

(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
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085155 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/66**, 35/01

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002226

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2005 (03.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 739.4 5. März 2004 (05.03.2004) DE
10 2004 010 740.8 5. März 2004 (05.03.2004) 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): **HARMUTH, Harald** [AT/AT]; Pichlmayergasse 3, A-8700 Leoben (AT).

(74) Anwälte: **BECKER, Thomas, U.** usw.; Becker und Kollegen, Turmstrasse 22, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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, 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: CERAMIC BATCH AND ASSOCIATED PRODUCT FOR FIREPROOF APPLICATIONS

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER VERSATZ UND ZUGEHÖRIGES PRODUKT FÜR FEUERFESTE ANWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a ceramic batch for fireproof applications, containing between 83 and 99.5 wt. % of at least one refractory base product in a grain fraction of less than 8mm, and between 0.5 and 12 wt. % of at least one separate granulated SiO₂ carrier, and possible remnants i.e. other constituents. The invention also relates to a product using said batch.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen keramischer Versatz für feuerfeste Anwendungen mit 83-99,5 Gew.-% mindestens eines refraktären Grundstoffs in einer Kornfraktion < 8mm und 0,5-12 Gew.-% mindestens eines separaten, gekörnten SiO₂-Trägers sowie etwaiger Rest: sonstige Bestandteile. Die Erfindung betrifft auch ein Produkt unter Verwendung dieses Versatzes.



WO 2005/085155 A1

- 1 -

Keramischer Versatz und zugehöriges Produkt für feuerfeste Anwendungen

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

Die Erfindung betrifft einen keramischen Versatz sowie ein zugehöriges Produkt für feuerfeste Anwendungen.

Keramische Versätze mit refraktären Grundstoffen dienen zur Herstellung feuerfester keramischer Produkte und finden in vielen Bereichen der Technik Anwendung, insbesondere zur Auskleidung

-2-

und Reparatur von metallurgischen Schmelzgefäßen oder Industrieofen-Auskleidungen. Weiters werden derartige Grundstoffe zur Herstellung so genannter Funktionalprodukte eingesetzt, beispielsweise für Ausgüsse, Tauchrohre, Schattenrohre, Schieberplatten, etc., wie sie in den genannten Schmelzaggregaten und Öfen benötigt werden.

Die refraktären Grundstoffe sind sowohl basische als auch nicht basische Sorten. MgO, im Besonderen MgO-Sinter, ist wesentlicher Bestandteil aller MgO- und MgO-Spinell-Erzeugnisse. Hauptbestandteil von MgO-Sinter ist Periklas. Wesentliche Rohstoffgrundlage zur Herstellung von MgO-Sinter ist Magnesit, also Magnesiumcarbonat, beziehungsweise eine synthetische Magnesiaquelle.

Zur Einstellung bestimmter Werkstoffeigenschaften, insbesondere zur Verbesserung der chemischen Resistenz gegen Schlacken, der Verbesserung der Duktilität sowie der Temperatur-Wechselbeständigkeit und der Heißfestigkeit sind verschiedene feuerfeste keramische Versätze in Kombination mit verschiedenen Zusätzen bekannt, aus denen dann die entsprechenden ungeformten oder geformten Produkte hergestellt werden.

Hierzu gehört beispielsweise Chromerz zur Herstellung so genannter Magnesiachromitsteine. Ihr Vorteil liegt in einer geringen Sprödigkeit (beziehungsweise höheren Duktilität) gegenüber reinen Magnesiasteinen. Allerdings besteht ein zunehmender Bedarf nach Cr₂O₃-freien feuerfesten Baustoffen, um das Potential der Bildung von toxischem Cr⁶⁺ zu vermeiden.

In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Versätze vorgeschlagen, die frei an Chromoxid sind. Gemäß DE 44 03 869 C2 besteht ein solcher Versatz aus 50 bis 97 Gew.-% MgO-Sinter und 3 bis 50 Gew.-% eines Spinells vom Herzynit-Typ. Produkte, die aus einem solchen Versatz gebrannt werden, weisen im Gegensatz zu reinen MgO-Produkten eine verringerte Sprödigkeit auf.

Ungeformte Produkte, beispielsweise Gießmassen, werden aus Versätzen gebildet, die durch Wasser oder andere Flüssigkeiten sowie gegebenenfalls Zusatzmittel (wie Bindemittel, Verflüssiger, Dispergiermittel) in eine gewünschte Verarbeitungskonsistenz mit einer bestimmten Viskosität gebracht werden. Diese Massen werden anschließend als monolithische Massen direkt verarbeitet, beispielsweise zur monolithischen Auskleidung eines metallurgischen Schmelzgefäßes, oder sie werden zur Herstellung so genannter Fertigbauteile verwendet. In diesem Fall können die Versätze auch als solche oder in Kombination mit bestimmten Zusatzmitteln verarbeitet werden, beispielsweise in Formen gegossen werden.

Bei den genannten Gießmassen, zu denen auch refraktäre Betonmassen gezählt werden, kann es bei einer anschließenden Trocknung und/oder Schwindung während der späteren Versinterung zur Ausbildung von Rissen kommen, die die Haltbarkeit der Zustellung oder des Fertigbauteils vermindern.

Solche Risse werden häufig bei der Zustellung von Gießpfannen der Stahlindustrie mit nicht basischen Gießmassen beobachtet. Um dem entgegenzuwirken sind im Stand der Technik Spinell-bildende Massen vorgeschlagen

-4-

worden. Bei der Spinellbildung kommt es zu einer Volumenvergrößerung, die Schwindungen entgegenwirkt. Die Rissbildung tritt aber häufig schon bei Temperaturen auf, die unterhalb der Temperaturen für die Spinellbildung liegen. Die gewünschten höheren Haltbarkeiten lassen sich dann nicht erreichen.

Die genannten Produkte auf Basis MgO in Kombination mit verschiedenen Spinellen haben sich im Prinzip bewährt. Durch die Einbringung der Spinelle werden jedoch zusätzliche Oxide in den Versatz eingeführt, was zu einer Verringerung der Heißfestigkeit der gebrannten Produkte führen kann. So kann zum Beispiel der invariante Punkt, das ist die Temperatur der ersten Schmelzphasenbildung, bei einem Magnesiastein mit einem Zusatz von MgAl_2O_4 lediglich 1.325°C betragen. Vor allem kalziumreiche Infiltrate, wie zum Beispiel basische Schlacken oder Zementklinkerschmelzen, können dann die Heißfestigkeit und Haltbarkeit verringern.

Auch bei gebrannten, geformten Produkten führen die oben erwähnten Einflüsse, wie Schlackenangriff, Temperaturwechsel, etc. zu einer oft unzureichenden Lebensdauer der feuerfesten Produkte. Dies gilt insbesondere für Anwendungen, bei denen zum Beispiel mit mechanischen oder thermomechanischen Spannungen zu rechnen ist. Hierzu gehören feuerfeste Auskleidungen von Aggregaten, bei denen periodisch wechselnde Verformungen auftreten, zum Beispiel Drehrohröfen zur Herstellung von Zement. Aber auch bei Ofenaggregaten im Bereich der Stahl- und Nichteisenmetallindustrie werden feuerfeste Produkte mit verringerter Sprödigkeit (oder anders ausgedrückt: mit erhöhter "Flexibilität") benötigt.

Diese Problematik ist bei basischen Werkstoffen größer als bei nichtbasischen Sorten. Dies liegt unter anderem an der meist geringeren thermischen Dehnung und an einem gewissen Glasphasenanteil nichtbasischer Produkte.

Zur Verringerung der Sprödigkeit ist es schließlich bekannt, dem Versatz einen Anteil an körnigem, stabilisierten Zirkonoxid (Zirkoniumdioxid; ZrO_2) zuzumischen. Nachteilig dabei ist, dass nur eine relativ geringe Verringerung der Sprödigkeit erreicht wird und ZrO_2 teuer ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen keramischen Versatz und zugehörige Produkte anzubieten, die eine Symbiose der erwähnten geforderten Eigenschaftsmerkmale aufweisen. Insbesondere sollen die aus dem Versatz gebildeten Produkte bei der Anwendung eine reduzierte Sprödigkeit (also eine verbesserte Duktilität), gute Thermoschockeigenschaften, vorteilhafte Heißfestigkeiten sowie eine bestmögliche Korrosionsbeständigkeit aufweisen und dabei gleichzeitig kostengünstig herstellbar sein. Der Begriff „Produkt“ umfasst insbesondere ungeformte und geformte Erzeugnisse, solche mit und ohne Temperaturbehandlung vor der Anwendung, gesinterte Produkte und Produkte, die bei der Anwendung temperaturbehandelt (erwärmt) werden/wurden.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Sprödigkeit feuerfester Produkte oder für feuerfeste Anwendungen vorgesehener Produkte deutlich vermindert werden kann, wenn die Bildung makroskopisch erkennbarer (großer) Risse vermieden wird und dafür das System so eingestellt wird, dass es lediglich zur Ausbildung von Mikrorissen im Gefüge kommt. Dies wird durch die Zugabe eines separaten SiO_2 -Trägers in den Versatz erreicht. Dabei wird zwar die Rissdichte (beispielsweise ausgedrückt als Anzahl der Risse pro Quadratmeter der Oberfläche) erhöht. Die Risse weisen aber eine wesentlich geringere Rissweite (insbesondere $< 20\mu\text{m}$) auf, sind also deutlich kleiner als die makroskopisch erkennbaren Risse bei Produkten im Stand der Technik. Diese Mikrorisse wirken sich nicht in gleicher Weise negativ auf die Haltbarkeit der Produkte aus. Auch thermo-mechanischen Belastungen bei der Anwendung, zum Beispiel durch Thermoschocks, widerstehen diese Produkte besser. Dadurch, dass der SiO_2 -Träger auch nach Temperaturbehandlung als

- 6 -

weitestgehend eigenständige Komponente erhalten bleibt und keine Schmelzphasen bildet, bleiben die Effekte der Mikrorissbildung auch nach Temperaturbehandlung erhalten.

