche Sinterspinelle, die innerhalb des ternären Systems $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen und weder den Spinellen der Hercynit- noch denen der Pleonast-Gruppe zuzuordnen sind. Nach dem Sintern entsprechender hochreiner Rohstoff- bzw. Ausgangsmaterialien besteht das jeweilige Spinellprodukt lediglich aus einer synthetischen Mineralmonophase und weist aufgrund der überwiegenden Existenz von dreiwertigem Eisen (Fe^{3+}) kein oder kaum Oxidationspotential auf. Reaktive Nebenphasen wie sie z. B. häufig bei pleonastischen oder hercynitischen Spinelltypen vorhanden sind, sind nicht bzw. röntgenographisch nicht erkennbar vorhanden und können bei den erfindungsgemäßen Spinellprodukten die Leistungsfähigkeit von Feuerfesterzeugnissen, die die erfindungsgemäßen Spinellprodukte enthalten, nicht beeinträchtigen.

Werden erfindungsgemäße Spinelle als elastifizierende Komponente selbst bei geringerer Einwaage in geformten und ungeformten, insbesondere basischen Feuerfestmaterialien, z. B. für Ofenaggregate der Zement- und Kalkindustrie oder Dolomitindustrie oder Magnesitindustrie, eingesetzt, entstehen unter Anwendung üblicher Produktionsmethoden keramische Feuerfesterzeugnisse mit hoher Korrosionsresistenz gegenüber in der Ofenatmosphäre auftretenden Alkalien und Salzen. Außerdem besitzen diese Feuerfesterzeugnisse hervorragende thermochemische und thermomechanische Eigenschaften sowie eine starke Neigung zur Ansatzbildung in den genannten industriellen Ofenaggregaten bei hohen Temperaturen, wobei letztere Eigenschaften wohl auf relativ hohe oberflächennahe Eisenoxidgehalte des Feuerfestprodukts zurückzuführen sind.

Erfindungsgemäße als Elastifizierer verwendbare Spinellgranulate liegen in einem begrenzten ternären System, das alle Vorteile der chemischen Resistenz, der Ansatzfreudigkeit, der Elastifizierung und auch einer guten Energiebilanz durch ein ökonomisches Herstellungsverfahren für das Feuerfestmaterial einbringt. Die Erfindung schließt somit eine Lücke zwischen Hercynit- und Ple-

onastspinnellelastifizierern, ohne die Nachteile des einen oder des anderen befürchten zu müssen.

Die erfindungsgemäß in Granulatform verwendeten Monophasensinterspinelle aus dem ternären Stoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterscheiden sich im Wesentlichen von den pleonastischen Spinellen durch die Valenz der Kationen und durch niedrigere MgO-Gehalte. Ein Magnesiumüberschuss, der nur im Hochtemperaturbereich auftritt, zeigt sich im ternären System vom erfindungsgemäß verwendeten eisenreichen Spinell nicht, sondern letzterer besteht nur aus einer mineralischen Monophasenphase dank des Fehlens von Nebenphasen wie z. B. Magnesioferrit, Magnesiowüstit. Die erfindungsgemäß verwendeten monophasigen Spinelle sind den pleonastischen Spinellen deshalb überlegen, weil die genannten Nebenphasen fehlen, die Längenausdehnungskoeffizienten besitzen, die nahe denen von Magnesia liegen und damit nur eine geringe elastifizierende Wirkung haben.

Ökologisch und ökonomisch vorteilhaft ist, dass sich die erfindungsgemäß verwendeten Spinelle durch ein einfaches Verfahren herstellen lassen, das nach Aufbereitung von drei Rohstoffkomponenten einen Sinterprozess bei im Vergleich zu Schmelzprozessen moderaten Temperaturen vorsieht. Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, dass sich z. B. aus einem Gemisch von Sintermagnesia, natürlich vorkommendem Eisenoxid und/oder Walzenzunder sowie Aluminiumoxid nach dem Sintern eine mineralische Monophasenphase bildet, wobei kaustische Magnesia, Schmelzmagnesia und metallurgischer Bauxit ebenfalls als Ausgangsstoffe verwendet werden können.

Die strukturelle Eigenheit der erfindungsgemäß als Granulat verwendeten Spinelle ermöglicht, Oxide wie Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 in fester Lösung im Kristall aufzunehmen, so dass die Endglieder durch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ repräsentiert werden. Dieser Umstand erlaubt die Herstellung der mineralischen Monophasenphase im ternären Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, deren elektrische Neutralität durch Kationen-Fehlstellen im Spinell-Kristallgitter gewährleistet wird.

Im Allgemeinen führt die Differenz von Längenausdehnungskoeffizienten α zweier oder mehrerer Komponenten in einem keramischen Feuerfesterzeugnis bei dessen Abkühlung nach einem Sintervorgang zur Ausbildung von Mikrorissen hauptsächlich entlang der Korngrenzen und erhöht damit dessen Duktilität bzw. verringert die Sprödigkeit. Die Mischung, Formgebung und das Sintern von gebrannter Magnesia im Gemisch mit erfindungsgemäßen Spinellgranulaten unter Anwendung üblicher Produktionsmethoden führt zu basischen Feuerfestmaterialien mit reduzierter Sprödigkeit, hoher Duktilität und hervorragender Alkaliresistenz, die besonders basischen Erzeugnissen überlegen ist, die Sinter- oder Schmelzhercynit oder Sinter- oder Schmelzpleonast als Elastifiziererkomponente enthalten. Im Kontakt mit Zementklinkerschmelzphasen im Zementofen bedingt die eisenreiche Oberfläche erfindungsgemäßer, erfindungsgemäßes Spinellgranulat enthaltender Feuerfesterzeugnisse die Ausbildung des bei 1.395 °C schmelzenden Brownmillerit, das zu einer sehr guten Ansatzbildung und damit zu einem sehr guten Schutz des Feuerfestmaterials gegen thermomechanische Beanspruchung durch das Brenngut im Ofen beiträgt.

Im Folgenden wird die Herstellung des erfindungsgemäß als Elastifizierer verwendeten Sinterspinells beispielhaft beschrieben. Es handelt sich wie bereits oben erläutert, um einen eisenreichen Sinterspinell aus dem Zusammensetzungsfeld ESS gemäß Fig. 1 im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (im Folgenden wird der Sinterspinell auch nur ESS genannt).

Ausgangsmaterialien sind mindestens eine Magnesiakomponente, mindestens eine Eisenoxidkomponente und mindestens eine Aluminiumoxidkomponente.

Die Magnesiakomponente ist insbesondere eine hochreine MgO-Komponente und insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia und/oder kausische Magnesia.

Der MgO-Gehalt der Magnesiakomponente liegt insbesondere über 96, vorzugsweise über 98 Gew.-%.

Die Eisenoxidkomponente ist insbesondere eine hochreine Fe_2O_3 -Komponente und insbesondere natürlicher oder aufbereiteter Magnetit und/oder Hämatit und/oder Walzenzunder, ein Nebenprodukt aus der Eisen- und Stahlproduktion.

Der Fe_2O_3 -Gehalt der Eisenoxidkomponente liegt insbesondere über 90, vorzugsweise über 95 Gew.-%.

Die Aluminiumoxidkomponente ist insbesondere eine hochreine Al_2O_3 -Komponente und insbesondere alpha und/oder gamma Alumina.

Der Al_2O_3 -Gehalt der Aluminiumkomponente liegt insbesondere über 98, vorzugsweise über 99 Gew.-%.

Diese Ausgangsmaterialien weisen vorzugsweise Mehlfeinheit auf mit Korngrößen ≤ 1 , insbesondere $\leq 0,5$ mm. Sie werden innig gemischt bis eine homogene bis nahezu homogene Verteilung der Ausgangsmaterialien in der Mischung vorliegt. Zweckmäßig ist, die Mehle in einem Mahlaggregat zu mischen und mit einer Mahlenergie zu beaufschlagen, die die Feinheit erhöht und die Reaktivität der Mehlteilchen infolgedessen für einen Sinterprozess erhöht. Beispielsweise kann die Mahlung und/oder Mischung in einer z. B. eine Tonne Mahlgut aufnehmenden Kugelmühle oder Walzenmühle innerhalb von z. B. 20 bis 40 Minuten erfolgen. Durch einfache Mahl-Mischversuche kann eine Optimierung des Mahl-Mischprozesses für eine Reaktionsaktivierung der Ausgangsmaterialien für den Sinterprozess ermittelt werden. Die Mahlzeit beträgt z. B. 15 bis 30, insbesondere 20 bis 25 Minuten.

Die für die Sinterreaktion optimale Mehlfeinheit und Mischung der Ausgangsmaterialien kann aber auch vorteilhafterweise im Mahlaggregat durch Mahlung erzeugt werden, indem mindestens ein körniges Ausgangsmaterial mit Korngrößen z. B. über 1, z. B. 1 bis 6 mm verwendet wird, das während der Mahlung mehlfein zerkleinert wird.

Nach der Mischung bzw. Mahlung soll die Feinheit der Mischung z. B. 90 Gew.-% <100 μm , insbesondere <45 μm betragen.

Die Mischung der Ausgangsmaterialien wird anschließend in neutraler oder oxidierender Atmosphäre, insbesondere unter Luftzufuhr z. B. 3 bis 8, insbesondere 4 bis 6 Stunden z. B. bei Temperaturen zwischen 1.200 °C und 1.700 °C, insbesondere zwischen 1450 und 1550 °C bis zum Erreichen der gewünschten Monophase gesintert, wobei ein ESS-Festkörper gebildet wird oder mehrere Festkörper gebildet werden. Danach wird abgekühlt und der Festkörper zerkleinert, z. B. mit Kegel- oder Walzenbrechern oder dgl. Zerkleinerungsaggregat, so dass als Elastifizierer verwendbare, gebrochene Granulate gebildet werden. Anschließend wird das zerkleinerte, körnige Material z. B. durch Siebung in bestimmte körnige ESS-Granulatfraktionen aufgeteilt. Für das Sintern können z.B. Drehrohröfen, Herdwagen, Schacht- oder Tunnelöfen verwendet werden.

Zweckmäßig ist ein Verdichten der Mischung, z. B. durch Granulieren, Pressen oder Vibrieren vor dem Sintern. Vorzugsweise werden aus der Mischung verdichtete, insbesondere gepresste Formkörper, z. B. Tabletten, Briketts, kugelförmige oder eckige Formkörper hergestellt. Die Granalien haben zweckmäßigerweise ein Volumen zwischen 10 und 20 cm^3 , insbesondere zwischen 12 und 15 cm^3 und Rohdichten zwischen 2,90 und 3,20 g/cm^3 , insbesondere zwischen 3,00 und 3,10 g/cm^3 . Die Rohdichte wird nach DIN EN 993-18 bestimmt. Gepresste Formkörper haben z. B. Volumina zwischen 1.600 bis 2.000 cm^3 .

Die Verdichtung der Mischung beschleunigt die Sinterreaktionen und begünstigt die Nebenphasenfreiheit der erzielbaren Monophasen des ESS.

Nach der Sinterung und Abkühlung liegen in der jeweiligen Monophase mineralogisch betrachtet Mischkristalle mit Fe_2O_3 in fester Lösung vor, wobei das Eisen vorzugsweise ausschließlich oder mit zumindest zu 90, insbesondere zumindest zu 95 Mol-% in der dreiwertigen Oxidationsstufe Fe^{3+} vorliegt. Im

Fälle eines Syntheseverfahrens mit Mischungen aus dem erfindungsgemäßen Bereich durch Schmelzen liegen dagegen in der Regel nicht unerhebliche Anteile von zweiwertigem Eisen Fe^{2+} sowie unerwünschten Mineralnebenphasen vor.

Zur abgrenzenden Verdeutlichung der Erfindung gegen pleonastische Spinelle nach DE 101 17 029 B4 sind als Beispiele nach einem oben beschriebenen erfindungsgemäßen jeweils gleichen Verfahren Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen aus gleichen Ausgangsmaterialien hergestellt worden, deren Zusammensetzung gekennzeichnet ist durch die eingezeichneten Punkte in den abgegrenzten Feldern in Fig. 1.

Die Zusammensetzungen an den Punkten 1, 2, 2-1 entsprechen Zusammensetzungen des ESS für die Erfindung (im Folgenden auch erfindungsgemäße Zusammensetzung oder erfindungsgemäßer Spinell oder erfindungsgemäßer Bereich genannt). Die Zusammensetzungen an den Punkten 5, 5-1 sowie an den Punkten 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, die in dem eingezeichneten Kreis bei „6“ liegen, entsprechen pleonastischen Zusammensetzungen gemäß DE 101 17 029 B4.

Die chemische Zusammensetzung bei den jeweiligen Punkten ist die Folgende:

Zusammensetzungen [Gew.-%]	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Glühverlust [%]
1	17.49	63.33	17.37	0.80	0.14
2	17.64	33.02	48.22	0.40	0.19
2-1	19.41	32.06	47.42	0.37	0.11
5	21.42	46.49	30.65	0.57	0.22

5-1	25.26	44.64	28.60	0.63	0.03
6-1	21.01	32.54	45.30	0.38	0.12
6-2	25.86	30.37	43.69	0.26	0.03
6-3	21.29	32.27	45.34	0.35	0.12
6-4	22.26	31.73	44.91	0.35	0.17

Ausgangsmaterialien waren ein Eisenerzkonzentrat (Magnetit) sowie hochwertige Schmelzmagnesia und Alumina. Die Summe der Oxide MgO, Fe₂O₃ und Al₂O₃ betrug 98 Gew.-%. Die folgende Tabelle enthält die chemische Analyse der mehlartigen Ausgangsmaterialien in Gew.-%:

	Magnesia	Alumina	Magnetit		Gesamtprobe
SiO ₂	0.09		0.8		0.27
Al ₂ O ₃	0.08	99.5	0.28		48.06
Fe ₂ O ₃	0.49		101.14		32.06
CaO	0.81		0.02		0.23
MgO	98.33				19.86

Die eingewogenen Ausgangsmaterialien wurden für 4 Minuten in einer Scheibenschwingmühle bei 1.000 U/min vermahlen und gemischt, wobei das resultierende Mahlgut eine Feinheit von < 45 µm besaß. Anschließend wurde mit vergälltem Alkohol angefeuchtet und das Mahlgut zu Tabletten mit einem

Durchmesser von 2.54 cm und einer Dicke von 1 cm verpresst ($5,1\text{cm}^3$). Nach einem Trocknen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ wurden diese Tabletten für 12 Stunden bei $1.250\text{ }^\circ\text{C}$ in einem elektrisch beheizten Ofen in Luftatmosphäre gebrannt. Anschließend wurden die gebrannten Tabletten gemahlen und Proben für mikroskopische Untersuchungen und Phasenanalysen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie präpariert.

Von mehreren Unterscheidungskriterien des eisenreichen erfindungsgemäßen Spinells zum pleonastischen Spinell gemäß DE 101 17 029 B4 stellt die Monophasigkeit, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bzw. Lichtmikroskopie veranschaulicht werden kann, ein charakteristisches Merkmal dar. Die Fig. 2 zeigt untereinander Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen 1, 2, 5 und 6-2. Sämtliche Reflexe lassen sich im Falle der Zusammensetzungen 1 und 2 einer singulären ESS-Mineralphase bzw. ESS-Monophasen zuordnen, während die Zusammensetzungen 5 und 6-2 deutlich erkennbar mindestens eine zweite kristalline Mineralphase aufweisen. Da die Röntgendiffraktometraufnahmen mit gleichen Parametern durchgeführt worden sind, kann man anhand der Peakhöhe und Peakausgestaltung deutlich erkennen, dass im Falle der Zusammensetzungen 5 und 6-2 Mehrphasigkeit vorliegt, während die Abbildungen der Zusammensetzungen 1 und 2 die Einphasigkeit deutlich zeigen.

Die Fig. 3 bis 6 zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Zusammensetzungen 1, 2, 5 und 6-2. Die Aufnahmen in den Fig. 3 und 4 zeigen nur die Spinellmonophasen „S“ der Zusammensetzungen 1 und 2 aus dem erfindungsgemäßen Sinterspinellbereich des Dreistoffsystems MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Die Aufnahmen in den Fig. 5 und 6 zeigen als Hauptphase die Spinellphase „S1“ und in geringerem Umfang die Spinellphase „S2“. Eine einzige Monophasen liegt somit nicht vor.

Verwendet wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Panalytical X'Pert Pro mit einem X'Cellerator Detektor. Die Messungen erfolgten mit einer

Kupfer-Röntgenröhre, wobei die Anregung der Röntgenröhre mit 45 kV und 40 mA erfolgte.

Die Oxidationsbeständigkeit erfindungsgemäßer ESS zeigen Fig. 7a und 7b. Fig. 7a zeigt das Röntgendiffraktogramm nach der Herstellung eines ESS mit der Zusammensetzung 1. Fig. 7b zeigt das Röntgendiffraktogramm nach einer Behandlung des ESS bei 1.250 °C und 12 Stunden in einer Luftatmosphäre in einem elektrisch beheizten Ofen. Man erkennt, dass die ursprüngliche Spinellstruktur trotz Temperatureinwirkung und Vorhandensein von Sauerstoff erhalten geblieben ist. Eine Neubildung von Mineralphasen konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht festgestellt werden.

Zum Vergleich wurde eine Hercynitprobe gemäß DE 44 03 869 A1 erschmolzen und ein Röntgendiffraktogramm erstellt (Fig. 8a). Danach wurde die Hercynitprobe ebenfalls bei 1.250 °C 12 Stunden lang in einer Luftatmosphäre in dem elektrisch beheizten Ofen behandelt. Das Ergebnis zeigt Fig. 8b. Eindeutig ist zu erkennen, dass die ursprüngliche Spinellstruktur durch die Temperatureinwirkung und eine Oxidation des zweiwertigen Eisens (Fe^{2+}) gestört wurde. Die für das Kristallgitter des Hercynit-spinells notwendigen zweiwertigen Kationen sind nicht mehr verfügbar. Die neu gebildeten Phasen sind Hämatit (Fe_2O_3) und Korund (Al_2O_3).

Die Erfindung betrifft auch die Herstellung von basischen Feuerfesterzeugnissen, z. B. basische Feuerfestformkörper und basische Feuerfestmassen. Zum Beispiel weisen erfindungsgemäße basische Feuerfesterzeugnisse folgende Zusammensetzung auf:

50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines körnigen basischen feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia mit Korngrößen z. B. zwischen 1 und 7, insbesondere zwischen 1 und 4 mm,

0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 18 Gew.-% mindestens eines mehlförmigen basischen feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm,

5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 15 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen körnigen ESS mit Korngrößen z. B. zwischen 0,5 und 4, insbesondere zwischen 1 und 3 mm,

0 bis 5, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen mehlförmigen ESS als Zusatzstoff mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm,

0 bis 5, insbesondere 1 bis 2 Gew.-% mindestens eines für Feuerfesterzeugnisse bekannten Bindemittels insbesondere mindestens eines organischen Bindemittels wie Ligninsulfonat, Dextrin, Methycellulose.

Welche Bindemittel für welche Feuerfesterzeugnisse verwendbar sind, ergibt sich aus dem oben genannten Taschenbuch, Seite 28/29.

Das folgende Beispiel zeigt, dass mit erfindungsgemäßen Feuerfesterzeugnissen, die geringere Zusatzmengen an Elastifizierer im Vergleich zu Zusatzmengen mit Hercynit oder Pleonast aufweisen, gleichwohl sehr gute Feststoffeigenschaften erzielbar sind. Die Beispielzusammensetzung war die folgende:

43.1 Gew.-% Sintermagnesia mit Korngrößen zwischen 1 und 4 mm

44.4 Gew.-% Sintermagnesiamehl mit Korngrößen unter 1 mm

10.5 Gew.-% ESS mit der Zusammensetzung 1 mit Korngrößen zwischen 1 und 3 mm

2 Gew.-% organisches Bindemittel

Aus der Mischung wurden Steine mit einer Presskraft von 180 MPa gepresst und diese in einem Tunnelofen in Luftatmosphäre bei 1.520 °C 6 Stunden gebrannt.