Die physikalischen Änderungen des Gefüges lassen sich erfindungsgemäß durch Zugabe eines separaten, gekörnten SiO_2 -Trägers in bestimmten Masseanteilen erreichen. Dabei umfasst der Begriff " SiO_2 -Träger" alle kristallinen SiO_2 -Modifikationen, die bei Raumtemperatur eine ausreichende Beständigkeit aufweisen. In erster Linie gehören hierzu Cristobalit (β -Form) und Tridymit (γ -Tridymit). Eine andere mögliche SiO_2 -Modifikation ist Coesit. Quarz (β -Form) oder Quarzgut können ebenfalls als SiO_2 -Träger verwendet werden. Dies gilt auch für Stoffe, die aus den genannten SiO_2 -Grundstoffen durch physikalische und/oder chemische Prozesse (Vorbehandlung) aufbereitet wurden. Beispielsweise kann Quarz gemahlen, verdichtet, gesintert und anschließend in geeigneter Körnung aufbereitet werden. Dabei kann die Vorbehandlung beziehungsweise Aufbereitung des SiO_2 -Trägers genutzt werden, dessen Rohdichte auf Werte $< 2,65 \text{ g/cm}^3$ zu verringern, beispielsweise auf Werte zwischen $2,2$ und $2,5 \text{ g/cm}^3$. Durch Zumischungen wie CaO kann ferner die chemische Zusammensetzung des SiO_2 -Trägers variiert werden.

Die Mikrorissbildung wird durch eine nicht lineare thermische Dehnung bei Phasenumwandlungen des kristallinen SiO_2 -Trägers bewirkt. Eine solche Phasenumwandlung ist z.B. die des β -Quarzes zu α -Quarz bei 573° C sowie die Umwandlung des α -Quarzes zum α -Cristobalit bei über 1050° C , häufig bei etwa 1250° C . β -Cristobalit wandelt sich schon bei 270° C in α -Cristobalit um, was ebenfalls mit einer Volumendehnung verbunden ist. Deshalb ist beim Produkt des folgenden Beispiels 5 schon nach einer Trocknung bei 380° C der gewünschte Effekt zu sehen.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung danach einen keramischen Versatz für feuerfeste Anwendungen mit

-7-

- A: 83-99,5 Gew.-% mindestens eines refraktären Grundstoffs in einer Kornfraktion $< 8\text{mm}$, und
- B: 0,5-12 Gew.-% mindestens eines separaten, gekörnten SiO_2 -Trägers, sowie
- C: etwaiger Rest: sonstige Bestandteile.

Der Versatz kann nur aus den Komponenten A und B bestehen.

Der refraktäre Grundstoff kann ein basischer Stoff wie Doloma (also gebrannter Dolomit) oder Magnesia (also MgO) sein, oder ein nicht basischer Stoff, zum Beispiel auf Basis Al_2O_3 oder ZrO_2 .

Nach einer Ausführungsform beträgt der Anteil des refraktären Grundstoffs 90-99 Gew.-%. Der Anteil des gekörnten SiO_2 -Trägers beträgt beispielsweise ≥ 1 und/oder ≤ 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtversatz, wobei die Obergrenze auch bei < 5 Gew.-% oder < 4 Gew.-% gelegt werden kann.

Die Mischung aus refraktärem Grundstoff, beispielsweise einem MgO -Grundstoff und kristallinem SiO_2 -Träger führt bei einer Temperaturbehandlung (insbesondere beim Brand) nach Formgebung des Versatzes nach derzeitigen Erkenntnissen zu Dehnungen bei den entsprechenden Modifikationsumwandlungen des SiO_2 -Trägers, wodurch es zur Generierung von Mikro-rissen im Gefüge kommt. Diese Mikrorisse sind für eine Verringerung der Sprödigkeit verantwortlich.

Im Unterschied zu Magnesiaerzeugnissen mit einem Zusatz an Spinellen, beispielsweise Herzynit, erfolgt die Ausbildung von Mikrorissen bei Zugabe des kristallinen SiO_2 -Trägers während der Aufheizphase des Brennprozesses, während beim Stand der Technik eine Mikrorissbildung in der Abkühlphase zu beobachten ist.

Bei Verwendung eines glasigen SiO_2 -Trägers (Quarzgut) beruht die Rissbildung auf der größeren Schwindung der refraktären (feuerfesten) Grundkomponente beim Abkühlen nach dem Brand.

Das Prinzip der Mikrorissinitiierung durch einen separaten, gekörnten SiO_2 -Träger ist grundsätzlich vom Rohstoff (der refraktären Grundkomponente) unabhängig und deshalb beispielsweise auf keramisch gebundene, chemisch gebundene, kohlenstoffgebundene, hydraulisch gebundene, geformte und ungeformte, getemperte, gebrannte und nicht gebrannte feuerfeste Versätze und Produkte anwendbar.

Für die Auswahl des SiO_2 -Trägers kann die Temperatur ein Kriterium sein.

So kann es zum Beispiel bei den erwähnten Fertigbauteilen, Gießmassen oder kohlenstoffgebundenen feuerfesten Produkten sinnvoll sein, als SiO_2 -Träger Cristobalit einzusetzen. Auf diese Weise können schon bei einem sehr niedrigen Temperaturniveau, beispielsweise bereits beim Aufheizen der Gießmassen, die gewünschten Mikrorisse gebildet werden. Die unerwünschten Schwindrisse lassen sich dadurch vermeiden.

Dies gilt auch beispielsweise für die Trocknung von monolithischen Massen oder die Härtung (Temperung) von kunstharzgebundenen oder pechgebundenen feuerfesten Produkten.

Eine bedeutende Gruppe für die Anwendung der Erfindung sind ungeformte Produkte wie Betonmassen oder Gießmassen zur Herstellung von feuerfesten Auskleidungen oder Fertigbauteilen. Diese Massen können hydraulisch oder

semihydraulisch erhärten, also beispielsweise Massen auf Basis Zement, insbesondere Tonerdezement sein. Ebenso ist die Erfindung auf zementarme oder zementfreie Gießmassen anwendbar, beispielsweise solche auf Basis von Bauxit als nicht-basischem refraktärem Grundstoff.

Der trockene Versatz (beispielsweise aus Bauxit und Cristobalit) wird zum Erreichen einer gewünschten Verarbeitungskonsistenz mit der erforderlichen Wassermenge vermischt. Gegebenenfalls werden Zusätze wie Verflüssiger beigegeben. Schon während der Trocknung findet ab 270° Celsius die beschriebene Umwandlung von β -Cristobalit in α -Cristobalit statt.

Die beschriebene Wirkungsweise ist von der Kornfraktion der refraktären Grundkomponente weitestgehend unabhängig. Geringe Maximalkorngrößen (zum Beispiel 2mm) beziehungsweise geringe Anteile (zum Beispiel 5 Gew.-%) der Grobfraction (zum Beispiel 2 bis 4mm) können sich jedoch ungünstig auf die Sprödigkeitsverminderung auswirken. Es hat sich allerdings als günstig herausgestellt, wenn der SiO_2 -Träger eine Korngröße d_{50} oder d_{05} aufweist, die größer ist als ein Maximalkorn (oder größer als mindestens 95 Gew.-%) des Feinkornanteils des refraktären Grundstoffs. Entsprechend sind 50 beziehungsweise 95 Gew.-% des SiO_2 -Trägers gröber als 95 beziehungsweise 100 Gew.-% des Feinkorns des refraktären Grundstoffs.

Typischerweise wird der refraktäre Grundstoff in einem relativ weiten Kornspektrum eingesetzt. Neben einem Grobkornanteil ($< 8\text{mm}$), beispielsweise 1-6mm, kann die Komponente einen Anteil eines mittleren Korns, beispielsweise 0,25- $< 1\text{mm}$ und einen Feinkornanteil (Mehlanteil) $< 0,25\text{mm}$ aufweisen.

Die Grenzkorngröße zwischen Grobkorn und Mittelkorn kann auch bei 1,5 oder 2mm gesetzt werden. Ebenso kann der Mehlkornanteil beispielsweise auf eine Kornfraktion $< 0,125\text{mm}$ ($125\mu\text{m}$) festgelegt werden.

-10-

Der vorstehend genannte Feinkornanteil des feuerfesten Grundstoffs liegt nach verschiedenen Ausführungsformen bei 10-30 Gew.-%, 15-25 Gew.-% beziehungsweise 25-30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtversatz. Der mittlere Kornanteil, wie er vorstehend angegeben wurde, kann beispielsweise Größenordnungen von 5-30 Gew.-%, 10-25 Gew.-% oder 10-20 Gew.-% betragen, wiederum bezogen auf den Gesamtversatz. Aus vorstehenden Anteilen des Feinkorns beziehungsweise Mittelkorns berechnet sich entsprechend der Grobkornanteil.

Nach einer weiteren Ausführungsform wird der refraktäre, insbesondere oxidische Grundstoff in folgender Kornverteilung vorgeschlagen:

50-60 Gew.-% 1-6mm,

10-25 Gew.-% 0,25- <1mm,

25-30 Gew.-% < 0,25mm,

wobei die Summe jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der gekörnte SiO_2 -Träger weist nach einer Ausführungsform eine Korngröße bis 6mm auf, wobei die Korn-Obergrenze auch bei 3,0 oder 1,5mm und die Korn-Untergrenze bei 0,25, 0,50, 1 oder 2 mm gewählt werden kann.

Typischerweise liegt der SiO_2 -Träger in einer Kornfraktion zwischen 0,5 und 3mm vor. Im Vergleich mit Körnungen im Bereich unter 1mm führt die Erhöhung der Korngröße (>1mm) bei gleicher Menge zu einer höheren Wirksamkeit im Sinne der Erfindung. Eine Körnung 1 bis 2mm ist somit wirksamer als eine Körnung 0,5 bis 1mm.