Die chemische Zusammensetzung des gebrannten Feuerfesterzeugnisses ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Oxid	[Gew.-%]
SiO ₂	0.8
Al ₂ O ₃	5.0
Fe ₂ O ₃	4.7
CaO	1.4
MgO	87.9

Die physikalischen und thermochemischen Eigenschaften enthält die folgende Tabelle:

Rohdichte, gebranntes Erzeugnis [g/cm ³]	2,95
E-Modul [GPa]	24,5
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	75,8
Porosität [Vol. %]	16,2
Temperaturwechselbeständigkeit bei 1.200 °C [Risse, Abplatzen, Zyklen]	3/-/>30
Druckerweichen [T _{0,5} °C]	>1.700

Mit gleicher Zusammensetzung unter gleicher Behandlung wurde eine Probe mit einem Pleonastgranulat mit der Zusammensetzung 6-2 des Spinells als Elastifizierer anstelle des ESS-Elastifizierers erzeugt. Die gebrannte Probe

wies einen erheblich höheren E-Modul auf, was sich aus der folgenden Tabelle ergibt:

Rohdichte, gebranntes Erzeugnis [g/cm ³]	2,98
E-Modul [GPa]	27,6
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	86,3
Porosität [Vol. %]	14,7
Temperaturwechselbeständigkeit bei 1.200 °C [Risse, Abplatzen, Bruch]	2/5/7
Druckerweichen [T _{0,5} °C]	>1.700

Das Ergebnis obigen Beispiels zeigt, dass mit geringeren Mengen an ESS-Elastifizierer E-Moduli gewährleistet sind, die mit Pleonast als Elastifizierer nur mit deutlich höheren Zusatzmengen erzielbar sind.

Anhand von basischen Magnesiaformkörpern, die ESS enthalten, wird im Folgenden gezeigt, dass diese Feuerfesterzeugnisse alkaliresistenter sind als gleiche Feuerfesterzeugnisse mit Hercynit-spinellgranulat oder Pleonast-spinellgranulat. Dazu wurde nach dem Tiegelverfahren bei 1.400 °C (Verweildauer 3 Stunden) mit Kaliumcarbonat als Reaktionsagens geprüft. Der Test erfolgte nach der Methode „Prüfverfahren für dichte feuerfeste Erzeugnisse – Leitlinien zur Prüfung von durch Flüssigkeiten hervorgerufene Korrosion an feuerfesten Erzeugnissen; deutsche Fassung CEN/TS 15418: 2006“.

Das Ergebnis zeigt die Fig. 9. Verglichen mit der „Hercynitprobe“ (rechtes Bild) und der „Pleonastprobe“ (Mitte) zeigen die ESS enthaltende Formkörper (linkes Bild) eine deutlich verbesserte Alkaliresistenz bei gleicher Einwaage der Komponenten ESS (linkes Bild), Pleonast (Mitte) und Hercynit (rechtes Bild).

Schließlich zeigt auch Fig. 10 die Überlegenheit erfindungsgemäßer feuerfester Erzeugnisse mit ESS gegenüber Feuerfesterzeugnissen gleicher Zusammensetzung mit Pleonast. Das linke Bild in Fig. 10 zeigt eine Probe, die mit 8.5 % ESS hergestellt worden war. Dabei sind jeweils gleiche Korngrößenver-

teilungen der Hauptkomponente, nämlich Schmelzmagnesia und der Spinellkomponente verwendet worden. Außerdem waren auch die Brennbedingungen gleich. Nach dem keramischen Brand wurden die Proben einer genormten Temperaturwechselbeständigkeitsprüfung bei 1.200 °C unterzogen (30 Zyklen, je 30 Minuten nach DIN EN 993-11).

Deutlich ist die Temperaturwechselbeständigkeit der linken ESS enthaltenden unzerstörten Probe zu erkennen, während die rechte Pleonast enthaltende Probe gerissen ist.

Im Folgenden werden erfindungsgemäße vorteilhafte Merkmale angegeben, wobei alle Merkmale einzeln oder in unterschiedlichen Kombinationen mit den Merkmalen des Hauptanspruchs kombinierbar sind unabhängig von ihrer Aufzählung in den jeweiligen Unteransprüchen.

Die Erfindung wird insbesondere charakterisiert durch einen körnigen Elastifizierer in Form eines gebrochenen Granulats für Feuerfesterzeugnisse, insbesondere für basische Feuerfesterzeugnisse, mineralisch bestehend jeweils aus einem monophasigen gesinterten Mischkristallspinell des Dreistoffsystems $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus dem Zusammensetzungsbereich

MgO: 12 bis 19,5, insbesondere 15 bis 17 Gew.-%

Rest: Fe_2O_3 und Al_2O_3 im Mengenverhältnisbereich Fe_2O_3 zu Al_2O_3 zwischen 80 zu 20 und 40 zu 60 Gew.-%.

wobei ausgehend von einem MgO-Gehalt zwischen 12 bis 19,5 Gew.-% die jeweiligen Mischkristalle jeweils einen Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehalt in fester Lösung aus den dafür jeweils angegebenen begrenzten Bereichen derart enthalten, dass sich eine Gesamtzusammensetzung zu 100 Gew.-% ergibt.

Vorteilhaft ist ferner, wenn der Elastifizierer aufweist:

eine Kornrohichte $\geq 2,95$, insbesondere $\geq 2,99$, vorzugsweise $\geq 3,2$ g/cm³, ganz vorzugsweise bis 3,7 g/cm³, gemessen 5 nach DIN EN 993-18

oder

weniger als 5, insbesondere weniger als 2 Gew.-% Nebenphasen

oder

Korndruckfestigkeiten zwischen 20 MPa und 35 MPa, insbesondere zwischen 25 MPa und 30 MPa, gemessen in Anlehnung an DIN EN13055 – Anhang C

oder

lineare Ausdehnungskoeffizienten α zwischen 8,5 und 9,5, insbesondere zwischen 8,8 und $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

oder

Korngrößenverteilung zwischen 0 und 6, insbesondere zwischen 0 und 4 mm, vorzugsweise mit folgenden Kornverteilungen, jeweils mit normalen üblichen Kornverteilungen, insbesondere Gauß'schen Kornverteilungen, oder mit bestimmten ausgewählten Kornfraktionen bzw. Kornbändern.

0,5-1,0 mm 30-40 Gew.-%

1,0-2,0 mm 50-60 Gew.-%

Die Erfindung wird insbesondere auch charakterisiert durch ein Verfahren zur Herstellung eines monophasigen Sinterspinells, wobei

- mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige MgO-Komponente
- mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige Fe₂O₃-Komponente

- mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige Al_2O_3 -Komponente

in bestimmten, im Zusammensetzungsbereich nach Anspruch 1 liegenden, auf die Oxide bezogenen Mengen gemischt und die Mischung in neutraler oder oxidierender Atmosphäre in einem keramischen Brennprozess bis zum Erreichen der jeweiligen monophasigen Sinterspinellmischkristallausbildung gesintert wird, anschließend das gesinterte Material abgekühlt wird, woraus ein gesintertes Festkörper oder mehrere gesinterte Festkörper resultieren, der bzw. die zu Granulat zerkleinert wird bzw. werden, wonach aus dem Granulat, z. B. durch Siebung, ein Elastifiziergranulat mit vorbestimmter Kornzusammensetzung erstellt wird.

Vorteilhaft ist ferner, wenn die folgenden Verfahrensparameter verwendet werden:

- als MgO-Komponente mindestens ein Ausgangsmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: Sintermagnesia, kaustische Magnesia insbesondere mit MgO-Gehalten über 96, vorzugsweise über 98 Gew.-%
- als Fe_2O_3 -Komponente mindestens ein Ausgangsmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: Hämatit oder Magnetit, insbesondere mit Fe_2O_3 -Gehalten über 90, vorzugsweise über 95 Gew.-%
- als Al_2O_3 -Komponente mindestens ein Ausgangsmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: alpha und/oder gamma Alumina, insbesondere mit Al_2O_3 -Gehalten über 98, vorzugsweise über 99 Gew.-%, vorzugsweise alpha und gamma Alumina.

Anstelle der reinen üblicherweise verwendeten hochwertigen Primär-Rohstoffe können auch Granulate aus Recyclingmaterialien wie Walzenzunder (Fe_2O_3) oder recycelte Magnesiasteine (MgO) oder Magnesia-Spinellsteine (Al_2O_3 , MgO) zumindest in Teilmengen verwendet werden.

Es ist weiterhin vorteilhaft, wenn die Komponenten mit Mahlenergie in einem Mahlaggregat zerkleinert und gemischt werden, vorzugsweise bis zu einer Feinheit $\leq 0,10$, insbesondere $\leq 0,05$ mm,

oder

die Mischungen bei Temperaturen zwischen 1.200 und 1.700, insbesondere zwischen 1400 und 1600, vorzugsweise 1450 bis 1550 °C, insbesondere 5 bis 7 Stunden gesintert werden,

oder

die Mischungen vor dem Sintern z. B. durch Granulieren oder Pressen verdichtet werden, insbesondere zu Granalien z. B. mit Volumina zwischen 10 und 20, insbesondere zwischen 12 und 15 cm³, sowie Rohdichten z. B. zwischen 2,90 und 3,20, insbesondere zwischen 3,0 und 3,1 g/cm³ bestimmt nach DIN EN 993-18 gepresst werden vorzugsweise mit Pressdrücken zwischen 40 MPa und 130 MPa insbesondere zwischen 60 und 100 MPa. Gepresste Formkörper haben z. B. Volumina zwischen 1.600 und 2.000 cm³.

Die Erfindung betrifft auch ein basisches, keramisch gebranntes oder ungebranntes Feuerfesterzeugnis in Form von Feuerfestformkörpern, insbesondere gepressten Feuerfestformkörpern oder ungeformten Feuerfestmassen aufweisend, insbesondere bestehend aus:

50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines körnigen, basischen, feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia mit Korngrößen z. B. zwischen 1 und 7, insbesondere zwischen 1 und 4 mm

0 bis 20, insbesondere 2 bis 18 Gew.-% mindestens eines mehlförmigen, basischen, feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm

5 bis 20, insbesondere 6 bis 15 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen körnigen Elastifizierergranulats mit Korngrößen z. B. zwischen 0,5 und 4, insbesondere zwischen 1 und 3 mm

0 bis 5, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines mehlförmigen Zusatzstoffes, z. B. aus einem erfindungsgemäß hergestellten mehlförmigen Sinterspinell mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm

0 bis 5, insbesondere 1 bis 2 Gew.-% mindestens eines für Feuerfesterzeugnisse bekannten Bindemittels, insbesondere mit mindestens einem organischen Bindemittel wie Ligninsulfonat, Dextrin, Methylcellulose, etc.

Die erfindungsgemäßen, erfindungsgemäße Elastifizierergranulate enthaltenden Feuerfesterzeugnisse eignen sich insbesondere für die Verwendung als feuerseitige Auskleidung von industriellen großvolumigen Ofenaggregaten, die mit neutraler und/oder oxidierender Ofenatmosphäre betrieben werden, insbesondere für die Auskleidung von Zementdrehrohröfen.

Ansprüche

1. Körniges feuerfestes mineralisches Elastifizierergranulat für Feuerfesterzeugnisse, insbesondere für basische Feuerfesterzeugnisse, mineralisch bestehend jeweils aus einem monophasigen Sinterspinellmischkristall des Dreistoffsystems $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus dem Zusammensetzungsbereich

MgO: 12 bis 19,5, insbesondere 15 bis 17 Gew.-%

- Rest: Fe_2O_3 und Al_2O_3 im Mengenverhältnissbereich Fe_2O_3 zu Al_2O_3 zwischen 80 zu 20 und 40 zu 60 Gew.-%

wobei ausgehend von einem MgO-Gehalt zwischen 12 bis 19,5 Gew.-% die jeweiligen Mischkristalle jeweils einen Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehalt in fester Lösung aus den dafür jeweils angegebenen begrenzten Bereichen derart enthalten, dass sich eine Gesamtzusammensetzung zu 100 % ergibt.

2. Elastifizierergranulat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Rohdichte $\geq 2,95$, insbesondere $\geq 2,99$, vorzugsweise $\geq 3,2 \text{ g/cm}^3$, ganz besonders bis $3,7 \text{ g/cm}^3$, gemessen nach DIN EN 993-18.
3. Elastifizierergranulat nach Anspruch 1 und/oder 2, gekennzeichnet durch weniger als 5, insbesondere weniger als 2 Gew.-% Nebenphasen.
4. Elastifizierergranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch Korndruckfestigkeiten zwischen 20 MPa und 35 MPa, insbesondere zwischen 25 MPa und 30 MPa, gemessen in Anlehnung an DIN EN 13055 (Anhang C).

5. Elastifizierergranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 8.5 und 9.5, insbesondere zwischen 8.8 und $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- 5 6. Elastifizierergranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Korngrößen mit normalen üblichen Kornverteilungen, insbesondere Gauß'schen Kornverteilungen, oder mit bestimmten Kornfraktionen zwischen 0 und 6, insbesondere zwischen 0 und 4 mm, vorzugsweise mit folgenden Kornverteilungen:
- 10 0.5-1.0 mm 30-40 Gew.-%
1.0-2.0 mm 50-60 Gew.-%.
7. Verfahren zur Herstellung eines monophasigen Elastifizierergranulats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass
- 15 - mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige MgO -Komponente
- mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige Fe_2O_3 -Komponente
- mindestens eine hochreine, insbesondere mehlartige Al_2O_3 -
- 20 Komponente
- in bestimmten, im Zusammensetzungsbereich nach Anspruch 1 liegenden, auf die Oxide bezogenen Mengen gemischt und die Mischung in neutraler oder oxidierender Atmosphäre in einem keramischen Brennprozess bis zum Erreichen der jeweiligen monophasigen Sinterspinellmisch-
- 25 kristallausbildung gesintert wird, anschließend das gesinterte Material abgekühlt wird, woraus ein gesintertes Festkörper oder mehrere gesinterte Festkörper resultieren, der bzw. die zu Granulat zerkleinert wird bzw.

werden, woraus aus dem Granulat, z. B. durch Siebung, ein Elastifiziergranulat mit bestimmter Kornzusammensetzung erstellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 - als MgO-Komponente mindestens ein Rohstoffmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: Schmelzmagnesia, Sintermagnesia, kaustische Magnesia, insbesondere mit MgO-Gehalten über 98, vorzugsweise über 98 Gew.-%, oder eine eisenreiche, alpine Sintermagnesia
- 10 - als Fe₂O₃-Komponente mindestens ein Rohstoffmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: Magnetit, Hämatit, Walzenzunder insbesondere mit Fe₂O₃-Gehalten über 90, vorzugsweise über 95 Gew.-%
- 15 - als Al₂O₃-Komponente mindestens ein Rohstoffmaterial aus der folgenden Gruppe verwendet wird: Aluminiumoxid, insbesondere in Form von alpha oder gamma Alumina, insbesondere mit Al₂O₃-Gehalten über 98, vorzugsweise über 99 Gew.-%, oder calcinierter metallurgischer Bauxit.

9. Verfahren nach Anspruch 7 und/oder 8,
20 dadurch gekennzeichnet, dass
die Komponenten in einem Mahlaggregat gemischt und/oder zerkleinert werden, vorzugsweise bis zu einer Feinheit ≤ 0,5, insbesondere ≤ 0,1 mm.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9,
25 dadurch gekennzeichnet, dass
die Mischungen bei Temperaturen zwischen 1.200 und 1.700, insbesondere zwischen 1400 und 1600, vorzugsweise 1450 bis 1550 °C, insbesondere 4 bis 8 Stunden gesintert werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Mischungen vor dem Sintern z. B. durch Granulieren oder Pressen verdichtet werden, insbesondere zu Granalien z. B. mit Volumina zwischen 10 und 20 cm³, insbesondere zwischen 12 und 15 cm³, sowie Rohdichten z. B. zwischen 2,90 und 3,20, insbesondere zwischen 2,95 und 3,10 g/cm³, bestimmt nach DIN EN 993-18, gepresst werden, vorzugsweise mit Pressdrücken 5 zwischen 40 MPa und 130 MPa, insbesondere zwischen 60 und 100 MPa.

12. Basisches, keramisch gebranntes oder ungebranntes Feuerfesterzeugnis in Form von Feuerfestformkörpern, insbesondere gepressten Feuerfestformkörpern, oder in Form von ungeformten Feuerfestmassen aufweisend, insbesondere bestehend aus:

50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines körnigen, basischen, feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia, mit Korngrößen z. B. zwischen 1 und 7, insbesondere zwischen 1 und 4 mm

0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 18 Gew.-% mindestens eines mehlförmigen, basischen, feuerfesten Werkstoffs, insbesondere Magnesia, insbesondere Schmelzmagnesia und/oder Sintermagnesia mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm

5 bis 20, insbesondere 6 bis 15 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen körnigen Elastifizierergranulats mit Korngrößen z. B. zwischen 0,5 und 4 mm, insbesondere zwischen 0,5 und 3 mm

0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines mehlförmigen Zusatzstoffes z. B. aus einem erfindungsgemäß hergestellten gesinterten Material mit Korngrößen ≤ 1 mm, insbesondere $\leq 0,1$ mm

0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 2 Gew.-% mindestens eines für Feuerfesterzeugnisse üblicherweise verwendeten Bindemittels, insbesondere mindestens eines organischen Bindemittels wie Dextrin, Methylcellulose, Ligninsulfonat.

- 5 13. Verwendung eines erfindungsgemäßen Feuerfesterzeugnisses nach Anspruch 12 enthaltend ein Elastifizierergranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, das hergestellt ist nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, als feuerseitige Auskleidung von großvolumigen, industriellen mit neutraler oder oxidierender Ofenatmosphäre betriebenen
10 Ofenaggregaten, insbesondere für die Auskleidung von Zementdrehrohröfen.

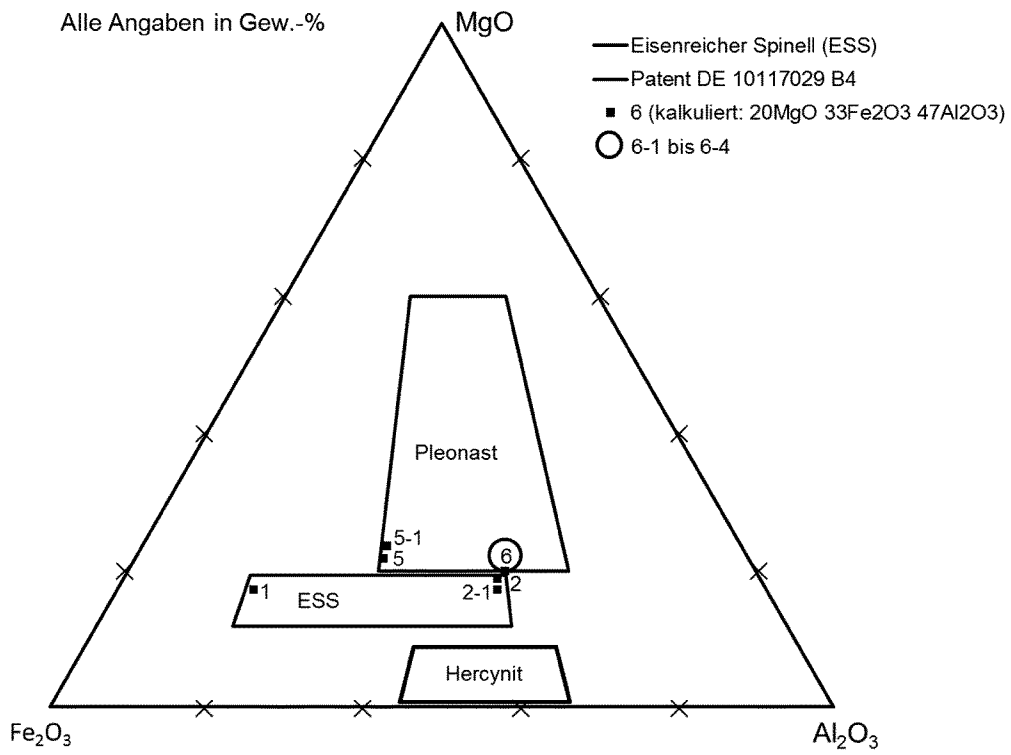


Fig. 1: System MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃ (Darstellung in Gew.-%) mit dem beanspruchten Bereich der vorliegenden Erfindung (ESS) sowie des Patent DE 10117029 B4 (Pleonast) und dem Bereich des Hercynit-Elastifizierers (DE 44 03 869 C2).