Als nicht-basischer refraktärer Grundstoff kann mindestens eine der folgenden Komponenten gewählt werden: Schamotte, Sillimanit, Andalusit, Kyanit, Mullit, Bauxit, Korundrohstoffe wie Edelkorund oder Braunkorund,

Tabulartonerde, kalzinierte Tonerde, zirkonoxidhaltige Grundstoffe wie Zirkonmullit, Zirkonkorund, Zirkonsilikat oder Zirkonoxid, Titanoxid (TiO_2), Mg-Al-Spinell, Siliciumcarbid.

Auch Quarzit kann als refraktärer Grundstoff verwendet werden, wobei dann Cristobalit, Tridymit, Coesit und/oder der erwähnte vorbehandelte SiO_2 -Träger als Zusatz eingesetzt wird.

Als basischer refraktärer Grundstoff wird insbesondere ein MgO-Grundstoff mit einem MgO-Gehalt von 83 bis 99,5 Gew.-% vorgeschlagen. Dabei liegt die Untergrenze für den MgO-Gehalt nach verschiedenen Ausführungsformen bei 85, 88, 93, 94, 95, 96 oder 97 Gew.-%, die Obergrenze beispielsweise bei 97, 98 oder 99 Gew.-%.

Nach einer Ausführungsform beträgt der MgO-Gehalt 94 bis 99 beziehungsweise 96 bis 99 Gew.-%.

Der MgO-Grundstoff kann aus Sintermagnesia, Schmelzmagnesia oder Mischungen daraus bestehen.

Der MgO-Anteil des Versatzes kann nach einer Ausführungsform anteilig durch 3 bis 20 Gew.-%, (oder 3 - 10 Gew.-%) bezogen auf die Gesamtmischung, eines Spinells des Herzynit-Typs, des Galaxit-Typs oder Mischungen daraus bereitgestellt werden. In diesem Fall werden die durch den körnigen SiO_2 -Träger in der Aufheizphase initiierten Mikrorisse durch weitere Mikrorisse durch die Spinellkomponente während der Abkühlphase im Pyroprozess ergänzt.

Darüber hinaus kann der Versatz sonstige Bestandteile in relativ geringen Anteilen enthalten, beispielsweise mindestens eine der folgenden Komponenten: (elementarer) Kohlenstoff, Graphit, Harz, Pech, Ruß, Koks, Teer.

Der Versatz kann demnach zur Herstellung von C-gebundenen Produkten eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für Anwendungen der Versätze in kohlenstoffgebundenen Produkten oder Produkten, die teergetränkt werden.

Hierzu gehören so genannte ASC-Produkte, deren Bezeichnung von den Hauptkomponenten A (für Al_2O_3 -Träger), S (für SiC und/oder Si-Metall) und C (für den Kohlenstoffträger) herrührt. Auch Magnesiaträger (zur Spinellbildung) sowie Mg-Al-Spinelle können Bestandteile der Rezeptur sein. Solche Versätze werden mit einem Kunstharz, beispielsweise einem Phenolharz, als Bindemittel gebunden. Sie werden zum Beispiel für Roheisenpfannen eingesetzt, aber auch für Schattenrohre, Tauchrohre, etc.

Für solche kunstharzgebundenen Produkte kann der Härtingsprozess so geführt werden, dass beispielsweise die Umwandlungstemperatur von β -Cristobalit in α -Cristobalit erreicht oder überschritten wird, sodass bei der Auslieferung der vorkonfektionierten Formteile bereits Mikrorisse im Produkt vorliegen. Alternativ ist es aber auch möglich, bei geringerer Temperatur (zum Beispiel $160\text{--}220^\circ$) zu härten (tempern) und den Prozess der Mikrorissbildung auf die spätere Anwendung zu verschieben. Die Mikrorissbildung erfolgt dann während des Aufheizens des Produktes nach dessen Zustellung.

Wie bereits ausgeführt, dient der beschriebene Versatz insbesondere auch zur Herstellung gebrannter feuerfester Produkte, insbesondere gebrannter feuerfester Formteile. Dabei wird dem Versatz - wie üblich - ein Bindemittel, insbesondere ein temporäres Bindemittel, zum Beispiel eine Ligninsulfonatlösung, zugemischt und die Mischung dann beispielsweise zu Steinen verpresst, getrocknet und gebrannt. Eine typische Brenntemperatur liegt bei 1300-1700° Celsius. Eine typische Brenntemperatur für einen Versatz mit 96 Gew.-% MgO und 4 % eines körnigen SiO₂-Trägers liegt bei 1.400° C (+/- 50° C). Bei der Wahl der Brenntemperatur gelten folgende Erfahrungen: Eine zu hohe Brenntemperatur oder Anwendungstemperatur kann durch zu intensive Versinterung (meist unter Beteiligung von Schmelzphasen) zu einer reduzierten Wirkung des SiO₂-Trägers führen und die Sprödigkeit wieder erhöhen. Insoweit ist das Reaktionsverhalten, insbesondere die Bildung von Schmelzphasen, zwischen SiO₂-Träger und refraktärem Grundmaterial zu berücksichtigen, ohne eine ausreichende Versinterung zu verhindern. Die genaue Brenntemperatur ist insoweit von den konkret gewählten Komponenten des Versatzes abhängig und empirisch zu ermitteln.

Die Erfindung wird nachstehend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert. Insgesamt werden nachstehend 5 Versätze (Nr. 1-5) mit nicht-basischen Grundkomponenten, ein Versatz (Nr. 7) auf Basis MgO und je ein Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik (Nr. 6, 8) aufgeführt, wobei jeweils die Rohstoffzusammensetzung und die chemische Zusammensetzung in Form einer Oxidanalyse angegeben sind.

Die Versätze der Beispiele 1-3 dienen zur Herstellung gebrannter, geformter Produkte auf Basis nicht-basischer Grundstoffe. Es ist selbstverständlich, dass den Versatzkomponenten ein temporäres Bindemittel zugemischt werden muss. Dabei kann es sich zum Beispiel um Sulfitablauge, Phosphorsäure oder Monoaluminiumphosphat handeln. Auch ein Bindeton kann in die Rezeptur

einbezogen werden. Aus den Versätzen lassen sich bei üblichen Pressdrücken (zum Beispiel 65-130 MPa) Steine oder andere Formteile herstellen, die anschließend gebrannt werden. Die Brenntemperatur ist so zu wählen, dass die Versinterung ausreichend ist, jedoch nicht so hoch, dass eine zu intensive Versinterung dem Effekt der Verringerung der Sprödigkeit entgegenwirkt. Dafür ist bei gegebener Zusammensetzung der Komponenten insbesondere die Granulometrie des Feinkornanteils des nicht basischen Grundstoffs sowie das Bindemittel entscheidend.

Für das Beispiel 1 wurde eine Brenntemperatur von 1450° Celsius gewählt. Die aus den Versätzen 2 und 3 hergestellten (gepressten) Steine wurden bei 1550° Celsius gebrannt.

Versatz Nr. 4 dient zur Herstellung eines so genannten ASC-Produktes, also eines C-gebundenen Produktes, wie es oben vorgestellt wurde, mit einem Zusatz an Cristobalit. Über die Cristobalit-Umwandlung werden bei der Temperung (400° Celsius) der aus dem Versatz hergestellten Produkte Mikrorisse im Gefüge initiiert.

Beispiel 5 zeigt einen Versatz für eine Gießmasse mit einem Anteil an Tonerdezement. Der Versatz wurde mit Wasser angemacht und es wurden Formteile daraus hergestellt, die bei Temperaturen bis 380° Celsius getrocknet beziehungsweise getempert wurden. Daneben wurde eine Vergleichsmasse (Nr. 6), jedoch ohne Cristobalitzusatz, gefertigt und es wurden analoge Proben hergestellt und ebenfalls bei 380° Celsius getrocknet beziehungsweise getempert. Um die fehlenden 4 Gew.-% Cristobalit beim Versatz Nr. 6 auszugleichen, wurden alle übrigen Grund-Komponenten des Versatzes Nr. 5 relativ um jeweils 4 % erhöht.

-15-

Beispiel (1)

refraktärer Grundstoff	Korngröße	Gew.- %	Oxidzusammensetzung	Gew.- %
Andalusit	1-3mm	55	SiO ₂	40,4
Andalusit	125 µm - < 1mm	16	Al ₂ O ₃	58,0
Andalusit	< 125µm	25	Fe ₂ O ₃	0,8
Quarzit	0,5-1mm	4	TiO ₂	0,2
			CaO+MgO	0,2
			K ₂ O+Na ₂ O	0,3

Beispiel (2)

refraktärer Grundstoff	Korngröße	Gew.- %	Oxidzusammensetzung	Gew.- %
Schmelzmullit	2-4mm	18	SiO ₂	24,3
Schmelzmullit	0,3 - < 2mm	51	Al ₂ O ₃	74,3
Schmelzmullit	< 125µm	22	Fe ₂ O ₃	0,8
Kalzinierte Tonerde	< 0,1mm	5	TiO ₂	0,1
Cristobalit	1-3mm	4	CaO+MgO	0,1
			K ₂ O+Na ₂ O	0,4

Beispiel (3)

refraktärer Grundstoff	Korngröße	Gew.- %	Oxidzusammensetzung	Gew.- %
Edelkorund	3-5mm	13	SiO ₂	5,0
Edelkorund	1 - < 3mm	42	Al ₂ O ₃	94,6
Edelkorund	< 1mm	15	Fe ₂ O ₃	0,1
Tabulartonerde	< 125µm	15	TiO ₂	0,1
Kalzinierte Tonerde	< 0,1mm	10	CaO+MgO	0,1
Coesit	1-3mm	3	K ₂ O+Na ₂ O	0,2
Coesit	3-5mm	2		