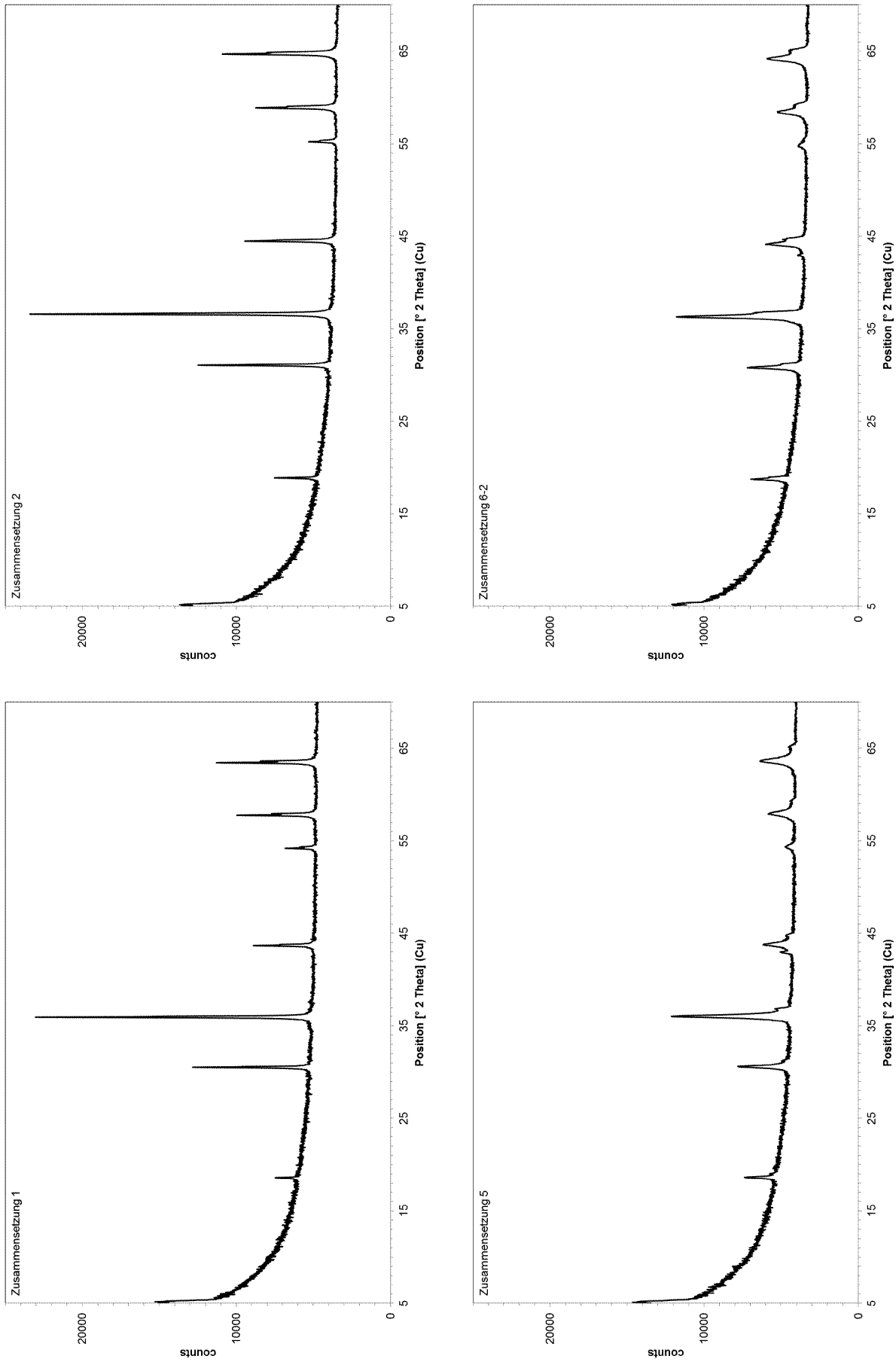


Fig. 2: Röntgenpulverdiffraktogramme der im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ synthetisierten Zusammensetzungen. Die Reflexe der Zusammensetzungen 1 und 2 haben eine geringe Halbwertsbreite. Die Positionen und die Intensitäten der Reflexe können durch eine einzige Spinellphase erklärt werden. Die Reflexe der Zusammensetzungen 5 und 6-2 sind weniger gut definiert und haben entsprechend hohe Halbwertsbreiten. Die Positionen und die Intensitäten der Reflexe sind durch die Koexistenz von zwei Spinellphasen (Spinell S_1 (MgFe_2O_4) bzw. Spinell S_2 (MgAl_2O_4)) erklärbar.

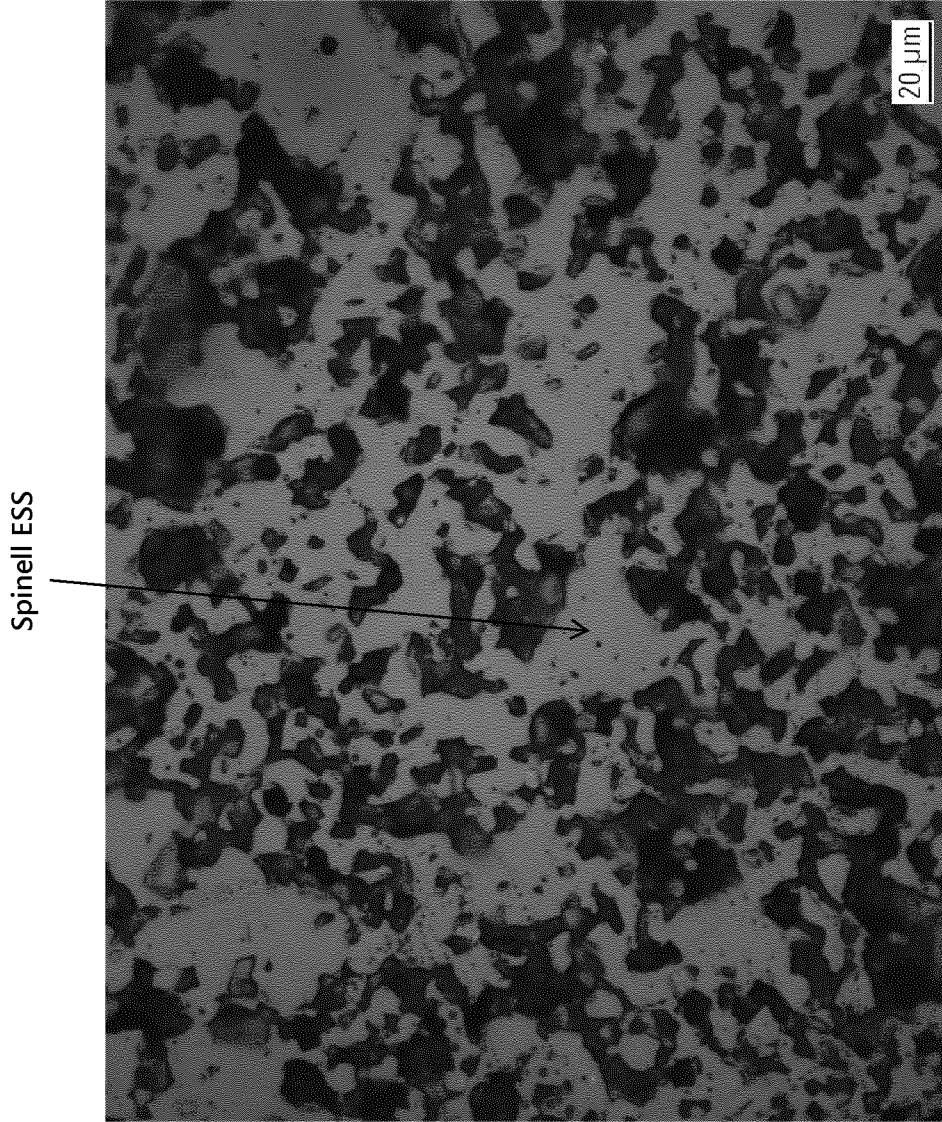


Fig. 3: Auflichtmikroskopie – Zusammensetzung 1. Eine einheitliche Reflektionsfarbe des Syntheseproduktes weist den eisenreichen Sinterspinell der Zusammensetzung 1 als monphasig aus. Die dunklen Bereiche sind mit Epoxidharz gefüllte Poren.

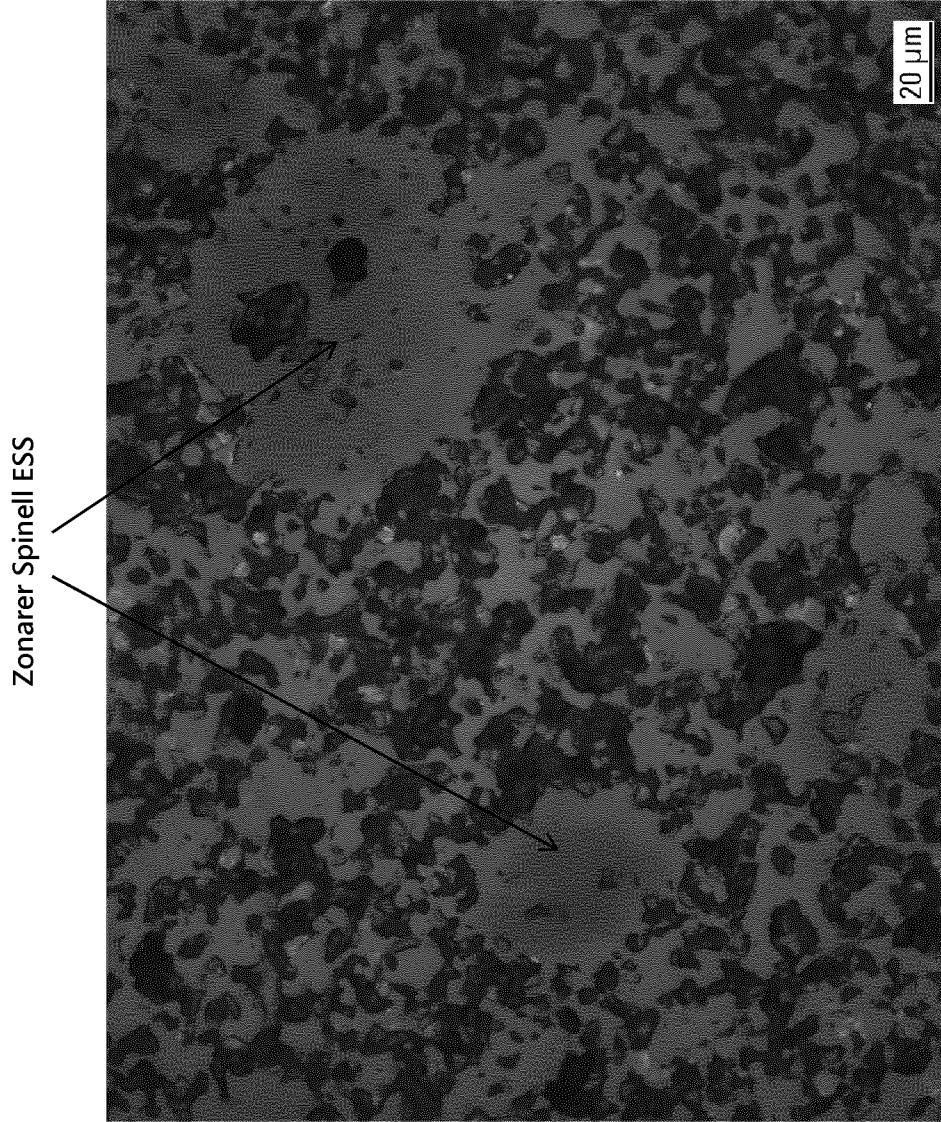


Fig. 4: Auflichtmikroskopie – Zusammensetzung 2. Eine einheitliche Reflektionsfarbe des Syntheseproduktes weist den eisenreichen Sinterspinell der Zusammensetzung 2 als monophasig aus, wobei die größeren Spinelle infolge einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung einen Zonarbau aufweisen. Die dunklen Bereiche sind mit Epoxidharz gefüllte Poren. Die hellen Bereiche sind Innenreflexe.

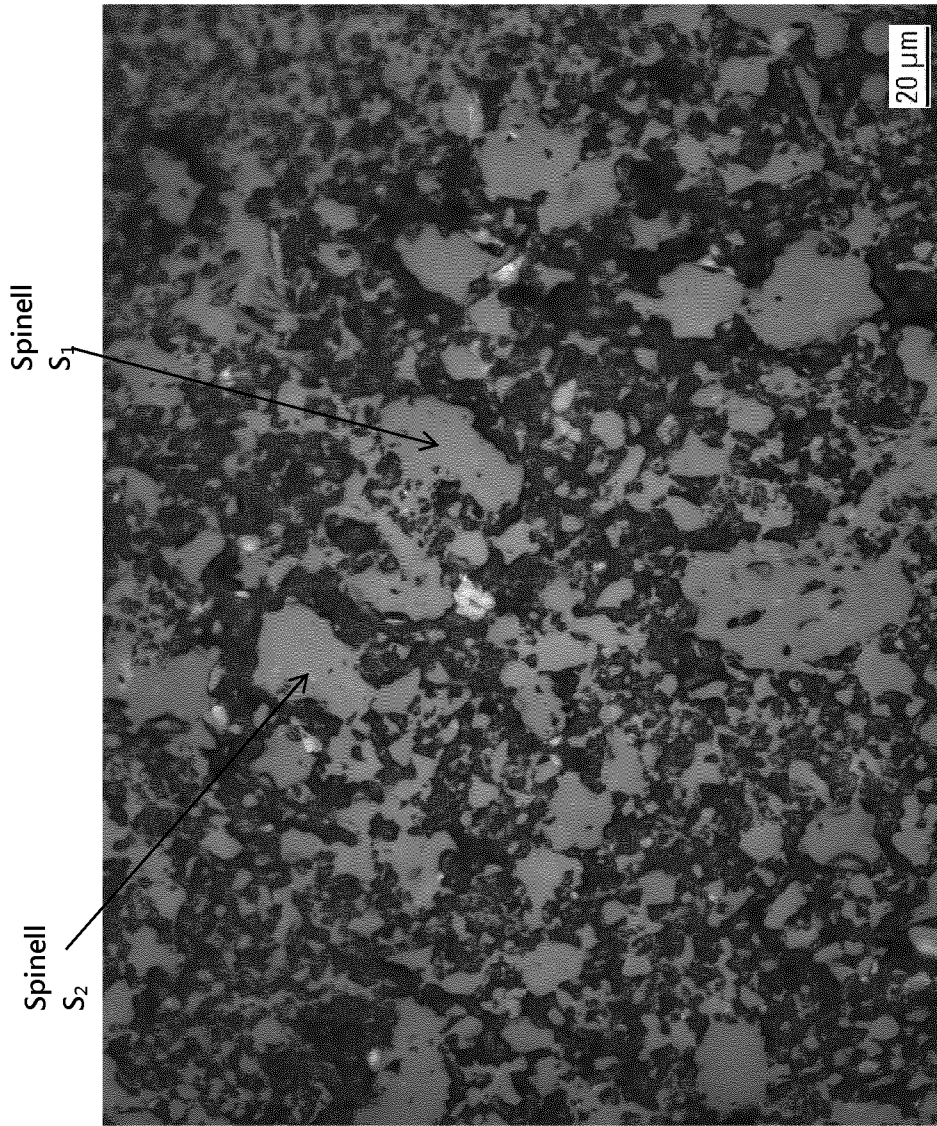


Fig. 5: Auflichtmikroskopie – Zusammensetzung 5. Anhand der Reflektionsfarben lassen sich in Anlehnung an Kwestroo 1959 zwei Spinelle unterscheiden: Spinell S₁ (MgFe₂O_{4,ss}) mit graublauer Reflektionsfarbe und Spinell S₂ (MgAl₂O_{4,ss}) mit graurosa Reflektionsfarbe. Die dunklen Bereiche sind mit Epoxidharz gefüllte Poren.

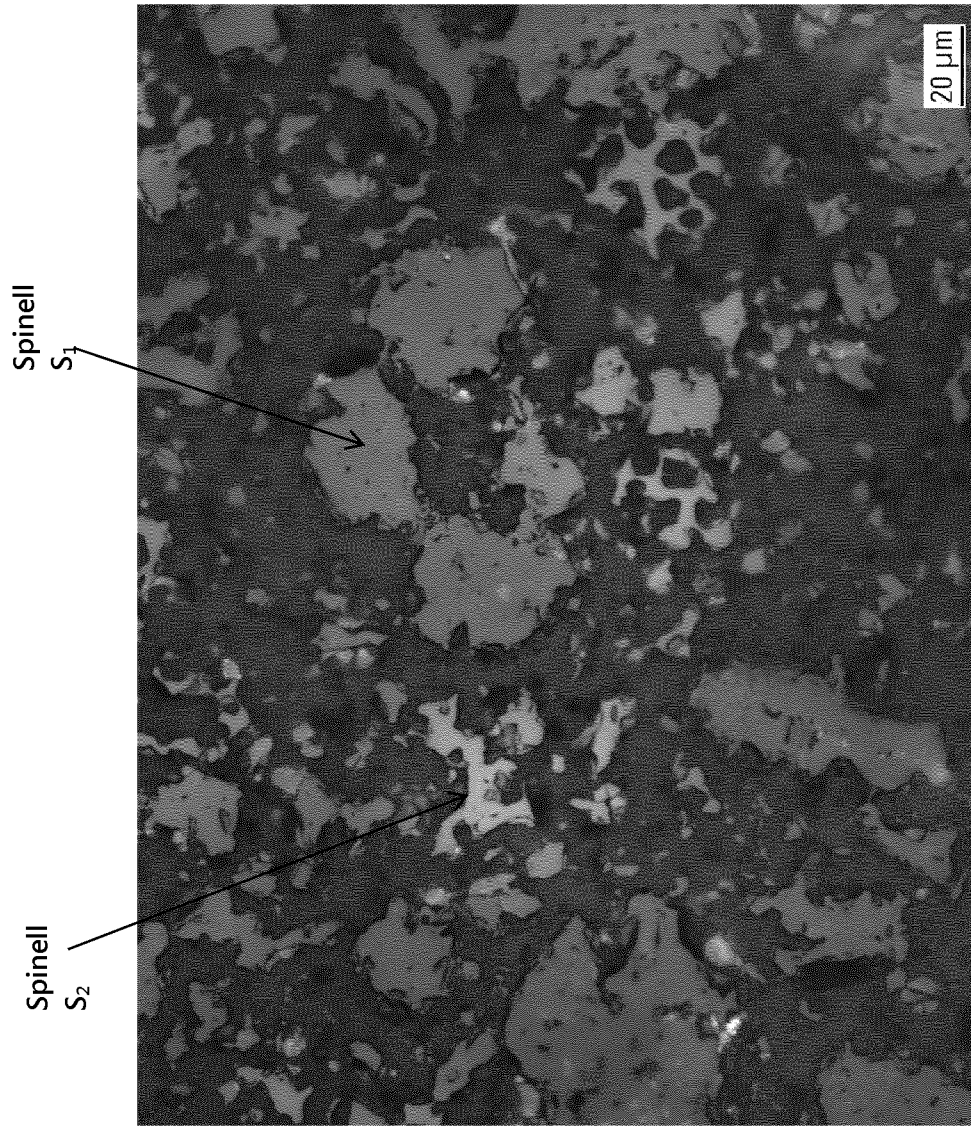


Fig. 6: Auflichtmikroskopie – Zusammensetzung 6-2. Anhand der Reflektionsfarben lassen sich in Anlehnung an Kwestroo 1959 zwei Spinelle unterscheiden: Spinell S₁ (MgFe₂O_{4,ss}) mit graublauer Reflektionsfarbe und Spinell S₂ (MgAl₂O_{4,ss}) mit grauer Reflektionsfarbe. Die dunklen Bereiche sind mit Epoxidharz gefüllte Poren.