-16-

Beispiel (4)

refraktärer Grundstoff	Korngröße	Gew.- %	Oxidzusammensetzung *	Gew.- %
Edelkorund	2-4mm	15	SiO ₂	20,2
Edelkorund	0,3 - < 2mm	30	Al ₂ O ₃	78,7
Bauxit	0,3-2mm	20	Fe ₂ O ₃	0,4
Cristobalit	0,5-1mm	4	TiO ₂	0,5
Tabulartonerde	< 125µm	10	CaO+MgO	0,1
kalzinierte Tonerde	< 250µm	5	K ₂ O+Na ₂ O	0,1
SiC	< 125mm	5		
Si Metall	< 50µm	3		
Graphit	< 0,5mm	8		
Novolakharz mit Härter		+1,5		
Resolharz		+3,5		

* bezogen auf oxidierend geglähte Probe

Beispiel (5)

refraktärer Grundstoff	Korngröße	Gew.-%	Oxidzusammensetzung	Gew.- %
Bauxit	1-3mm	44	SiO ₂	14,9
Bauxit	125µm - < 1mm	22	Al ₂ O ₃	81,0
Bauxit	< 125µm	10	Fe ₂ O ₃	1,3
Cristobalit	0,5-1,5mm	4	TiO ₂	1,6
Kalzinierte Tonerde	< 250µm	8	CaO+MgO	1,2
reaktive Tonerde	< 125µm	4	K ₂ O+Na ₂ O	0,1
Mikrosilika	< 125µm	4		
Tonerdezement		4		
Dispergiermittel		+0,2		
Zitronensäure		+0,1		

Bruchmechanische Prüfungen haben gezeigt, dass die Mikrorissinitiierung die Sprödigkeit vermindern kann. Maßzahlen für die Sprödigkeit eines Produktes können auf unterschiedliche Art und Weise gebildet werden. Eine solche Maßzahl ist zum Beispiel die charakteristische Länge

$$l_{ch} = \frac{G_F \cdot E}{f_t^2} \quad (I)$$

In dieser Gleichung bezeichnet G_F diese spezifische Bruchenergie (N/m), E den Elastizitätsmodul (Pa), und f_t (Pa) die Zugfestigkeit. Die Sprödigkeit des Feuerfestbaustoffes ist umso geringer, je größer die charakteristische Länge ist. In der Regel beobachtet man eine Abnahme der Sprödigkeit mit steigendem Quotienten G_F/f_t der spezifischen Bruchenergie G_F zur Zugfestigkeit f_t . Zur Charakterisierung erfindungsgemäßer Produkte wird das Verhältnis G_F/σ_{KZ} verwendet. Ein Keilspalttest zur Bestimmung der spezifischen Bruchenergie G_F und der nominellen Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} wird in seiner grundsätzlichen Funktionsweise in K. Rieder et.al.

"Bruchmechanische Kalt- und Heißprüfung feuerfester grobkeramischer Werkstoffe", Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Werkstoffe - Verfahren - Anwendung - Band 10 (1995), Heft 3, ISSN 0177-6983, 62-70 beschrieben. Die Prüfmethode wird nachfolgend weiter erläutert:

Der Keilspalttest wird nach einer Temperaturbehandlung des Produktes (zum Beispiel nach Trocknung, Temperung oder Brand des Produktes) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die am Ende der Beschreibung angegebene Tabelle nennt die Bedingungen für den Keilspalttest in Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt. „Ungeformtes Produkt“ bezeichnet einen Versatz, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels und/oder einer Anmachflüssigkeit. Der Begriff „geformtes Produkt“ schließt alle Formen und Formgebungsverfahren ein, wobei das Produkt mindestens die Größe des nachstehend beschriebenen Prüfkörpers aufweisen muss. Dabei werden geformte Produkte ohne und nach Temperaturbehandlung sowie entsprechend ihren unterschiedlichen Bindungsarten unterschieden. Ein „ursprünglich ungeformtes Produkt“, zum Beispiel eine Gieß- oder Spritzmasse, kann sich nach

Erstellung eines monolithischen Körpers (zum Beispiel einer Ofenauskleidung) bei der Anwendung verfestigen und wird so quasi zu einem „Formteil“. Dies gilt analog für Fertigbauteile, die zumindest bei der Anwendung höheren Temperaturen ausgesetzt werden.

Es werden mindestens drei Prüfkörper von jedem Produkt geprüft und der Mittelwert der Ergebnisse zur Beurteilung herangezogen. Die Form des Prüfkörpers ist in Fig. 1 dargestellt. Der quaderartige Prüfkörper hat folgende Abmessungen: Breite B: 110 mm, Länge L: 75 mm, Höhe H: 100 mm. Auf der Oberseite ist eine Ausnehmung A mit folgenden Abmessungen zu erkennen: Breite b: 24 mm; Länge l: 75 mm, Höhe h: 22 mm. Die Ausnehmung A dient der Aufnahme von Leisten, Rollen und eines Keils zur Kraftübertragung. Vom Boden der Ausnehmung A erstreckt sich eine Kerbe K1 mit einer Breite b' von 3 mm und einer Höhe h' von 12 mm nach unten in Richtung auf die Grundfläche G. Endseitig schließen an die Kerbe K1 jeweils eine weitere Kerbe K2, K3 an, die bis zur Grundfläche G des Prüfkörpers verlaufen. K2, K3 haben jeweils eine Breite b'' von 3 mm und eine Höhe h'' von 6 mm. Zum Test werden in die Aufnahme A außenseitig spiegelbild zwei Leisten LS eingesetzt, deren Form und Größe sich aus Figur 2 ergibt. Mittig zwischen die Leisten LS wird ein Keil K1 gemäß Figur 3 (oben) platziert, der sich über zwei Rollen R (Figur 3 unten) gegen die Leisten LS abstützt, wie in Figur 4 dargestellt. Wenn der Formgebungsprozess der Produktherstellung durch uniaxiales Pressen erfolgt wird die Probe so entnommen, dass die Richtung der Presskraft parallel zur Ebene der Ligamentfläche (das ist jene Fläche, in der bei der Prüfung der Bruch erzeugt wird) ist. Die Länge des Keils K und der Leisten LS entspricht der Probenlänge von 75 mm. Die Rollen R sind etwas länger. Keil K1, Leisten LS und Rollen R bestehen aus Stahl. Während der Prüfung ruht der Prüfkörper auf einem linearen Auflager. Dabei handelt es sich um einen vierkantigen Stahlstab S, der eine Kantenlänge von 5 mm aufweist und dessen Länge zumindest der Prüfkörperbreite von 75 mm entspricht und sich über die gesamte Länge des Prüfkörpers erstreckt. Der Stab S überdeckt die Breite der

Kerben K2, K3 beidseitig gleichmäßig. Den Ablauf der Prüfung zeigt Fig. 5. Im oberen Bildbereich ist eine Kraftmessdose KM ersichtlich. Die durch Belastung des Keils K1 durch die Prüfmaschine aufgebraachte Vertikalkraft V verursacht Horizontalkräfte, die zu einer stabil fortschreitenden Rissbildung während der Prüfung führen. Währenddessen werden die Vertikallast F_v und die Vertikalverschiebung δ_v bestimmt. Die Registrierung dieser Größen erfolgt bis zu einem Lastabfall auf 10 % oder weniger der Maximallast. Die Bruchenergie G_F wird als Fläche unter dem Last/Verschiebungsdiagramm bestimmt. Es ist daher

$$G_F = \frac{1}{A} \int_0^{\delta_{\max}} F_v d\delta_v \quad (\text{II})$$

In dieser Gleichung (II) ist A die Ligamentfläche von 66 x 63 mm² [(100-22-12)x(75-6-6)], $\delta_{\max}$ ist die maximale Verschiebung während der Messung. Die nominelle Kerbzugfestigkeit wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma_{KZ} = \frac{F_{H \max}}{B \cdot W} + \frac{6 \cdot F_{H \max} \cdot y}{B \cdot W^2} \quad (\text{III})$$

In dieser Gleichung (III) ist B die Ligamentlänge (63mm) und W die Ligamenthöhe (66mm). Die Größe y bezeichnet den Vertikalabstand der Wirkungslinie der durch die Rollen eingebrachten Horizontalkraft vom Schwerpunkt der Ligamentfläche. Dafür wird als ausreichende Näherung ein Wert von 62 mm verwendet (Fig. 1 und 4). Die in dieser Beziehung (III) verwendete horizontale Maximallast $F_{H \max}$ kann aus der vertikalen Maximallast $F_{V \max}$ gemäß folgender Beziehung ermittelt werden:

$$F_{H \max} = \frac{F_{V \max}}{2 \cdot \tan(\alpha/2)} \quad (\text{IV})$$

In dieser Beziehung (IV) bedeutet α den Keilwinkel, der mit 10° gewählt wurde. Die Prüfung wird vorschubgeregelt mit einer vertikalen Geschwindigkeit des Stempels der Prüfmaschine von 0,5mm/min durchgeführt.

Für den Fall, dass bei einem bestimmten Produkt diese Prüfparameter nicht eingehalten werden können – z.B. weil keine ausreichend große Probe hergestellt werden kann oder aus sonstigen Gründen, die Zweifel an der Exaktheit der bestimmten Absolutwerte aufkommen lassen – wird der Quotient G_F/σ_{KZ} für das erfindungsgemäße Produkt sowie ein analog hergestelltes und geprüfetes Produkt ohne SiO_2 Träger bestimmt. Dabei wird der fehlende SiO_2 -Anteil anteilig allen anderen Komponenten des Produktes hinzuaddiert. Die Sprödigkeitsverminderung wird dann am Verhältnis des Quotienten G_F/σ_{KZ} für das erfindungsgemäße Produkt zum Quotienten G_F/σ_{KZ} für das analog hergestellte Produkt ohne SiO_2 Träger bestimmt. Das Verhältnis ist > 1 , meist $> 1,5$ oder $> 1,8$. Werte > 2 werden angestrebt. Wie nachfolgende Beispiele (7), (8) zeigen werden Werte von fast 3 erreicht.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Vergleichswerte für die spezifische Bruchenergie G_F , die nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} sowie der Quotient aus beiden angegeben. Erfindungsgemäße Produkte zeichnen sich durch ein Verhältnis $G_F/\sigma_{KZ} > 40$ aus. Werte > 50 sind angestrebt.