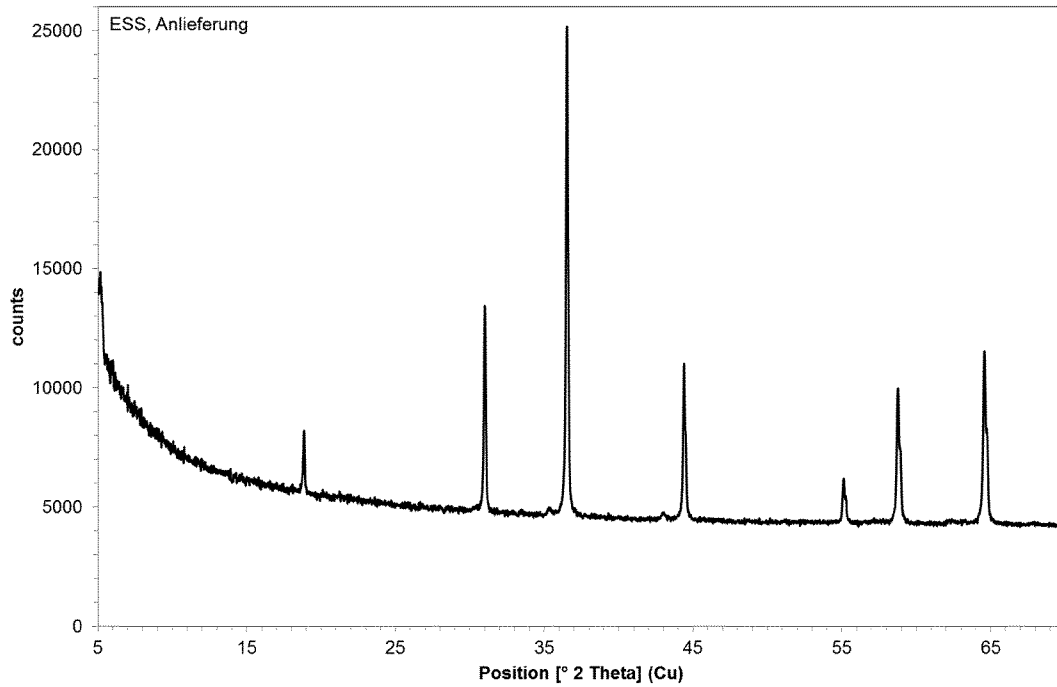


Fig 7a: Röntgenpulverdiffraktogramm des eisenreichen Sinterspinells (ESS) im Anlieferungszustand

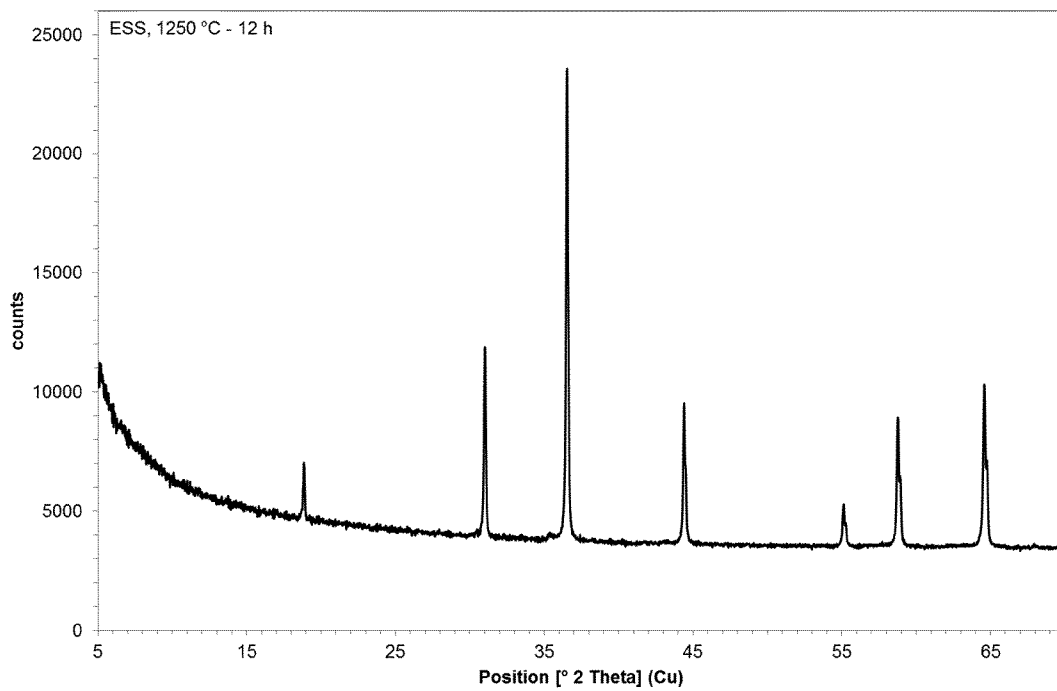


Fig 7b: Röntgenpulverdiffraktogramm des eisenreichen Sinterspinells (ESS) nach Temperaturbehandlung unter oxidierenden Bedingungen (1250 °C/12 h).

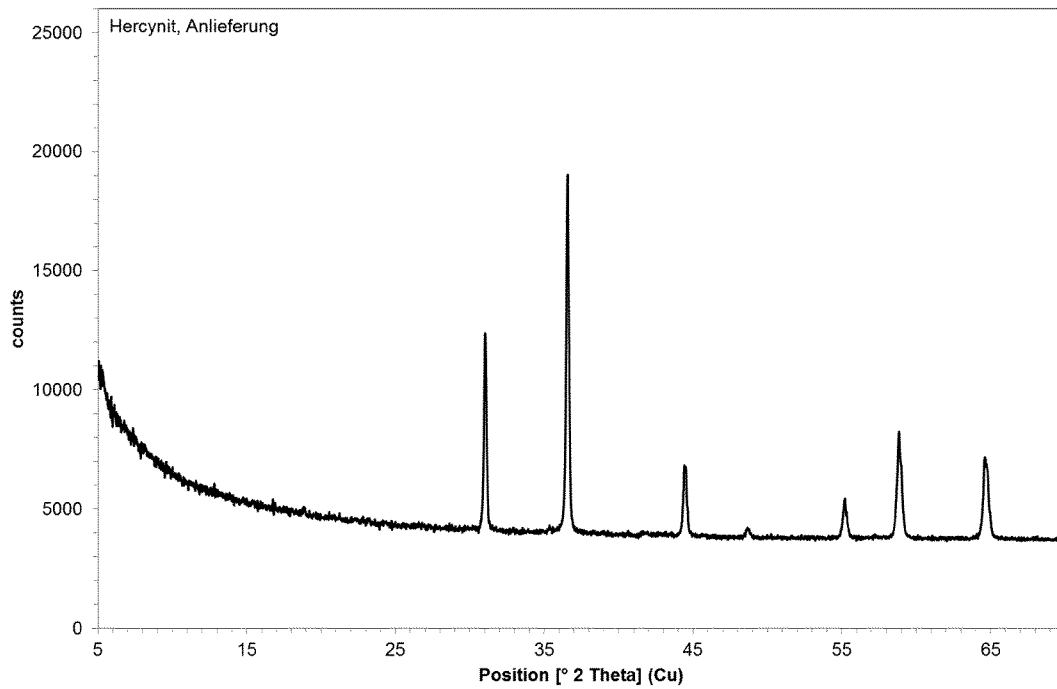


Fig 8a: Röntgenpulverdiffraktogramm eines großtechnisch produzierten Hercynits im Anlieferungszustand

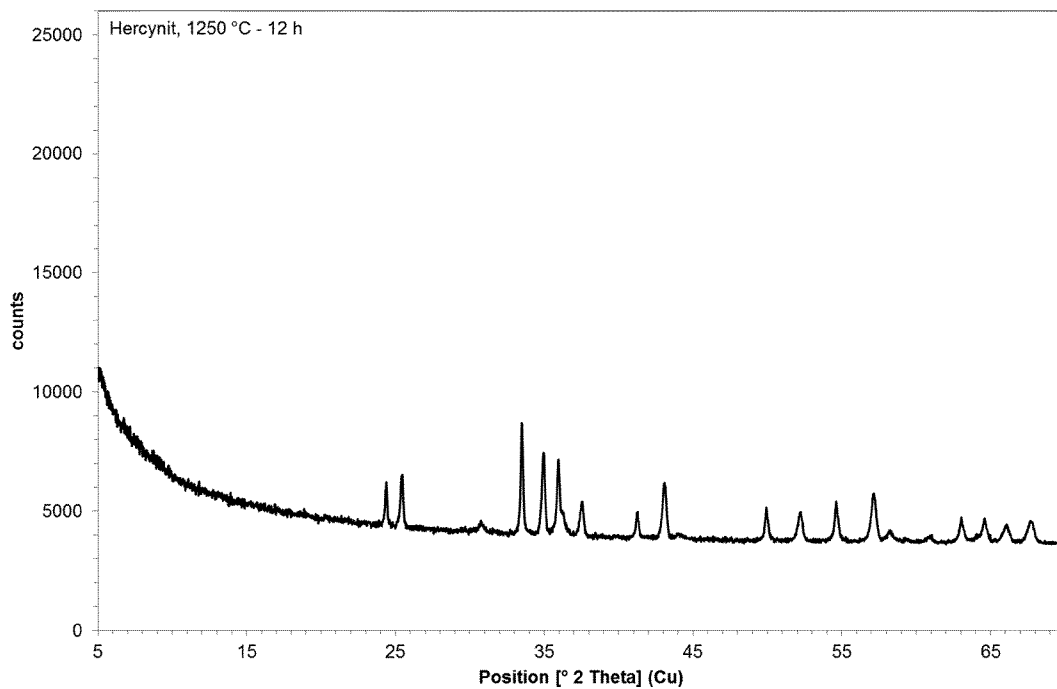


Fig 8b: Röntgenpulverdiffraktogramm eines großtechnisch produzierten Hercynits nach Temperaturbehandlung unter oxidierenden Bedingungen (1250 °C/12 h). Durch eine weitgehende Oxidation des zweiwertigen Eisens wurde die ursprüngliche Spinellstruktur zerstört.

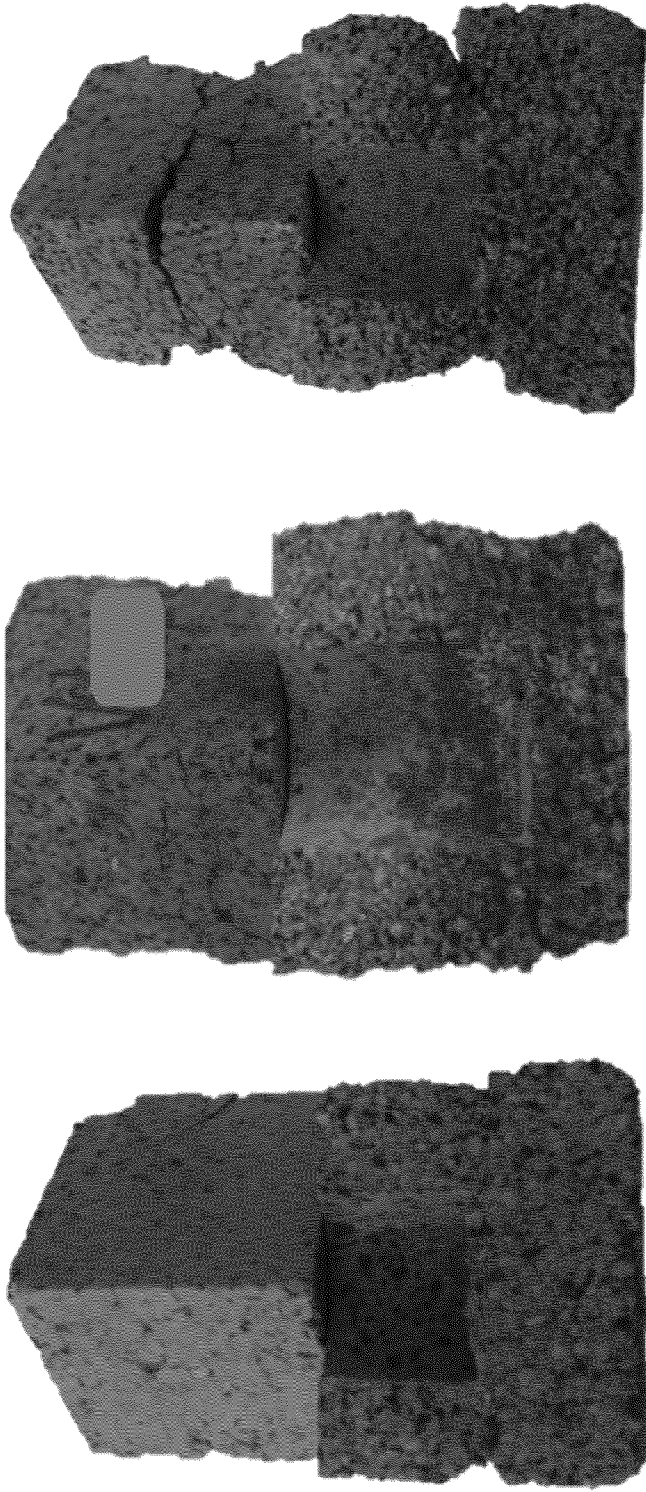


Fig 9: Die Alkaliresistenz von basischen Magnesiaformkörpern, die eisenreichen Sinterspinell (ESS) enthalten, wurde nach dem Tiegelverfahren bei 1.400°C (Verweildauer 3h) mit Kaliumcarbonat als Reaktionsagens geprüft (linkes Bild). Der Test folgte den Methoden „Prüfverfahren für dichte feuerfeste Erzeugnisse - Leitlinien zur Prüfung von durch Flüssigkeiten hervorgerufene Korrosion an feuerfesten Erzeugnissen; Deutsche Fassung CEN/TS 15418:2006“. Vergleichen mit Hercynit- (rechtes Bild) bzw. Schmelzpleonast- (Mitte, Patent DE 10117029 B4) zeigen die ESS enthaltenden Formkörper (linkes Bild) eine deutlich verbesserte Alkaliresistenz bei gleicher Einwaage der Komponenten ESS (linkes Bild), Schmelzpleonast (Mitte) und Schmelzherzynit (rechtes Bild).

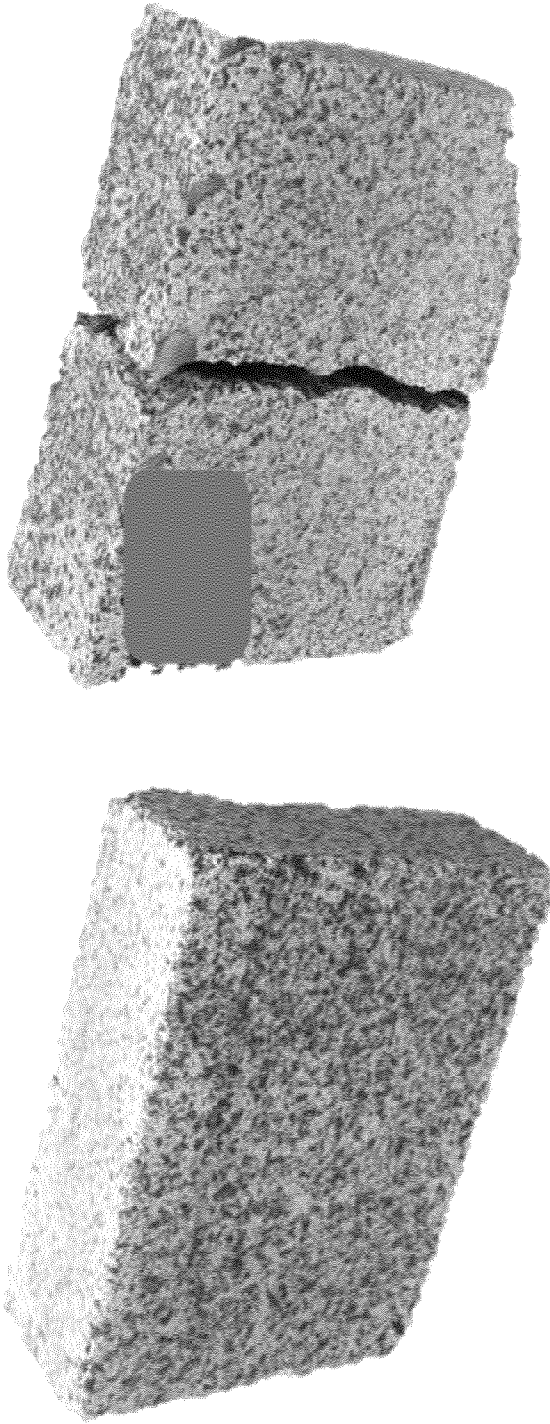


Fig. 10: Proben nach erfolgter TWB-Prüfung (Temperaturwechselwiderstand) bei 1.200°C (30 Zyklen, je 30 Minuten). Beide Feuerfesterzeugnisse besitzen eine vergleichbare Magnesia-Matrix (Resistor). Das linke Bild zeigt eine Probe, die mit 8.5% ESS, und das rechte Bild eine, die mit 8.5% Schmelzpleonast (vergleichbarer Korngrößenverteilung) hergestellt worden war. Deutlich ist der höhere Temperaturwechselwiderstand der linken Probe zu erkennen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B35/10 C04B35/101 C04B35/443 C04B35/626 C04B35/64
 C04B35/66 F27D1/00
 ADD.
 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 F27D

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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 247 785 A2 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 9 October 2002 (2002-10-09) Absatz [0022]; claims 1,8,10,19; figure 3; examples 1,2 -----	1-13
A	CN 101 973 771 A (ZIBO CITY LUZHONG REFRACTORY CO LTD; UNIV BEIJING SCIENCE & TECH; SHAN) 16 February 2011 (2011-02-16) Zusammenfassung; "Embodiments 2,4"; claims 1-3 -----	1-13
A	W. KWESTROO: "Spinel Phase in the System MgO-Fe2O3-Al2O3", J. INORG. NUCL. CHEM., vol. 9, 1 January 1959 (1959-01-01), pages 65-70, XP9058974, NL cited in the application the whole document -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2017	Date of mailing of the international search report 10/05/2017
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vathilakis, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/056998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1247785	A2	09-10-2002	AT 509001 T 15-05-2011
			AT 534616 T 15-12-2011
			AU 784860 B2 06-07-2006
			BR 0201085 A 27-05-2003
			CA 2379730 A1 05-10-2002
			CN 1378992 A 13-11-2002
			DE 10117028 A1 24-10-2002
			EP 1247785 A2 09-10-2002
			EP 2119684 A1 18-11-2009
			ES 2366184 T3 18-10-2011
			ES 2377041 T3 22-03-2012
			MX PA02003438 A 16-07-2004
			US 2002190243 A1 19-12-2002
			US 2004207132 A1 21-10-2004

CN 101973771	A	16-02-2011	CN 101973771 A 16-02-2011
			WO 2012040948 A1 05-04-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B35/10 C04B35/101 C04B35/443 C04B35/626 C04B35/64 C04B35/66 F27D1/00 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B F27D 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 247 785 A2 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) Absatz [0022]; Ansprüche 1,8,10,19; Abbildung 3; Beispiele 1,2 -----	1-13
A	CN 101 973 771 A (ZIBO CITY LUZHONG REFRACTORY CO LTD; UNIV BEIJING SCIENCE & TECH; SHAN) 16. Februar 2011 (2011-02-16) Zusammenfassung; "Embodiments 2,4"; Ansprüche 1-3 ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 2017		10/05/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>W. KWESTROO: "Spinel Phase in the System MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃", J. INORG. NUCL. CHEM., Bd. 9, 1. Januar 1959 (1959-01-01), Seiten 65-70, XP9058974, NL in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/056998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1247785	A2	09-10-2002	
		AT 509001 T	15-05-2011
		AT 534616 T	15-12-2011
		AU 784860 B2	06-07-2006
		BR 0201085 A	27-05-2003
		CA 2379730 A1	05-10-2002
		CN 1378992 A	13-11-2002
		DE 10117028 A1	24-10-2002
		EP 1247785 A2	09-10-2002
		EP 2119684 A1	18-11-2009
		ES 2366184 T3	18-10-2011
		ES 2377041 T3	22-03-2012
		MX PA02003438 A	16-07-2004
		US 2002190243 A1	19-12-2002
		US 2004207132 A1	21-10-2004

CN 101973771	A	16-02-2011	
		CN 101973771 A	16-02-2011
		WO 2012040948 A1	05-04-2012