	Beispiel (5)	Vergleichsbeispiel (6)
G_F [N/m]	243	255
σ_{KZ} [MPa]	4,6	10,7
G_F/σ_{KZ} [μm]	52,8	23,8

Das erfindungsgemäße Produkt zeigt einen mehr als verdoppelten Quotienten von spezifischer Bruchenergie und nomineller Kerbzugfestigkeit, woraus eine deutlich verringerte Sprödigkeit abgelesen werden kann.

	Beispiel (7)	Vergleichsbeispiel (8)
Magnesiasinter 1 bis 5 mm	55	55
Magnesiasinter 0,125 bis < 1 mm	14	18
Magnesiasinter < 0,125 mm	27	27
Quarzit 0,5 bis 1 mm	4	
Brenntemperatur °C	1400	1400
SiO ₂ [Masse-%]	4,13	0,18
Fe ₂ O ₃ [Masse-%]	0,48	0,49
Al ₂ O ₃ [Masse-%]	0,10	0,09
CaO [Masse-%]	0,78	0,8
MgO (ca.) [Masse-%]	94,5	98,4
E _{dyn} [GPa]	14,9	75,8
G _F [N/m]	210	264
σ _{KZ} [MPa]	4,6	14,8
G _F /σ _{KZ} [μm]	45,6	17,9
σ _{KZ} /E _{dyn} [10 ⁻³]	0,31	0,20

Auch hier wurde zum Nachweis der Verminderung der Sprödigkeit der erwähnte Keilspalttest durchgeführt.

Figur 6 zeigt die Last/Verschiebungsdiagramme des Keilspalttests (durchgeführt bei Raumtemperatur) und belegt das deutlich geringer spröde Verhalten des erfindungsgemäßen Versatzes (7). In der vorstehenden Tabelle ist dies an dem höheren Quotienten der spezifischen Bruchenergie G_F durch die nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} ersichtlich.

Weiters wurde der dynamische Elastizitätsmodul E_{dyn} aus der Resonanzfrequenz der Dehnwelle bestimmt [Hennicke, Leers: Die Bestimmung elastischer Konstanten mit dynamischen Methoden, Tonindustrie-Zeitung 89 Nr.23/24, 539-543 (1976)].

Wie vorstehende Tabelle zeigt, verursacht der Zusatz des körnigen SiO₂-Trägers zur Magnesiakomponente eine deutliche Verringerung des Elastizitätsmoduls, nämlich von 75,8 GPa auf 14,9 GPa.

Der Tabelle ist ferner zu entnehmen, dass das Verhältnis der nominellen Kerbzugfestigkeit zum dynamischen Elastizitätsmodul bei der erfindungsgemäßen Variante deutlich höher liegt. Dies lässt eine Erhöhung des Wärmespannungsparameters R nach Kingery [W.D. Kingery et.al.: Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, 1960; ISBN 0-471-47860-1] vermuten.

Obwohl die Erfindung mit einem einfachen, preiswerten Zusatzstoff (körniger SiO_2 -Träger) neben der refraktären Grundkomponente auskommt, erweist sich der genannte Versatz als gute Grundlage zur Herstellung feuerfester Produkte, die eine relativ geringe Sprödigkeit aufweisen, damit eine gute Thermoschockbeständigkeit zeigen, korrosionsbeständig sind, aber auch im Vergleich zu anderen Produkten aus dem Stand der Technik keine Verringerung der Heißfestigkeit verursachen. Die Auswahl der Versatzkomponenten und Herstellungsbedingungen erfolgt so, dass das Produkt ein Verhältnis $G_F/\sigma_{KZ} > 40$ ergibt.

Gegenüber Magnesiaprodukten ohne gekörnten SiO_2 -Träger hat das erfindungsgemäße Produkt den Vorteil einer höheren mechanischen bzw. thermomechanischen Beständigkeit bei Thermoschock bzw. aufgeprägten Verformungen. Im Vergleich zu Magnesiachromitprodukten ergibt sich der Vorteil eines chromfreien Zustellungsmaterials, wodurch die Gefahr der Cr^{6+} Bildung vermieden werden kann. Im Vergleich zu Spinell-Produkten ergibt sich einerseits ein Kostenvorteil durch relativ kostengünstig verfügbare SiO_2 Träger. Andererseits haben Baustoffe im System CaO-MgO-SiO_2 bei Massenverhältnissen von CaO zu SiO_2 (C/S Verhältnissen) unter 0,93, wie sie für erfindungsgemäße Produkte zu erwarten sind, einen invarianten Punkt von zumindest 1502°C , der bei C/S Verhältnissen unter ca. 0,25 (Vorliegen eines Forsteritmischkristalls als einzige silikatische Nebenphase) mit sinkendem C/S Verhältnis weiter bis maximal ca. 1860°C gesteigert werden kann.

Demgegenüber hat ein Spinell (MgAl_2O_4) haltiger Magnesiastein mit einem C/S Verhältnis über 1,87, wie er dem Stand der Technik entspricht, einen invarianten Punkt von 1325°C . Der beim erfindungsgemäßen Produkt höhere invariante Punkt kann zu einer Verbesserung der Heißeigenschaften genutzt werden, wenn unter Berücksichtigung der Produktzusammensetzung sowie eventueller Infiltrate im Einsatz auch die Schmelzphasenmenge günstiger ist. Gegenüber Produkten mit Zusatz von ZrO_2 ist jedenfalls ein wirtschaftlicher Vorteil aufgrund geringerer Kosten der SiO_2 Träger gegeben.

Bei nichtbasischen Produkten ergibt sich gegenüber dem Einsatz von Mullit oder Zirkonmullit der Vorteil, dass keine Komponente eingebracht wird, die Glasphase enthält und dadurch eine ungünstige Beeinflussung des Erweichungsverhaltens ergibt. Das erfindungsgemäße Produkt gestattet eine Materialzusammensetzung, die ausschließlich aus kristallinen Phasen besteht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass bei Verwendung von Cristobalit schon bei einer Temperatur von 270°C eine Mikrorissinitiierung und damit eine Sprödigkeitsverminderung eintritt. Damit können ungebrannte Produkte auch schon bei geringer Temperatur mit verminderter Sprödigkeit hergestellt bzw. eingesetzt werden. Dazu gehören z.B. Gießmassen und Fertigbauteile. Es ist es auch möglich, zum Beispiel kohlenstoffgebundene ungebrannte Produkte auf diese Art in ihrer Sprödigkeit zu vermindern.

- 24 -

	Ungeformtes Produkt ohne Kohlenstoff	Geformtes Produkt ohne Kohlenstoff	Ursprünglich ungeformtes Produkt nach Verfestigung durch Temperaturbehandlung bei der Anwendung (ohne Kohlenstoffbindung)	Geformtes, temperaturbehandeltes Produkt mit keramischer Bindung
Cristobalit/ Tridymit 8	1	3	5	7
Sonstige SiO ₂ - Träger 9	2	4	6	7
	Ungeformtes Produkt mit Kohlenstoff	Geformtes Produkt mit Kohlenstoff	Ursprünglich ungeformtes Produkt nach Verfestigung durch Temperaturbehandlung bei der Anwendung (mit Kohlenstoffbindung)	Geformtes, temperaturbehandeltes Produkt mit Kohlenstoffbindung
Cristobalit/ Tridymit 8	1*	3*	5*	3*
Sonstige SiO ₂ - Träger 9	2*	4*	6*	4*
			Ursprünglich ungeformtes Produkt nach Verfestigung und Temperaturbehandlung bei der Anwendung (mit chemischer Bindung)	Geformtes, temperaturbehandeltes Produkt mit chemischer Bindung
Cristobalit/ Tridymit 8			5	3
Sonstige SiO ₂ - Träger 9			6	4
			Ursprünglich ungeformtes Produkt nach Verfestigung und Temperaturbehandlung bei der Anwendung (mit hydraulischer Bindung)	Geformtes, temperaturbehandeltes Produkt mit hydraulischer Bindung
Cristobalit/ Tridymit 8			5	3
Sonstige SiO ₂ - Träger 9			6	4

Dabei bedeuten:

- 1: Aus dem Versatz wird, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels und/oder Wasser (zum Beispiel: chemisches oder hydraulisches Bindemittel), ein Prüfkörper geformt und dieser bei 350° C temperaturbehandelt.
- 2: Aus dem Versatz wird, gegebenenfalls nach Zugabe eines Bindemittels und/oder Wasser (zum Beispiel: chemisches oder hydraulisches Bindemittel), ein Prüfkörper geformt und dieser bei 650° C, alternativ $\geq 1350^{\circ}$ C temperaturbehandelt.
- 3: Aus dem Produkt wird ein Prüfkörper geschnitten und dieser bei 350° C temperaturbehandelt, sofern das Produkt nicht schon zuvor bei einer Temperatur $\geq 350^{\circ}$ C temperaturbehandelt wurde.
- 4: Aus dem Produkt wird ein Prüfkörper geschnitten und dieser bei 650° C, alternativ 1350° C temperaturbehandelt, sofern das Produkt nicht schon zuvor bei einer Temperatur $\geq 650^{\circ}$ C, alternativ $\geq 1350^{\circ}$ C temperaturbehandelt wurde.
- 5: Aus dem bei der Anwendung gebildeten Produkt wird ein Prüfkörper geschnitten und dieser bei 350° C temperaturbehandelt, sofern das Produkt nicht schon bei der Anwendung $\geq 350^{\circ}$ C temperaturbehandelt wurde.
- 6: Aus dem bei der Anwendung gebildeten Produkt wird ein Prüfkörper geschnitten und dieser bei 650° C, alternativ 1350° C temperaturbehandelt, sofern das Produkt nicht schon bei der Anwendung $\geq 650^{\circ}$ C, alternativ $\geq 1350^{\circ}$ C temperaturbehandelt wurde.
- 7: Aus dem Produkt wird ein Prüfkörper geschnitten.
- 8: Der SiO₂-Träger besteht zu mindestens 50 Gew.-% aus Cristobalit und/oder Tridymit.
- 9: Der SiO₂-Träger besteht zu weniger als 50 Gew.-% aus Cristobalit und/oder Tridymit.

Bei 4. und 6. erfolgt die Temperaturbehandlung üblicherweise bei 1350° C. Falls die Temperatur von 1350° C zur Erzielung einer Sprödigkeitsverminderung zu hoch ist erfolgt die Temperaturbehandlung alternativ bei 650° C, das ist über der Temperatur für den Quarzsprung.

*: mit reduzierender Atmosphäre bei der Temperaturbehandlung

- 26 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Keramischer Versatz für feuerfeste Anwendungen mit
 - A) 83-99,5 Gew.-% mindestens eines refraktären Grundstoffs in einer Kornfraktion $< 8\text{mm}$ und
 - B) 0,5-12 Gew.-% mindestens eines separaten, gekörnten SiO_2 -Trägers, sowie
 - C) etwaiger Rest: sonstige Bestandteile

- 27 -

2. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff zumindest teilweise ein nicht-basischer Grundstoff ist.
3. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff zumindest teilweise aus Doloma und/oder Magnesia besteht.
4. Versatz nach Anspruch 1 mit
 - A) 90-99 Gew.-% des refraktären Grundstoffs, und
 - B) 1-7 Gew.-% des gekörnten SiO₂-Trägers
5. Versatz nach Anspruch 1, dessen gekörnter SiO₂-Träger aus mindestens einer der folgenden SiO₂-Modifikationen besteht: Cristobalit, Tridymit, Coesit, einem vorbehandelten Produkt mit einer Rohdichte < 2,65 g/cm³.
6. Versatz nach Anspruch 1, dessen SiO₂-Träger eine Korngröße d₅₀ aufweist, die größer ist als 95 Gew.-% des Feinkornanteils des refraktären Grundstoffs.
7. Versatz nach Anspruch 1, dessen SiO₂-Träger eine Korngröße d₀₅ aufweist, die größer ist als 95 Gew.-% des Feinkornanteils des refraktären Grundstoffs.
8. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff einen Feinkornanteil mit 95 Gew.-% < 250µm aufweist.
9. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff einen Feinkornanteil mit 95 Gew.-% < 125µm aufweist.
10. Versatz nach Anspruch 8 oder 9, dessen Feinkornanteil des refraktären Grundstoffs 10-30 Gew.-% des Gesamtversatzes beträgt.

- 28 -

11. Versatz nach Anspruch 1, dessen SiO₂-Träger eine Korngröße bis 6mm aufweist.
12. Versatz nach Anspruch 1, dessen SiO₂-Träger eine Korngröße bis 3mm aufweist.
13. Versatz nach Anspruch 1, dessen SiO₂-Träger eine Korngröße zwischen 0,5 und 3mm aufweist.
14. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff eine Korngröße < 6mm aufweist.
15. Versatz nach Anspruch 1, dessen refraktärer Grundstoff folgende Kornverteilung aufweist:
 - a) 50-60 Gew.-% 1-6mm,
 - b) 10-25 Gew.-% 0,25- <1mm,
 - c) 25-30 Gew.-% < 0,25mmwobei die Summe 100 Gew.-% beträgt.
16. Versatz nach Anspruch 1, mit einem nicht-basischen refraktären Grundstoff aus mindestens einer der folgenden Komponenten: Schamotte, Silimanit, Andalusit, Kyanit, Mullit, Bauxit, Korundrohstoffe wie Edelfkorund oder Braunkorund, Tabulartonerde, kalzinierte Tonerde, Quarzit, Zirkonoxidhaltige Grundstoffe wie Zirkonmullit, Zirkonkorund, Zirkonsilikat oder Zirkonoxid, Titanoxid, Mg-Al-Spinell, Siliciumcarbid.
17. Versatz nach Anspruch 1, mit einem MgO-Grundstoff, der zu 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, aus einem Spinell des Herzynit-Typs, des Galaxit-Typs oder Mischungen daraus besteht.

18. Versatz nach Anspruch 1, der als sonstige Bestandteile mindestens eine der folgenden Komponenten aufweist: Kohlenstoff, Graphit, Harz, Pech, Ruß, Koks, Teer.
19. Produkt auf Basis eines Versatzes nach einem der Ansprüche 1-18, mit einem Quotienten aus spezifischer Bruchenergie G_F (N/m) und nomineller Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} (MPa) $> 40 \mu\text{m}$, jeweils bestimmt mittels Keilspalttest an einem Prüfkörper wie hierin beschrieben.
20. Produkt auf Basis eines Versatzes nach einem der Ansprüche 1-18, mit einem Quotienten aus spezifischer Bruchenergie G_F (N/m) und nomineller Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} (MPa), jeweils bestimmt mittels Keilspalttest an einem Prüfkörper wie hierin beschrieben, der mindestens das 1,5-fache des ebenso bestimmten Quotienten für ein analoges Produkt ohne separaten, gekörnten SiO_2 -Träger beträgt, dessen übrige Grund-Bestandteile anteilig um den fehlenden SiO_2 -Anteil zu insgesamt 100 Gew.-% angepasst sind.

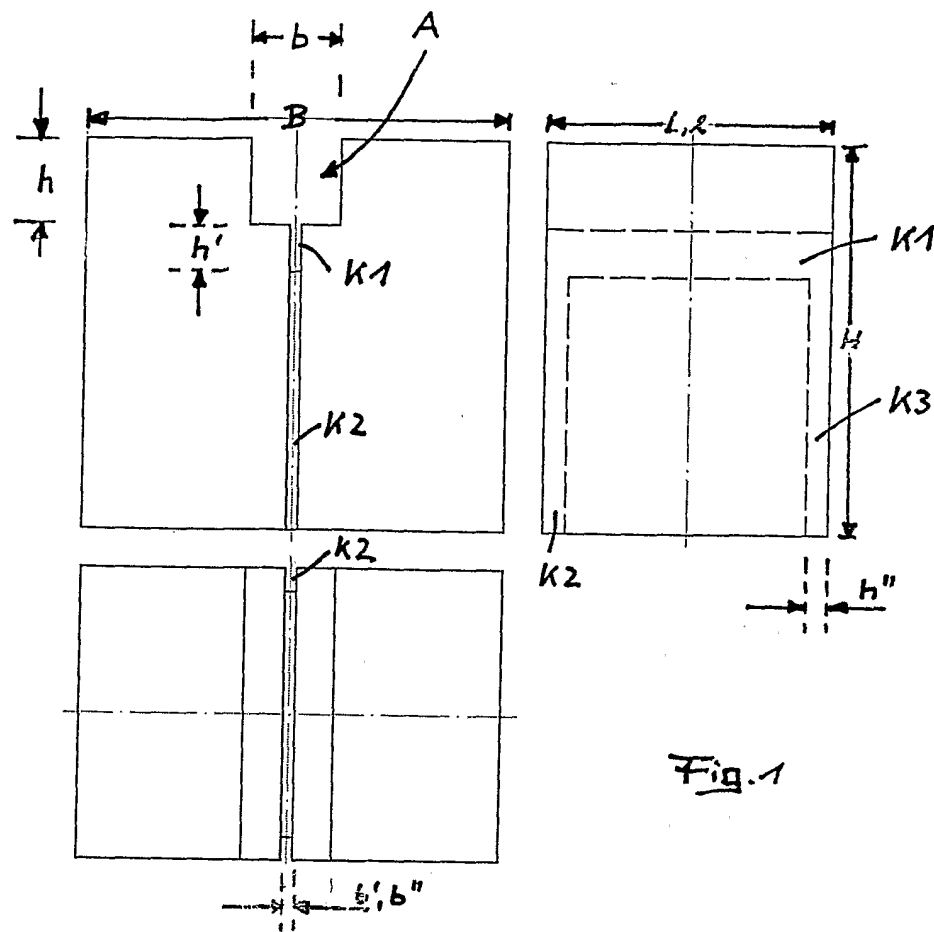


Fig. 1

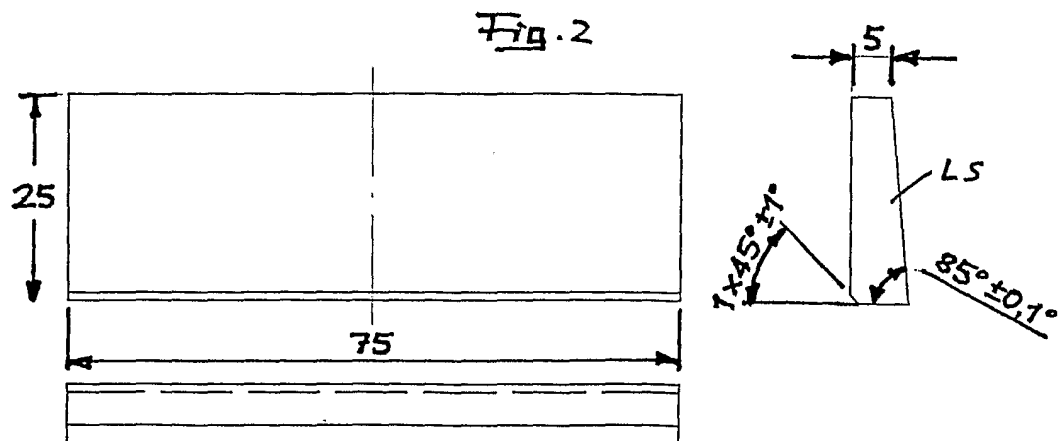


Fig. 2

Fig. 3

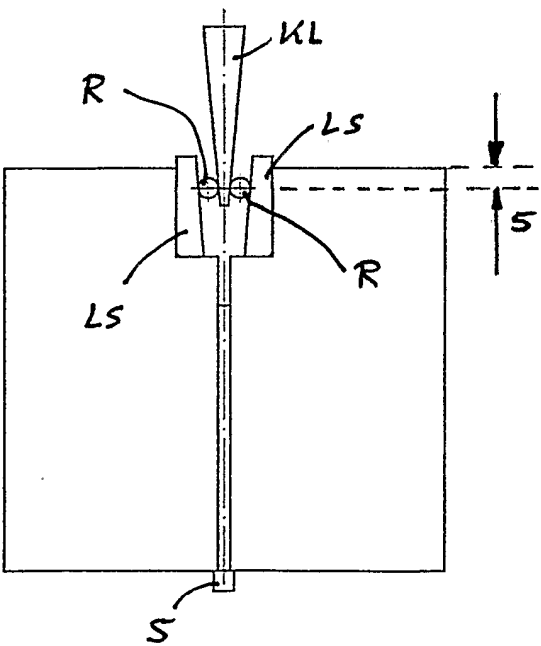
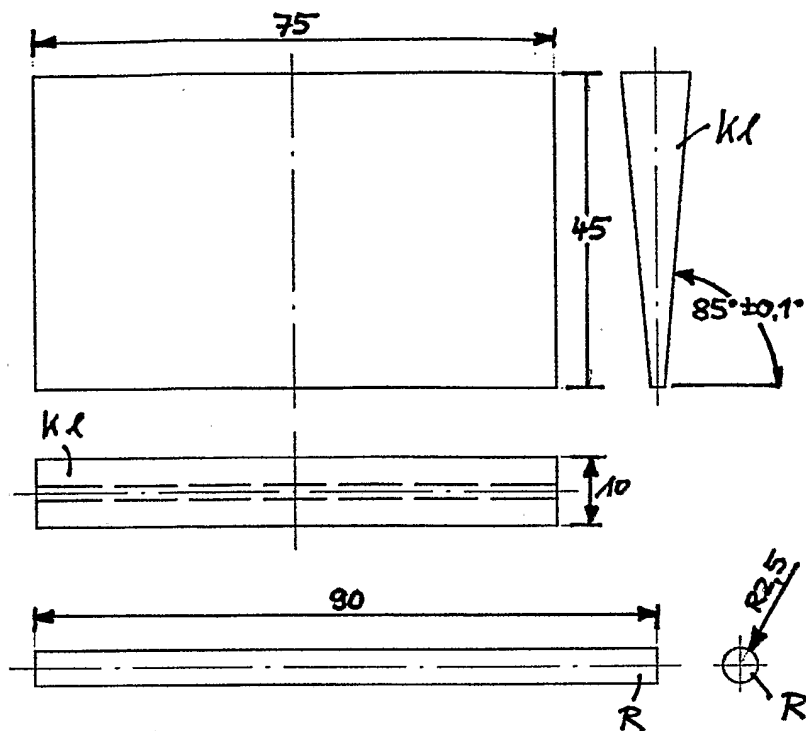
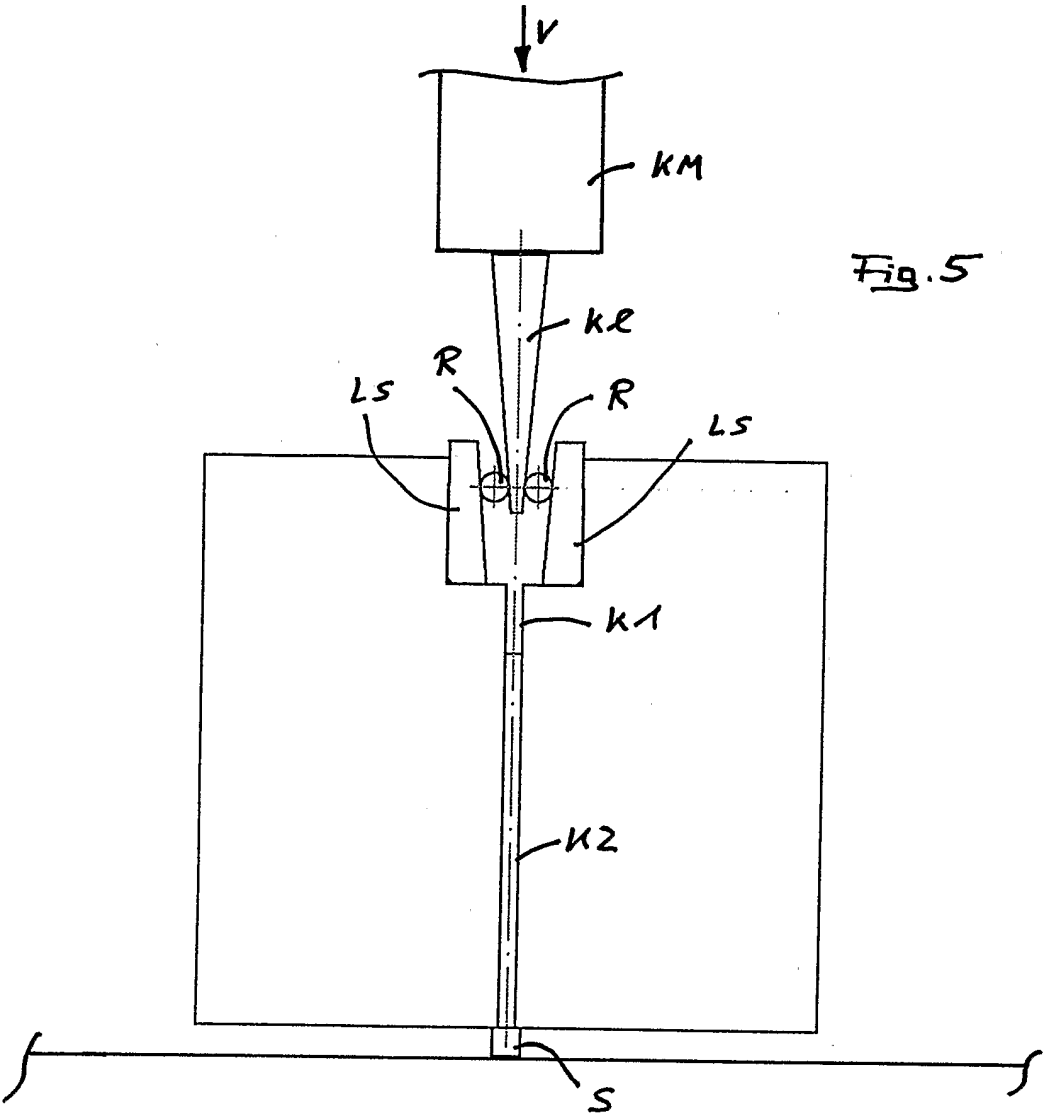
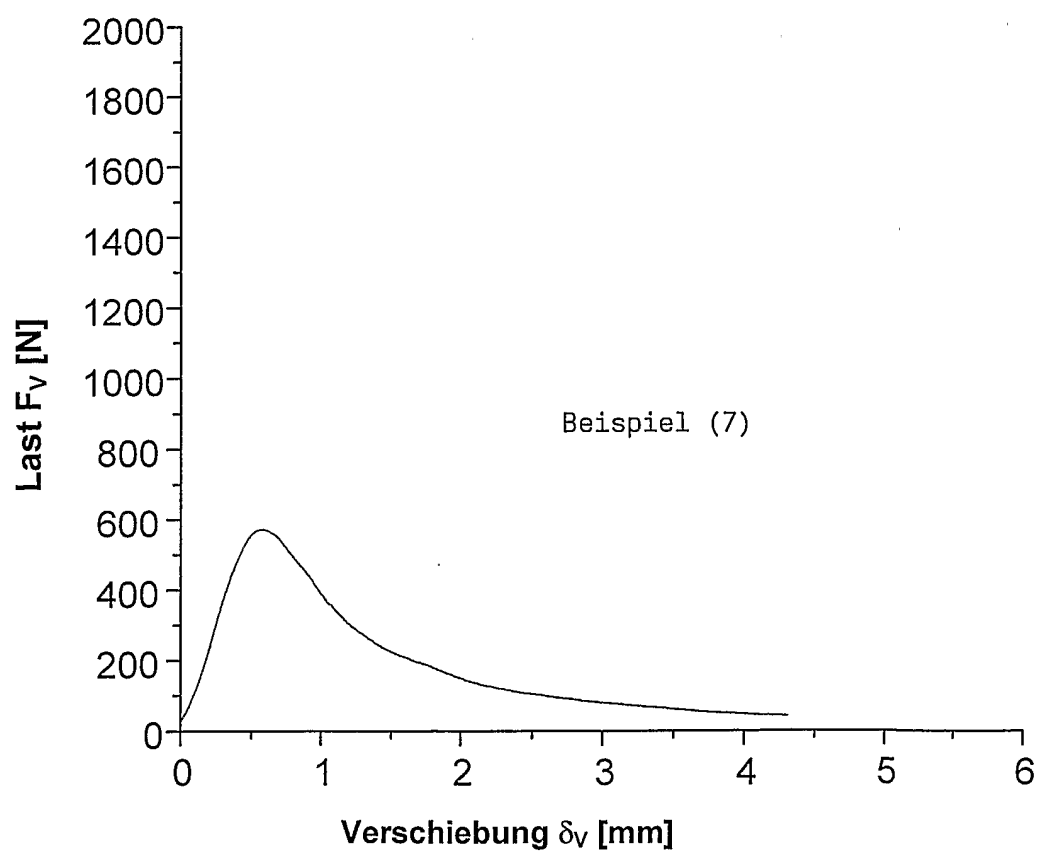
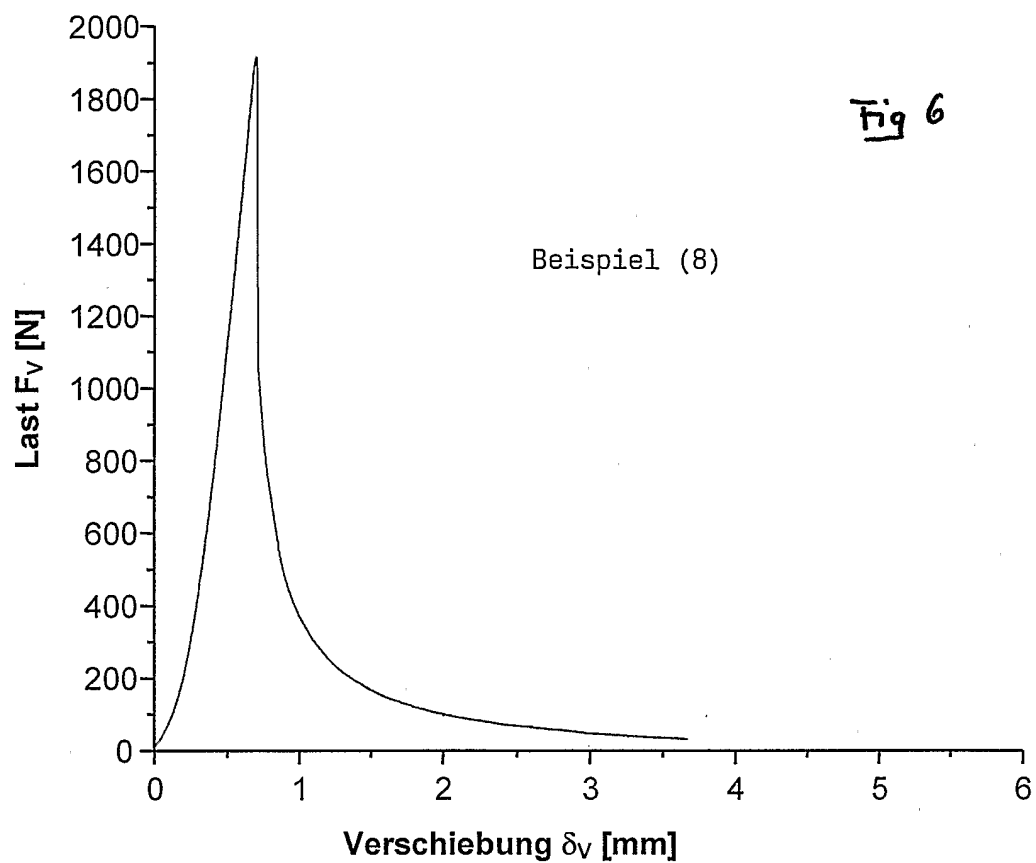


Fig. 4





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/66 C04B35/01

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)
IPC 7 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 31 42 021 A1 (DRESSER INDUSTRIES, INC) 3 June 1982 (1982-06-03) page 7, lines 17-24; example 1.4; tables 1,4	1-11,14, 16,18-20
X	US 5 298 200 A (KUBO ET AL) 29 March 1994 (1994-03-29) examples 1-5,11	1-9,11, 12,14, 16,19,20
X	GB 1 554 786 A (VEREINIGTE GROSSALMERODER THONWERKE; KWM KERAMIKWERK MERING GMBH & CO) 31 October 1979 (1979-10-31) claims 1,3	1,2,4, 6-9, 11-14, 16,19,20
	----- -/--	

☒ 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

16 June 2005

Date of mailing of the international search report

29/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002226

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/148893 A1 (LUNGHOFFER EUGENE P ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) claims 1,11	1,2,6-9, 11-14, 16,19,20
X	EP 0 323 010 A (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD) 5 July 1989 (1989-07-05) example 4	1,2,6-9, 11,12, 14,16, 18-20
X	FR 2 142 149 A (SNECMA) 26 January 1973 (1973-01-26) page 2	1-9,11, 12,14, 19,20
X	STUBNA IGOR ET AL: "Young's modulus and mechanical strength of porcelain at the firing in the cooling stage" CERAM INT; CERAMICS INTERNATIONAL 1992, vol. 18, no. 5, 1992, pages 353-354, XP002332264 the whole document	1,2,4-9, 11,14, 16,19,20
X	WO 01/12571 A (DUBOIS, PHILIPPE; FOURNIER, MARC) 22 February 2001 (2001-02-22) claim 1; example 7	1,2,5-9, 11,12, 14,16, 19,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002226

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3142021	A1	03-06-1982	AU 7609881 A BR 8106907 A CA 1156686 A1 JP 1022227 B JP 57100977 A MX 156884 A US 4391917 A ZA 8106958 A	06-05-1982 13-07-1982 08-11-1983 25-04-1989 23-06-1982 10-10-1988 05-07-1983 29-09-1982
US 5298200	A	29-03-1994	JP 1132506 A JP 6037376 B BE 1002198 A3 DE 3839088 A1 FR 2623187 A1 GB 2212490 A ,B	25-05-1989 18-05-1994 09-10-1990 01-06-1989 19-05-1989 26-07-1989
GB 1554786	A	31-10-1979	DE 2605949 A1 FR 2457266 A1 JP 52098717 A NL 7701550 A	18-08-1977 19-12-1980 18-08-1977 16-08-1977
US 2003148893	A1	07-08-2003	BR 0213910 A CA 2466399 A1 EP 1446552 A1 WO 03042497 A1	28-09-2004 22-05-2003 18-08-2004 22-05-2003
EP 0323010	A	05-07-1989	JP 1176266 A JP 2012039 C JP 6057619 B AU 2452588 A CN 1033791 A ,B DE 3881005 D1 DE 3881005 T2 EP 0323010 A2 KR 9101934 B1 US 4830992 A	12-07-1989 02-02-1996 03-08-1994 29-06-1989 12-07-1989 17-06-1993 19-08-1993 05-07-1989 30-03-1991 16-05-1989
FR 2142149	A	26-01-1973	FR 2142149 A5	26-01-1973
WO 0112571	A	22-02-2001	FR 2797869 A1 FR 2798378 A1 AU 7013400 A WO 0112571 A1	02-03-2001 16-03-2001 13-03-2001 22-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002226

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/66 C04B35/01

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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 31 42 021 A1 (DRESSER INDUSTRIES, INC) 3. Juni 1982 (1982-06-03) Seite 7, Zeilen 17-24; Beispiel 1.4; Tabellen 1,4	1-11, 14, 16, 18-20
X	US 5 298 200 A (KUBO ET AL) 29. März 1994 (1994-03-29) Beispiele 1-5, 11	1-9, 11, 12, 14, 16, 19, 20
X	GB 1 554 786 A (VEREINIGTE GROSSALMERODER THONWERKE; KWM KERAMIKWERK MERING GMBH & CO) 31. Oktober 1979 (1979-10-31) Ansprüche 1,3	1, 2, 4, 6-9, 11-14, 16, 19, 20

☒ 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

"Y" 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

16. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2005

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 Beauftragter

Raming, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002226

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/148893 A1 (LUNGHOFFER EUGENE P ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) Ansprüche 1,11	1,2,6-9, 11-14, 16,19,20
X	EP 0 323 010 A (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD) 5. Juli 1989 (1989-07-05) Beispiel 4	1,2,6-9, 11,12, 14,16, 18-20
X	FR 2 142 149 A (SNECMA) 26. Januar 1973 (1973-01-26) Seite 2	1-9,11, 12,14, 19,20
X	STUBNA IGOR ET AL: "Young's modulus and mechanical strength of porcelain at the firing in the cooling stage" CERAM INT; CERAMICS INTERNATIONAL 1992, Bd. 18, Nr. 5, 1992, Seiten 353-354, XP002332264 das ganze Dokument	1,2,4-9, 11,14, 16,19,20
X	WO 01/12571 A (DUBOIS, PHILIPPE; FOURNIER, MARC) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Anspruch 1; Beispiel 7	1,2,5-9, 11,12, 14,16, 19,20

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002226

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3142021 A1	03-06-1982	AU 7609881 A BR 8106907 A CA 1156686 A1 JP 1022227 B JP 57100977 A MX 156884 A US 4391917 A ZA 8106958 A	06-05-1982 13-07-1982 08-11-1983 25-04-1989 23-06-1982 10-10-1988 05-07-1983 29-09-1982
US 5298200 A	29-03-1994	JP 1132506 A JP 6037376 B BE 1002198 A3 DE 3839088 A1 FR 2623187 A1 GB 2212490 A ,B	25-05-1989 18-05-1994 09-10-1990 01-06-1989 19-05-1989 26-07-1989
GB 1554786 A	31-10-1979	DE 2605949 A1 FR 2457266 A1 JP 52098717 A NL 7701550 A	18-08-1977 19-12-1980 18-08-1977 16-08-1977
US 2003148893 A1	07-08-2003	BR 0213910 A CA 2466399 A1 EP 1446552 A1 WO 03042497 A1	28-09-2004 22-05-2003 18-08-2004 22-05-2003
EP 0323010 A	05-07-1989	JP 1176266 A JP 2012039 C JP 6057619 B AU 2452588 A CN 1033791 A ,B DE 3881005 D1 DE 3881005 T2 EP 0323010 A2 KR 9101934 B1 US 4830992 A	12-07-1989 02-02-1996 03-08-1994 29-06-1989 12-07-1989 17-06-1993 19-08-1993 05-07-1989 30-03-1991 16-05-1989
FR 2142149 A	26-01-1973	FR 2142149 A5	26-01-1973
WO 0112571 A	22-02-2001	FR 2797869 A1 FR 2798378 A1 AU 7013400 A WO 0112571 A1	02-03-2001 16-03-2001 13-03-2001 22-02-2001